



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DEL CONTENIDO DE ÓXIDO DE LITIO  
EN FORMULACIONES CATALÍTICAS  
CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) PARA LA  
HIDRODESULFURIZACIÓN DE DIBENZOTIOFENO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**CHRISTIAN MORALES RAMÍREZ**

**DIRIGIDA POR:**

**Dra. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS**

**Dra. TATIANA KLIMOVA BERESTVA**

**Dr. JOSE ESCOBAR AGUILAR**



**TOLUCA, MÉXICO**

**MARZO 2013**



Toluca, México  
22 de octubre de 2012

**P. de Maestro en Ciencia de Materiales Christian Morales Ramírez**  
**Facultad de Química, UAEM**  
**Presente**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Marco Antonio Camacho López  
**PRESIDENTE**

**FIRMA**

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor  
**SECRETARIO**

Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita  
**PRIMER VOCAL**

Dra. Dora Alicia Solis Casados  
**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Raúl Pérez Hernández  
**TERCER VOCAL**

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie  
**SUPLENTE**

Dra. Tatiana Klimova Berestneva  
**SUPLENTE**

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

*"2012, Año internacional de la Energía Sostenible para Todos"*

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**



c.c.p. Archivo

## ***Agradecimientos***

*A mis asesores de este proyecto de investigación, Dra. Tatiana Klimova Berestva al Dr. José Escobar Aguilar y en especial a la Dra. Dora Alicia Solís Casados por los conocimientos que me transmitió, la confianza que me otorgo, por su apoyo, paciencia, tiempo y aportaciones para el desarrollo y término de este proyecto de investigación.*

*A los miembros que conforman el jurado de esta tesis: Dr. Raúl Pérez Hernández, Dr. Marco Antonio Camacho López, Dr. Rafael Vilchis Nestor, Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita, por sus observaciones, aportaciones, sugerencias y tiempo otorgado para la corrección y mejoramiento de este trabajo de investigación.*

*A CONACYT, por las becas otorgadas durante mis estudios de maestría y desarrollo de este proyecto de investigación, al COMECYT por el apoyo económico otorgado mediante la beca tesis de posgrado.*

*A la Universidad Autónoma del Estado de México por el apoyo económico brindado a través del Proyecto de Investigación 2638/08 y de la Beca de Movilidad para Estudios Avanzados modalidad económica.*

*A la Facultad de Química y a los diferentes laboratorios del CCIQS UAEM-UNAM por las facilidades otorgadas para la elaboración de este trabajo de investigación.*

*Al Instituto Mexicano del Petróleo por haberme otorgado las facilidades en sus diferentes laboratorios para la caracterización y evaluación de mis muestras y poder desarrollar este trabajo de tesis.*

*Al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga, en especial a los Doctores Enrique Rodríguez Castellón y Juan Antonio Cecilia por sus comentarios y apoyo brindado durante mi estancia de investigación en esta Universidad.*

## ***Dedicatorias***

*A mis padres:*

*Rosa María Ramírez Retama y Nicolás Morales López por los consejos, comprensión, sermones, alegrías, enojos y cariño que me han dado como mis padres por todo su apoyo en lo que les he pedido, pero sobre todo por haberme dado la confianza para poder realizar este sueño.*

*A ti:*

*Por todos los momentos que pasamos juntos y aunque por diferentes circunstancias estemos separados siempre estarás muy presente en todo lo que haga, gracias por motivarme, recomendarme, ayudarme y apoyarme para hacer posible lo que hasta ahora he logrado.*

*A mis hermanas:*

*Irisol y Miriam Morales Ramírez por esos gratos momentos a veces malos; discusiones, peleas, pero también por esos momentos buenos; risas, bromas, consejos, gracias hermanas por soportarme.*

## **Lista de Nomenclatura**

AlOOH	Pseudoboehmita Catapal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina u Óxido de Aluminio
MgO	Magnesia, Periclasa u Oxido de Magnesio
Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucita o Hidróxido de Magnesio
MgCO <sub>3</sub>	Carbonato de Magnesio
Mg(OEt)	Etóxido de Magnesio
Li <sub>2</sub> O	Óxido de Litio
LiCO <sub>3</sub>	Carbonato de Litio
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de Molibdeno
CoO	Óxido de Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Bicarbonato
H <sub>2</sub>	Hidrogeno
He	Helio
S	Azufre
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Azufre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de Azufre
H <sub>2</sub> S	Ácido Sulhídrico
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de Bario
MoS <sub>2</sub>	Bisulfuro de Molibdeno
WS <sub>2</sub>	Bisulfuro de Tungsteno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
O <sub>3</sub>	Ozono
PST	Partículas Suspendidas Totales
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalización

HCK	Hidrocraqueo
HID	Hidrogenación
ISOM	Isomerización
DA	Desaromatización
DSD	Desulfuración Directa
T	Tiofeno
BT	Benzotiofenos
DBT	Dibenzotiofeno
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DCH	Diciclohexilo
DF	Difenilo
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
D <sub>p</sub>	Diámetro Promedio de Poros
V <sub>p</sub>	Volumen Total de Poros
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
DRX	Difracción de Rayos X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
FTIR	Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier
ATR	Reflectancia Total Atenuada
DRIFT	Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X
XPS	Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X
UV/Vis DRS	Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa
NOM	Norma Oficial Mexicana
SEMARNAT	Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENERT	Secretaria de Energía
SCFI	Secretaria de Comercio y Fomento Industrial

u.a.	Unidades arbitrarias
T <sub>A</sub>	Temperatura Ambiente
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura
ppm	Partes por millón
nm	Nanómetros
µm	Micrómetros
mm	Milímetros
torr	Torriceles
psia	Psias
MPa	Megapascales
°C	Grados Centígrados
Å	Angstroms
h	Horas
min	Minutos
s	Segundos
cm <sup>-1</sup>	Centímetros recíprocos
h <sup>-1</sup>	Horas recíprocas
L/h	Litros por hora
L/g*s	Litros sobre gramo por segundo
ml/min	Mililitros por minuto
% v/v	Porcentaje volumen-volumen
ml	Mililitros
g	Gramos
mW	Miliwatts
eV	Electrónvolts
KV	Kilovolts
WHSV	Velocidad Espacial de Peso por Hora
F(R)	Función Kubelka-Munk
m <sup>2</sup> /g	Metro cuadrado por gramo
cm <sup>3</sup> /g	Centímetros cúbicos por gramo

## Índice

	Pág.
Relación de Tablas.....	X
Relación de Figuras .....	XI
Resumen .....	XV
Introducción.....	XVII
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	1
<b>Capítulo 2. Hipótesis y Objetivo</b>	8
<b>Capitulo 3. Desarrollo Experimental</b>	9
3.1 Preparación de Soportes y Catalizadores	9
3.2 Técnicas de Caracterización Físico-Químicas	11
3.2.1 Propiedades Texturales	12
3.2.2 Propiedades Estructurales	18
3.2.3 Análisis Superficial	22
3.2.4 Propiedades Ácido-Base	24
3.2.5 Propiedades Electrónicas	25
3.3 Evaluación Catalítica	27
3.3.1 Sistema por Lotes	27
3.3.2 Sistema Continuo	29
<b>Capitulo 4. Análisis de Resultados</b>	31
4.1 Soportes	31
4.1.1 Propiedades Texturales	31
4.1.2 Propiedades Estructurales	34
4.1.3 Análisis Superficial	40
4.1.4 Propiedades Ácido-Base	42
4.2 Catalizadores	46
4.2.1 Propiedades Texturales	46
4.2.2 Propiedades Estructurales	48



4.2.3	Análisis Superficial	54
4.2.4	Propiedades Ácido-Base	56
4.2.5	Propiedades Electrónicas	60
4.3	Dispersión de la Fase Sulfurada	61
4.3.1	Análisis Superficial	61
4.3.2	Propiedades Estructurales	63
4.4	Evaluación Catalítica	64
4.4.1	Sistema por Lotes	64
4.4.2	Sistema Continuo	68
	<b>Capítulo 5. Discusión</b>	<b>71</b>
	<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	<b>76</b>
	<b>Capítulo 7. Referencias</b>	<b>78</b>
	<b>Anexos</b>	<b>83</b>

## Relación de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Capítulo 1.</b>	
Tabla 1.1. Clasificación del petróleo, American Petroleum Institute (API).	1
Tabla 1.2. Clasificación de mezclas de petróleos crudos mexicanos.	1
<b>Capítulo 3.</b>	
Tabla 3.1. Técnicas de caracterización físico-químicas aplicadas para soportes y catalizadores.	12
<b>Capítulo 4.</b>	
Tabla 4.1. Propiedades Texturales de Soportes.	32
Tabla 4.2. Tamaño de cristal para los soportes determinados mediante refinamiento Rietveld a partir de la DRX.	35
Tabla 4.3. Composición química elemental de soportes.	42
Tabla 4.4. Integración del área bajo la curva para soportes a temperatura de 100°C y 150 °C.	45
Tabla 4.5. Propiedades Texturales de Catalizadores.	46
Tabla 4.6. Tamaño de cristal para los catalizadores determinados mediante refinamiento Rietveld a partir de la DRX.	50
Tabla 4.7. Composición química elemental de los catalizadores.	56
Tabla 4.8. Integración del área bajo la curva para catalizadores a temperatura de 50°C y 200 °C.	59
Tabla 4.9. Selectividad en la hidrodesulfuración de los catalizadores obtenidos en la relación de CHB/DF de 30 y 50% de conversión de DBT.	68
Tabla 4.10. Conversión de DBT al inicio-final de reacción y selectividad de los diferentes productos obtenidos de la HDS de DBT.	69

## Relación de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Capítulo 1.</b>	
Figura 1.1. Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS en relación al tamaño de anillo y la posición de los sustituyentes.	3
Figura 1.2. Rutas de reacción de HDS del DBT (HID ruta de hidrogenación, DSD ruta de desulfuración directa).	4
Figura 1.3. Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en $\gamma$ -alúmina, donde la fase activa es el (MoS <sub>2</sub> ), el promotor es (Co o Ni).	4
Figura 1.4. Sitios activos catalíticos; a) DSD con dos vacancias de azufre y b) HID con una vacancia.	6
<b>Capítulo 3.</b>	
Figura 3.1. Tipos de Poros.	13
Figura 3.2. Cuatro tipos de isotermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de N <sub>2</sub> .	13
Figura 3.3. Cuatro tipos de ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de N <sub>2</sub> .	14
Figura 3.4. Representación de la ecuación de BET en su forma lineal.	15
Figura 3.5. Representación de la ley de Bragg.	18
Figura 3.6. Transiciones entre niveles energéticos en dispersiones Rayleigh y Raman.	20
Figura 3.7. Tipos de vibraciones de enlace.	21
Figura 3.8. Construcción básica de un SEM.	23
Figura 3.9. Reactor tipo Batch.	28
Figura 3.10. Reactor de lecho empacado.	30
<b>Capítulo 4.</b>	
Figura 4.1. Isotermas de adsorción para soportes. a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO, c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1), d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5), e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10) y f) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20).	33

- Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 33
- Figura 4.3. Difracción de Rayos X para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 34
- Figura 4.4. Espectros Raman para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 37
- Figura 4.5. Espectros FTIR de soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 38
- Figura 4.6. Espectro FTIR de soportes envejecidos naturalmente. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 39
- Figura 4.7. Microscopía Electrónica de Barrido para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 41
- Figura 4.8. Termodesorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (desde Temperatura ambiente hasta 450°C) para los soportes. En el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), a) CO<sub>2</sub> adsorbido, b) termodesorción a temperatura ambiente, c) 50°C, d) 100°C, e) 150°C, f) 200°C, g) 250°C, h) 300°C, i) 350°C j) 400°C k) 450°C. 43
- Figura 4.9. Espectro IR de la termodesorción de CO<sub>2</sub> de soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) a temperatura de 100°C (I) y 150°C (II). 44
- Figura 4.10. Isotermas de adsorción para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20). 47

Figura 4.11. Distribución de tamaño de poro para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

48

Figura 4.12. Difracción de Rayos X de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

49

Figura 4.13. Espectros Raman para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

51

Figura 4.14. Deconvoluciones de las bandas del Espectro Raman de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) que aparecen en 800–1000 cm<sup>-1</sup>.

53

Figura 4.15. Espectros FTIR de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

54

Figura 4.16. Microscopía Electrónica de Barrido para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

55

Figura 4.17. Termodesorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (desde Temperatura ambiente hasta 450°C) para los catalizadores.

57

Figura 4.18. Espectro IR de la termodesorción de CO<sub>2</sub> de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) a temperatura de 50°C (I) y 200°C (II).

58

Figura 4.19. Espectroscopia UV/Vis para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-

Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

61

Figura 4.20. Micrografías de los catalizadores sulfurados; a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1) y d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

62

Figura 4.21. Difracción de Rayos X de catalizadores sulfurados. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

63

Figura 4.22. Conversión de DBT contra el tiempo de reacción para los diferentes catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

65

Figura 4.23. Constante cinética de pseudo-primer orden para sistema por lotes de los catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

66

Figura 4.24. Esquema de reacción para DBT.

67

Figura 4.25. Conversión de DBT y selectividad de DF para los diferentes catalizadores con respecto a la influencia de temperatura. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

68

Figura 4.26. Constante cinética de pseudo-primer orden para sistema continuo de los catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

70

## **Resumen**

El desarrollo de formulaciones catalíticas convencionales a base de Co(Ni)Mo usando soportes catalíticos de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con alta acidez han adquirido un gran interés para los investigadores, quienes han reportado la remoción de azufre (S) contenido en fracciones del petróleo, sin embargo estas formulaciones presentan el inconveniente de hidrogenar estas moléculas, lo cual disminuye la cantidad de insaturados presentes en estas fracciones del petróleo. Esto nos lleva a la modificación del catalizador convencional de Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyendo su acidez con la adición de magnesia (MgO), por otra parte la magnesia contenida en el soporte presenta la desventaja de baja estabilidad textural y estructural sobre todo cuando esta se expone al medio ambiente, debido a la naturaleza higroscópica de la magnesia al transformarse de MgO a Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCO<sub>3</sub>, lo cual lleva a un colapso en la superficie específica accesible. Motivo por el cual usando algún aditivo que puede ser un óxido alcalino que pueda promover la estabilidad estructural, textural y baja acidez de las formulaciones catalíticas convencionales que contengan magnesia. En este trabajo se propone la adición en la formulación catalítica de diferentes contenidos de un óxido alcalino, como lo es el óxido de litio Li<sub>2</sub>O de forma que se pueda encontrar cual es el contenido óptimo para obtener una buena remoción de azufre sin hidrogenar en demasía los insaturados. Estas formulaciones se caracterizaron por diferentes técnicas como, Fisisorción de N<sub>2</sub>, FTIR, Raman, DRX, SEM y UV/Vis para determinar sus propiedades texturales y estructurales. Se determinó la fuerza y cantidad de sitios básicos en la superficie de las muestras mediante la termodesorción de una molécula sonda como el CO<sub>2</sub>, seguida a través de espectroscopia IR, encontrándose un incremento ligero en la presencia de sitios básicos en las mismas. Los resultados de actividad catalítica están relacionados con la incorporación e incremento del óxido alcalino en donde se reduce la hidrogenación con cantidades menores al 5% de Li<sub>2</sub>O. Finalmente este trabajo contribuye al entendimiento del uso de soportes de baja acidez como alternativa para soportar fases activas de CoMo, los cuales preservan la hidrodesulfuración y no hidrogenan en demasía los insaturados.

## **Abstract**

Development of formulations based on conventional catalyst such as Co(Ni)Mo supported on alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with high acidity have gained great interest to researchers who have reported their use in removing sulfur (S) in organic compounds; however, the drawback is the hydrogenation of these molecules, which decreases the amount of unsaturated compounds, sometimes present in these fractions of oil. This has led to the modification of the conventional catalyst by decreasing its acidity with the addition of magnesia (MgO), the problem is that magnesia contained in the catalytic support has low textural and structural stability, especially when it is exposed to the environmental mean, this is due to the hygroscopic nature of magnesia, which becomes in Mg(OH)<sub>2</sub> and MgCO<sub>3</sub>, leading to a collapse in the accessible surface area. The reason to use in this work an alkaline oxide as additive is to promote structural and textural stability, giving low acidity in catalytic formulations that contain magnesia. That is the main aim in this work to study the effect of the addition of different contents of an alkaline oxide such as lithium oxide Li<sub>2</sub>O(x) where x: 1, 5, 10 and 20 wt% to the catalytic formulation over the textural, structural and basicity properties and how is the catalytic performance of this catalysts in terms of hydrodesulphurization and hydrogenation functionalities. Textural and structural properties were analyzed by N<sub>2</sub> physisorption measurements, Infrared and Raman spectroscopies and X-Ray powder diffraction. Morphology was followed by scanning electron microscopy and the surface analysis distribution of the elemental chemical present in the catalytic formulation was determined by XPS. No great changes on textural or structural properties were observed as effect of Li addition, which allow us to assume that there is stability in catalytic formulation. The presence of basic sites on the surface of the samples was determined by CO<sub>2</sub> thermodesorption, followed by changes on infrared spectra, a slight increase in the quantity of basic sites was found. Catalytic performance was evaluated through hydrodesulphurization reaction of dibenzothiophene it could be expected a better selectivity towards direct desulphurization reached at 1 and 5 % of Li<sup>+</sup> content.



## **Introducción**

En la mayor parte del mundo se han intensificado notablemente los esfuerzos por abatir los niveles de contaminación ambiental que se exige para la producción de combustibles con un menor contenido de azufre, nitrógeno y metales pesados, producido principalmente por el sector industrial y automotriz. A pesar de la implementación de normas más estrictas y el uso de tecnología avanzada, aun no se ha logrado dar solución a la problemática ambiental en la que nos encontramos actualmente. Las primeras regulaciones relacionadas a los combustibles fósiles fueron introducidas en la década de 1970 en los Estados Unidos y Japón, con el fin de restringir el uso de tetraetilo y tetrametilo de plomo como aditivos. La tarea actual es disminuir el contenido y presencia de azufre en combustibles fósiles de acuerdo a las normas mexicanas actuales (NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005), el contenido permitido de azufre está limitado a 30 ppm en gasolina y 15 ppm en diesel. Las emisiones de óxido azufre (SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>) causan serios daños en la salud y contribuyen al deterioro del medio ambiente, siendo responsables directas del fenómeno atmosférico denominado como “lluvia ácida”, que se refiere a las precipitaciones con cantidades superiores a las normales de ácido: nítrico y sulfúrico [1-2].

La reducción de azufre en combustibles fósiles tiene altos costos. A diferencia del plomo, que es un aditivo del combustible, el azufre es un compuesto natural del petróleo crudo, que se encuentra en diferentes proporciones según el tipo de crudo, profundidad y yacimiento del cual ha sido extraído. En nuestro país las reservas de hidrocarburos en su mayoría se clasifican como crudo pesado (tipo maya) las cuales presentan un alto contenido de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, vanadio y níquel. Por los motivos expuestos en lo referente a la limpieza del crudo se requiere de una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica conocidos como procesos de hidrotratamiento (HDT), lo cual ha impulsado el estudio y desarrollo de catalizadores para este tipo de procesos con el objetivo de mejorar la calidad de los productos en color, olor y con una alta

actividad hacia la desulfuración de moléculas que contienen azufre tal como la de dibenzotiofeno (DBT) en el que este azufre presenta una mayor dificultad para su eliminación. Tradicionalmente se han utilizado catalizadores de Co(Ni)Mo soportados en  $\gamma$ -alúmina los cuales además de remover compuestos de azufre, presentan el inconveniente de hidrogenar las olefinas y aromáticos, lo que lleva a la reducción del octanaje de la gasolina.

Para el desarrollo de éste trabajo de tesis, se obtuvieron formulaciones catalíticas de CoMo soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO modificados con Li<sub>2</sub>O(x) (x= 1, 5, 10 y 20 % peso), la adición de óxido de litio disminuye el área superficial de acuerdo a la proporción adicionada, también disminuye la acidez por lo que los hace una buena alternativa para usarlos como soportes de las fases CoMo y llevar a cabo la remoción de azufre de las moléculas azufradas, sin hidrogenar drásticamente los compuestos insaturados.

Los soportes y catalizadores sintetizados se analizaron por diferentes técnicas de caracterización (Fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX), espectroscopias de infrarrojo (FTIR), Raman, UV/Visible (DRS); microscopia electrónica de barrido (SEM), termodesorción de CO<sub>2</sub> mediante espectroscopia infrarrojo) en las cuales se estudió el efecto de la adición de Li<sub>2</sub>O sobre las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y de basicidad. Finalmente se evaluó la actividad catalítica de este tipo de formulaciones catalíticas en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

## 1. Antecedentes

La industria de la refinación ha sufrido muchos cambios en las últimas décadas, que exigen la producción de combustibles con un bajo contenido de azufre y nitrógeno. Un factor importante es el tipo de petróleo que se emplea en el proceso de refinación, ya que, mientras más denso sea éste, será mayor el contenido de compuestos azufrados y nitrogenados (tabla 1.1).

<b>Clasificación</b>	<b>Densidad (° API)</b>
Extrapesado	< 10
Pesado	10.1 – 22.3
Mediano	22.4 – 31.1
Ligero	31.2 – 39
Superligero	> 39

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo, American Petroleum Institute (API) [3].

El contenido de azufre en los crudos mexicanos es alto y va de 0.8 % en peso en el crudo Olmeca, hasta 3.3 % en peso en el crudo Maya (tabla 1.2).

<b>Crudo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Densidad °API</b>	<b>% peso de azufre</b>
Olmeca	Superligero	39.3	0.8
Itsmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22.0	3.3

Tabla 1.2. Clasificación de mezclas de petróleos crudos mexicanos [4].

El proceso de refinación del petróleo, consiste en la separación, transformación y purificación del mismo, cuyo objetivo, es la obtención de sus diferentes fracciones para poder ser utilizado en diversas aplicaciones.

**El Hidrotratamiento (HDT)**, se lleva a cabo en presencia de H<sub>2</sub> y de un catalizador, dentro del hidrotratamiento se encuentra la hidrorefinación y la hidroconversión.

- **Hidrorefinación**; en este proceso se lleva a cabo la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, metales pesados. Los cuales se llevan a cabo bajo los siguientes procesos; hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM).
- **Hidroconversión**; en este proceso se modifica la estructura y peso molecular de los componentes crudos tratados. Hidrocraqueo (HCK), hidrogenación (HID), isomerización (ISOM) y la desaromatización (DA).

Recientemente el interés por disminuir los contaminantes emitidos por vehículos automotores ha incrementado. Esto en relación a las normas vigentes en materia de medio ambiente. Se conoce que los combustibles usados en los vehículos automotores y maquinas de combustión interna, emiten al medio ambiente una variedad de contaminantes, óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>), partículas suspendidas totales (PST) y ozono (O<sub>3</sub>). Entre estos contaminantes, los SO<sub>x</sub> emitidos son los de mayor interés ya que son solubles en el agua del aire y al hidrolizarse a través de reacciones químicas dan lugar a la formación tanto de ácidos como de sales dañinos para los seres humanos y los ecosistemas al convertirse en lluvia ácida.

Para regular estas emisiones es necesario disminuir los contenidos de azufre y nitrógeno en los combustibles, eliminándolos de las moléculas que los contienen. La obtención de combustibles con bajo contenido de azufre, en la refinación del petróleo se lleva a cabo con el proceso llamado **hidrodesulfuración (HDS)**, el cual es un proceso que elimina el azufre de una molécula que lo contenga,

haciéndola reaccionar con hidrogeno en presencia de un catalizador, obteniendo como producto  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Moléculas azufradas refractarias

Una molécula azufrada, se denomina refractaria, cuando tiene una baja reactividad en el proceso de HDS. La reactividad de las moléculas azufradas decrece mientras más grande y compleja es la molécula a tratar, ya que, el azufre está más impedido para tener contacto con el sitio activo del catalizador. La reactividad de los compuestos azufrados de 1 a 3 anillos disminuye en el siguiente orden: **tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos** (figura 1.1).

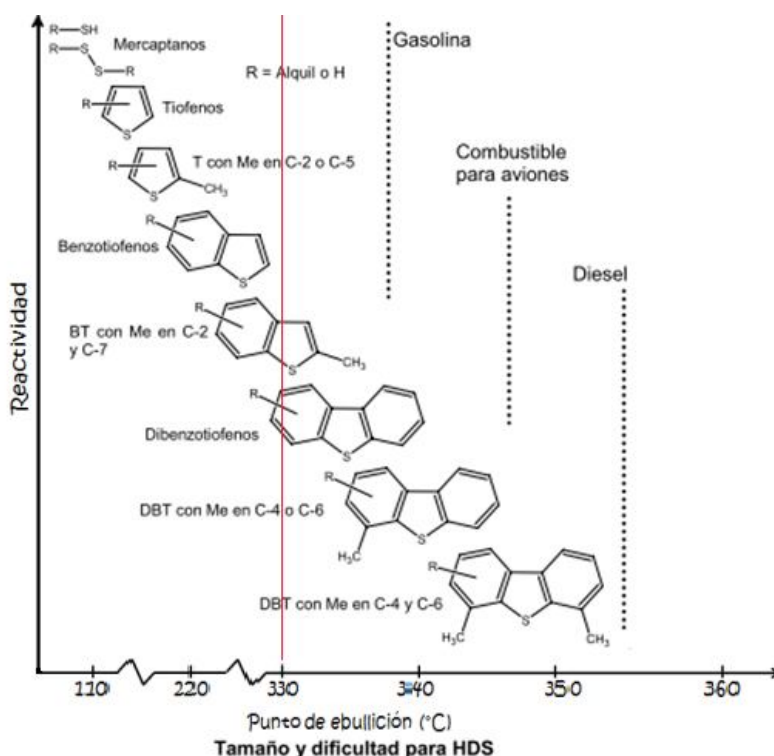


Figura 1.1. Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS en relación al tamaño de anillo y la posición de los sustituyentes [2].

En estudios previos se encontró que la molécula modelo de dibenzotiofeno (DBT), es la más apropiada para realizar estudios de la reacción de HDS a nivel laboratorio [2]. La ruta de reacción de HDS de la molécula de DBT (figura 1.2)

presenta dos rutas; desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID), las cuales, se llevan a cabo de forma simultánea, durante reacción de HDS.

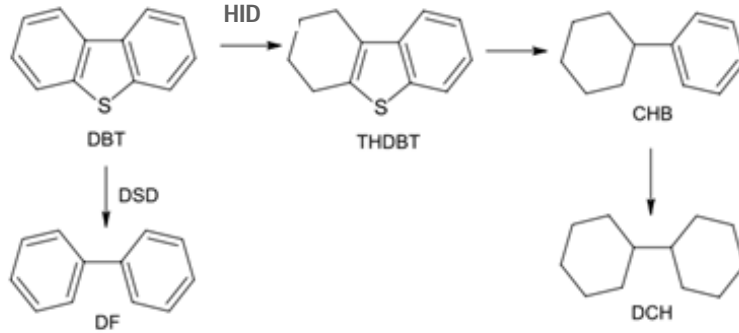


Figura 1.2. Rutas de reacción de HDS del DBT (HID ruta de hidrogenación, DSD ruta de desulfuración directa) [3,8].

## Catalizadores

Son materiales que influyen en la velocidad de una reacción, es decir, el catalizador acelera la reacción y al terminarla se regenera, saliendo del sistema reaccionante prácticamente sin sufrir ninguna alteración.

Los catalizadores están descritos en forma de tres componentes elementales; **fase activa, soporte y promotor** (figura 1.3).

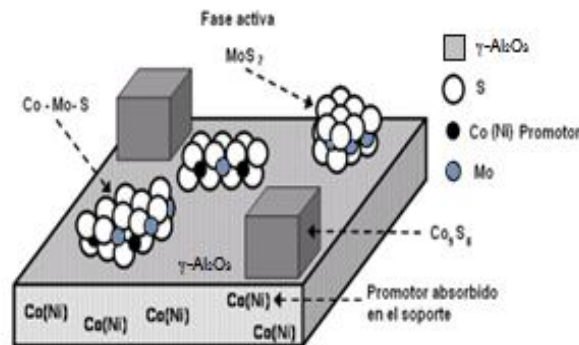


Figura 1.3. Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en  $\gamma$ -alúmina, donde la fase activa es el ( $\text{MoS}_2$ ), el promotor es (Co o Ni) [13].

Como se puede observar en la figura 1.3, además de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) y el promotor (Co o Ni), durante la etapa de activación del catalizador se pueden

formar otras fases en el soporte, como Co-Mo-S (fase activa promovida), sulfuros del promotor (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), o el promotor introducido en la estructura del soporte de  $\gamma$ -alúmina [5, 7, 9, 13].

