



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA DIVISIÓN
DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**SINTESIS DE CATALIZADORES POR
MICROEMULSIÓN INVERSA:
CoMo/Al₂O₃ Y NiMo/Al₂O₃**

TESIS QUE PRESENTA
M. EN C. JOSÉ LUIS MUNGUÍA GUILLÉN
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

Asesor: Dr. Tomás Viveros García

Jurado calificador:

Presidente:

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Secretario:

Dr. Roberto Olayo González

Vocal:

Dr. Tomás Viveros García