#### ▪ **Soporte**

Es un material inerte de área superficial alta (>100 m<sup>2</sup>/g) sobre la cual se depositarán la fase activa y el promotor. Debe poseer ciertas características que ayuden a incrementar la dispersión de las fases depositadas y por consecuencia, aumentar la velocidad de la reacción [11].

#### **Características importantes en el soporte:**

- Poseer área específica grande (mayor a 100 m<sup>2</sup>/g)
- Tamaño de poros de tipo mesoporosos (con diámetro de poro entre 2-50 nm) para poder llevar a cabo la difusión de reactivos y productos
- Estabilidad a las condiciones de reacción (temperatura, presión, etc.)
- Tener buena resistencia mecánica [12].

#### ▪ **Fase Activa**

Es el elemento principal de cualquier catalizador, ya que es responsable de la actividad catalítica del mismo, y su sola presencia, puede llevar a cabo, bajo las condiciones necesarias, la reacción química a estudiar.

Para las reacciones de HDT, se utilizan metales de transición sulfurados, como fase activa. Los metales nobles (**Ru, Os, Rh, Pt y Pd**), en su estado sulfurado, presentan una **mayor actividad catalítica** en las reacciones de HDS de compuestos orgánicos sulfurados. El alto costo que tienen los metales nobles, ha impedido que estos sean considerados en el proceso de HDS.

Por esta razón, a nivel industrial, el **MoS<sub>2</sub>** y el **WS<sub>2</sub>** promovidos con **Ni o Co**, son empleados **como fase activa de los catalizadores para HDS** [5-6, 13].

## ▪ Promotor

Es un componente que mejora las características del catalizador al ser incorporado en pequeñas cantidades al soporte o a la fase activa. Existen dos tipos de promotores:

- **Los promotores electrónicos**, ayudan al catalizador a incrementar su actividad catalítica.
- **Los promotores texturales** le brindan una mayor estabilidad a la fase activa.

Los **metales de transición, (Ni y Co)**, son usados para promover los catalizadores de HDS, ya que al combinarse **con algunas fases activas como él MoS<sub>2</sub> o el WS<sub>2</sub>**, dan como resultado un catalizador con una alta actividad catalítica para las reacciones de HDS [6, 13].

## Sitios catalíticamente activos

Algunos investigadores [6, 13], diferenciaron entre los sitios que promueven el rompimiento de los enlaces C–S vía (DSD) y en los sitios en los que se lleva a cabo la (HID), señalando que para el caso de **la HID se requiere una vacancia asociada con un grupo SH** con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que **para la DSD se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico** (figura 1.4).

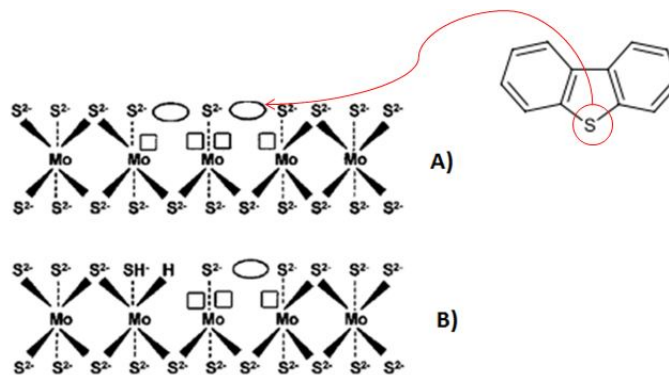


Figura 1.4. Sitios activos; A) DSD con dos vacancias de azufre y B) HID con una vacancia [6].



Actualmente el desarrollo de nuevas formulaciones a base de CoMo usando soportes catalíticos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO con una baja acidez han adquirido un gran interés para los investigadores, quienes ya han reportado su uso en la remoción de azufre (S) contenido en compuestos orgánicos conservando su estructura inicial y sin cambios debidos a la hidrogenación (HID) y craqueo (CK) de la molécula [5, 8, 12].

La modificación del catalizador CoMo/alúmina con la adición de óxido de magnesio ha sido propuesta para llevar a cabo la HDS en forma selectiva usando moléculas modelo tales como tiofeno y dibenzotiofeno [5,11]. Por otra parte la magnesia contenida en el soporte presenta baja estabilidad textural y estructural sobre todo cuando esta se expone al medio ambiente, debido a la naturaleza higroscópica de la magnesia al transformarse de la fase Periclasa a Brucita (MgO a Mg(OH)<sub>2</sub>), lo cual lleva a un colapso en la superficie específica accesible, ya que el Mg(OH)<sub>2</sub> presenta área superficial de aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g [9,11].

Con los años de investigación y tratando de lograr la obtención de formulaciones catalíticas con más estabilidad, se ha reportado recientemente que el uso de algún aditivo puede dar estabilidad estructural y textural a las formulaciones conteniendo magnesia. Se ha propuesto anteriormente la adición de un óxido alcalino que le confiera resistencia mecánica (al ser no poroso y a su vez mas denso le confiere mayor resistencia mecánica a la formulación catalítica) y estabilidad, el óxido de potasio (K<sub>2</sub>O) ha sido reportado que si se adiciona en cantidades pequeñas no mayores al 5% de la composición nominal, sin embargo no presenta un incremento importante en la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa [10], por lo cual en este trabajo se propone el uso de otro óxido alcalino como lo es el óxido de litio Li<sub>2</sub>O con esta finalidad.

## **2. Hipótesis y Objetivo**

### **Hipótesis**

La adición de cantidades bajas de Óxido de Litio a un soporte catalítico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO mantendrá la estabilidad textural, estructural y a su vez disminuirá la acidez de las formulaciones catalíticas CoMo, llevando a cabo las reacciones de Hidrodesulfuración en forma selectiva.

### **Objetivo**

Estudiar el efecto del contenido de óxido de litio en la formulación CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) sobre la estabilidad textural, estructural y sobre la actividad catalítica observada en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

### **Objetivos Particulares**

- ✓ Sintetizar formulaciones CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) donde x= 0, 1, 5, 10 y 20 % en peso de Li<sub>2</sub>O a los soportes modificados por el método de pelletización.
- ✓ Caracterizar las propiedades texturales, estructurales y de basicidad de las formulaciones sintetizadas.
- ✓ Evaluar el desempeño catalítico de las formulaciones obtenidas en reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) usando la molécula modelo de Dibenzotiofeno (DBT).

### **3. Desarrollo Experimental**

En este capítulo se describe, el procedimiento de síntesis empleado en la obtención de soportes y catalizadores, las técnicas de caracterización físico-químicas utilizadas para el estudio de estos materiales, los equipos experimentales de análisis, así como la descripción del procedimiento para evaluar el desempeño catalítico.

La metodología para este trabajo de investigación se dividirá de la siguiente manera:

- **Preparación de Soportes y Catalizadores.**
- **Caracterización de soportes y catalizadores.**
- **Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en la HDS de DBT.**

#### **3.1 Preparación de Soportes y Catalizadores**

##### **Preparación de los Soportes a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO**

Los soportes se prepararán usando una base de cálculo de 100 g de pseudoboehmita catapal B (AlOOH) marca Sasol, los cuales se llevarán a un ligero aglutinamiento usando una solución al 5% de ácido fórmico, al polvo gelificado obtenido se le adicionarán lentamente 5% en peso de MgO, usando para este fin etóxido de magnesio Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> marca Aldrich 98% de pureza.

La pasta aglutinada se llevará a un proceso de extrusión, que para fines prácticos se llevará a cabo con un dispositivo tipo pistón con un embolo que dosifique la pasta como un extrusor. Los sólidos obtenidos en forma de pellet, se llevarán a un

proceso de secado a 100°C por 12 horas para eliminar suavemente los residuos de ácido fórmico y exceso de agua, y posteriormente a un tratamiento térmico a 500°C por 4 horas para llevar a cabo la deshidroxilación y obtener los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (fase  $\gamma$ -alúmina y fase periclasa) que servirán como base para depositar el agente estabilizante y los precursores de las fases activas del catalizador.

### **Soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O**

Los soportes modificados con litio se obtendrán de acuerdo a la base de cálculo realizada, con una solución acuosa de hidróxido de litio marca Aldrich de forma que se adicione 0, 1, 5 10 y 20 % en peso de Li<sub>2</sub>O a los soportes modificados. Una vez depositadas estas cantidades en los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO se procede a dar un secado suave a 100°C por 12 horas y posteriormente el tratamiento térmico de los extruidos a 500°C por 4 horas para obtener las formulaciones que se denotarán como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x).

### **Catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x)**

Se prepararán las soluciones con bajo contenido de agua conteniendo los metales precursores de las fases activas. Se prepara una solución hidróxido de amonio:agua en proporción 6:1, partiendo de 60 ml de esta solución se adicionan 15 g de MoO<sub>3</sub> (fase  $\alpha$ -trióxido de molibdeno) marca Fermont, los cuales se disuelven a 60°C por 1 hora con agitación lenta, una vez disuelto el trióxido de molibdeno se procede a adicionar el Carbonato de Cobalto marca Aldrich, en una proporción que en 1 ml de la solución se tenga una composición nominal de 3 % CoO y 12 % de MoO<sub>3</sub>. El carbonato de cobalto se adiciona lentamente y se estabiliza la solución con ácido cítrico (alrededor de 15 g), de forma que los complejos metálicos en solución no precipiten. La solución estable se impregna en los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) por impregnación por volumen de poro.

Para llevar a cabo la impregnación de los soportes, se toma 1 g de cada soporte y se impregna primero con agua, para evaluar cual es el volumen de líquido que llena los poros de estos materiales. Este procedimiento llena gota por gota los poros de los soportes, y una vez que se conoce este volumen se procede a la impregnación. A una cantidad en peso de soporte se le adiciona el volumen requerido de la solución conteniendo los metales, gota por gota, hasta su completa impregnación. Los sólidos impregnados se dejan en reposo por 12 horas en un proceso que se conoce como maduración, que consiste en que los precursores de las fases activas impregnadas difundan al interior del poro y se depositen lentamente sobre los soportes y distribuyan homogéneamente.

Los sólidos maduros impregnados se someten a un secado suave a 100°C por 12 horas hasta que el exceso de solventes se evapora, una vez secos los extruidos se procede a dar un tratamiento térmico a los sólidos impregnados a 400°C por 4 horas para que se lleven a cabo la transformación de fases a MoO<sub>3</sub> y CoO.

### **3.2 Técnicas de Caracterización Físico-Químicas**

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación se han aplicado, para analizar el efecto de la adición de litio sobre las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos [15]. En la Tabla 3.1 se han clasificado y resumido todas las técnicas de caracterización utilizadas en función del tipo de información que proporcionan.

<b>Propiedades Análisis</b>	<b>Determinación</b>	<b>Técnica</b>
Textural	Área superficial(BET), Distribución del Volumen de Poros(BHJ)	Isotermas adsorción-desorción de N <sub>2</sub>
Estructural	Fases Cristalinas, Determinación del tamaño de cristal Vibraciones de enlace	Difracción de Rayos-X Espectroscopia Raman Espectroscopia FTIR
Superficial	Tipo de morfología presente en los materiales estudiados	Microscopia Electrónica de Barrido Microscopia Electrónica de Transmisión
Ácido-Base	Acidez-Basicidad	DRIFT

	Grupos Superficiales	
Electrónico	Medidas de band-gap	UV/Vis en sólidos

Tabla 3.1. Técnicas de caracterización físico-químicas aplicadas para soportes y catalizadores.

### 3.2.1 Propiedades Texturales

#### Fisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales se determinaron mediante la fisorción de N<sub>2</sub> determinando: área superficial específica con el método de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ), diámetro promedio de poros ( $D_p$ ) y volumen total de poros ( $V_p$ ). La fisorción consiste en depositar un gas en el sólido por acción de las fuerzas de Van der Waals, esto se lleva a cabo a temperaturas bajas (-195.8°C) y presión baja (menor a 1 atm). El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) se calcula aplicando el modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) método de adsorción de gases que se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica de los materiales porosos. Para estimar el tamaño de poro se usa el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como ultramicroporos (tamaño <0.7 nm), microporos (tamaño <2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (tamaño >50 nm) [14-17] y de acuerdo al tipo de poro (figura 3.1) la IUPAC los clasifica como poros cerrados (a), poros abiertos (b, c, d, e, f), poros discontinuos (b, f), poros continuos (e), poros cilíndricos (c, f), poros de entrada angosta (b), poros en forma de embudo (d) y poros en forma de rendija (g). Por lo general la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los seis tipos de isoterma que la IUPAC [14,17] ha clasificado, en la figura 3.2 se muestran las isotermas más comunes.

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(x)$  para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

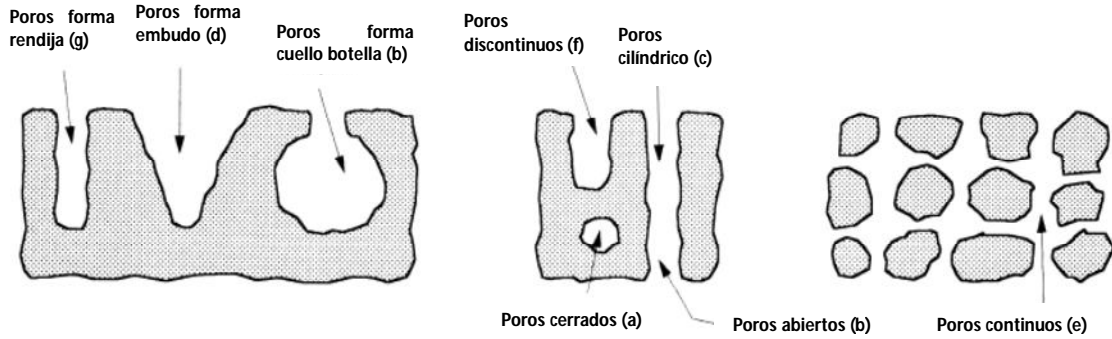


Figura 3.1. Tipos de Poros.

**Tipo I:** Sólido Microporoso

**Tipo II:** Sólido Macroporoso

**Tipo IV:** Sólido Mesoporoso

**Tipo VI:** Sólido Ultramicroporoso uniformes

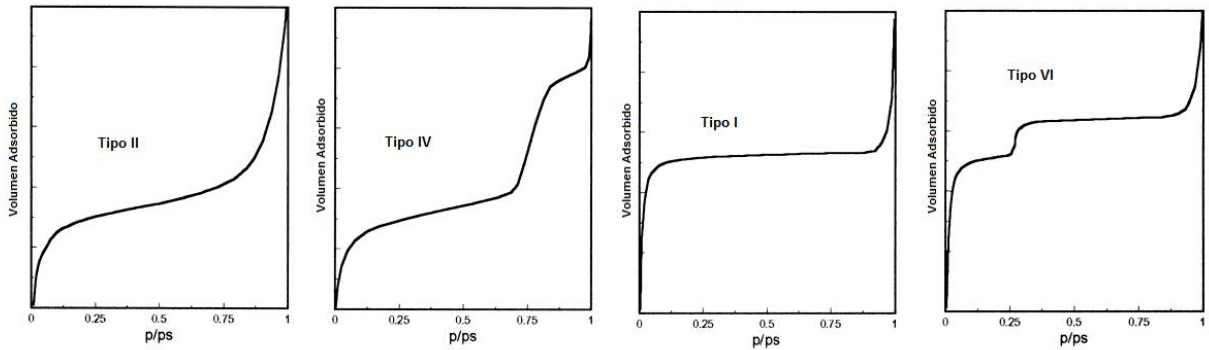


Figura 3.2. Cuatro tipos de isotermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de  $\text{N}_2$ .

Con la forma de la isoterma se puede concluir con la forma de los poros, existe una clasificación por la IUPAC de los ciclos de histéresis [14, 17], están relacionados con la forma y tamaño de los poros y su uniformidad mostrando un comportamiento distinto para cada curva figura 3.3.

**Tipo H1:** Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme

**Tipo H2:** Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme

**Tipo H3:** Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme

**Tipo H4:** Poros en forma de red con forma y tamaño de poro uniforme

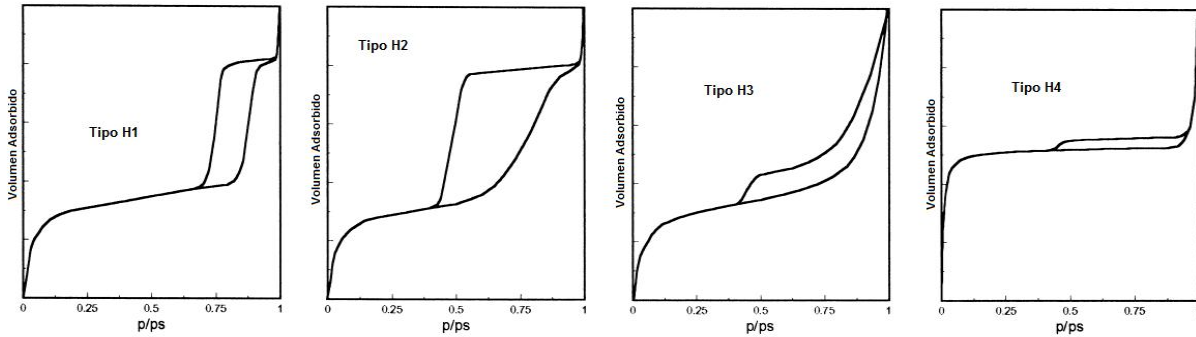


Figura 3.3. Cuatro tipos de ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de N<sub>2</sub>.

**Determinación del área específica de BET**

Para medir el área específica de un sólido por el método de BET primero se determina la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la monocapa (V<sub>m</sub>) [14, 16]. El V<sub>m</sub> se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal (ecuación 1)

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P^0} \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

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

P<sup>0</sup>= Presión de saturación del gas en equilibrio con el liquido

V<sub>ad</sub>= Volumen del gas adsorbido (STP)

V<sub>m</sub>= Volumen de la monocapa

C= Constante K/K<sub>1</sub> en la que;

K= Es la constante de equilibrio del sistema N<sub>2(gas)</sub> → N<sub>2(liquido)</sub>

K<sub>1</sub>= Es la constante de la formación de la primera capa adsorbida



De la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica  $P/V_{ad}(P^0-P)$  vs  $P/P^0$ , se obtiene los valores de  $V_m$  y  $C$  (figura 3.4).

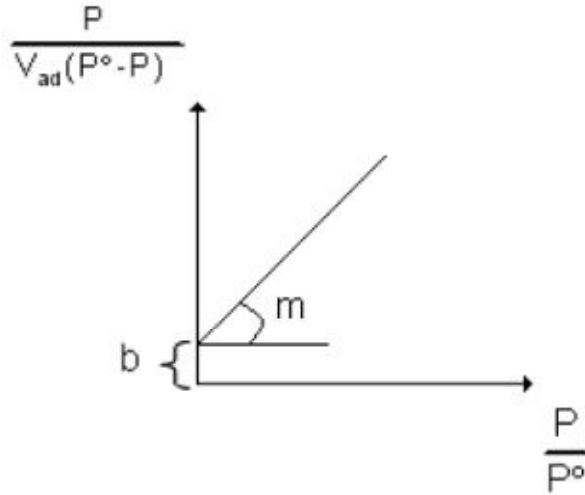


Figura 3.4. Representación de la ecuación de BET en su forma lineal.

Siendo:

$$m = \frac{C-1}{V_m * C} \dots\dots(2)$$

y

$$b = \frac{1}{V_m * C} \dots\dots(3)$$

Resolviendo ambas ecuaciones para el volumen del gas correspondiente a la monocapa se obtiene la siguiente ecuación 4

$$V_m = \frac{1}{b+m} \dots\dots\dots(4)$$

Conociendo el  $V_m$  se determina el área específica SBET mediante la ecuación 5:

$$S_{BET} = \frac{V_m * N_A * \alpha}{V} \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

$S_{BET}$ = Área superficial ( $m^2/g$ ).

$\alpha$ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$ ).

$N_A$ = Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/ mol).

$V_m$ = Volumen de una monocapa completa de N<sub>2</sub> a STP (mL/g).

$V$ = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).

### **Distribución de poros (Método BJH)**

La distribución del diámetro promedio de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [14-17], donde se supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas, es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio  $r_c$  no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor ( $t$ ), y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre ( $r$ ), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \dots\dots\dots (6)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin modificada con el espesor de las capas de N<sub>2</sub> adsorbido (ecuación 7):

$$r_c - t = - \frac{2 \cdot \tau \cdot \omega \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

$\tau$ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8850 erg/cm<sup>2</sup>).

$\omega$ = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm<sup>3</sup>/mol).

$\theta$ = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

T= Temperatura (77.2 K).

R= Constante universal de los gases (8.314 \* 10<sup>7</sup> erg/(mol K)).

Asimismo se ha encontrado una relación semi-empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa (ecuación de Halsey, ecuación 8), para obtener el valor de t empleado en el método de BJH:

$$t = 3.54 * \left( \frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (8)$$

Las ecuaciones (7) y (8) permiten medir el volumen adsorbido de nitrógeno a varios valores de P/P<sub>0</sub>, con dichos valores se determinan los volúmenes de poros que corresponden a distintos diámetros y se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño.

### **Metodología**

Las mediciones se realizan en dos etapas: En la primera etapa se desgasifica la muestra a someter a la prueba, a una temperatura de 270°C y a presión de vacío del orden de 10<sup>-4</sup> torr. Esta etapa de desgasificación dura 3 horas para eliminar cualquier rastro de gases adsorbidos en la superficie de las muestras a medir.

La segunda etapa consiste en realizar la medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno usando un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Esto se realiza sumergiendo el portamuestras en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de -195.8°C. Posteriormente se baja la presión relativa a P/P<sub>0</sub> = 0.01, en donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P<sub>0</sub> es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. Posteriormente se introduce N<sub>2</sub> gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión dentro del portamuestras se estabiliza. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción el aparato disminuye la presión, tomando los puntos de la isoterma de desorción. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se construye a

partir de los datos de volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa  $P/P_0$ . La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato–adsorbente.

### 3.2.2 Propiedades Estructurales

#### Difracción de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende de  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita en su mayor parte, a la región de 0.1 Å a 25 Å [18].

La difracción de los rayos X ocurre cuando el espacio entre las capas de átomos (de la muestra a analizar) es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular. La forma en que los rayos X son reflejados da información estructural sobre la muestra o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos). W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la figura 3.5, donde se observa como una porción del haz es dispersa por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es dispersada en las capas inferiores del material.

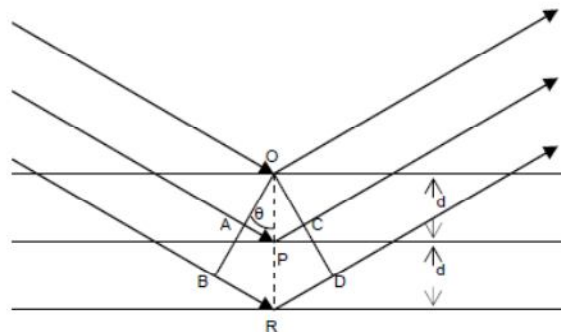


Figura 3.5. Representación de la ley de Bragg.

Cabe señalar que los rayos X solo son reflejados por el cristal solo si se satisface la condición de que el ángulo de incidencia cumpla con la ecuación de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \dots\dots\dots (9)$$

Donde:

$\theta$ = El ángulo entre el plano y el haz incidente.

n= Es un número entero (1, 2, 3,...)

$d_{hkl}$ = Distancia interplanar (espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller (hkl)

$\lambda$ = Longitud de onda del haz (Å).

### **Metodología**

Las medidas de Difracción de Rayos X de los soportes y catalizadores sólidos en polvo se realizaron en un difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Advance, utilizando la radiación de CuK $\alpha$  (1.5406 Å) con filtro de níquel. Los difractogramas se registraron para valores de  $2\theta$  comprendidos entre 10° y 80° con un paso de barrido de 0.05°/s, y una potencia de tubo de 30 KW. Para el tratamiento de los difractogramas se utilizó el software EVA junto con la base de datos PDF-2, se determinó el tamaño de cristal mediante un refinamiento Rietveld (ver Anexo D) con ayuda del software fullproof.

### **Espectroscopia Raman**

El fundamento teórico de esta técnica se basa en la interacción entre la radiación incidente (fotón) y una molécula que resulta excitada debido a esta interacción. La molécula excitada puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente (Figura 3.6). Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida, dispersión Rayleigh o elástica y sucede en la inmensa mayoría de los casos. Sin embargo, una de cada millón de veces la

molécula no regresa a su estado inicial. En este caso ocurre un intercambio de energía y la energía liberada será distinta de la absorbida, se trata de la dispersión Raman o inelástica. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe aumentando la longitud de onda y disminuyendo la frecuencia de la radiación, a esta dispersión Raman se le denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que se absorbe, y por lo tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación, esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

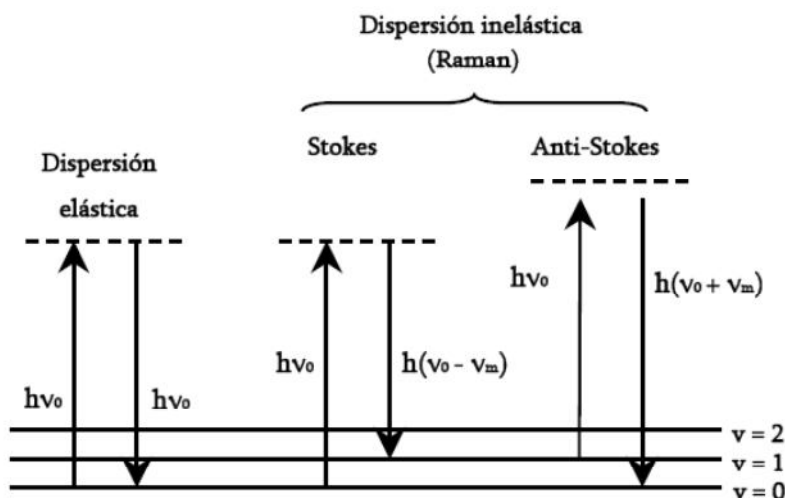


Figura 3.6. Transiciones entre niveles energéticos en dispersiones Rayleigh y Raman.  
 $\nu_0$ : frecuencia de excitación;  $\nu_m$  frecuencia vibracional.

## Metodología

Los espectros Raman para soportes y catalizadores se obtuvieron en un equipo HR LabRam 800 con un detector CCD y un filtro super-Notch (OD=1) equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. Las muestras fueron excitadas con láser Nd:YAG (532 nm) registrando el espectro entre  $100$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $3\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente y una potencia del laser de 35 mW, asegurándose que a esta potencia del laser no se inducen cambios estructurales en la muestra. Todos los espectros de las muestras se calibraron utilizando la línea de  $521\text{ cm}^{-1}$  de una oblea de silicio.

## Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) [18]. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

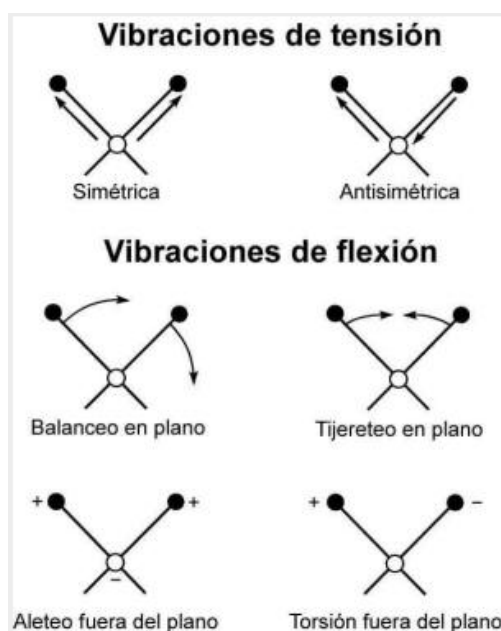


Figura 3.7. Tipos de vibraciones de enlace.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del

eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 3.7 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

## **Metodología**

Se utilizó un equipo FTIR ATR marca BRUKER TENSOR 27, con celda de diamante, se corrió cada una de las muestras (soportes y catalizadores) en un rango de 4000 a 300 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y un barrido de 32 scans, cabe mencionar que las muestras no necesitaron preparación previa debida al aditamento ATR que tiene este equipo.

### **3.2.3 Análisis Superficial**

#### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de la muestra objeto de estudio. La figura 3.8 muestra la representación de un microscopio electrónico de barrido donde, se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, que pasa a través de lentes condensadoras de objetivo y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada y otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada antes de volver a emerger a la superficie. La intensidad de estas dos emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican [19]. Una de las grandes ventajas del SEM es que muchas especies pueden ser examinadas sin apenas preparación. La muestra se soporta sobre un portamuestras metálico normalmente con pegamento o pintura conductora y se seca. Si el material a medir fuera un aislante, se procede a recubrirlo con un agente conductor, en este caso el recubrimiento se suele llevar a cabo con carbón o metales, dentro de ellos el más empleado es el oro.



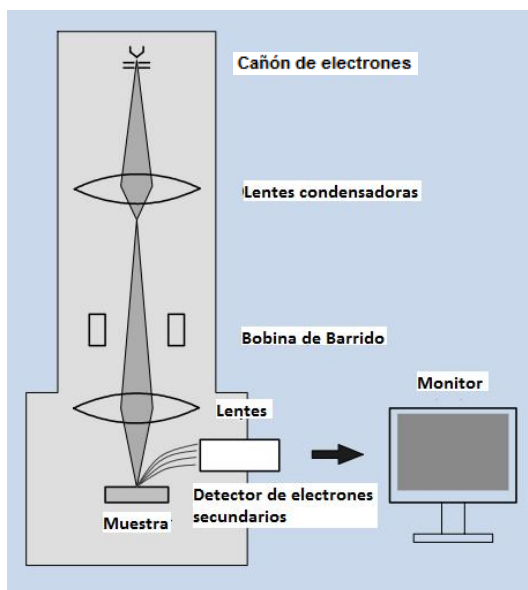


Figura 3.8. Construcción básica de un SEM.

## Metodología

El equipo utilizado para la adquisición de micrografías de SEM de los soportes y catalizadores usados fue un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JSM 6510LV. Las muestras no necesitaron de recubrimiento previo.

## Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida genera una variedad de “señales”, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se utiliza la información dada por los electrones transmitidos, ya sean no dispersados o dispersados elástica o inelásticamente, para formar una imagen de alta resolución [19-20]. El microscopio electrónico está conformado por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticas y una pantalla fluorescente que emite luz cuando es perturbada por los electrones. Toda la trayectoria de los electrones, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo en vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica

se puede observar la estructura de la red y así poder observar la morfología de diversos materiales.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite visualizar soportes y catalizadores mediante imágenes amplificadas. Con estas imágenes es posible realizar un análisis, de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, el tamaño y el apilamiento de los cristales de Sulfuro de Molibdeno (MoS<sub>2</sub>). La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad de los catalizadores [20].

### **Metodología**

Antes de realizar la caracterización por TEM, se sulfuraron los catalizadores siguiendo el procedimiento descrito de la sección 3.3 (Activación del Precursor Catalítico (Sulfuración)). Una vez sulfurado el catalizador se dispersó en heptano (99.0% de pureza, Aldrich). Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón y se secó a temperatura ambiente, para posteriormente ser analizada con el microscopio. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico TEM-JEM-2200FS, con una aceleración de voltaje a 200 kV con resolución de punto de 1.9 Å.

### **3.2.4 Propiedades Ácido-Base**

#### **Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT)**

En un espectro infrarrojo se representa la intensidad de la radiación infrarroja (en unidades de absorbancia o transmitancia en experimentos de transmisión, en experimentos DRIFT, se suelen usar unidades de absorbancia o de Kubelka-Munk, mediante una transformación matemática a partir del espectro registrado en reflectancia) en función del número de onda en cm<sup>-1</sup>. El análisis de las especies adsorbidas presentes en la superficie de los soportes y catalizadores se llevó a

cabo mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFT). La reflectancia difusa es la herramienta más adecuada para medir espectros de sólidos opacos que presentan absorción elevada. Se basa en recoger mediante un espejo elipsoidal la radiación dispersada en todas las direcciones por las partículas orientadas al azar y dirigir esta radiación hacia un detector. Ya que los espectros así obtenidos no presentan relación numérica directa entre la intensidad de las bandas y la concentración y por lo tanto no pueden ser comparados, se emplea la función de Kubelka-Munk para corregir estas diferencias.

### **Metodología**

Las propiedades de basicidad se estudiaron para soportes y catalizadores en su forma oxidada mediante la técnica de DRIFT usando CO<sub>2</sub> como molécula sonda, se molió y tamizó a 80-100 mesh cada una de las muestras (soportes y catalizadores) las cuales se analizaron en un espectrómetro infrarrojo NICOLET MAGNA FIRT 560 con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 50 barridos. Se estudió la región de cada una de las muestras desde 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup> para estudiar la formación y evolución de los diferentes tipos de carbonatos y bicarbonatos, previamente a la adsorción de CO<sub>2</sub>, la muestra fue activada sometiéndola a un tratamiento térmico desde Temperatura Ambiente (T<sub>A</sub>) hasta 450°C en flujo de nitrógeno “in situ” utilizando una cámara de reacción SPECTRATECH equipada con ventanas de fluoruro de calcio.

### **3.2.5 Propiedades Electrónicas**

#### **Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV/Vis (DRS)**

La Espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm. Cuando la luz incide sobre un material, una parte de ella es reflejada, otra fracción podría ser absorbida por el material, y 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 [18].

Por otra parte la medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, que consiste en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflejante que envía la luz reflejada por la muestra al detector [21]. El espectro resultante se obtiene generalmente como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO<sub>4</sub>). Hay que señalar que este espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que habitualmente sucede en espectros de absorción con muestras líquidas. Esto es consecuencia de las distorsiones espectrales debidas a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente. Este parámetro depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda en particular. La corrección que se aplica para linearizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk ( $f(R)$ ) la cual se describe más adelante, donde el resultado es un espectro en formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas. Kubelka y Munk desarrollaron un modelo para describir la intensidad de la radiación, el cual asume que un medio dispersante sufre simultáneamente absorción y dispersión, tal que, la cantidad  $k$  es el coeficiente molar del analito y  $s$  es el coeficiente de dispersión [18, 21, 22], por lo tanto la reflectancia está dada por la ecuación 10:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \dots\dots\dots (10)$$

De forma práctica en lugar de la reflectancia difusa ( $R_{\infty}$ ), se usa la reflectancia relativa ( $R$ ), que es una relación entre la intensidad de la luz reflejada por la

muestra y un estándar, por lo tanto la ecuación de Kubelka y Munk se escribe de la siguiente manera (ecuación 11):

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \dots\dots\dots (11)$$

Donde la cantidad **k** está relacionada con la absorptividad molar  $\epsilon$  y la concentración molar del analito **c** de la siguiente forma:

$$k = 2.303 \cdot \epsilon \cdot c \dots\dots\dots (12)$$

## **Metodología**

Los experimentos de espectroscopia de reflectancia difusa de los catalizadores en su forma oxidada se realizaron en un equipo UV-Vis Varían Cary 100 Conc, equipado con una esfera integradora utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Los espectros se obtuvieron en %R que pueden ser transformados posteriormente a unidades de Kubelka-Munk o absorptividad ( $\alpha$ ), antes de realizar la caracterización de estos materiales cada muestra se pulverizo en un mortero de ágata.

### **3.3 Evaluación Catalítica**

#### **3.3.1 Sistema en Lotes**

##### **Activación del Precursor Catalítico (Sulfuración)**

La activación del catalizador se llevó a cabo ex-situ en un reactor tubular con 0.30 g aproximadamente de muestra en su forma de óxido, tamizado entre mallas 80 y 100 para descartar problemas de difusión interna. Se usó una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar 400°C, con flujo 4 L/h de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S al 40% v/v durante 2 horas, para lograr reemplazar átomos de oxígeno por azufre en la red cristalina. Condiciones que ya han sido reportadas previamente para lograr una buena transformación [9-11, 35, 43].

## **Evaluación del Catalizador en un Reactor tipo Batch.**

Ya activados los catalizadores se evaluaron en la HDS (Hidrodesulfuración) de DBT (Dibenzotiofeno) disuelto en hexadecano. La reacción se llevó a cabo en un reactor con agitación trifásico por lotes PARR 4848 (figura 3.9). Se alimentaron 100 ml de hexadecano con 0.30 g de DBT, adicionando 0.2 g de catalizador previamente sulfurado. Las condiciones de operación del reactor fueron las siguientes: temperatura de 320°C, 820 psi de presión de H<sub>2</sub> y agitación de 1000 rpm para eliminar problemas de difusión externa, durante un periodo de reacción de 2 h. Se realizaron muestreos cada 10 min durante ese tiempo de reacción. El análisis de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases AGILENT TECHNOLOGIES 7890A GC SYSTEM con un equipo AutoSystem XL, equipado con detector de ionización de flama y una columna capilar Econopac-5 (Agilent) para la identificación y cuantificación de los productos, con la finalidad de determinar los siguientes parámetros: constantes de velocidad, conversión final y selectividad. Para la obtención de los tiempos de retención de los productos de interés, se inyectaron muestras puras de dibenzotiofeno (DBT), difenilo (DF), ciclohexilfenil (CHF) y biciclohexil (BCH) marca Aldrich.

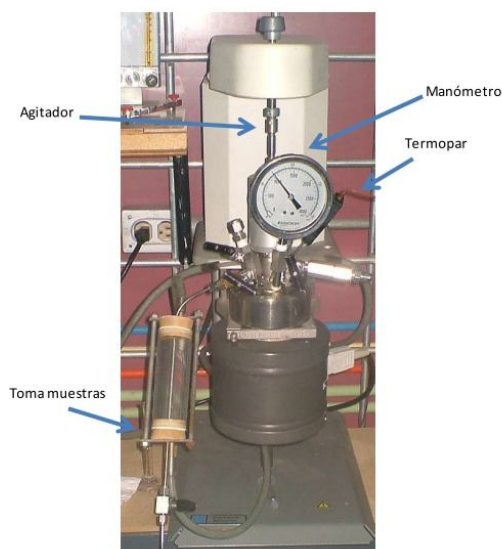


Figura 3.9. Reactor tipo Batch.

### **3.3.2 Sistema Continuo**

#### **Activación del Precursor Catalítico (Sulfuración)**

La activación del catalizador se llevó a cabo ex-situ en un reactor tubular con 0.50 g aproximadamente de muestra en su forma de óxido, tamizado entre mallas 0.85-1.00 mm para descartar problemas de difusión interna. Se usaron las mismas condiciones de calentamiento, tiempo y flujo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S como anteriormente se menciono en la sección 3.3.1.

#### **Evaluación del Catalizador en un Reactor Continuo**

Ya activados los catalizadores se evaluaron en la HDS (Hidrodesulfuración) de DBT (Dibenzotiofeno, 98% Aldrich) disuelto en Decalina (Decahidronaftaleno mix cis + trans, 98% Sigma-Aldrich). La reacción se realizo a alta presión en un reactor tubular de acero inoxidable de lecho fijo con flujo continuo (9.1 mm de diámetro y 230 mm de largo) MICROACTIVITY-PRO (ICP) empacado con el catalizador sulfurado y carburo de silicio (SiC) para llenar el volumen de empaquetamiento (figura 3.10). Previo a la reacción se elaboró una solución de 2.28 g DBT/250 ml Decalina (3000 ppm) como alimento suministrada por una bomba de pistón Gilson 307SC para la reacción a evaluar. Las condiciones de operación del reactor fueron las siguientes; alimentación de Hidrogeno de 100 ml/min, presión a 3 MPa de H<sub>2</sub>, alimentación del reactivo (Decalina+DBT) de 0.3 ml/min y una velocidad espacial de peso por hora (WHSV) 32 h<sup>-1</sup>. Se evaluaron los diferentes catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) con respecto a la influencia de temperatura iniciando desde una temperatura de 260°C hasta 360°C e incrementando la temperatura cada 20°C realizando muestreos cada hora durante 7 horas aproximadamente.

El análisis de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases SHIMATZU GAS CHROMATOGRAPH GC-14B, equipado con detector de ionización de flama y una columna capilar TRB-14 (Tracer) junto a un inyector

automático SHIMATZU AOC-20i, para la identificación y cuantificación de los productos, con la finalidad de determinar los siguientes parámetros: conversión final y selectividad. Se realiza como en el reactor Batch el mismo procedimiento para la obtención de los tiempos de retención de los productos de interés.



Figura 3.10. Reactor de lecho empacado.



## **4. Análisis de Resultados**

Los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x)) y catalizadores (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x)) sintetizados en este trabajo se presentan en este capítulo, así mismo se incluyen los resultados de evaluación para la actividad catalítica.

### **4.1 Soportes**

#### **4.1.1 Propiedades Texturales**

##### **Fisorción de N<sub>2</sub>**

La estabilidad textural fue determinada mediante fisorción de N<sub>2</sub>, en donde el área superficial de los soportes disminuye ligeramente con el contenido de óxido de litio de 238 a 168 m<sup>2</sup>/g, lo que representa una disminución del 29% de dicha área con la adición de litio, el volumen total de poro permanece constante de 0.434 cm<sup>3</sup>/g a 0.401 cm<sup>3</sup>/g, sin embargo cuando el contenido de litio va incrementándose en los soportes el diámetro promedio de poro muestra un pequeño aumento de 72 a 87 Å (tabla 4.1). La disminución observada en el área superficial es esperada y corresponde a la proporción de los componentes mezclados, de estos datos se puede concluir que existe una estabilidad textural aun cuando la impregnación de litio en los soportes se llevo a cabo usando soluciones acuosas, no se observa el colapso del área superficial de la magnesia.

Muestra	Area BET (m <sup>2</sup> /g)	BJH (Volumen Total de Poro) (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro Promedio de poro(Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238	0.434	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	229	0.428	71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	226	0.424	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	206	0.416	80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	181	0.416	85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	168	0.401	87

Tabla 4.1. Propiedades Texturales de Soportes.

La figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para los soportes, en el cual se observa un ligero desplazamiento de las isotermas a presiones relativas altas, estas isotermas son características del tipo IV que son asignadas a materiales mesoporosos y su ciclo de histéresis es del tipo H1 según la IUPAC que es similar para poros con forma de cuello de botella. Con la adición e incremento del óxido de litio no cambia la estructura porosa de estos materiales, sin embargo hay un pequeño desplazamiento de las isotermas de adsorción, lo cual puede atribuirse muy probablemente a la ligera disminución en el área superficial y a un pequeño incremento en el diámetro promedio de poro figura 4.2. (a-f). Finalmente se asume que el área específica de los soportes no colapsa con la adición e incremento de óxido de litio existiendo estabilidad textural del MgO contenido en la formulación.

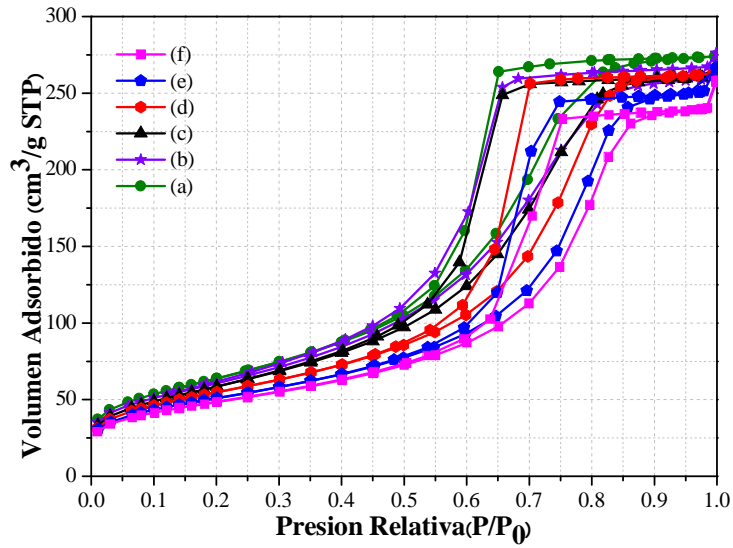


Figura 4.1. Isotermas de adsorción para soportes. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(1)$ , d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(5)$ , e)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(10)$ , f)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(20)$ .

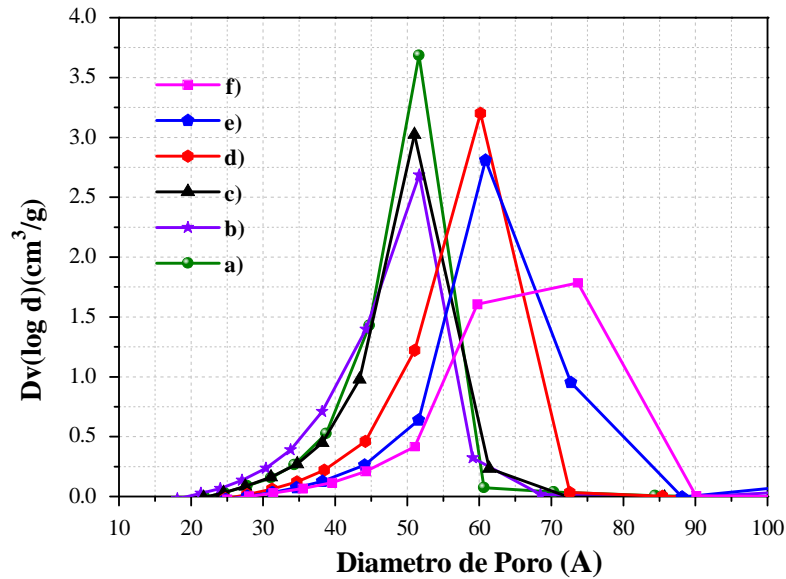


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro para soportes. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(1)$ , d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(5)$ , e)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(10)$ , f)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(20)$ .

#### 4.1.2 Propiedades Estructurales

##### Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) se estudió por DRX. Los patrones de DRX de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra las líneas de difracción a 2θ= 19.2°, 31.5°, 37.5°, 38.8°, 45.5° y 66.0° figura 4.3.a. Estas líneas de difracción de acuerdo a la tarjeta (JCPDS 10-0425) corresponden a la fase cristalina conocida como γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El patrón de difracción correspondiente al soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, muestra las mismas líneas observadas para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y solo se observa adicional una línea de difracción a 2θ= 43.0° figura 4.3.b. Esta señal puede ser atribuida a la fase cristalina conocida como Periclasa de MgO (JCPDS 04-0829) la cual tiene una intensidad baja posiblemente debido al efecto de dilución.

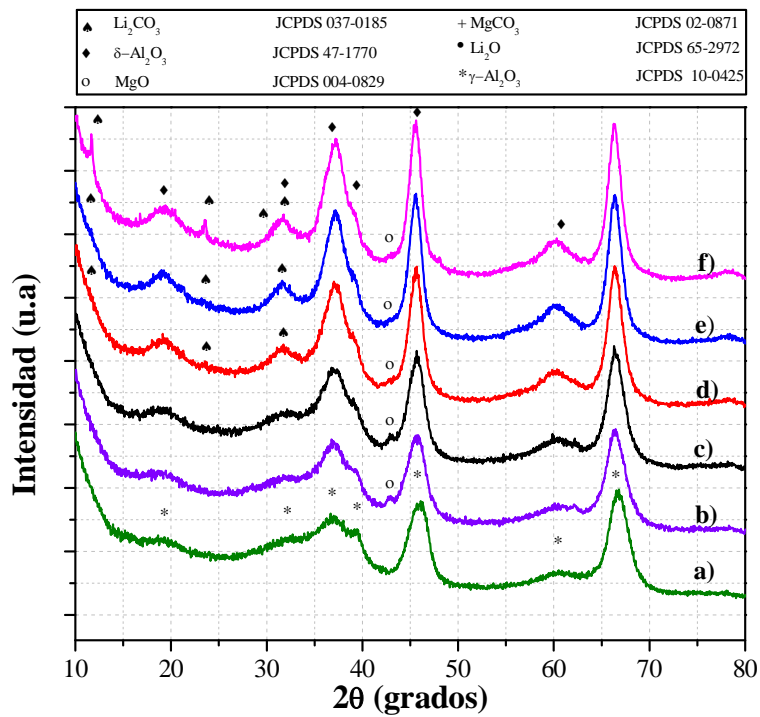


Figura 4.3. Difracción de Rayos X para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

La figura 4.3. (c-f) muestra el efecto del contenido e incremento del óxido de litio en la formulación del soporte, en términos generales, los patrones de difracción muestran casi las mismas características de las figuras 4.3. (a-b) demostrando que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la fase cristalina principal de estos materiales. Dos cambios son observados con el contenido e incremento de litio en las muestras; el primero es un ligero cambio en las líneas de difracción hacia ángulos de difracción inferiores, así como un aumento de la intensidad y de la reducción de picos, que puede ser atribuido a un cambio en la fase cristalina de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la fase  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 47-1770, [24-25]). En el segundo cambio, aparecen nuevas señales a  $2\theta = 11.6, 21.3, 30.6$  y  $31.8^\circ$ , debido a la presencia de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (JCPDS 37-0185). Vale la pena mencionar que las líneas de difracción correspondientes a Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCO<sub>3</sub> no se observan sugiriendo estabilidad estructural para el MgO, estos resultados indican que la adición de litio en los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO proporciona estabilidad estructural a este tipo de óxidos.

El efecto de la adición del óxido de litio en la estabilidad de MgO puede ser atribuido a una interacción preferencial del litio con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente produciendo carbonatos de litio en lugar de compuestos de magnesio. A partir de los resultados de DRX, se realizó un refinamiento Rietveld para determinar el tamaño de cristal que van desde los 3.0-4.2 nm (tabla 4.2), al parecer la adición e incremento del contenido de óxido de litio en los soportes no promueve grandemente el incremento en el tamaño de cristal.

Muestra (Soporte)	Tamaño de cristal de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0 ± 0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	2.9 ± 0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	3.2 ± 0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	3.7 ± 0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	4.1 ± 0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	4.2 ± 0.6

Tabla 4.2. Tamaño de cristal para los soportes determinados por refinamiento Rietveld.

## **Espectroscopia Raman**

El análisis por espectroscopia Raman se realizó con el fin de complementar los resultados proporcionados por DRX, la figura 4.4.a muestra el espectro Raman del soporte de alúmina, el cual es característico de la fase cristalina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24-25] confirmando el resultado por DRX. El espectro Raman de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1) (no mostrados) son idénticos al espectro de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicando que, para bajas cantidades de óxido de litio, la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece sin cambios. No se observan señales Raman asociadas al MgO debido a que el óxido de magnesio tiene una estructura cubica, por lo que la dispersión Raman de primer orden está prohibida y adicionalmente presenta problemas de fluorescencia de tal manera que la magnesia pura es difícil de analizar por espectroscopia Raman [26-27]. El espectro Raman correspondiente al soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5) se muestra en la figura 4.4.b en donde se observan líneas características Raman a 155, 359, 598, 654, 1046 y 1065 cm<sup>-1</sup>. Las líneas Raman a 598 y 1046 cm<sup>-1</sup> se pueden atribuir a MgO [28-29] sugiriendo que la incorporación de óxido de litio activa los modos Raman del MgO como resultado de la relajación de las reglas de selección debido a la reducción de la simetría del cristal la cual puede atribuirse a distorsión en la superficie del MgO debido a la presencia del Li<sub>2</sub>O. Por otra parte el pico a 1065 cm<sup>-1</sup> se debe al ion carbonato de litio, el espectro Raman de los soportes con 10 y 20% en peso de litio son muy similares con el anterior (figura 4.4.(c-d)).

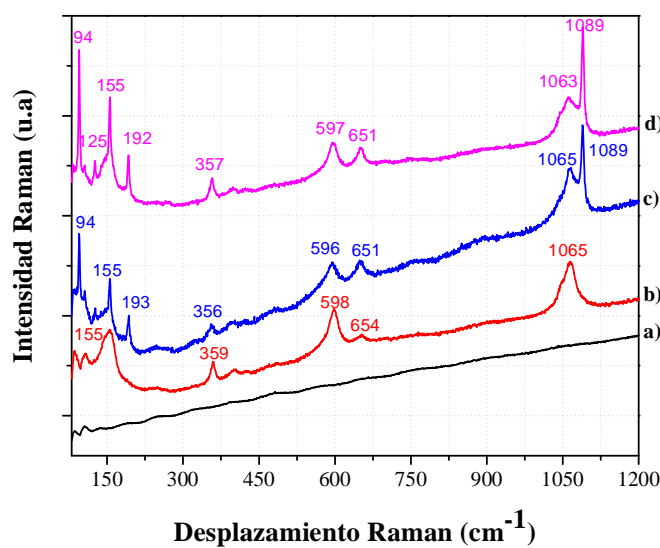


Figura 4.4. Espectro Raman para soportes. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(5)$ , c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(10)$ , d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(20)$ .

Las líneas Raman observadas a 1066 y 1089  $\text{cm}^{-1}$  son características del modo de estiramiento simétrico de  $\text{CO}_3^{2-}$  indicándonos la formación de carbonatos, las señales a 94, 125, 155 y 192, junto con las líneas a 1066 y 1089  $\text{cm}^{-1}$  revelan la formación de cristales de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [30-32] posiblemente debido a la adsorción de dióxido de carbono gaseoso reaccionando sobre  $[\text{Li}^+\text{O}^{2-}]$  para formar  $[\text{Li}^+\text{CO}_3^{2-}]$ . Adicionalmente las señales a 598 y 1046  $\text{cm}^{-1}$  que están asociadas con el MgO confirman la estabilidad estructural de este óxido, como resultado de la incorporación de litio, finalmente no hay señales o fases detectadas debidas a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (280, 445, 722  $\text{cm}^{-1}$ ) o  $\text{MgCO}_3$  (212, 332, 735, 1096  $\text{cm}^{-1}$ ).

### Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(x)$  se determinaron mediante espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en la cual se estudio la región fundamental (1100-300  $\text{cm}^{-1}$ ) donde se encontró vibraciones de enlace para los diferentes metales de este tipo de materiales, se observan vibraciones de enlace Al-O-Al, que son asignadas a las bandas localizadas a 317, 514 y 840  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.5.a), la adición de pequeñas cantidades de MgO da interacciones de

vibraciones de enlace Mg-O-Mg, las cuales son atribuidas a pequeños hombros localizados a 850 y 968 cm<sup>-1</sup> (figura 4.5.b) [33]. Se pueden asignar vibraciones de enlace Li-O a 362 cm<sup>-1</sup>, bandas atribuidas a las vibraciones de enlace de Mg-O-Al, Li-O-Mg y Li-O-Al, no son asignadas, porque no hay muchos reportes de bandas en infrarrojo acerca de este tipo de interacciones (figura 4.5.(c-f)). Por otra parte, la banda localizada a 850 cm<sup>-1</sup> se asignado de acuerdo a lo reportado por Rives et al [33] a la interacción de vibración de enlace de Al-O-Mg, el ligero desplazamiento de las bandas asignas a Al-O-Al hacia números de onda mayores, puede ser atribuido a algunos cambios dentro de la red cristalina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

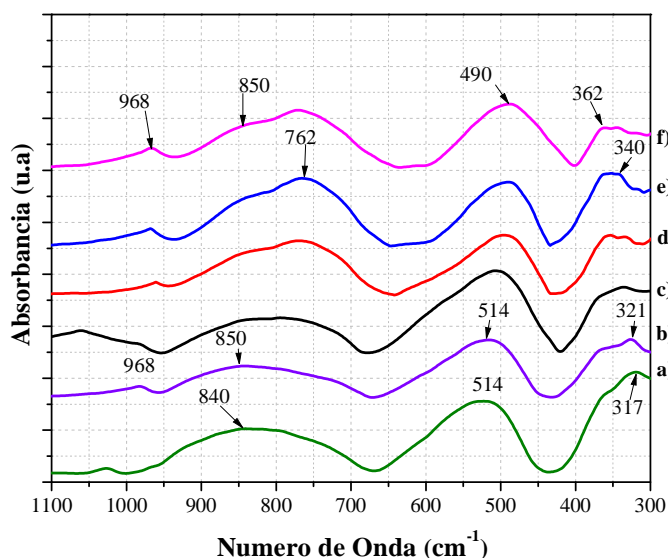


Figura 4.5. Espectros FTIR de soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Adicionalmente se estudio la estabilidad estructural de este tipo de materiales, soportes envejecidos naturalmente se dio seguimiento a las bandas de FTIR asociadas con el grupo funcional de carbonatos en la región de 1200-2200 cm<sup>-1</sup> (figura 4.6. (a-e)). El espectro infrarrojo del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (figura 4.6.a) muestra dos principales bandas anchas a 1528 y 1440 cm<sup>-1</sup> posiblemente atribuidos a carbonatos de magnesio, se observa una pequeña banda a 1645 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuido a agua fisisorbida.



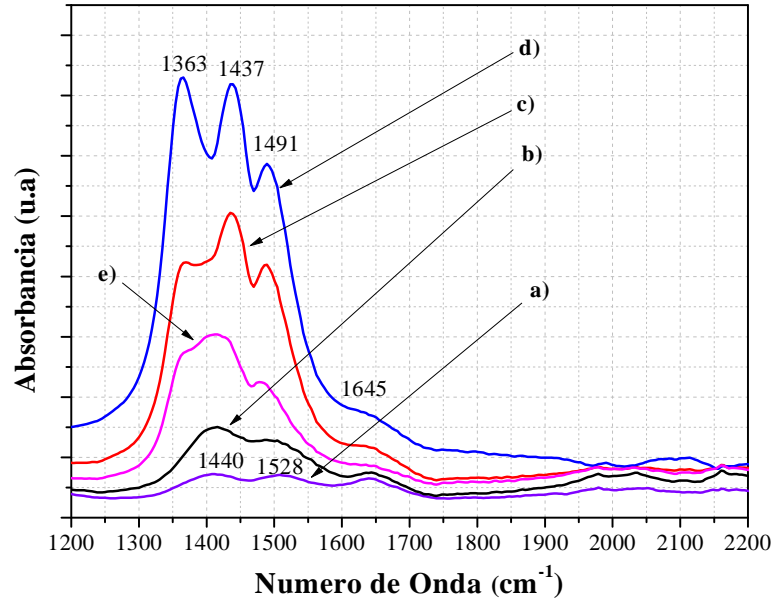


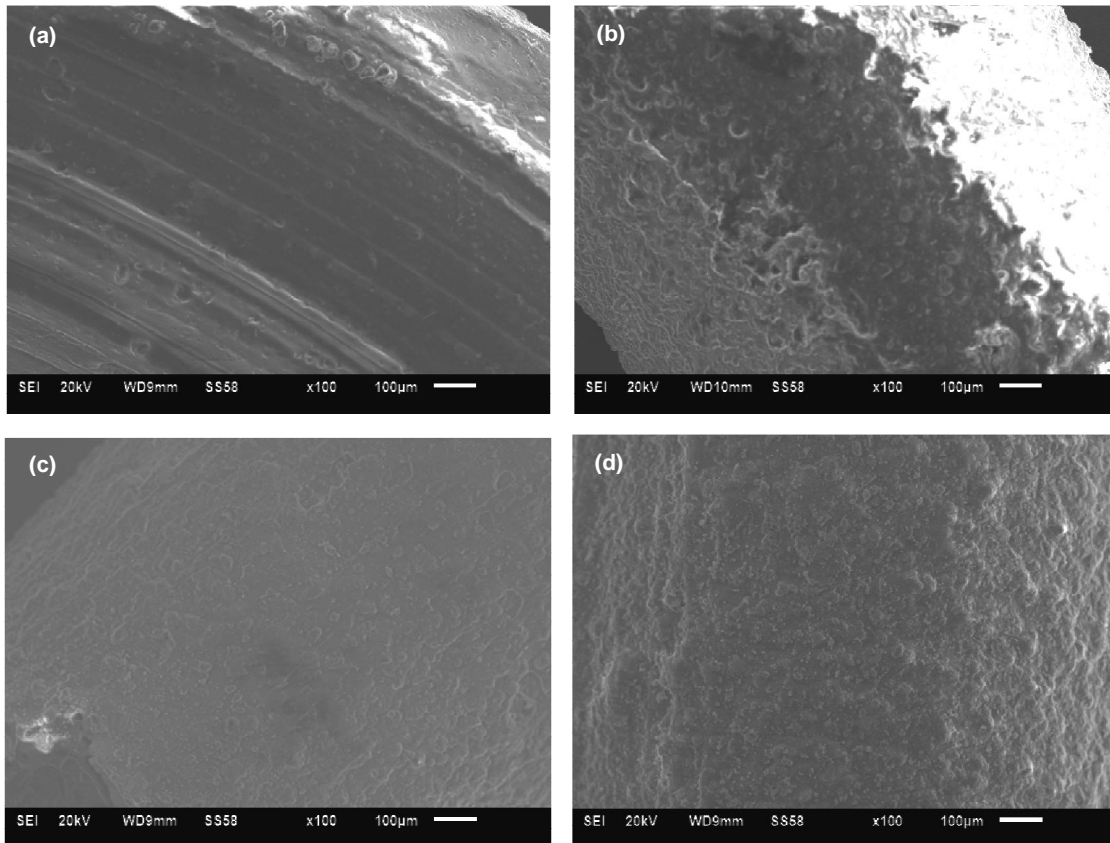
Figura 4.6. Espectro FTIR de soportes envejecidos naturalmente. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

La adición de óxido de litio hasta un 10% en peso en los soportes catalíticos promueve un incremento importante en la intensidad de las bandas localizadas a 1363 y 1491 cm<sup>-1</sup> así como un cambio de sus posiciones que puede ser debido a una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> produciendo principalmente carbonatos de litio, por lo que con este contenido del óxido alcalino mayor es la formación de LiCO<sub>3</sub> debido a la preferencia del litio para reaccionar con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente. La formación de carbonatos de litio retarda la formación de la magnesia en hidróxido o carbonato preservando el área específica, el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) muestra las mismas características pero con menos intensidad de estas bandas, por otra parte se observa la aparición de una nueva banda bien definida a 1437 cm<sup>-1</sup> observada en los soportes que contienen 5, 10 y 20 % peso de litio correspondiente a este tipo de carbonatos.

### 4.1.3 Análisis Superficial

#### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis superficial se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, la morfología sobre la superficie de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) indica que hay una aglomeración de cristales de litio conforme a la adición e incremento de este óxido al soporte lo cual se observa en la figura 4.7.(a-f). El hecho de que existan pequeños cristales de litio sobre la superficie de estos materiales, indica que posiblemente exista una interacción preferencial con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente produciendo carbonatos o hidróxidos de litio en lugar de compuestos de magnesio, lo cual se comprueba mediante DRX, espectroscopia Raman e Infrarrojo.



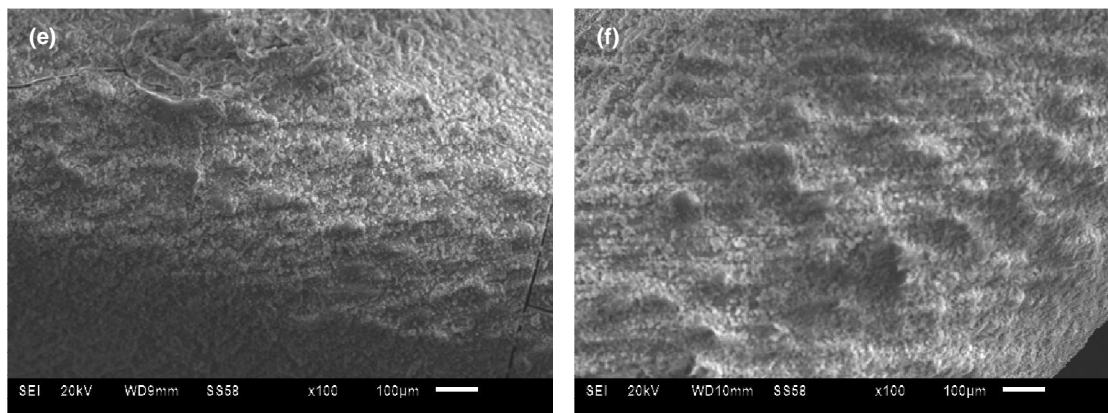


Figura 4.7. Microscopía Electrónica de Barrido para soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Con la técnica EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X) es posible obtener información acerca de la composición química de este tipo de materiales y saber si existen impurezas de otros elementos sin embargo no es posible hacer una cuantificación de litio por esta técnica motivo por el cual se llevo a cabo un análisis de la composición química elemental mediante XPS (Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X) tabla 4.3, con el que se determino el contenido atómico elemental en los diferentes soportes. Teniendo oxígeno como el que tiene mayor porcentaje atómico debido a que los soportes están constituidos principalmente por óxidos metálicos, seguido por el aluminio, además de magnesio el cual permanece constante, las diferentes proporciones atómicas de litio van aumentando conforme a su adición en el soporte catalítico finalmente se observa la presencia de carbón en los soportes probablemente debido algún reactivo en el método de sintetización como puede ser el ácido fórmico o bien por una prolongada exposición al medio ambiente de estas muestras que posiblemente adsorbieron CO<sub>2</sub>.

Muestra/ Elemento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O(5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (10)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (20)
	% At	% At	% At	% At	% At	% At
C	-	3.1	5.7	4.1	5.7	4.5
O	68.0	67.8	58.1	60.1	62.6	65.4
Mg	-	0.7	0.8	0.7	0.4	0.5
Al	32.0	28.4	33.2	30.1	16.4	18.5
Li	-	-	2.2	5.0	14.9	11.1

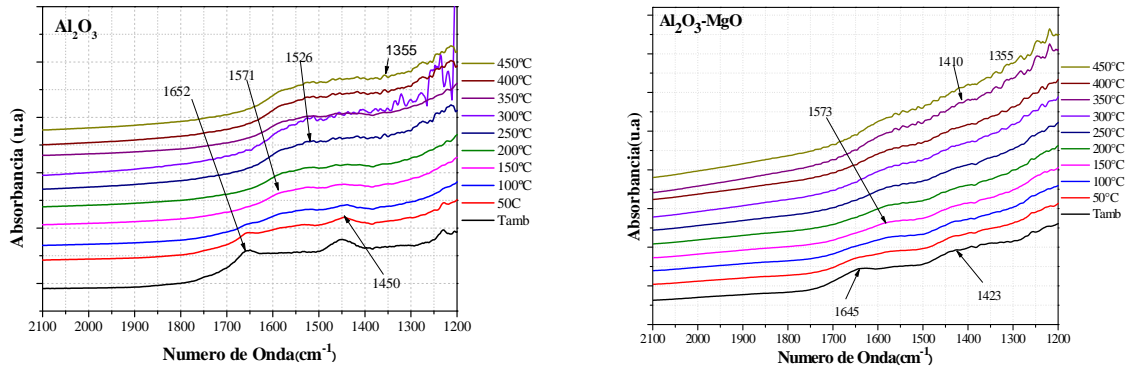
Total	100	100	100	100	100	100
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 4.3. Composición química elemental de soportes.

#### 4.1.4 Propiedades Ácido-Base

#### Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS)

Con el fin de determinar la presencia de sitios básicos en la superficie de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x), se sometieron inicialmente a una quimisorción de CO<sub>2</sub>, posteriormente el CO<sub>2</sub> se desorbe por los tratamientos térmicos de 50 hasta 450°C en intervalos de 50°C, este proceso fue realizado mediante espectroscopia de reflectancia difusa por transformada de Fourier en la región de 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup>. La figura 4.8 muestra los espectros IR de los diferentes soportes, los espectros infrarrojo correspondientes antes de la quimisorción de CO<sub>2</sub> no muestran bandas atribuidas al agua fisisorbida (1640 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> fisisorbido (1526 cm<sup>-1</sup>), carbonato iónico CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1439 cm<sup>-1</sup>) y carbonatos monodentados -O-CO<sub>2</sub> (1375 cm<sup>-1</sup>) lo cual nos indica que las muestras se limpiaron adecuadamente.



**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

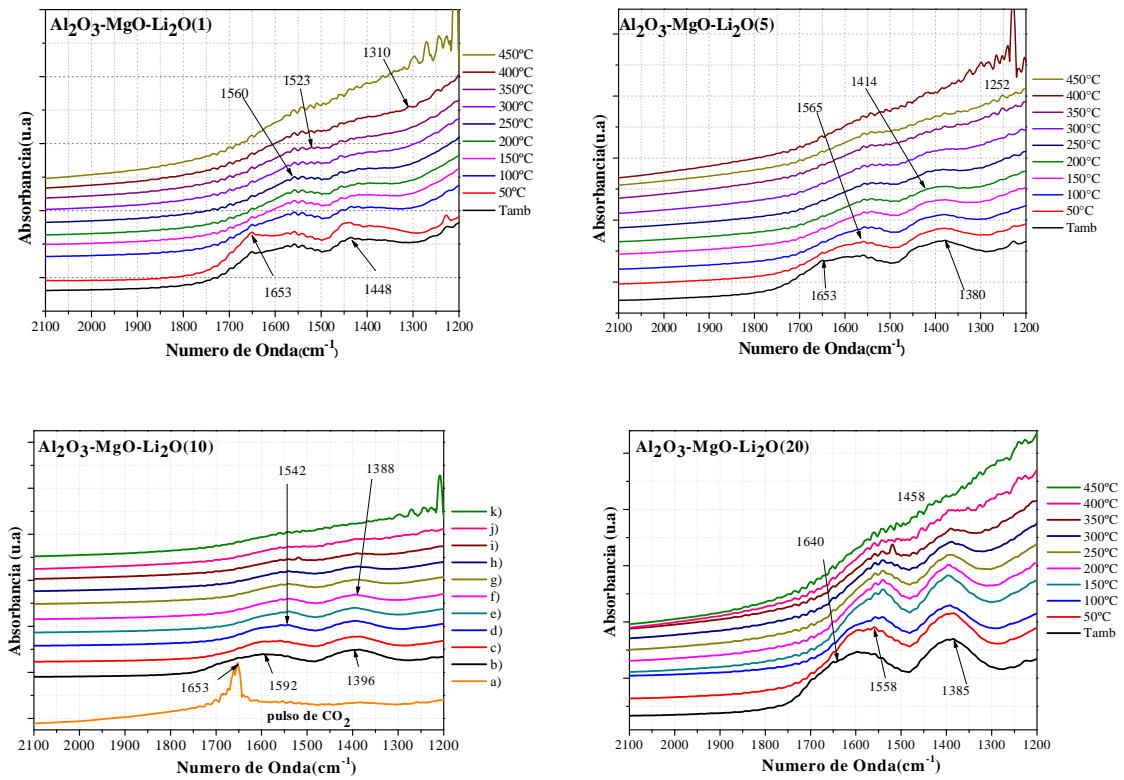


Figura 4.8. Termodesorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (desde Temperatura ambiente hasta 450°C) para los soportes. En el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), a) CO<sub>2</sub> adsorbido, b) termodesorción a temperatura ambiente, c) 50°C, d) 100°C, e) 150°C, f) 200°C, g) 250°C, h) 300°C, i) 350°C j) 400°C y k) 450°C.

Para realizar una análisis detallado de las bandas que se presentan en los diferentes espectros IR de las figura 4.8 se decide trabajar con el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10) debido a que los demás materiales asemejan el mismo comportamiento de bandas en el espectro. En el espectro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10.a) (figura 4.8) corresponde al de temperatura ambiente y se caracteriza por una banda a 1653 cm<sup>-1</sup> debido al CO<sub>2</sub> gaseoso de la celda DRIFT, del mismo espectro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10.b) las bandas localizadas a 1592 y 1396 cm<sup>-1</sup> relacionadas con el CO<sub>2</sub> quimisorbido, adicionalmente se observa una banda ancha a 1640 cm<sup>-1</sup> atribuida al agua adsorbida por la humedad del CO<sub>2</sub>. A medida que la temperatura de desorción se incrementa, el área bajo la curva de la región de carbonatos disminuye, como se espera debido a la desorción de CO<sub>2</sub> (figura 4.8.(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10.c-k))). La fuerza de los sitios básicos fue seguida a través

de la desorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, ya que la interacción del CO<sub>2</sub> con la muestra a temperaturas altas es una evidencia de fuertes quimisorciones. A medida que la temperatura incrementa se observa un desplazamiento en las bandas de IR a menores números de onda, que se atribuye principalmente a diferentes especies de carbonatos quimisorbidos con fuertes interacciones en las muestras, lo cual se observa a bajas temperaturas (50°C). Con el fin de analizar el efecto del óxido de litio contenido en los soportes, se agrupo los espectros IR por temperatura de desorción.

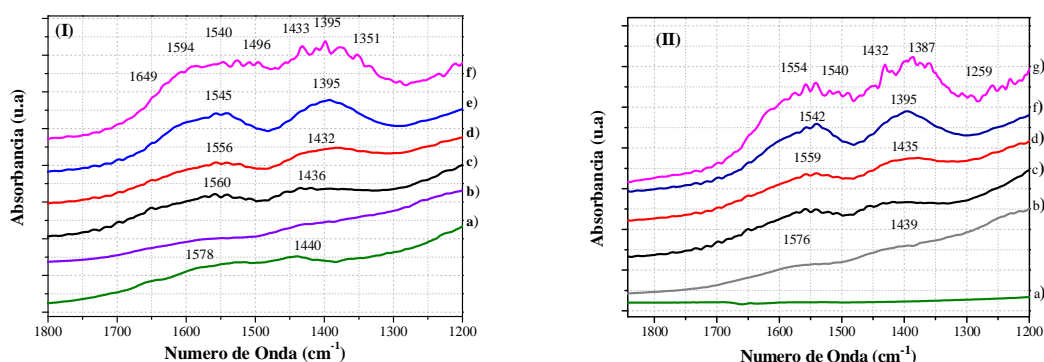


Figura 4.9. Espectro IR de la termodesorción de CO<sub>2</sub> de soportes. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) a temperatura de 100°C (I) y 150°C (II).

La figura 4.9 muestra los espectros de todos los soportes después de la desorción de CO<sub>2</sub> a 100 °C y 150 °C, en la figura 4.9.I se pueden ver algunas bandas de adsorción de CO<sub>2</sub>, el soporte que contiene 1% en peso de litio (figura 4.9.I.c) muestra bandas IR a 1560 y 1436 cm<sup>-1</sup> atribuidas a carbonatos bidentados y bicarbonatos (con estiramiento asimétrico en el ion carboxilato y estiramiento asimétrico del CO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el HCO<sub>3</sub>). Por otra parte el incremento del contenido de litio en los soportes (5 a 20 %) produce un cambio en tales bandas, con la aparición de nuevas bandas localizadas a 1594, 1540 y 1395 cm<sup>-1</sup>, estas bandas son asignas al ion carboxilato, a carbonatos bidentados quelantes y al ion carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> con estiramiento asimétrico, lo cual nos indica que el incremento en el contenido de litio promueve los diferentes tipos de interacción entre el CO<sub>2</sub> y lo sitios básicos.

La figura 4.9.II muestra el espectro IR de los soportes después de la desorción a 150°C, en donde se observa que con la adición de MgO da algunas bandas de adsorción de CO<sub>2</sub>, las cuales están localizadas a 1576 y 1439 cm<sup>-1</sup>, estas bandas son atribuidas también a carbonatos bidentados y bicarbonatos como lo que sucede en el espectro de la figura 4.9.I, con el contenido e incremento de óxido de litio en 5 y 10% muestra un ligero cambio de las bandas hacia menores números de onda (1559 y 1435 cm<sup>-1</sup>) lo cual puede ser atribuido a las diferentes interacciones de CO<sub>2</sub> con los sitios básicos de los soportes catalíticos. El soporte que contiene 20% de óxido de litio muestra bandas localizadas a 1554, 1540 y 1387 cm<sup>-1</sup>, estas bandas se asignan al ion carboxílate, a carbonatos bidentados quelantes y al tipo de estiramiento asimétrico de ion carboxílate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Se observa que con el incremento y contenido de óxido de litio, produce diferentes tipos de sitios básicos los cuales son mostrados por una variedad de bandas IR (figura 4.9.I y II), incrementando también la cantidad de sitios básicos, los cuales son calculados mediante la integración del área bajo la curva (tabla 4.4) en la región del espectro infrarrojo del grupo funcional de carbonatos de 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup> de las figuras 4.9.I y II.

Soporte	Área Integrada 100°C	Área Integrada 150°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.66	24.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	71.42	30.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	93.40	43.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	120.53	44.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	140.80	97.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	198.38	160.11

Tabla 4.4. Integración del área bajo la curva para soportes a temperatura de 100°C y 150 °C.

## 4.2 Catalizadores

### 4.2.1 Propiedades Texturales

#### Fisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales para los diferentes catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) sintetizados para este trabajo se presenta en la Tabla 4.5. De estas características, el área superficial (S<sub>BET</sub>) es una de las más relevantes, ya que ésta relaciona el área de superficie disponible normalizada por gramo de soporte. El valor del área superficial puede ser relacionado con la facilidad que tienen las especies metálicas de dispersarse sobre el soporte.

Muestra	Area BET (m <sup>2</sup> /g)	BJH (Volumen Total de Poro) (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219	0.396	66
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	207	0.377	65
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	205	0.372	65
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	184	0.346	73
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	160	0.328	80
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	149	0.311	81

Tabla 4.5. Propiedades Texturales de Catalizadores.

De la tabla 4.5, se observa que las propiedades texturales de los diferentes catalizadores tienen una disminución en dichas propiedades de cada uno de estos materiales, la cual es provocada, tanto por la impregnación de la fase activa como del promotor, ya que en cada una de estas etapas de la síntesis del catalizador, la densidad del material aumenta [23]. Se observa que el área superficial específica BET, para el catalizador de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un valor de 219 m<sup>2</sup>/g contra un valor de área superficial específica para el catalizador de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) de 149 m<sup>2</sup>/g, comparando dichos catalizadores representa una disminución del 31.9% lo cual indica que hay un bloqueo de poros



pero sin que se llegue a colapsar dicha área con la adición de las fases metálicas. El volumen total de poro se mantiene constante que va desde 0.396 a 0.311 cm<sup>3</sup>/g. El diámetro promedio de poro va incrementando de 66 a 81 Å.

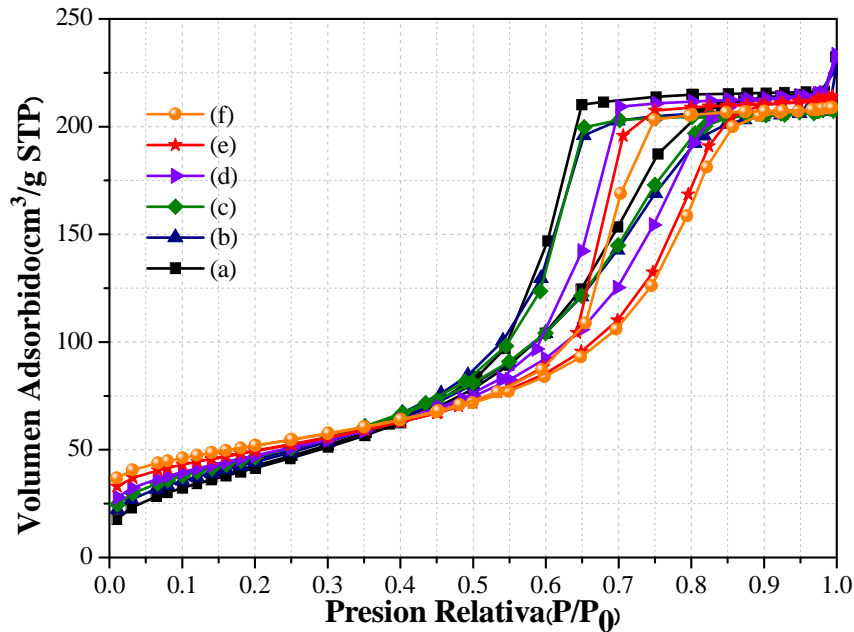


Figura 4.10. Isothermas de adsorción para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10) y f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

En la figura 4.10 (a-f) se muestran las isothermas de adsorción para los diferentes catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x), en donde hay una pequeña diferencia en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> y un ligero desplazamiento de la isoterma a altas presiones relativas para cada uno de los catalizadores, cada una de las isothermas se ajustan al tipo IV de la clasificación de la IUPAC [15, 17]; lo cual es característico de los sólidos mesoporosos, que tienen un diámetro de poro entre 20 y 500 Å. Además, la forma de las isothermas hace referencia a un ciclo de histéresis del tipo H1 lo cual supone que los catalizadores tienen poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme de tipo cuello de botella. El cálculo de la distribución del tamaño de poro se desarrolló de acuerdo a el método de BJH tomando como base los datos de las isothermas, se observa en la figura 4.11 (a-f) para los diferentes catalizadores la distribución del tamaño poro.

La distribución del tamaño de poro se ve afectada con las diferentes cantidades de litio adicionadas en el soporte catalítico desplazando los materiales con un contenido mayor al 5 % de óxido de litio hacia la derecha, con la adición de las fases metálicas de CoMo en los diferentes soportes el diámetro promedio de poro incrementa en un 18%.

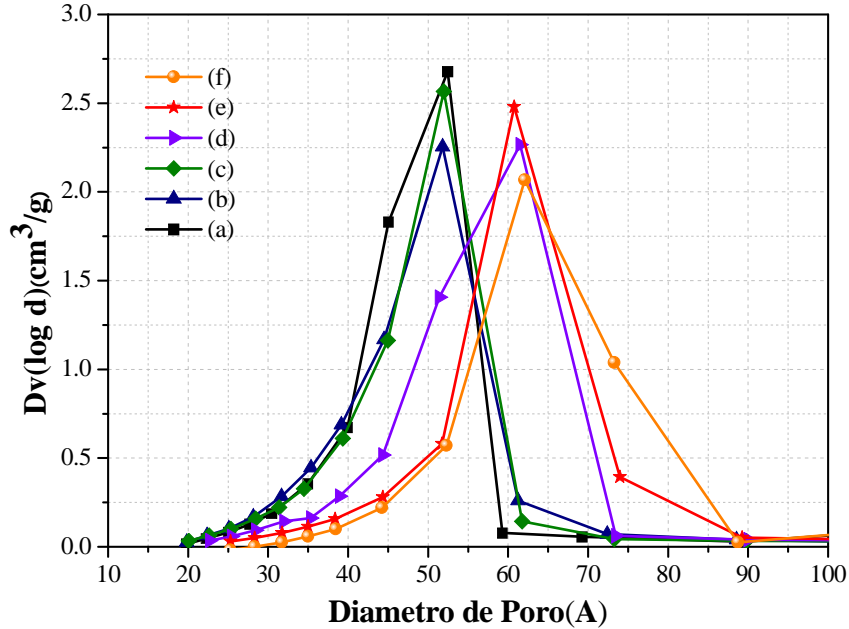


Figura 4.11. Distribución de tamaño de poro para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

## 4.2.2 Propiedades Estructurales

### Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 4.12 muestra la difracción de rayos X de polvos para los diferentes catalizadores de CoMo en donde se observa la presencia de varias fases cristalinas no muy diferente a la presentada en la DRX de soportes, la figura 4.12.a muestra la DRX para catalizador de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una fase cristalina cuyas líneas principales corresponden a la fase cristalina de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-0425), para el catalizador de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO muestra las mismas líneas de difracción de la figura 4.12.a sin embargo se observa solo

una pequeña línea de difracción (figura 4.12.b) la cual es atribuida a la fase conocida como Periclasa, MgO (JCPDS 04-0829) esta fase es de baja intensidad probablemente debido a que existe un efecto de dilución.

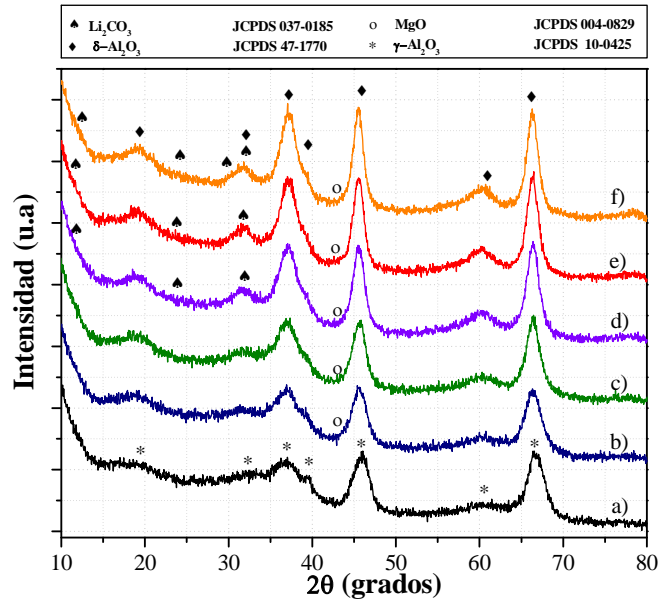


Figura 4.12. Difracción de Rayos X de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

La figura 4.12 (c-f) muestra los difractogramas de los catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) en los cuales muestran el efecto e incremento del contenido de óxido de litio, se siguen presentando los principales cambios que se observan con el incremento del contenido de óxido de litio mencionados en los DRX de soportes, un cambio de estructura de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia la fase cristalina conocida como δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 47-1770), el siguiente cambio muestra la aparición de nuevas líneas de difracción debido a la presencia de carbonato de litio, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS 37-0185). De nueva forma las líneas de difracción correspondientes a Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCO<sub>3</sub> no se detecta en los difractogramas de la figura 4.12 indicando que sigue existiendo una estabilidad estructural de MgO con la adición de las fases metálicas de Co y Mo en la formulación catalítica.

Se puede observar en la figura 4.12 (a-f), los difractogramas de polvos de los catalizadores de CoMo, no presentan señal correspondiente a alguna fase cristalina mediante la adición de molibdeno o cobalto, lo que indica que la adición de las fases metálicas se dispersaron muy bien sobre la superficie del soporte catalítico o bien que el tamaño de cristal para estos metales es menor a 40 Å en la cual es difícil de observar por DRX algunas fases cristalinas de estos metales de Co o Mo.

Muestra (Catalizador)	Tamaño de cristal de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2 ± 0.4
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	3.0 ± 0.4
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	3.3 ± 0.5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	3.9 ± 0.5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	4.3 ± 0.6
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	4.5 ± 0.6

Tabla 4.6. Tamaño de cristal para los catalizadores determinados mediante refinamiento Rietveld a partir de la DRX.

Finalmente de los difractogramas anteriores se les realizo un refinamiento mediante el método de Rietveld con la finalidad de determinar el tamaño de cristal promedio de las formulaciones catalíticas los cuales son mostrados en la tabla 4.6, estos tamaños de cristal van desde los 3.0-4.5 nm lo cual indica que la adición de las fases metálicas de cobalto o molibdeno no aumenta y sigue conservando el tamaño de cristal.

### **Espectroscopia Raman**

En la figura 4.13 se observa el espectro Raman para los diferentes catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x). En el espectro Raman registrado en la frecuencia de 100-1200 cm<sup>-1</sup> para este tipo de catalizadores aparecen diferentes bandas Raman a 180, 241, 323, 489, 569, 800 y a 1000 cm<sup>-1</sup>. La banda a 180 cm<sup>-1</sup> está relacionada con la presencia de la vibración de enlace de Mo-O-Mo, mientras

que la banda a 241 cm<sup>-1</sup> indica la presencia de las especies de Mo octaédricas, la banda a 323 cm<sup>-1</sup> se debe a las especies tetraédricas Mo, estas bandas se incrementan con la adición del contenido de óxido de litio. La banda ancha entre 800-1000 cm<sup>-1</sup> se puede deconvolucionar en tres picos centrados a 840, 930 y 960 cm<sup>-1</sup>. La presencia de las bandas a 489 y 569 cm<sup>-1</sup> indica que el óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se forma en la superficie de los soportes mixtos de todos los catalizadores, lo que implica una buena dispersión de las especies de cobalto [34,35]. La deconvolución de la banda de 700-1100cm<sup>-1</sup> que aparece en el espectro Raman (figura 4.13) se ilustra en la figura 4.14.

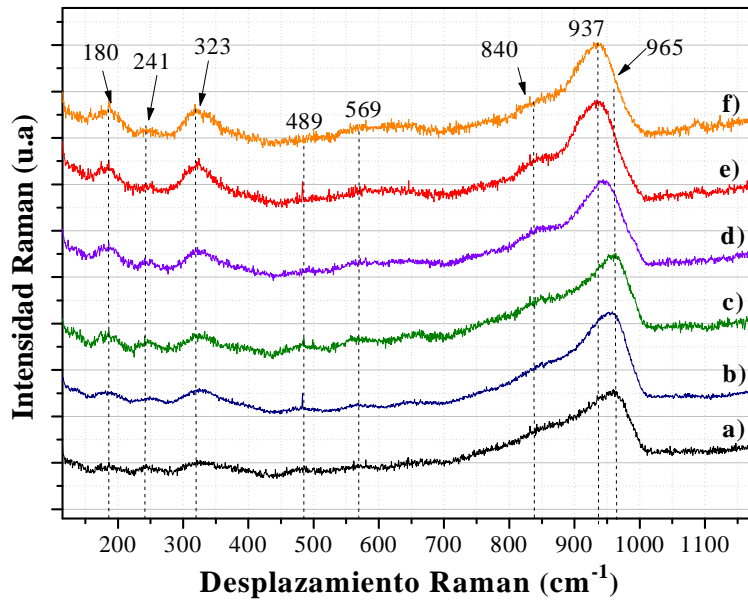
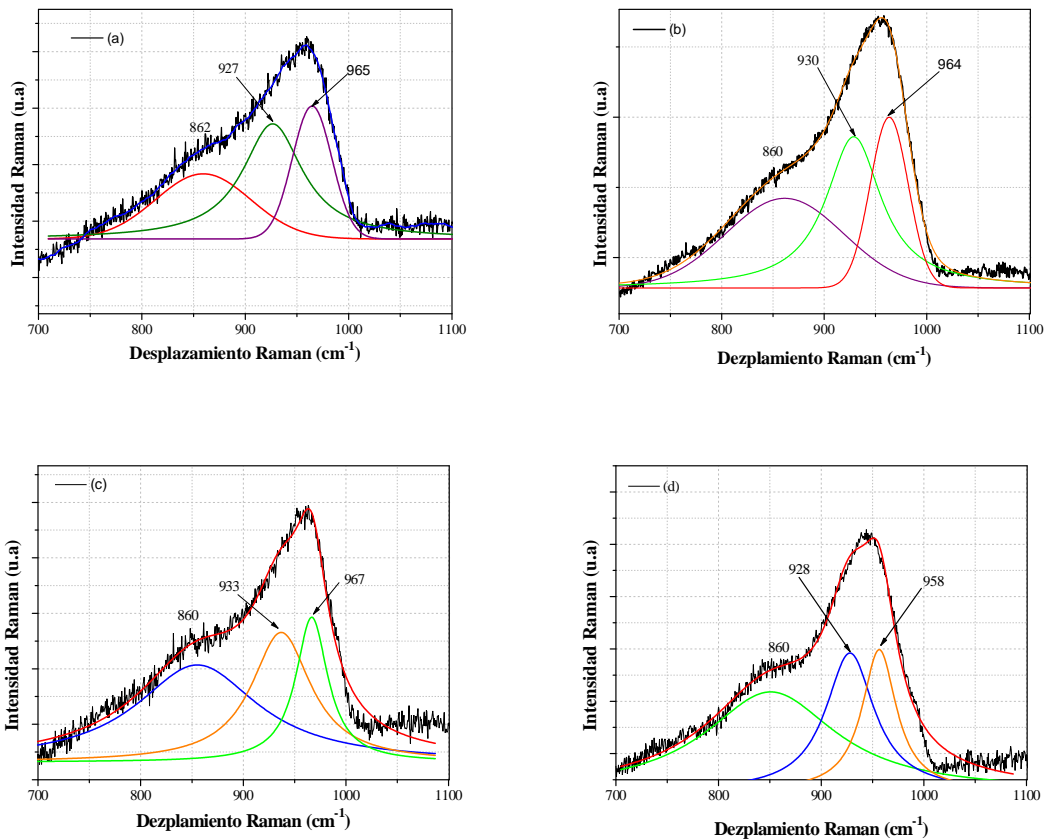


Figura 4.13. Espectros Raman para catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10) y f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

La figura 4.14 muestra las deconvoluciones de los diferentes catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x), en todos los catalizadores de la figura 4.14. (a-f) muestran un hombro entre 847-865 cm<sup>-1</sup> la cual es característica del modo de estiramiento asimétrico de Mo-O-Mo. Las amplia banda comprendida entre 900 y 1000 cm<sup>-1</sup> se deben al estiramiento simétrico y asimétrico del Mo=O, de acuerdo a la deconvolución mostrada para cada uno de los catalizadores

(figura 4.14. (a-f)) la banda que aparece entre 916-936 cm<sup>-1</sup> es asociada al tipo interacciones mutuas distorsionadas de especies tetraédricas del molibdeno las cuales van aumentando conforme al incremento de Li<sub>2</sub>O, por otra parte la aparición de la banda entre 947-967 cm<sup>-1</sup> son debidas a la presencia de especies octaédricas para el molibdeno las cuales aparecen en los catalizadores de la figura 4.14. (a-e) es una especie dominante, presumiblemente formada en la "monocapa", y es un agregado de polímeros de molibdeno y oxígeno octaédricos [35,36]. Por otra parte se observa que con un aumento de Litio de figura 4.14. (f) provoca la desaparición de estas especies octaédricas formándose solamente las tetraédricas.



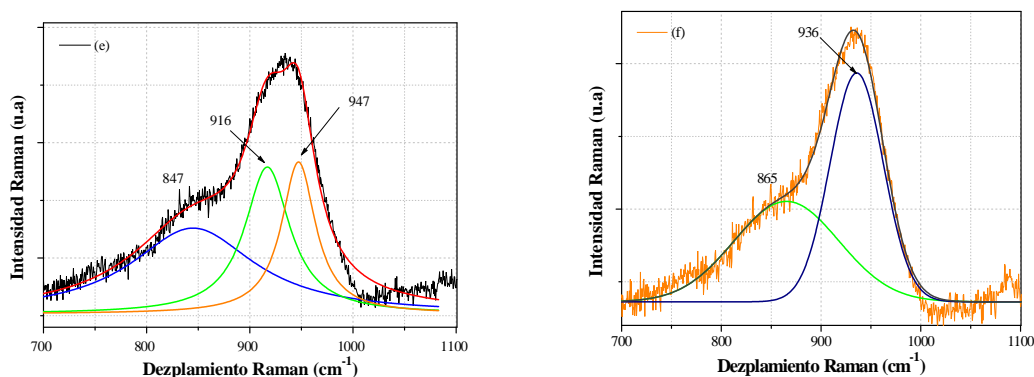


Figura 4.14. Deconvoluciones de las bandas del Espectro Raman de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10) y f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) que aparecen entre 800–1000 cm<sup>-1</sup>.

## Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Para conocer el tipo de vibraciones presentes en las diferentes formulaciones catalíticas de CoMo se analizó la región fundamental de 1200-400 cm<sup>-1</sup> mediante espectroscopia infrarroja mostrado en la figura 4.15, en la cual se asignan vibraciones de enlaces para Al-O-Al en las bandas localizadas a 513 y 825 cm<sup>-1</sup> figura 4.15 (a-f). La vibración de enlaces Li-O se localizan en las bandas 490 cm<sup>-1</sup>, las bandas a 728, 850 y 1180 cm<sup>-1</sup> están relacionadas a la interacción de enlaces Mg-O-Li, Li-O-Mg, Li-O-Al o Al-O-Mg, las cuales se incrementan con el contenido del óxido alcalino, sin embargo como se mencionó anteriormente en el análisis de IR de soportes, estas bandas se asignan de este modo debido a que no hay mucha información bibliográfica (figura 4.15. (b-f)).

Para la interacción de vibración de enlace de las fases metálicas de Mo y Co, aparecen bandas a 960 y 973 cm<sup>-1</sup> las cuales son atribuidas al tipo de interacción de vibración de enlace Mo-O-Mo, por otra parte se observa una pequeña banda a 669 cm<sup>-1</sup> (figura 4.15 (b y c)) atribuida a las vibraciones de enlace de Co-O-Co, sin embargo se observa la banda de tal manera por la pequeña cantidad de este metal a este tipo de formulación catalítica.

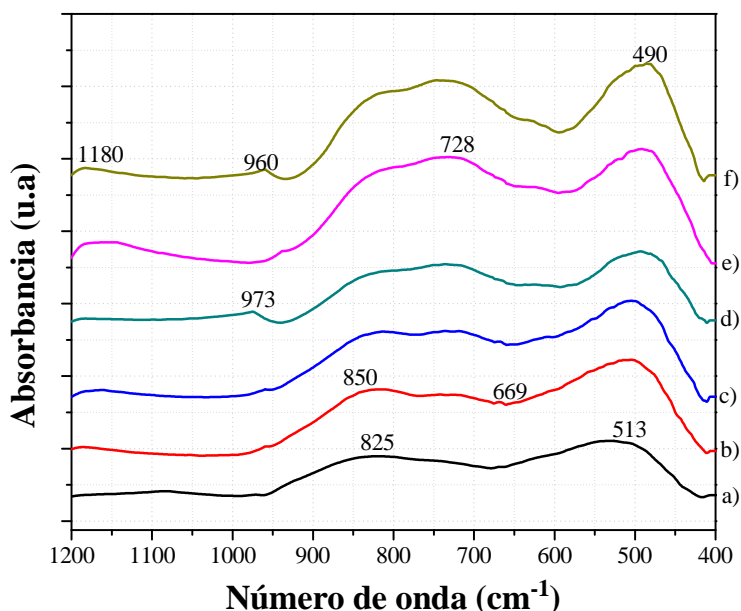


Figura 4.15. Espectros FTIR de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

### 4.2.3 Análisis Superficial

#### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 4.16 muestra las imágenes de las diferentes formulaciones catalíticas de CoMo mediante SEM, no se observan cambios significativos en la morfología en la superficie con la adición de las fases metálicas de Co o Mo con respecto a la morfología de los soportes catalíticos, sigue habiendo la presencia de una pequeña aglomeración cristalina de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de sección transversal aumentada a X100 además de finas partículas distribuidas heterogéneamente (figura 4.16 a-f). Los pequeños cristales observados siguen siendo debido al litio en la superficie de cada una de las muestras y existe la posibilidad que estos cristales de litio tenga una interacción preferencial con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente, produciendo Carbonatos e Hidróxidos en lugar de compuestos de Magnesio u otros elementos presentes en este tipo de



formulaciones llevando a la formación de pequeños cúmulos sobre la superficie de estos materiales.

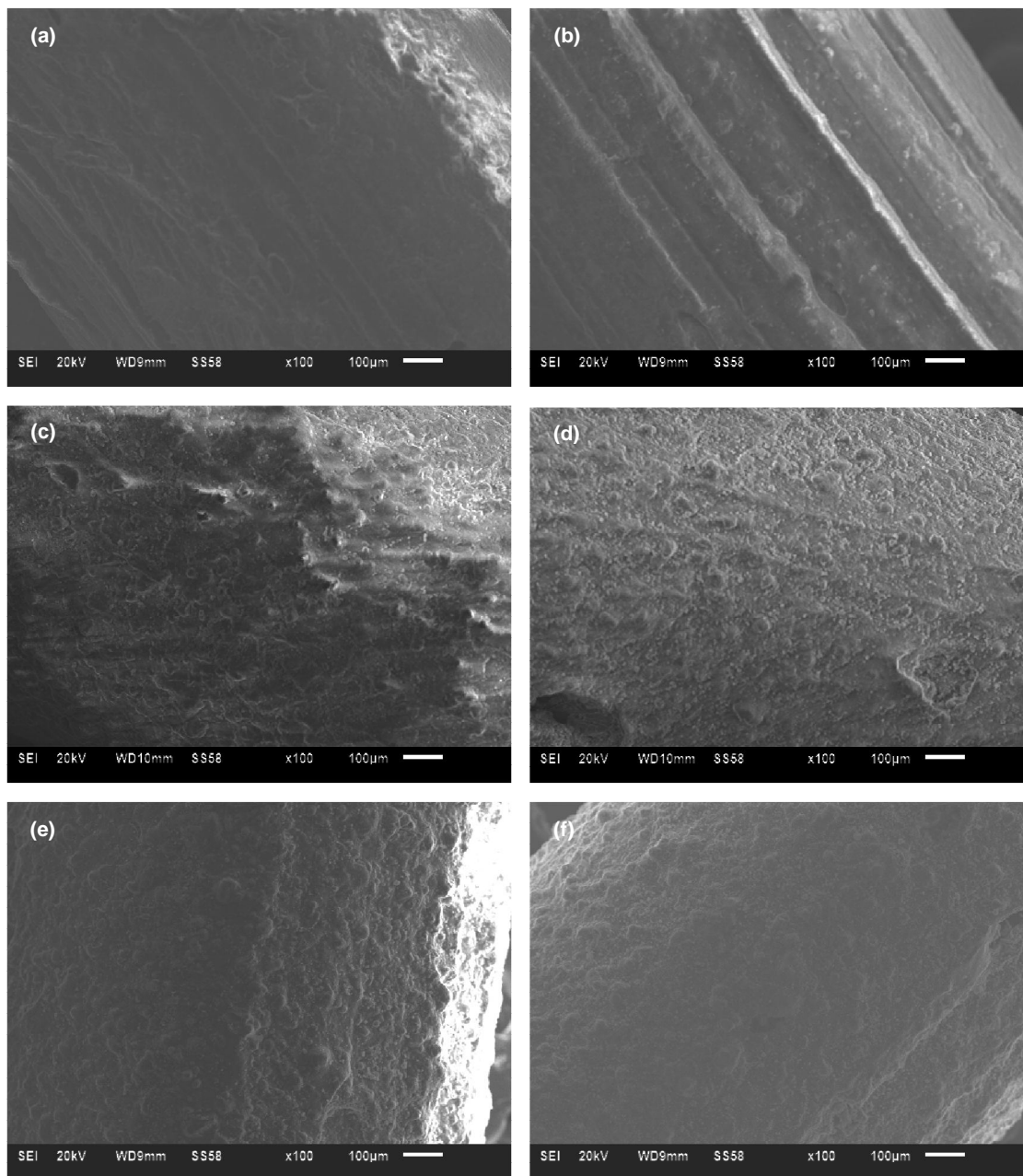


Figura 4.16. Microscopía Electrónica de Barrido para catalizadores. (a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), (d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), (e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), (f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Como se menciona anteriormente en la sección de soportes con la técnica EDS no es posible hacer una cuantificación de litio por el cual se llevo a cabo un análisis

de la composición química elemental mediante XPS con el que se determinó el contenido atómico elemental en los diferentes catalizadores. En la tabla 4.7 se muestra la composición química de los catalizadores en donde tenemos oxígeno como el que tiene mayor porcentaje atómico debido a que los catalizadores están constituidos principalmente por óxidos metálicos, seguido por aluminio, además de magnesio el cual permanece constante, litio que va aumentando conforme a su adición en el soporte catalítico, además de las fases metálicas de cobalto y molibdeno en el que su contenido en la formulación catalítica permanece constante finalmente se observa la presencia de carbón en el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) probablemente debido a una prolongada exposición al medio ambiente de esta muestra que posiblemente adsorbió CO<sub>2</sub>.

Muestra/ Elemento	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O(1)	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (5)	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (10)	CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO- Li <sub>2</sub> O (20)
	% At	% At	% At	% At	% At	% At
C	-	-	-	-	-	2.69
O	67.77	66.89	65.82	63.40	57.39	61.28
Mg	-	2.21	2.59	2.17	1.59	1.82
Li	-	-	1.45	3.7	5.00	8.69
Al	28.29	24.08	27.49	27.69	31.87	22.66
Co	1.47	2.89	1.39	1.49	2.32	1.62
Mo	1.87	3.93	2.59	1.55	1.63	1.28
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 4.7. Composición química elemental de los Catalizadores.

#### **4.2.4 Propiedades Ácido-Base**

##### **Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT)**

La espectroscopia DRIFT se utilizó para el análisis cuantitativo del estudio de las propiedades de basicidad de las diferentes cargas de Li<sub>2</sub>O adicionadas a la formulación catalítica de CoMo mediante la adsorción de la molécula sonda de CO<sub>2</sub>, en este trabajo de investigación esta técnica de caracterización es capaz de proporcionar las diferentes especies carbonatos formadas en la superficie de las

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

formulaciones catalíticas [37-41]. La figura 4.17 muestra la quimisorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 450°C) para las diferentes formulaciones catalíticas de CoMo soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1, 5, 10 y 20 % peso) llevando a la formación de diferentes sitios básicos.

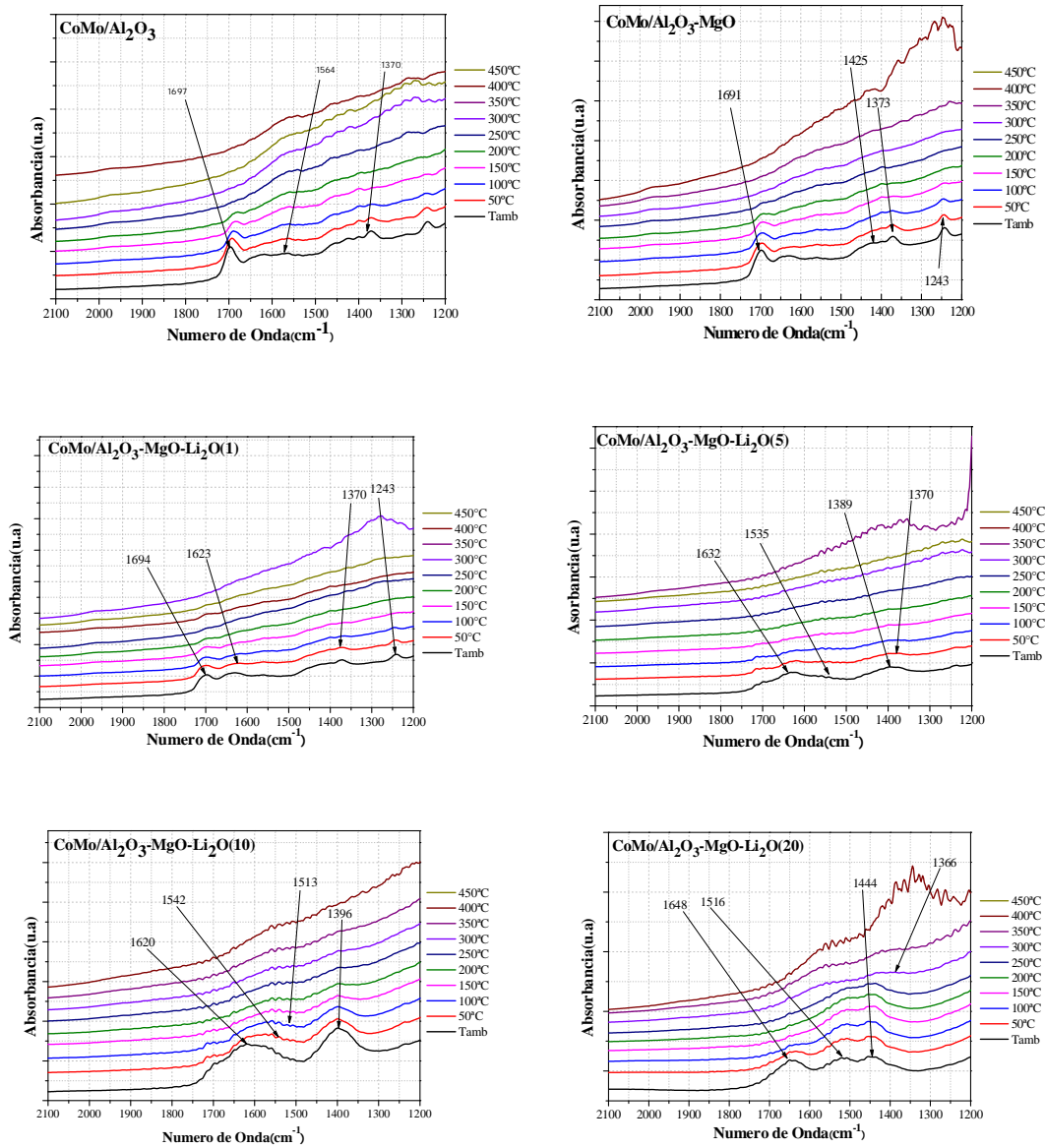


Figura 4.17. Termodesorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (desde Temperatura ambiente hasta 450°C) para los catalizadores.

Para los diferentes tipos de sitios básicos en la superficie de cada formulación catalítica, se muestra en la figura 4.18 (I y II) la quimisorción de CO<sub>2</sub> a dos diferentes temperaturas (50°C y 200°C) en la región del espectro infrarrojo desde los 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup> en el cual se hace un análisis del tipo de carbonatos que se forman en la superficie de los catalizadores. La figura 4.18.I muestra el espectro DRIFT para los diferentes catalizadores después de la desorción de CO<sub>2</sub> a 50°C, para los espectros 4.18.I (a-c) se pueden observar bandas de adsorción de CO<sub>2</sub> localizadas principalmente a 1690, 1369 y 1244 cm<sup>-1</sup> estas bandas son atribuidas al CO<sub>2</sub> fisisorbido, carbonatos bidentados y bicarbonatos (con estiramiento asimétrico para el CO<sub>2</sub> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [38,39], se observa que en la formulación catalítica de CoMo cuando se aumenta la cantidad de Li<sub>2</sub>O en el soporte de 5 a 20% figura 4.18.I (d-f) muestra un ligero desplazamiento de las bandas mencionadas anteriormente para dar formación de nuevas bandas localizadas a 1635, 1446, 1400 cm<sup>-1</sup>, estas bandas se atribuyen a bicarbonatos (del tipo de estiramiento C=O y asimétricos), 1585, 1514 cm<sup>-1</sup> se atribuye a carbonatos bidentados (estiramiento asimétrico en ion carboxilato) estas bandas aumentan (e-f) conforme a la interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de la formulación catalítica, lo cual nos indica que existe una interacción de diferentes tipos de sitios básicos.

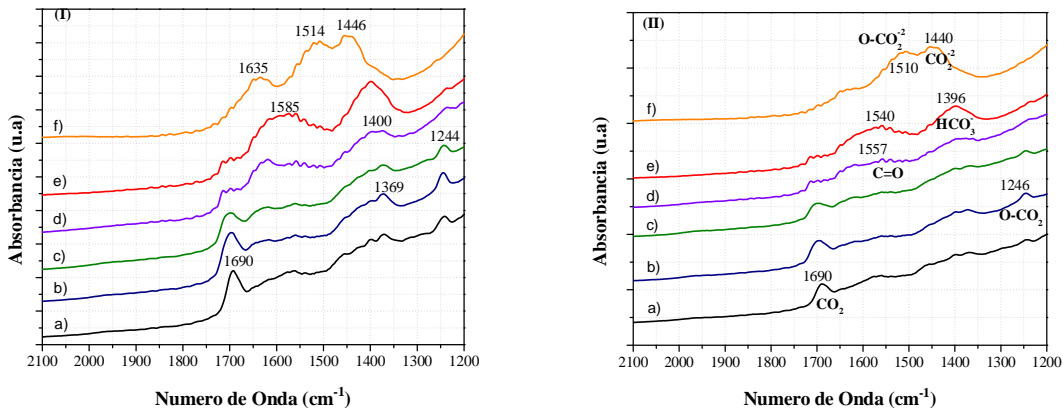


Figura 4.18. Espectro IR de la termodesorción de CO<sub>2</sub> de catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20) a temperatura de 50°C (I) y 200°C (II).

En la figura 4.18.II muestra el espectro DRIFT de los diferentes catalizadores después de la desorción de CO<sub>2</sub> a 200°C, se observa de nueva cuenta que conforme aumenta la cantidad del metal alcalino (Li<sub>2</sub>O) en formulación catalítica aparecen diferentes bandas a 1690 y 1246 cm<sup>-1</sup> (figura 4.18.II (a-c)) las cuales se atribuyen a CO<sub>2</sub> fisisorbido y bicarbonatos (con estiramiento asimétrico), de la misma figura (d-e) se observan bandas a 1557, 1396 cm<sup>-1</sup> las cuales están atribuidas a carbonatos bidentados quelantes (estiramiento asimétrico del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), a 1540 cm<sup>-1</sup> carbonatos monodentados, para (f) aparecen bandas a 1510 y 1440 cm<sup>-1</sup> estas indican la presencia de carbonatos bidentados y bicarbonatos [37,39]. La basicidad total incrementa en la formulación catalítica con la adición del metal alcalino produciendo diferentes tipos de sitios básicos y también disminuye conforme al incremento de temperatura de desorción reduciendo la cantidad de sitios básicos en los experimentos de quimisorción de CO<sub>2</sub> por DRIFT esto se justifica mediante la integración del área bajo la curva en la región de 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup> de la figura 4.18 (I y II) mostrado en la tabla 4.8.

Catalizador	Área Integrada 50 °C	Área Integrada 200 °C
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.71	11.30
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	24.70	14.54
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	26.40	16.57
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	29.60	19.60
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	58.00	29.60
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	109.57	86.15

Tabla 4.8. Integración del área bajo la curva para catalizadores a temperatura de 50°C y 200 °C.

Con forme incrementa la temperatura el CO<sub>2</sub> interacciona con las diferentes muestras produciendo el cambio de bandas en el espectro DRIFT estas atribuidas a los carbonatos quimisorbidos quedando especies de diferentes carbonatos con fuertes interacciones las cuales se pueden observar en la figura 4.18 (I). El desplazamiento de bandas de 1609 a 1527 cm<sup>-1</sup> y de 1405 a 1354 cm<sup>-1</sup> cuando la temperatura de desorción incrementa a 400°C son asignadas al cambio de CO<sub>2</sub><sup>-</sup> a

C=O (carbonatos bidentados quelantes) y al cambio de HCO<sub>3</sub> a carbonatos monodentados –O-CO<sub>2</sub>, de igual forma la banda a 1690 cm<sup>-1</sup> asignada al CO<sub>2</sub> fisisorbido desaparece con el incremento de temperatura de desorción y a su vez aparece a temperaturas mayores a 300°C, esto puede ser debido a que exista una reacción entre el CO<sub>2</sub> y las vacancias de oxígeno de litio o magnesio formando diferentes carbonatos preferentemente de litio, sugiriendo que con pequeñas cantidades del metal alcalino da estabilidad estructural a la formulación catalítica de CoMo expuesta al medio ambiente.

#### **4.2.5 Propiedades Electrónicas**

##### **Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV/Vis DRS)**

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis se estudio en el rango de 200 a 800 nm para los catalizadores, se utilizó para identificar el tipo de coordinación y dispersión de las fases oxidadas de Mo y Co. Las bandas características de los catalizadores de cobalto-molibdeno aparecen en el espectro de la figura 4.19. Debido a las diferentes cantidades de litio, se observa una banda ancha de absorción por debajo de 320 nm la cual está compuesta de dos bandas a; 230-250 y 290-300 nm, estas son asignadas para las especies de molibdeno tetraédrico MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y octaédrico Mo<sup>6+</sup> respectivamente, las cuales son originadas debido a las transiciones de transferencia de carga aisladas y solo son permitidas en espectros electrónicos UV/Vis de iones de Mo<sup>6+</sup> con configuración electrónica d<sup>0</sup>, la banda de transferencia de carga es el ligante-metal O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup> [35,42,43]. La primera banda se centra en torno a 233 y 250 nm, mientras que la segunda a unos 300 nm.

Por otra parte los espectros muestran la banda triplete en 541, 586, 638 nm, la asignación de esta banda ancha causa una cierta controversia en la literatura. Sin embargo, para este tipo de catalizadores esta banda se atribuye por Hanke et al. [35,44] para tipo de especies de coordinación tetraédrica de Co<sup>2+</sup>. Matralis et al. [35,45] asigna también a esta banda como característica del cobalto tetraédrica en la superficie del "CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>". Un análisis de la figura 4.19. indica que el efecto de la

adición de Li<sub>2</sub>O dentro de los catalizadores de CoMo tiene dos posibles efectos principales; una disminución de la intensidad de las bandas a 233-300 nm y un aumento de la intensidad de la banda triple alrededor de 540-638 nm.

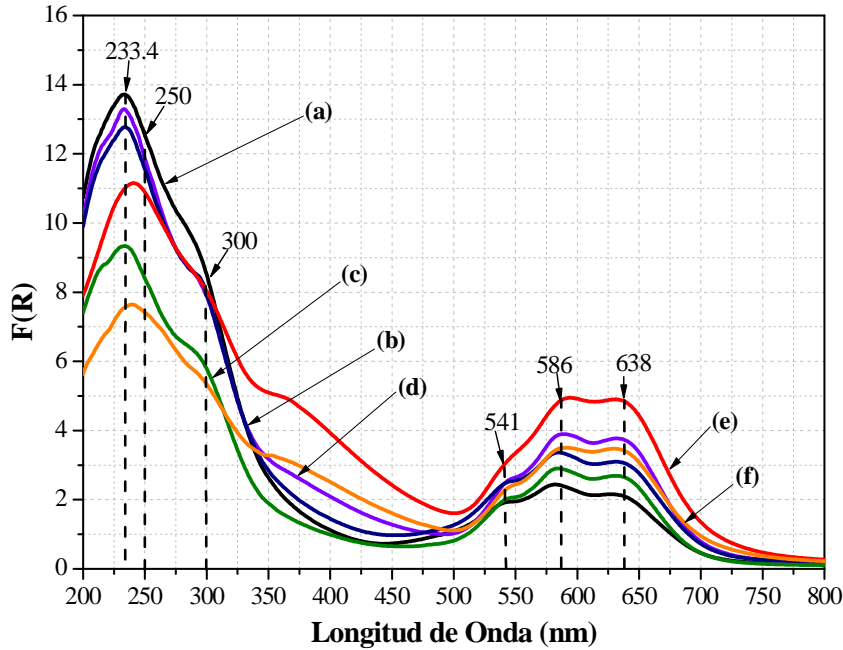


Figura 4.19. Espectroscopia UV/Vis para catalizadores. (a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), (d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), (e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), (f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

### 4.3 Dispersión de la fase sulfurada

#### 4.3.1 Análisis Superficial

##### Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Con esta técnica se realizó un análisis de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, al tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub>. En las figura 4.20 se muestra las micrografías de los catalizadores sulfurados de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1 y 20 % peso) respectivamente. No se muestran las micrografías para los catalizadores sulfurados de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5 y 10 % peso) debido a que estas imágenes son muy similares a las de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1 y 20 % peso).

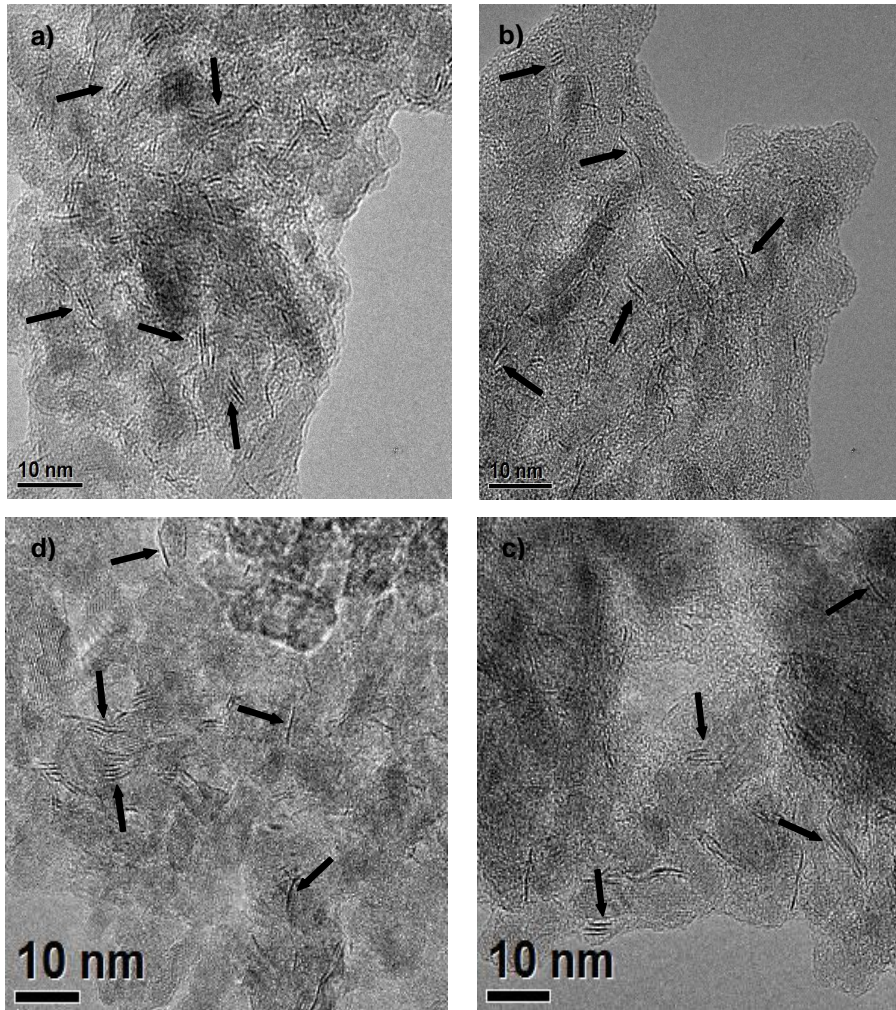


Figura 4.20. Micrografías de los catalizadores sulfurados; a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1) y d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Se observa que las micrografías presentan cristales de MoS<sub>2</sub> en la superficie de todos los catalizadores sulfurados, en este análisis se observó que los cristales de MoS<sub>2</sub> en el catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20% peso) se encuentran distribuidos en cristales aislados y en pequeñas cantidades, ya que se observa una baja población de cristales de MoS<sub>2</sub> con una longitud promedio de 40 Å y un apilamiento de 1 a 2 capas (figura 4.20.d). Por otra parte los catalizadores sulfurados de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1% peso) forman cristales de MoS<sub>2</sub> agrupados en zonas o en las orillas de dichos catalizadores, se aglomeran formando líneas más largas y en ocasiones estos cristales se hacen continuos en las orillas de las muestras tomando formas oblicuas, con una longitud promedio de 31.75, 34.2 y 34.9 Å (figura 4.20.a,b y c)



con un apilamiento de 2 a 3 capas. Finalmente esto indica que a menores cantidades de Li<sub>2</sub>O las especies sulfuradas de molibdeno están mejor dispersas sobre la superficie de este tipo de materiales.

### 4.3.2 Propiedades Estructurales

#### Difracción de Rayos X (DRX)

Para obtener más información acerca de la dispersión de MoS<sub>2</sub> se evaluaron los diferentes catalizadores sulfurados mediante difracción de rayos X de polvos, la figura 4.21 muestra el patrón de DRX de polvos para los catalizadores sulfurados de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O (5 y 20% peso).

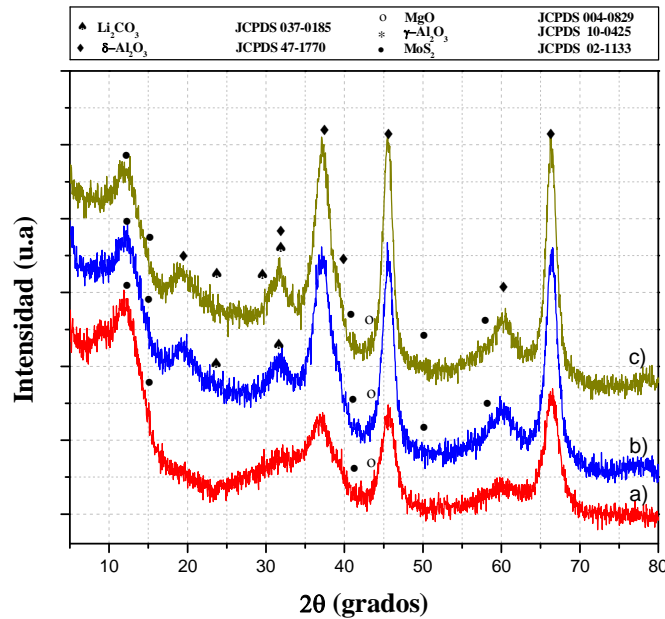


Figura 4.21. Difracción de Rayos X de catalizadores sulfurados. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Se observan las mismas líneas de difracción con respecto a los catalizadores en su forma oxidada, cuyas líneas principales corresponden a la fase cristalina de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 4.21.a-c). Se siguen presentando los cambios en las figuras 4.21 (a-c) con la adición de diferentes contenidos de óxido de litio, el cambio de estructura de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia la fase cristalina conocida como δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las líneas de

difracción debido a la presencia de carbonato de litio sin embargo se observa un cambio importante una nueva y ancha línea aparece en  $2\theta = 13.3$  y  $15.7^\circ$  esta señal es atribuida a la fase cristalina hexagonal de MoS<sub>2</sub> (JCPDS 02-1133), y conforme al incremento del óxido alcalino va disminuyendo la intensidad de esta señal, la amplitud de estas líneas en la figura 4.21 señala el pequeño tamaño de las partículas de MoS<sub>2</sub> [51] y como se indica en el análisis mediante TEM el tamaño de partícula comprenden de 31.7 a 40 Å. Otras líneas correspondientes a este tipo de fase cristalina son de baja intensidad probablemente debido a que existe un efecto de dilución y están presentes a  $2\theta = 39.6, 50$  y  $58.3^\circ$ .

## **4.4 Evaluación Catalítica**

### **4.4.1 Sistema en Lotes**

#### **Evaluación del catalizador en un reactor tipo Batch**

La Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) se llevo a cabo para evaluar el comportamiento en formulaciones catalíticas de baja acidez, en la figura 4.22 muestra la conversión de DBT con respecto al tiempo de los diferentes catalizadores. Los resultados obtenidos en la prueba de actividad catalítica muestran que las conversiones de DBT depende principalmente de la adición e incremento de las diversas cantidades de Li<sub>2</sub>O a la formulación catalítica, el catalizador de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5%) mejora la conversión el cual es muy similar con los resultados obtenidos de los catalizadores convencionales de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, por otra parte al aumentar el contenido de Li<sub>2</sub>O(x) entre 10 y 20% a la formulación catalítica la conversión de DBT decae hasta en un 30% comparado con respecto a los catalizadores convencionales mencionados anteriormente lo cual nos indica que no es el contenido ideal del óxido alcalino para promover la actividad de la HDS en DBT.

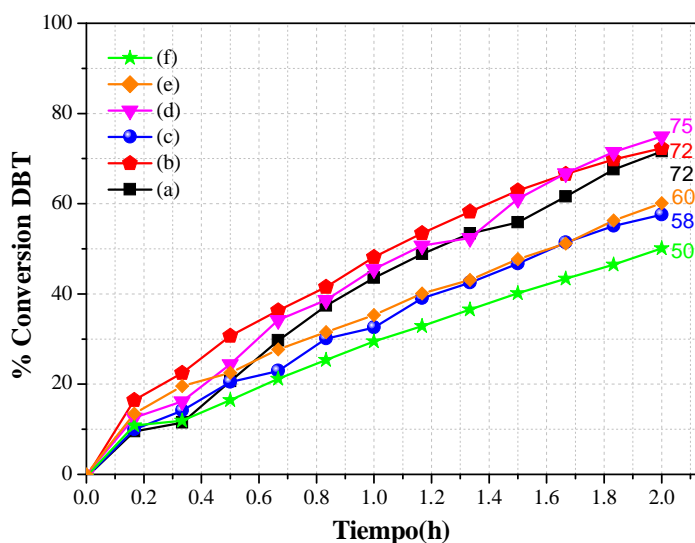


Figura 4.22. Conversión de DBT contra el tiempo de reacción para los diferentes catalizadores. a)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , c)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(1)$ , d)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(5)$ , e)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(10)$ , f)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}(20)$ .

La adición de óxido de litio modifica la interacción y comportamiento con respecto a las fases activas y consecuentemente a la disminución de la actividad catalítica, por otra parte la conversión de DBT de los diferentes catalizadores en la HDS de DBT, sigue siendo activa en un tiempo de reacción mayor a 2 horas sin embargo las conversiones obtenidas después de este lapso de tiempo no son más de un 10 a 15% para cada uno de estos catalizadores o bien probablemente las conversiones queden estables como las reportadas. Cabe mencionar que se decide trabajar las reacciones de HDS en DBT solo 2 horas por practicidad ya que a ese tiempo la molécula de DBT puede llegar a su máxima conversión lo cual es considerado como un proceso cinético, después de este lapso tarda mucho más tiempo la molécula en convertirse en un reactor tipo Batch, debido a posibles problemas difusivos.

### Constantes de Reacción

Las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los diferentes catalizadores se muestran en la figura 4.23, los cuales dependen del contenido e incremento de

Li<sub>2</sub>O en las formulaciones catalíticas de CoMo. Se observa gran diferencia en la actividad hidrodesulfurante de los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1,10 y 20 %) con valores de constante cinética de 3.92, 4.41 y 3.19 ( $\times 10^{-5}$  l/g\*s), los cuales registran un decaimiento de la actividad con el contenido del óxido alcalino en este tipo de materiales.

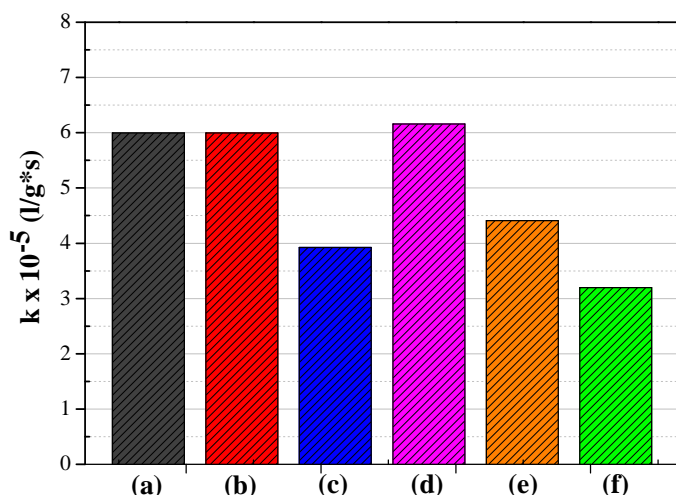


Figura 4.23. Constante cinética de pseudo-primer orden para sistema por lotes de los catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

En los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5%) la actividad aumenta ligeramente, teniendo valores de constante cinética de 5.29, 5.99 y 6.15 ( $\times 10^{-5}$  l/g\*s) (figura 4.23). De lo anterior se observó que la adición de las diferentes cantidades del óxido alcalino (Li<sub>2</sub>O) a la formulación catalítica altera la composición de productos y la ruta de reacción en la HDS de DBT, sin embargo su adición mayor al 5% no presenta una ventaja en el incremento de la actividad catalítica para la HDS de DBT con respecto a el catalizador convencional.

### **Relación de Productos**

Además de la actividad catalítica de los catalizadores convencionales de CoMo, también fue determinada la selectividad de estos catalizadores en la HDS de DBT

esta fue estudiada por las posibles rutas de reacción: desulfuración directa DSD y la hidrogenación HID teniendo como principales productos de las reacciones: ciclohexilbenceno (CHB) formado en la ruta de hidrogenación (HID) y difenilo (DF) formado en la ruta de desulfuración directa (DSD) figura 4.24.

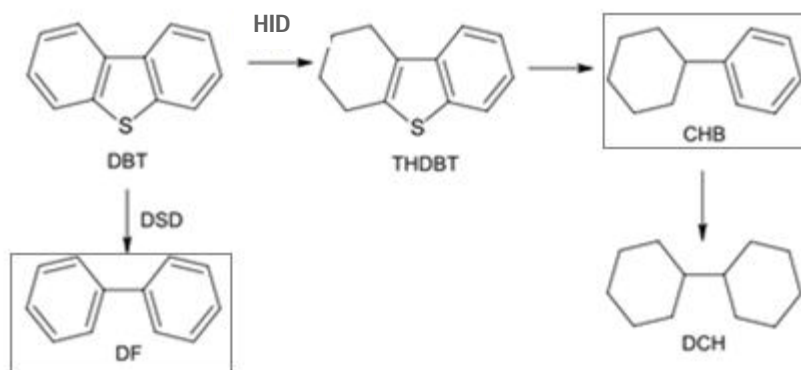


Figura 4.24. Esquema de reacción para DBT.

De la figura 4.24 se muestran los productos de la reacción de DBT que son monitoreados mediante cromatografía de gases. En la tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos de selectividad de estos productos (CHB/DF) los cuales se calcularon a 50 y 30 % de conversión de DBT, mediante estas relaciones sabemos la capacidad que tienen estos catalizadores para HID la molécula de DBT, y a su vez de otros compuestos insaturados y aromáticos durante la reacción de HDS. En contraste, los catalizadores probados en este trabajo con un porcentaje mayor al 10% del óxido alcalino presentan una mayor facilidad para hidrogenar los compuestos azufrados. Al tener reacciones secundarias de HID hay una pérdida del número de octanos en los combustibles y a su vez mala calidad de este, actualmente se desea una disminución efectiva de la capacidad de HID de los catalizadores convencionales modificados con metales alcalinos los cuales permitirá la DSD del DBT en DF con un consumo mínimo de hidrógeno conservando la calidad del producto.

Catalizador	Conversión 30% CHB/DF	Conversión 50% CHB/DF
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0948	0.1675
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	0.0659	0.0823
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	0.0595	0.0794
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	0.0396	0.0606
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	0.0314	0.0563
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	0.0271	0.0393

Tabla 4.9. Selectividad en la hidrodesulfuración de los catalizadores obtenidos en la relación de CHB/DF de 30 y 50% de conversión de DBT.

#### 4.4.2 Sistema Continuo

##### Evaluación del catalizador en un Reactor Continuo

Con el fin de saber qué es lo que pasa con las formulaciones catalíticas desarrolladas en este trabajo de investigación en un reactor continuo, se tuvo la oportunidad de evaluarlas en este tipo de sistema. Como se ha mencionado, principalmente la actividad catalítica está relacionada con la cantidad de metal alcalino (Li<sub>2</sub>O) en los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1, 5, 10 y 20 % peso) en la formulación catalítica de CoMo y con la temperatura de reacción, los resultados de HDS de DBT se muestran en la figura 4.25, la conversión de DBT produce principalmente DF como se muestra en dicha figura.

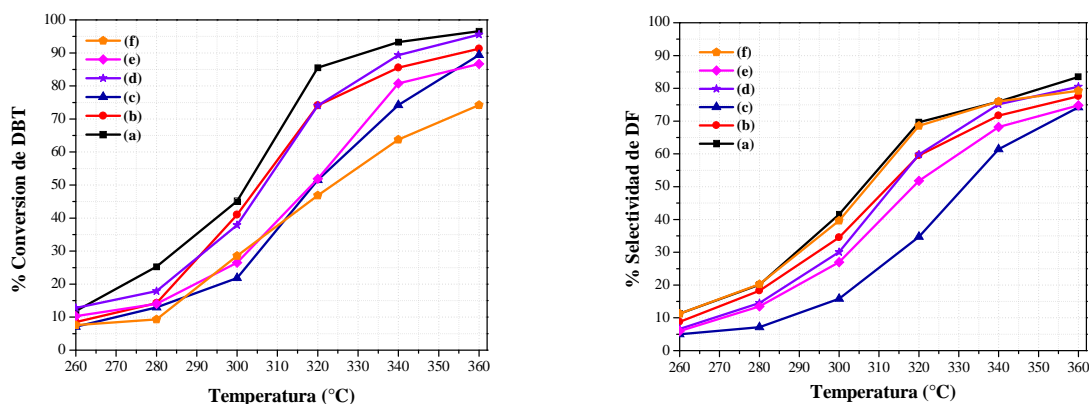


Figura 4.25. Conversión de DBT y selectividad de DF para los diferentes catalizadores con respecto a la influencia de temperatura. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

En la tabla 4.10 se muestran las conversiones alcanzadas desde el principio hasta el final de la reacción, la tabla muestra que los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5) resultan ser los más activos alcanzando conversiones del 96 % con respecto a los demás catalizadores, por otra parte los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10 y 20 % peso) presentan baja actividad catalítica (74 %) lo que indica que con este tipo de formulaciones de mayor basicidad no son capaces de transformar la molécula de DBT lo cual también se ve reflejado en la selectividad de DF de la tabla 4.10.

Catalizador	Conversión de DBT			Selectividad a 360°C			
	260°C	320°C	360°C	DF	CHB	DCH	Otros
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	85	96	83	7	0.65	9.35
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	8	74	91	77	7	0.72	15.28
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(1)	6	51	89	74	6	1.57	18.43
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(5)	13	74	96	81	6	0.65	12.35
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(10)	10	52	86	74	5	0.99	20.10
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> O(20)	7	47	74	75	7	0.65	17.35

Tabla 4.10. Conversión de DBT al inicio-final de reacción y selectividad de los diferentes productos obtenidos de la HDS de DBT.

### Constantes de reacción

En la figura 4.26 muestran las diferentes constantes de reacción de pseudo-primer orden en sistema continuo para los catalizadores de CoMo después de 7 horas de reacción y a una temperatura de 360°C, los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5%) muestran las constantes cinéticas de reacción mayores (3.21, 2.40 y 3.12 ( $\times 10^{-5}$  l/g\*s)) mientras que para los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1, 10 y 20%) presentan las siguientes constantes (2.20, 1.96 y 1.34 ( $\times 10^{-5}$  l/g\*s)), lo que nos sigue indicando que el contenido e incremento de litio en las formulaciones catalíticas influye en la actividad catalítica de este tipo de sistema. Para los cálculos de constantes de velocidad de reacción, asumimos que la reacción de HDS de DBT se comporta de acuerdo a una ecuación de pseudo-primer orden (Ver anexo F).

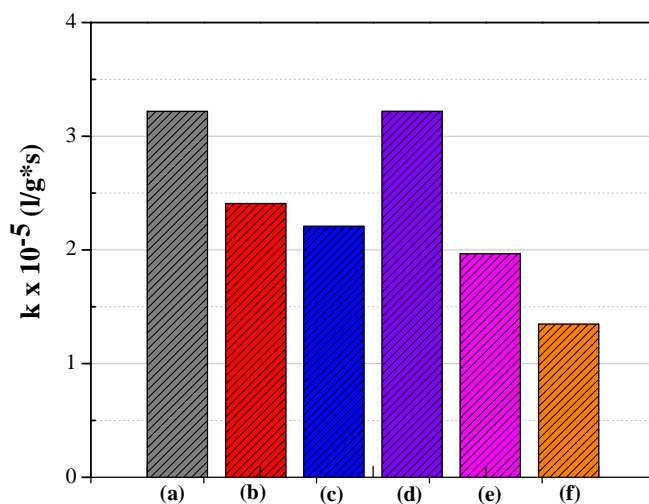


Figura 4.26. Constante cinética de pseudo-primer orden para sistema continuo de los catalizadores. a) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, c) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1), d) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(5), e) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(10), f) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(20).

Finalmente el aumento de la hidrogenación/hidrodesulfuración está relacionado con la adición del óxido de litio contenido en la formulación catalítica y a su vez con el cambio en el tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub>. Los resultados por TEM indican un incremento en el tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub> con respecto al contenido e incremento del óxido alcalino lo cual puede llevar a que aumente la proporción de solo una vacancia en los cristales de MoS<sub>2</sub>. La literatura indica que la hidrogenación se lleva a cabo mediante una vacancia asociada con un grupo S-H mientras que en la hidrodesulfuración se necesitan dos vacancias asociadas con un azufre aniónico [6, 11, 35, 43]. Por otra parte la actividad catalítica de este tipo de formulaciones también está relacionada con la dispersión de las fases metálicas CoMo, y a una buena concentración en la superficie de especies tetraédricas y octaédricas de Mo y Co, la presencia de los diferentes compuestos de litio en la red cristalina de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO de la formulación catalítica de CoMo mediante DRX impide la formación de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de las fases cristalinas de CoMoO<sub>4</sub> [7, 43], lo cual dificulta la dispersión de las fases sulfuradas bajo las condiciones empleadas en este trabajo de investigación.



## **5. Discusión**

A continuación se discutirán los resultados de las diferentes pruebas de caracterización para soportes (efecto de la adición de las diferentes cantidades del óxido de litio) y catalizadores (incorporación de las fases metálicas de Co y Mo) así como los resultados de evaluación catalítica.

Del análisis de las propiedades texturales para soportes y catalizadores mediante fisisorción de N<sub>2</sub> donde el área superficial específica de BET presenta una disminución con la adición del óxido alcalino (litio). Por otra parte también existe una disminución de dicha área con la incorporación de la fase activa-promotor para los catalizadores, en ambos casos esto puede atribuirse a un pequeño bloqueo en los poros del material con la adición de las diferentes cantidades del óxido alcalino y la incorporación de la fase activa-promotor sin que se llegue a colapsar el área específica de BET, estos catalizadores se analizaron un tiempo después de su exposición al medio ambiente manteniéndose el área superficial, lo cual nos permite asumir que presentan estabilidad textural. El desplazamiento de las isothermas de adsorción está relacionado con el incremento en el tamaño promedio de poro por la adición de las diferentes cantidades del óxido alcalino y la incorporación de la fase activa-promotor lo cual provoca una menor cantidad de adsorción de N<sub>2</sub> por parte del soporte y catalizador.

La estructura cristalina y la estructura molecular se estudiaron usando difracción de rayos X, Espectroscopia Raman, e Infrarroja.

De los gráficos de difracción de rayos X de polvos en soportes se observó que el contenido e incremento de Li<sub>2</sub>O cambia las propiedades estructurales de este tipo de soportes; denotándose un cambio de la estructura cristalina de la  $\gamma$ -alúmina hacia la  $\delta$ -alúmina y la presencia de pequeñas cantidades de carbonato de litio.

En los catalizadores no hay evidencia de cambios importantes en la estructura cristalina, es muy similar a la observada en los soportes, sin embargo es importante resaltar que no hay evidencia de líneas de difracción atribuidas a fases cristalinas de molibdeno o cobalto, lo cual se debe muy posiblemente debido a que las fases metálicas se encuentran muy bien dispersas en la superficie de la formulación catalítica o debido a que el tamaño de cristal es menor a 40 Å y está debajo de los límites de detección de la técnica.

De los espectros Raman adquiridos de los soportes no se observa cambio alguno en la estructura del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, sin embargo en el material con alto contenido de litio se observa la presencia de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; no hay evidencia de señales que puedan atribuirse a MgCO<sub>3</sub> o Mg(OH)<sub>2</sub>, lo cual confirma lo observado por DRX. Los espectros Raman de los catalizadores muestran bandas asociadas principalmente a las vibraciones de enlace de Mo-O-Mo entre las cuales existen especies tetraédricas y octaédricas para el molibdeno y es importante mencionar que el contenido e incremento de Li<sub>2</sub>O afecta a este tipo de especies, desapareciendo el tipo de especies octaédricas cuando la formulación contiene cantidades mayores al 10% de Li<sub>2</sub>O formándose preferencialmente las tetraédricas, lo cual muy probablemente impacta en la actividad catalítica de hidrodesulfuración que disminuye ligeramente. No obstante lo anterior disminuye en mayor proporción la proporción de productos saturados.

La estructura molecular se analizó usando espectroscopia infrarroja, observándose vibraciones de enlace que pueden asignarse a Al-O-Al, Mg-O-Mg, Al-O-Mg, Li-O, Mo-O-Mo y Co-O-Co, se observan ligeros desplazamientos de las bandas asignadas de Al-O hacia números de onda mayores lo cual es atribuido a la distorsión de la red cristalina de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo cual lleva a transformar la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al insertar pequeñas cantidades de Li<sub>2</sub>O y la incorporación de las fases metálicas.

Con el fin de determinar la presencia de sitios básicos en los diferentes soportes y catalizadores, se analizaron mediante DRIFT seguido de la adsorción de una molécula sonda “CO<sub>2</sub>”. Se muestran diferentes tipos de interacción de CO<sub>2</sub> con la superficie del soporte, tal parece que con el incremento y contenido de óxido de litio produce diversos tipos de sitios básicos los cuales son evidenciados mediante bandas IR entre los asignados a carbonatos bidentados y bicarbonatos, así mismo el incremento en la cantidad de sitios básicos en la superficie de los soportes se calculo integrando el área bajo la curva de 1200 a 2100 cm<sup>-1</sup> de dicho espectro. Se observan resultados similares para las formulaciones catalíticas siguen dependiendo del contenido de las diferentes cantidades del óxido alcalino y no de la incorporación de las fases metálicas, especies de carbonatos son formados en la superficie de estos materiales lo cual puede ser debido a que exista una reacción entre el CO<sub>2</sub> y las vacancias de oxígeno de litio formando diversos carbonatos de litio, con lo que a pequeñas cantidades de Li<sub>2</sub>O <5% de estabilidad estructural a la formulación catalítica de CoMo expuesta al medio ambiente y así mismo tenga cierta selectividad hacia productos específicos en la actividad catalítica de este tipo de formulaciones.

El SEM nos dio información acerca de la morfología en la superficie de los soportes e indico que existe una aglomeración de cristales de litio conforme a la adición e incremento de este óxido, no se observan cambio significativos con la adición de las fases metálicas de Co y Mo sigue la misma presencia de la aglomeración cristalina y de finas partículas distribuidas heterogéneamente, y como se menciono anteriormente estos cristales tengan una interacción con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente para conservar sus propiedades.

Adicionalmente se realizo este análisis mediante UV/Vis de polvos para las formulaciones catalíticas con el fin de identificar el tipo de coordinación y dispersión de las fases oxidadas de Mo y Co, el efecto del contenido de óxido de litio muestra una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a la especies octaédricas para el molibdeno y un aumento en la intensidad de la banda

característica para las especies tetraédricas del cobalto, por lo tanto se puede esperar que estas diferencias se reflejen en la evaluación catalítica de los catalizadores.

Con la incorporación de las diferentes cantidades del óxido alcalino (litio), a las formulaciones catalíticas de CoMo se inició una aglomeración de la fase activa de MoS<sub>2</sub>, lo que es evidente del análisis de las micrografías de transmisión, donde se observó que para contenidos mayores al 10 % de Li<sub>2</sub>O hay baja dispersión reflejándose en la reducción del número de apilamientos y crecimiento del cristal de MoS<sub>2</sub>.

Se realizó un análisis de DRX de los catalizadores sulfurados en donde se muestra la presencia de líneas de difracción debidas a la fase cristalina hexagonal de MoS<sub>2</sub> la cual va disminuyendo su intensidad conforme al incremento de óxido de litio, por otra parte se siguen teniendo las mismas propiedades estructurales de los resultados mostrados en soportes y catalizadores.

La reducción en la actividad de HDS con el aumento del contenido de metal alcalino parece estar relacionada con los cambios observados en la distribución de las especies oxidadas de Co y Mo observadas por espectroscopia Raman y UV/Vis. La introducción del metal alcalino probablemente efectúa un remplazo del Mo octaédrico polimérico por las especies tetraédricas monoméricas de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> produciéndose posibles especies como compuestos de Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Estos compuestos son reconocidos por ser difícil de reducir/sulfurar y, por lo tanto, su presencia se relaciona con una menor actividad catalítica [36, 49, 50]. Por otro lado, el aumento de la fuerza de la interacción del soporte-Mo causada por la formación de molibdatos del metal alcalino (litio) da lugar a la segregación de la fase Co, detectado por la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en los catalizadores con 10 % en peso de contenido en metal alcalino de la formulación catalítica, la formación de este compuesto también se ha asociado con una fase menos activa sulfurada. Zhao et al. [46] menciona que la adición del metal alcalino disminuye la acidez del

catalizador y probablemente inhiba los sitios activos del MoS<sub>2</sub> e incremente la cantidad de productos de HID sobre los de HDS. Por lo tanto, las pequeñas cantidades del óxido alcalino (menores al 5% peso de Li<sub>2</sub>O) pueden introducirse en la red cristalina de la alúmina-magnesia para este tipo de soportes teniendo una formulación catalítica estable, mejorando la geometría octaédrica para este tipo de fases activas, con un cambio favorable de las propiedades ácido-base del catalizador y con actividad catalítica hacia la DSD de DBT.

Las tablas 4.9 y 4.10 muestran el efecto de los metales alcalinos o elementos alcalinotérreos sobre la selectividad de HDS/HID el cual depende de varios factores entre los cuales está la utilización del tipo de reacciones modelo, gasolina sintética, o gasolina de FCC, esto también puede depender del contenido de azufre de la alimentación y como consecuencia, en la conversión de HDS que se alcanza. Por ejemplo, Miller et al. [47, 48] utiliza una gasolina de FCC y estudió el efecto de potasio y cesio en un rango de contenido de azufre entre cero y 800 ppm, que fue mucho menor que en nuestro caso esto podría explicar, al menos en parte, los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. En la práctica por lo tanto, uno tiene que ajustar las condiciones experimentales o de proceso con mucho cuidado para que sean lo suficientemente buenas como para obtener niveles altos de HDS, pero al mismo tiempo lo suficientemente leves como para evitar la hidrogenación completa de las olefinas.

## 6. Conclusiones

De acuerdo a los resultados encontrados de las pruebas de caracterización y las pruebas de actividad catalítica, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- ✓ El análisis de las propiedades texturales después de la adición de diferentes cantidades de un óxido alcalino como el Li<sub>2</sub>O usando impregnación acuosa, nos permite suponer que se tienen formulaciones con estabilidad textural. De igual manera ocurre cuando se exponen al medio ambiente.
- ✓ Con la adición de las diferentes cantidades de óxido de litio en los soportes catalíticos, se observó que el litio se incorpora en la red cristalina de la  $\gamma$ -alúmina, lo cual promueve la distorsión de la red de alúmina transformándola en una fase  $\delta$ -alúmina
- ✓ Los resultados de UV/vis y Raman muestran el efecto de la adición de óxido de litio, conforme se incrementa el metal alcalino en la formulación catalítica, las fases metálicas interaccionan de manera diferente sobre el soporte. Se observó que el tipo de especies poliméricas octaédricas disminuye e incrementan las especies monoméricas tipo tetraédricas para el molibdeno así como el tipo de especies de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en los catalizadores lo cual está asociado a una fase mas difícil de sulfurar lo cual se corrobora en las imágenes de TEM.
- ✓ EL incremento en los sitios básicos presentes promueve la formación de diferentes tipos de carbonatos en la superficie de los materiales catalíticos, lo cual nos permite sugerir que con pequeñas cantidades del metal alcalino

menores al 5 % de Li<sub>2</sub>O se promovería la estabilidad estructural de la formulación catalítica aun cuando esta sea expuesta al medio ambiente.

- ✓ El análisis morfológico indica que existe una pequeña aglomeración de cristales de litio conforme a las diferentes cantidades de este metal, como ya se mencionó anteriormente estos pequeños cristales de litio interactúan preferentemente con el CO<sub>2</sub> del medio ambiente produciéndose diferentes carbonatos e hidróxidos de litio sobre la superficie de las formulaciones catalíticas.
- ✓ La adición de bajas cantidades de óxido de litio (menores al 5 % en peso) en la formulación catalítica mejora la selectividad, dándose la HDS de DBT en una proporción mayor respecto a la hidrogenación de las olefinas presentes.
- ✓ Podemos concluir que la adición de litio a la formulación catalítica incrementa la cantidad de sitios básicos, promoviendo la estabilidad textural de estos materiales aun con la exposición al medio ambiente y sin duda se plantea que tienen un leve efecto sobre la selectividad de HDS/HID, lo cual en caso de un escalamiento podría resultar en un ahorro energético y económico importante.

## 7. Referencias

1. **NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005**
2. **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.** Turaga U.T, Ma X, Song C. *Catalysis Today* 86, (2003), 211–263.
3. **American Petroleum Institute**, [www.api.org](http://www.api.org).
4. **Pemex**, [www.pemex.com](http://www.pemex.com)
5. **Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulphurization catalysts.** Caloch B, Rana S, Ancheyta J. *Catalysis Today* 98, (2004), 91-98.
6. **Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism.** Bataille F, Lemberon J. L, Michaud P, J. *Catalysis*, 191(2000), 409–422.
7. **Hydrotreating Catalysis.** Topsøe B. Clausen F. Anderson J, Boudart M. *Science and Technology* 11, Springer, Germany H., (1996), 310.
8. **Synthesis and Characterization of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(x) catalysts doped with alkaline oxides (K, Li).** Solís D, Ramírez J, Cortez T, Aguilar M. *Superficies y Vacío* 20(4), (2007), 19-26.
9. **NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO(x) catalysts: the effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties.** Solís D, Klimova T, Ramírez J, Cortez T. *Catalysis Today* 98, (2007). 99-108.
10. **Effect of Potassium Content on the Performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O(x) Catalysts in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene.** Solís D, Escobar J, García I, Klimova T. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (5), (2011), 2755-2761.
11. **New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO(x) mixed oxides.** Klimova T, Solis D, Ramirez J. *Catalysis Today* 43, (1998), 135-146.



12. **Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: a batch reactor study.** Rana S, Navarro R, Leglise J. *Catalysis Today* 98, (2004), 67-74.
13. **Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds.** Duayne D, Whitehurst, Isoda T, Mochida I. *Advances in Catalysis* 42, (1998), 345–471.
14. **Surface area and pore texture of catalysts.** Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. *Catalysis Today* 41, (1998), 207-219.
15. **Catalyst characterization: applications.** Leofanti G, Tozzola G, Padovan M, Petrini G, Bordiga S, Zecchina A. *Catalysis Today* 34, (1997), 329-352.
16. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** Brunauer S, Emmett H, Teller E, *Journal American Chemical Society* 60, (1938), 309–319.
17. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems.** Sing K, Everett D, Haul R. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
18. **Principios de análisis instrumental.** Skoog D, Holler F, Nieman T. 5a edición (2001), ed. Mc Graw–Hill, España.
19. **Scanning Electron Microscope A to Z (Basic Knowledge for Using the SEM).** JEOL Ltd, Japan.
20. **Characterization of Heterogeneous Catalysts.** Delannay F. 1a edición (1984), ed. Marcel Dekker.
21. **A. Springsteen en Applied Spectroscopy.** J. Workman, A. Springsteen (1998), eds. Academic Press, San Diego, cap.6.
22. **Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures.** Barton D, Shtein M, Wilson R, *Journal Phys. Chem. B.* 103 (1999) 630–640.
23. **Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization.** Gutiérrez O, Valencia D, Fuentes G, Klimova T, *Journal of Catalysis.* 249 (2007) 140–153.

24. **Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffractin and infrared spectroscopy.** Boumaza A, Favaro L, Ledion J, Sattonnay G. *Journal of Solid State Chemistry*. 182 (2009) 1171-1176.
25. **Structure and stability of aluminium hydroxides: A theoretical study.** Digne M, Sautet P, Raybaud P, Artacho E. *J. Phys Chem B*. 106 (2002) 5155-5162.
26. **Raman scattering from microcrystals of MgO.** Böckelman H.K, Schlecht R.G. *Physical review B*, 10-12, (1974) 5225.
27. **First order Raman scattering in MgO microcrystals.** Ishikawa K, Fujima N and Komura H. *J. Appl. Phys*, 57-3, (1985) 973.
28. **Second order Raman spectrum of MgO.** N.B. Manson, W. Von der Che and S.L. Chodos; *Physical review B*, 3-6, (1971) 1968.
29. **Screening of MgO and CeO<sub>2</sub> based catalysts for carbon dioxide oxidative coupling of methane to C<sup>2+</sup> hydrocarbons.** Istadi, Nor Aishah Saidina Amin. *Journal of natural gas chemistry*, 13, (2004) 23.
30. **Experimental investigation on lithium hydride hydrolysis.** S. Charton, C. Maupoix, F. Delaunay, L. Saviot, F. Bernard. *WHEC* 16, (2006) 1/8.
31. **Raman Scatering, defect luminescence and phonon spectra of <sup>7</sup>LiH, <sup>6</sup>LiH and <sup>7</sup>LiD crystals.** A. Anderson, F. Lüty. *Physiscal review*, 28-6, (1983) 3515.
32. **Characterization of the lithium surface by infrared and Raman spectroscopies.** C. Naudin, J.L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J.C. Lassègues, L. Servant. *Journal of Power Sources*, 124, (2003) 518–525.
33. **New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium.** J. M. Fernández, C. Barriga, M. A. Ulibarri, and V. Rives. *Chem. Mater*, 9, (1997) 312–318.
34. **Preparation of (Co)–Mo-based hydrodesulphurization catalysts: characterizations of deposited species on lanthanum modified γ-alumina.** Blanchard P, Payen E, Grimblot J, Le Bihan L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 135 (1998) 143–153
35. **CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene.** Vakros J, Lycourghiotis A, Voyiatzis G. *Applied Catalysis B: Environmental* 96(2010) 496–507.

36. **Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid–base balance of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.** Pérez-Martínez D, Eloy P, Gaigneaux E, Centeno A. *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 59–70.
37. **CoMo/alumina prepared from carbonyl precursors DRIFT, TPR and HDS studies.** Kurhinen M, Pakkanen T. *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 97–103.
38. **Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO<sub>2</sub> chemisorption.** Bhagiyalakshmi M, Lee Y, Jang H. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 51–56.
39. **Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> adsorber catalysts.** Toops T, Smith D, Partridge W. *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 245–254.
40. **Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity.** Busca G. *Chem. Rev.* 110 (2010) 2217-2249.
41. **Heterogeneous Basic Catalysis.** Hattori H. *Chem. Rev.* 95 (1995) 537-550.
42. **Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides.** Weber R. *Journal of catalysts* 151(1995) 470-474.
43. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts.** Zepeda T.A, Halachev T, Pawelec B. *Catalysis Communications* 7(2006) 33–41.
44. Hanke W, Bienert R, Jerchkewitz H, *Anorg Z. Allg. Chem.* 414 (1975) 109.
45. **Fluorinated hydrotreatment catalysts effect of the deposition order of F<sup>-</sup> ions on F-CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.** Matralis H, Papadopoulou Ch, Lycourghiotis A, *Applied Catalysis A: Gen.* 116 (1994) 221.
46. **Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline.** R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, *Fuel Process. Technol.* 81 (2003) 201–209.
47. **HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of the addition of potassium.** Mey D, Brunet S, Canaff C, Maugé F, Bouchy C. *Journal of Catalysis* 227 (2004) 436–447.

48. **Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS<sub>2</sub> Catalysts: The Role of Cobalt.** Miller J, Reagan W, Kaduk J, Marshall C, Kropf A, Journal of Catalysis 193 (2000) 123-131.
49. **Structure of K-Doped Molybdena-on-Alumina Catalysts As Studied by X-ray Absorption and Raman Spectroscopy.** Verbruggen N, Mestl G, von Hippel L, Lengeler B, Knözinger H, Langmuir 10 (1994) 3063–3072.
50. **Reducibility and Hydrodesulfurization Activity of K-doped MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts.** Verbruggen N, Knozinger H, Langmuir 10 (1994) 3148–3155.
51. **SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts.** Gutierrez O, Fuentes G, Salcedo C, Klimova T, Catalysis Today 116 (2006) 485–497.

## Anexos

### Anexo A

En este anexo se incluye un artículo enviado a una revista indizada, así como el recibo de este. En el cual se aborda resultados y conclusiones para la parte de soportes catalíticos de este trabajo de investigación.

**A manuscript number has been assigned: JFUE-D-12-00668**

lunes, 16 de abril de 2012, 1:02

De: "Fuel" <fuel@elsevier.com>

Para: solis\_casados@yahoo.com.mx, dasolisc@uaemex.mx

Fuel

Ref: JFUE-D-12-00668

Title: Synthesis of novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalytic supports stabilized by lithium

Authors: Christian Morales-Ramirez, chemical engineering; Luis Escobar-Alarcón, PhD; Tatiana Klimova, PhD; Jose Escobar-Aguilar, PhD; Saul Romero, PhD; Dora Solis

Article Type: Special Issue: IMCCRE 2012

Dear Dr Dora Solis,

Your submission entitled "Synthesis of novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalytic supports stabilized by lithium" has been assigned the following manuscript number: JFUE-D-12-00668.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/jfue/>.

Your username is: DSolis-349

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/jfue/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/jfue/automail_query.asp)

Thank you for submitting your work to this journal. Please do not hesitate to contact me if you have any queries.

Kind regards,

Geetha Krishnan, M.Sc, M.B.A.  
Journal Manager  
Fuel

\*\*\*\*\*

For further assistance, please visit our customer support site at <http://support.elsevier.com>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

## Preparation and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalytic supports modified with lithium

L. Escobar-Alarcón<sup>a</sup>, T. Klimova<sup>b</sup>, J. Escobar-Aguilar<sup>c</sup>, S. Romero<sup>a</sup>, C. Morales-Ramírez<sup>d,e</sup>,  
D. Solís-Casados<sup>e,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México D.F. 11801, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F. 07730, Mexico

<sup>d</sup> Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química UAEMex, Mexico

<sup>e</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, C. P. 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

### HIGHLIGHTS

- ▶ Lithium addition to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO supports provides textural stability to aged formulations.
- ▶ As a higher content of Li in the formulation a greater variety of basic sites are formed.
- ▶ Li incorporation in the supports favors a structural change from the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phase to the  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 April 2012

Received in revised form 20 September 2012

Accepted 3 October 2012

Available online 22 October 2012

#### Keywords:

Catalytic supports

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO

Basic sites

Textural properties

### ABSTRACT

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalytic supports were modified with different amounts of lithium in order to obtain novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–Li(x) formulations containing basic sites. The basic sites on samples surface were identified and quantified through CO<sub>2</sub> chemisorptions. It was found that total amount of basic sites increases as the Li content increases. The Li identification and its content were performed through Non-Rutherford Backscattering Spectroscopy (NRBS). The Li addition to the supports produce surface morphological changes as was observed with Scanning Electron Microscopy (SEM). The addition of lithium produces a decrease in specific surface area, changing the textural properties as N<sub>2</sub>-physisorption measurements reveal. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) suggests that Li addition changes the crystalline structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the  $\gamma$  to the  $\delta$  phase; additionally, this technique indicate the presence of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, which could be attributed to the preferential reaction of Li with environmental CO<sub>2</sub>. It was not found evidence of magnesium carbonates in the fresh samples by XRD. Raman spectroscopy shows bands attributed to the lithium carbonates species corroborating the found by XRD. The obtained results suggest that these materials could be potentially attractive as catalytic supports for reactions where the basic sites are useful such as selective hydrodesulphurization.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

In recent years the use of catalysts with acid character has shown an important increase because of the number of reactions that they can catalyze. However, the use of catalysts containing basic sites has not been so extensive mainly due to the difficulties in obtaining catalysts with active basic sites. It has been reported [1] that basic sites react fast with carbon dioxide and water from environment resulting in carbonates and hydroxides. These products

cover the catalyst surface inhibiting the catalytic response because they are not catalytically active. It is well known that in order to re-activate or generate new basic sites, the catalyst is subjected to a pre-treatment in situ at high temperatures, in vacuum or under an inert gas flow, prior to its use in a catalytic process. The strength of the generated basic sites seems to strongly depend on the temperature of the pretreatment conditions, i.e. if basic sites are generated at low temperature they show a weak strength, while if the basic sites are generated at higher temperatures, their strength is higher. These differences in strength could be used to promote different chemical reactions. It is worth mentioning that due to the scarce of studies involving catalysts containing basic sites, a clear correlation between basic site strength and kind of reaction driven has not been well established. Pines et al. [2] showed that the basic

\* Corresponding author.

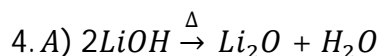
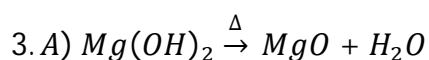
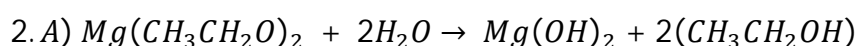
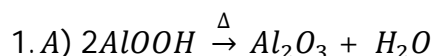
E-mail addresses: [dasolisc@uaemex.mx](mailto:dasolisc@uaemex.mx), [solis\\_casados@yahoo.com.mx](mailto:solis_casados@yahoo.com.mx) (D. Solís-Casados).

<sup>1</sup> Personal académico de la Facultad de Química, UAEM.

## Anexo B

**Preparación de soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(1, 5, 10 y 20% peso).**

Para sintetizar los diferentes soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x), se realizaron una serie de cálculos, a partir de las siguientes reacciones:



Los pesos moleculares correspondientes para los compuestos que nos interesan:

$$AlOOH = 59.98 \text{ g/mol} \quad Mg(CH_3CH_2O)_2 = 114.31 \text{ g/mol} \quad MgO = 40.31 \text{ g/mol}$$

$$Al_2O_3 = 101.96 \text{ g/mol} \quad Mg(OH)_2 = 58.31 \text{ g/mol}$$

$$LiOH = 23.94 \text{ g/mol} \quad Li_2O = 29.88 \text{ g/mol}$$

Para la preparación de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, se tomo como base de cálculo 100 gramos aproximadamente de soporte al 95 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5 % de MgO, mediante la estequiometria de las reacciones 1.A a 4.A se hacen los cálculos necesarios para obtener las cantidades necesarias para preparar los diferentes soportes catalíticos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x), sin embargo para preparar solamente el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se toma únicamente el primer cálculo.

$$95 \text{ g } Al_2O_3 \left| \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{101.96 \text{ g } Al_2O_3} \right| \left| \frac{2 \text{ mol } AlOOH}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right| \left| \frac{59.98 \text{ g } AlOOH}{1 \text{ mol } AlOOH} \right| = 111.7712 \text{ g } AlOOH$$

$$5 \text{ g MgO} \left| \frac{1 \text{ mol MgO}}{40.31 \text{ g MgO}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol MgO}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol Mg(EtO)}_2}{1 \text{ mol Mg(OH)}_2} \right| \left| \frac{114.31 \text{ g Mg(EtO)}_2}{1 \text{ mol Mg(EtO)}_2} \right|$$

$$= 14.1788 \text{ g Mg(EtO)}_2$$

Aproximadamente de 1 gramo de soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO requiere de 0.45 a 0.5 ml de H<sub>2</sub>O destilada para la impregnación de los poros.

De la reacción 4.A, a partir del Li<sub>2</sub>O(x) (x= 1, 5, 10 y 20 % peso) se calculan las diferentes cantidades necesarias de LiOH para preparar una solución acuosa que posteriormente se impregne al soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y de como resultado los diferentes soportes catalíticos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x).

$$0.01 \text{ g Li}_2\text{O} \left| \frac{1 \text{ mol Li}_2\text{O}}{29.88 \text{ g Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{2 \text{ mol LiOH}}{1 \text{ mol Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{23.94 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} \right| = 0.01602 \text{ g LiOH}$$

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

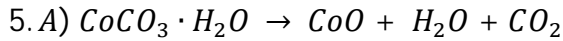
$$0.1 \text{ g Li}_2\text{O} \left| \frac{1 \text{ mol Li}_2\text{O}}{29.88 \text{ g Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{2 \text{ mol LiOH}}{1 \text{ mol Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{23.94 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} \right| = 0.1602 \text{ g LiOH}$$

$$0.2 \text{ g Li}_2\text{O} \left| \frac{1 \text{ mol Li}_2\text{O}}{29.88 \text{ g Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{2 \text{ mol LiOH}}{1 \text{ mol Li}_2\text{O}} \right| \left| \frac{23.94 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} \right| = 0.3204 \text{ g LiOH}$$



### Preparación de catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O(1, 5, 10 y 20% peso).

Se siguió el procedimiento descrito en el capítulo 3 sección 3.1 (Catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x)) en el cual se depositó Co en una relación de carga atómica Co/(Co+Mo)= 0.4, para calcular los gramos necesarios de Co se realiza los siguientes cálculos.



$$\text{Relacion } \frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}} = 0.40$$

$$\text{Co} = 0.4 (\text{Co} + \text{Mo})$$

$$0.6 \text{ Co} = 0.4 \text{ Mo}$$

$$\text{átomos de Co} = 0.6666 (\text{átomos de Mo})$$

$$15 \text{ g MoO}_3 \left| \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right| \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \left| \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ atm Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right|$$

$$= 6.284 \times 10^{22} \text{ atm Mo}$$

$$\text{átomos de Co} = 0.6666 (6.284 \times 10^{22} \text{ atm Mo}) = 4.188 \times 10^{22} \text{ atm Co}$$

$$4.18 \times 10^{22} \text{ atm Co} \left| \frac{1 \text{ mol Co}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atm Co}} \right| \frac{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \left| \frac{136.94 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right|$$

$$= 9.523 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

La composición teórica de Mo y Co, se calcula tomando una base de cálculo de 100 g de MoO<sub>3</sub> y CoO entonces tenemos:

$$100 \text{ g MoO}_3 \left| \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right| \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \left| \frac{95.94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right| = 66.65 \text{ g Mo}$$

$$100g \text{ CoO} \left| \frac{1 \text{ mol CoO}}{74.93 \text{ g CoO}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol CoO}} \right| \left| \frac{58.93 \text{ g Co}}{1 \text{ mol Co}} \right| = 78.64 \text{ g Co}$$

A partir de la composición nominal de la solución para preparar los catalizadores, 3% CoO y 12% MoO<sub>3</sub> entonces:

$$66.65 \text{ g Mo}(0.12 \text{ MoO}_3) = 7.99\% \text{ de Mo}$$

$$78.64 \text{ g Co}(0.03 \text{ CoO}) = 2.35\% \text{ de Co}$$

## Anexo C

### Condiciones de operación del cromatógrafo (HDS de DBT)

Para la operación del cromatógrafo de gases se utilizaron las condiciones que se detallan en la Tabla C.1. La Tabla C.2 se muestra los tiempos de retención de los productos y del reactivo.

Gas	Flujo(ml/min)	Temp. Detector	320°C
He	2	Temp. Inicial horno	150°C
Aire	350	Temp. Final	370°C
H <sub>2</sub>	40	Presión	10 psia

Tabla C.1. Flujos de gases y Condiciones de operación del cromatógrafo empleado.

Muestra	Tiempo de retención(min)
BCH	4.10
CHB	4.21
DF	4.73
HDBT	7.17
DBT	7.23

Tabla C.2. Tiempos de retención del DBT, HDBT, BIF, CHB y BCH.

En la Figura C.1 se muestra la señal cromatográfica del reactivo (DBT) al inicio de la reacción y en la Figura C.2 se muestra la disminución de la señal del DBT, originándose las señales cromatográficas de los productos (BIF, CHB y BCH) al final de la reacción. Se empleó el software Instrument On line y Instrument2 Off line para la adquisición de datos y análisis de las señales cromatográficas.

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

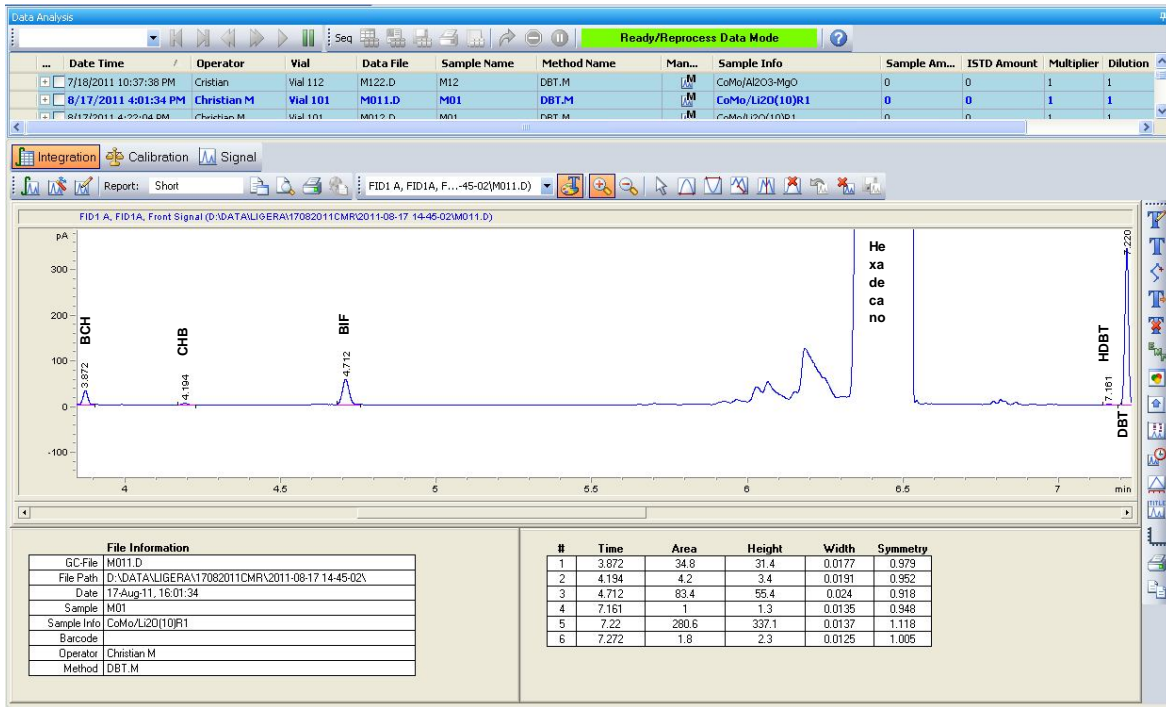


Figura C.1. Cromatograma al inicio de la reacción de DBT.

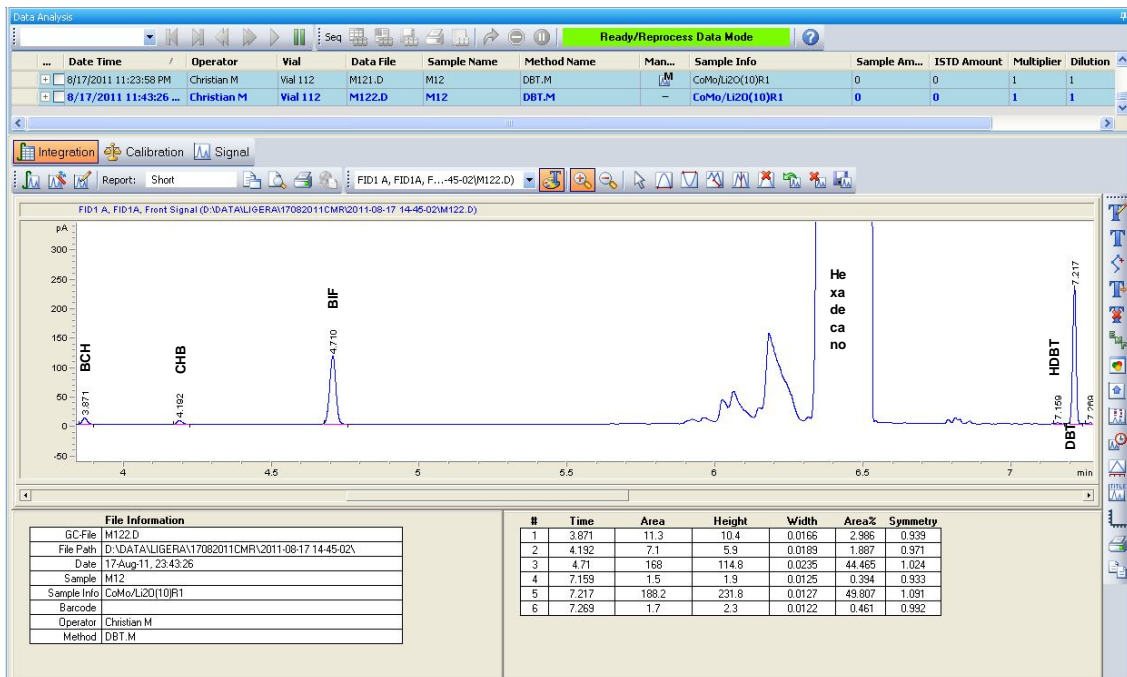


Figura C.2. Cromatograma al final de la reacción de DBT.

## Anexo D

### Método Rietveld

Es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con buenos resultados. El éxito del método se debe a que su creador, Hugo Rietveld, quien lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica, tradición que se ha mantenido por años entre los investigadores. Algunos de los “softwares” libres que se emplean para el refinamiento Rietveld son: DBWS, Fullprof, Rietan, etc. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \dots\dots\dots(D.1)$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación D.1 no es lineal.

## **Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción**

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de  $2\theta$ . Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

- a) Gaussiana (G)
- b) Lorentziana (L)
- c) Pseudo-Voigt (pV)
- d) Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ)

## **Requisitos para el uso del método Rietveld**

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Tener una muestra cristalina
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractómetro de rayos X.
- Contar con la Función Instrumental del difractómetro de rayos X.

## **Anexo E**

### **Calculo de la energía de borde**

Los espectros de DRS de UV/Vis, permiten obtener información sobre la coordinación y dispersión de las especies oxidadas presentes en el catalizador. A cada especie oxidada le corresponden bandas específicas en el espectro de absorción, que cambian su posición e intensidad con cambios en la dispersión y estado de coordinación del metal.

La energía de borde es un parámetro muy importante que permite conocer las posibles estructuras metálicas presentes en una muestra sólida. Para encontrar la energía de borde es necesario trazar una línea que se ajuste a la zona de baja energía de la grafica de  $[f(R)*E]^2$  contra E (energía de fotón incidente) [34], el valor de la energía de borde se encuentra cuando la línea intercepta el eje de las abscisas (E). La energía de fotón incidente se calcula con la de la ecuación E.1:

$$E = h \left( \frac{c}{\lambda} \right) \dots\dots\dots(E.1)$$

Donde:

h= constante de Plank ( $4.135732 \times 10^{-15}$  eV s)

c= velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>)

$\lambda$ = longitud de onda (m)

En la literatura, se reporta que la banda de absorción del Mo tetraédrico aparece entre 230 y 280 nm y la del Mo octaédrico entre 290 y 320 nm. Las energías de borde características de cada fase cristalina del Mo se representan en la figura E.1.

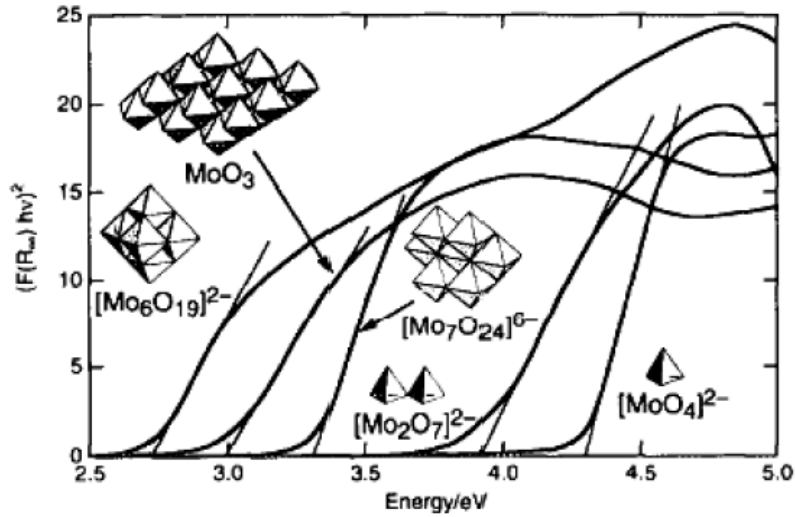


Figura E.1. Bandas de adsorción de las fases cristalinas del Mo [34].

Los valores calculados de energía de borde de los catalizadores de CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O (1, 5, 10 y 20 % peso) se calculan a partir de la absorción de la figura E.1 los cuáles tienen una energía de borde entre 5.3 y 5.1 eV lo que corresponde a especies tetraédricas para el molibdeno.



## Anexo F

### Calculo de constante cinética de reacción de HDS de DBT en un sistema por lotes y continuo.

#### Sistema por Lotes

La HDS de DBT es la reacción más representativa para la HDS de cortes intermedios, considerando un modelo cinético de reacción de pseudo primer orden respecto al DBT, debido a que el H<sub>2</sub> se alimenta en exceso. La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor por lotes con volumen de reacción constante es:

$$-r_{DBT} = kC_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} \dots\dots\dots (F.1)$$

Donde:

r<sub>DBT</sub> = Velocidad de desaparición del DBT (mol/L\*s)

k = Constante de velocidad de pseudo primer orden (s<sup>-1</sup>)

C<sub>DBT</sub> = Concentración de DBT en un instante determinado (mol/L)

t = Tiempo (h)

En terminos de la conversión de DBT (X<sub>DBT</sub>) queda como:

$$-r_{DBT} = kC_0(1 - X_{DBT}) = -C_0 \frac{d(1 - X_{DBT})}{dt} \dots\dots\dots (F.2)$$

Resolviendo la ecuación diferencial anterior, se obtiene:

$$kt = -Ln(1 - X_{DBT}) \dots\dots\dots (F.3)$$

Donde:

k= Constante de pseudo primer-orden expresada en l/g\*s

X<sub>DBT</sub>= Conversion de DBT

De la ecuacion F.3 y utilizando el metodo integral de analisis (Datos de reactores por lotes) se determina la constante de reaccion k.

La conversión del DBT (X<sub>DBT</sub>) fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$X_{DBT} = \frac{\sum \text{Areas Pr oductos}}{\sum \text{Areas Pr oductos} + \text{Area DBT}} \quad \dots\dots\dots (\text{F.4})$$

La selectividad (S<sub>x</sub>) se determinó con la ecuación:

$$S_x = \frac{\text{Area Pr oducto}(x)}{\sum \text{Areas Pr oductos}} \quad \dots\dots\dots (\text{F.5})$$

Donde el area de producto y areas de productos se obtienen apartir de los cromatogramas del apendice C para cada muestra de los catalizadores.

### **Sistema Continuo**

Considerando de nuevo un modelo cinético de reacción de pseudo primer orden respecto al DBT. La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor continuo es:

$$-r_{DBT} = kC_{DBT} = -\frac{dF_{0DBT}}{dW} \quad \dots\dots\dots (\text{F.6})$$

Donde:

r<sub>DBT</sub> = Velocidad de desaparición del DBT (mol/g\*t)

k= Constante de velocidad de pseudo primer orden (s<sup>-1</sup>)

C<sub>DBT</sub>= Concentración de DBT en un instante determinado (mol/L)

$F_{0DBT}$  = Flujo inicial de DBT (moles/tiempo)

W = masa del catalizador (g)

Entonces sí;

$$F = F_{0DBT}(1 - X_{DBT}) \dots\dots\dots (F.7)$$

En terminos de la conversión de DBT ( $X_{DBT}$ ), sustituyendo la ec. F.7 en F.6 y separando variables obtenemos:

$$F_0 \int_0^X \frac{dX_{DBT}}{(1-X_{DBT})} = \int_0^W k C_{0DBT} dW \dots\dots\dots (F.8)$$

Integrando y reacomodando la ecuación F.8:

$$k = -\frac{F_{0DBT}}{W \times C_{DBT}} \ln(1 - X_{DBT}) \dots\dots\dots (F.9)$$

Con la ecuación anterior y calculando el flujo de DBT inicial mediante cálculo de concentración a la temperatura de equilibrio se calcula la constante de velocidad o la velocidad de desaparición de DBT. De acuerdo al comportamiento de una ecuación de logaritmos,  $\ln(1-X_{DBT}) = -X_{DBT}$  siempre y cuando  $X_{DBT} \leq 0.2$  entonces la ecuación F.9 queda:

$$k = -\frac{F_{0DBT}}{W \times C_{DBT}} X_{DBT} \dots\dots\dots (F.10)$$

Para que la ecuación anterior sea válida, es necesario que se trabaje en régimen diferencial, lo cual implica que los cambios de presión, temperatura y concentración son muy pequeños. El régimen isobárico e isotérmico se logra fácilmente cuando se tienen lechos catalíticos relativamente pequeños y con un adecuado control de temperatura. Para hacer que los cambios de concentración sean breves es necesario trabajar el sistema a bajas conversiones para que esta

ecuación sea válida, es decir, es necesario que el valor de  $X_{\text{DBT}}$  sea lo suficientemente pequeña.

La conversión y la selectividad se obtienen de la misma manera que las ecuaciones F.4 y F.5.

## Anexo G

Tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para las diferentes fases cristalinas presentadas en DRX.

### Name and formula

Reference code: 00-037-0185  
PDF index name: Lithium Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate  
Empirical formula: Al<sub>4</sub>CH<sub>7</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
Chemical formula: Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)·3H<sub>2</sub>O

### Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

### Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Corrosion  
Quality: Doubtful (O)

### Comments

Deleted by: incorrect formula, same as 37-728; WFM 2/97.  
Reason "O" quality: O assigned because unindexed.

### References

Primary reference: Nemudry, A. et al., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **28**, 1575, (1983)

### Peak list

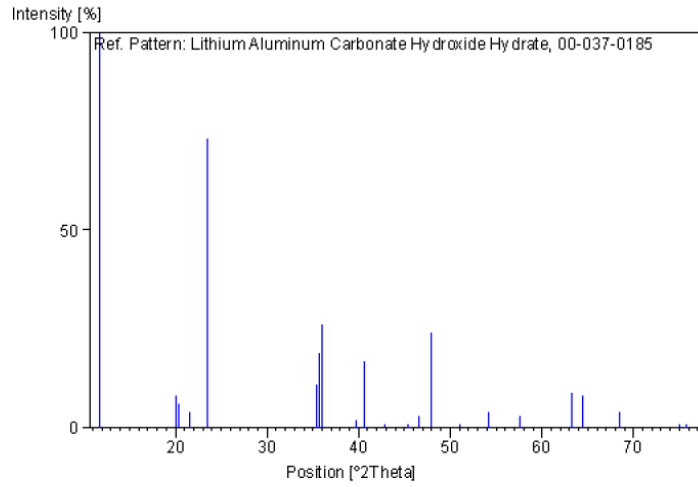
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				7.56000	11.696	100.0
2				4.41000	20.119	8.0
3				4.34000	20.447	6.0
4				4.12000	21.552	4.0
5				3.78000	23.517	73.0
6				2.53000	35.452	11.0
7				2.51000	35.744	19.0
8				2.49000	36.041	26.0
9				2.27000	39.673	2.0
10				2.22000	40.606	17.0
11				2.11000	42.824	1.0
12				1.99800	45.354	1.0
13				1.94600	46.636	3.0

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

---

21	1.26500	75.025	1.0
22	1.25500	75.727	1.0
23	1.23500	77.177	3.0

**Stick Pattern**



### **Name and formula**

Reference code: 00-047-1770

Mineral name: Unnamed mineral [NR]  
Common name: d-alumina  
PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Chemical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
Space group: P43212 E  
Space group number: 96

a (Å): 7.9430  
b (Å): 7.9430  
c (Å): 23.5000  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1482.64  
Z: 32.00

RIR: -

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion

Quality: Blank (B)

### **Comments**

Color: Yellow  
General comments: Unit cell from 16-394.  
Sample source: Specimen from Yakutia, Russia.  
Analysis: Composition analyzed by electron microprobe.  
Optical data: B=1.715(25)

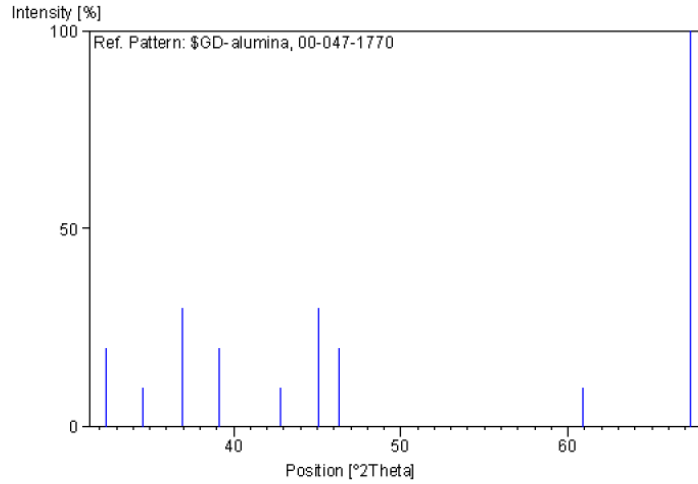
### **References**

Primary reference: Zigert, Kh., Shirokov, A., Nikishova, L., Pavlova, L., Babiy, O., *Dokl. Acad. Sci. Earth Sci. Sec. (Engl. Transl.)* **313**, 221, (1990)

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

2	3	0	2	2.59000	34.605	10.0
3	2	1	7	2.43000	36.963	30.0
4	3	0	5	2.30000	39.135	20.0
5	3	1	6	2.11000	42.824	10.0
6	3	1	7	2.01000	45.068	30.0
7	2	1	10	1.96000	46.284	20.0
8	2	2	13	1.52000	60.899	10.0
9	4	4	2	1.39000	67.307	100.0

**Stick Pattern**





### **Name and formula**

Reference code: 00-004-0829

Mineral name: Periclase, syn  
Common name: magnesia  
PDF index name: Magnesium Oxide

Empirical formula: MgO  
Chemical formula: MgO

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm-3m  
Space group number: 225

a (Å): 4.2130  
b (Å): 4.2130  
c (Å): 4.2130  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3.58  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3.56  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 74.78  
Z: 4.00

RIR: 2.10

### **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Cement and Hydration Product  
Common Phase  
Educational pattern  
Forensic  
NBS pattern  
Pharmaceutical

Quality: Star (S)

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

Temperature: Pattern taken at 26 C.

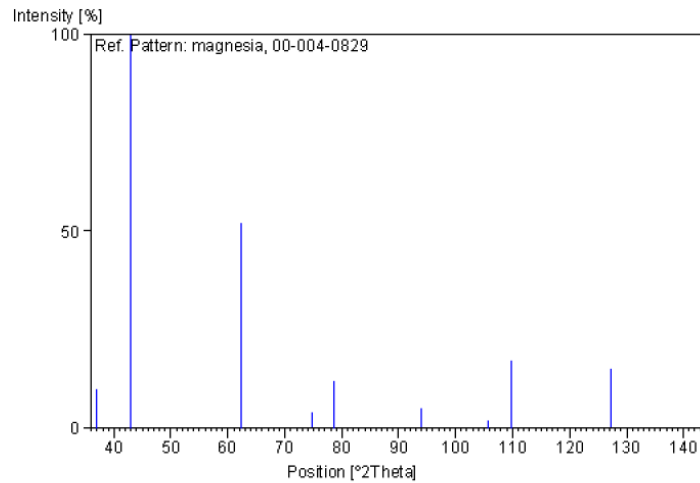
**References**

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, I, 37, (1953)  
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed, II, 499*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.43100	36.947	10.0
2	2	0	0	2.10600	42.909	100.0
3	2	2	0	1.48900	62.306	52.0
4	3	1	1	1.27000	74.679	4.0
5	2	2	2	1.21600	78.613	12.0
6	4	0	0	1.05330	93.994	5.0
7	3	3	1	0.96650	105.689	2.0
8	4	2	0	0.94190	109.733	17.0
9	4	2	2	0.86000	127.196	15.0
10	5	1	1	0.81090	143.585	3.0

**Stick Pattern**



### **Name and formula**

Reference code: 00-002-0871  
Mineral name: Magnesite  
PDF index name: Magnesium Carbonate  
Empirical formula: CMgO<sub>3</sub>  
Chemical formula: MgCO<sub>3</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3c  
Space group number: 167  
a (Å): 4.5800  
b (Å): 4.5800  
c (Å): 14.8400  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3.04  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 269.58  
Z: 2.00  
RIR: -

### **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Quality: Doubtful (O)

### **Comments**

Deleted by: Deleted by NBS Set 8.  
Color: Colorless  
Sample source: Specimen from Washington, USA.  
Optical data: A=1.509, B=1.700, Sign=-  
Melting point: 408d  
Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.61, a=48.17.

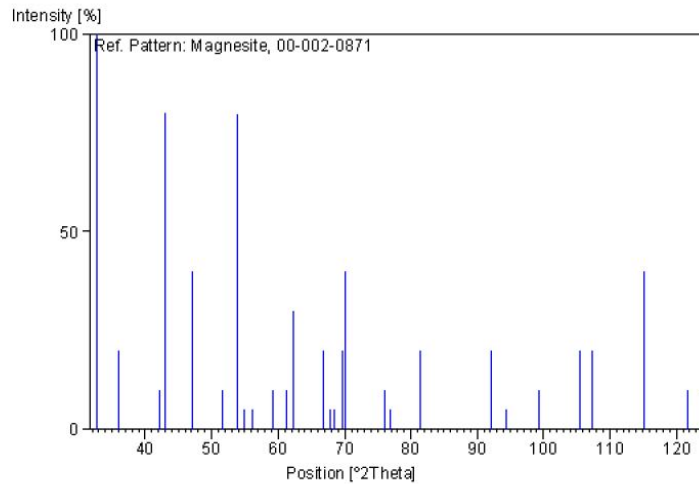
### **References**

Primary reference: Wyckoff., *The Structure of Crystals, 1st Ed.*  
Unit cell: Bragg.. *Atomic Structure of Minerals*

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

2	0	0	6	2.50000	35.892	20.0
3				2.14000	42.195	10.0
4	1	1	3	2.10000	43.038	80.0
5	2	0	2	1.93000	47.046	40.0
6				1.77000	51.596	10.0
7				1.70000	53.888	80.0
8	0	1	8	1.67000	54.937	5.0
9				1.64000	56.029	5.0
10				1.56000	59.179	10.0
11				1.51000	61.345	10.0
12	2	1	1	1.49000	62.260	30.0
13				1.40000	66.763	20.0
14				1.38000	67.861	5.0
15				1.37000	68.425	5.0
16	2	0	8	1.35000	69.583	20.0
17	1	2	5	1.34000	70.178	40.0
18				1.25000	76.084	10.0
19	0	0	12	1.24000	76.809	5.0
20				1.18000	81.506	20.0
21				1.07000	92.094	20.0
22				1.05000	94.381	5.0
23				1.01000	99.401	10.0
24				0.96800	105.455	20.0
25	4	0	4	0.95700	107.203	20.0
26				0.91300	115.066	40.0
27	1	3	10	0.88200	121.702	10.0
28	0	4	8	0.87300	123.857	10.0

**Stick Pattern**



### **Name and formula**

Reference code: 03-065-2972  
PDF index name: Lithium Oxide  
Empirical formula: Li<sub>2</sub>O  
Chemical formula: Li<sub>2</sub>O

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm-3m  
Space group number: 225  
a (Å): 4.6280  
b (Å): 4.6280  
c (Å): 4.6280  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.00  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 99.12  
Z: 4.00  
RIR: 1.47

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
NIST Pattern  
Quality: Calculated (C)

### **Comments**

### **References**

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*  
Structure: E.Zintl, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **40**, 588, (1934)

### **Peak list**

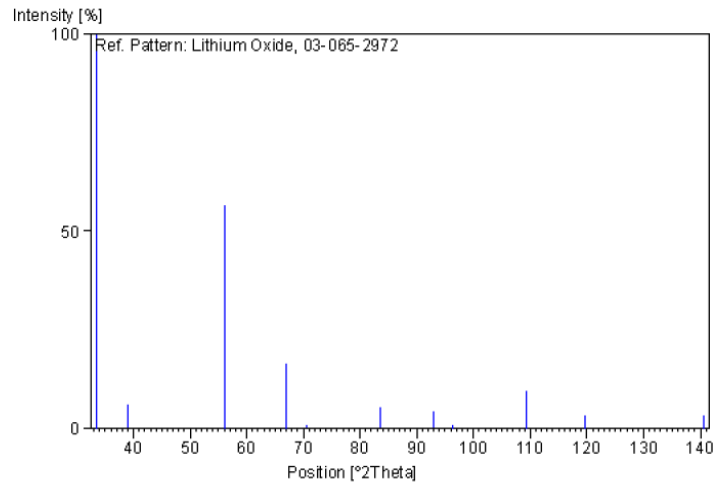
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.67198	33.511	100.0
2	2	0	0	2.31400	38.888	6.0
3	2	2	0	1.62624	56.160	5.6

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

---

10	5	1	1	0.89066	119.735	3.2
11	4	4	0	0.81812	140.626	3.5

**Stick Pattern**



### **Name and formula**

Reference code: 00-010-0425  
Common name:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
PDF index name: Aluminum Oxide  
Empirical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Chemical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227  
a (Å): 7.9000  
b (Å): 7.9000  
c (Å): 7.9000  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3.67  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 493.04  
Z: 10.70  
RIR: -

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Cement and Hydration Product  
Corrosion  
Common Phase  
Forensic  
Superconducting Material  
Quality: Blank (B)

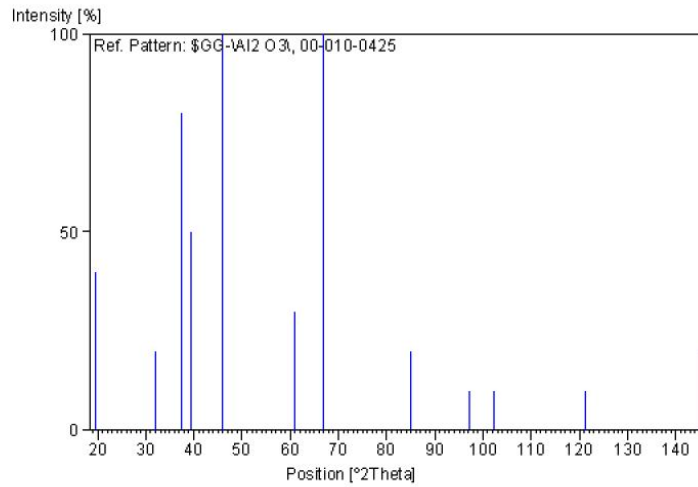
### **Comments**

General comments: Similar powder data given in second edition, page 384 (1961). Synthetic form  
Slow transition to corundum at 1000 C.  
Additional pattern: To replace 00-001-1303.

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

3	3	1	1	2.39000	37.604	80.0
4	2	2	2	2.28000	39.492	50.0
5	4	0	0	1.97700	45.863	100.0
6	5	1	1	1.52000	60.899	30.0
7	4	4	0	1.39500	67.034	100.0
8	4	4	4	1.14000	85.017	20.0
9	7	3	1	1.02700	97.189	10.0
10	8	0	0	0.98900	102.314	10.0
11	8	4	0	0.88400	121.239	10.0
12	8	4	4	0.80600	145.767	20.0

**Stick Pattern**





**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

**Name and formula**

Reference code: 00-002-1133  
Mineral name: Molybdenite  
PDF index name: Molybdenum Sulfide  
Empirical formula: MoS<sub>2</sub>  
Chemical formula: MoS<sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/mmc  
Space group number: 194

a (Å): 3.1500  
b (Å): 3.1500  
c (Å): 12.3000  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4.62  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 105.70  
Z: 2.00

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Quality: Doubtful (O)

**Comments**

Deleted by: see Post comments April 4, 1954.  
Color: Lead gray  
Sample source: Specimen from Ogden mine, New Jersey, USA.  
Optical data: B=4.8  
Melting point: 1185

**References**

Primary reference: Harcourt, G., *Am. Mineral.*, **27**, 63, (1942)  
Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	6.61000	13.384	80.0
2				5.63000	15.728	90.0
3	1	0	0	2.74000	32.655	70.0

**“Efecto del contenido de Óxido de Litio en formulaciones catalíticas de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O(x) para la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

4	1	0	1	2.66000	33.666	30.0
5	1	0	2	2.49000	36.041	50.0
6	1	0	3	2.27000	39.673	100.0
7	1	0	4	2.04000	44.370	70.0
8	1	0	5	1.82000	50.079	100.0
9	1	0	6	1.64000	56.029	30.0
10	1	1	0	1.58000	58.357	70.0
11	1	1	2	1.53000	60.459	90.0
12	1	0	7	1.48000	62.728	20.0
13	2	0	0	1.37000	68.425	20.0
14	1	0	8	1.34000	70.178	70.0
15	2	0	3	1.30000	72.675	70.0
16	1	1	6	1.25000	76.084	70.0
17	1	0	9	1.22000	78.306	20.0
18	2	0	5	1.20000	79.870	50.0
19	1	1	8	1.10000	88.898	70.0
20	2	1	0	1.03000	96.811	80.0
21	2	0	8	1.02000	98.085	50.0
22	2	1	3	1.00000	100.762	70.0
23	1	1	10	0.97000	105.145	30.0
24	2	1	5	0.95000	108.357	70.0
25	3	0	0	0.91000	115.662	30.0
26	3	0	2	0.90000	117.716	20.0
27	2	1	7	0.89000	119.881	70.0
28	3	0	4	0.87000	124.602	50.0
29	1	1	12	0.86000	127.196	30.0
30	3	0	6	0.83000	136.273	10.0

**Stick Pattern**

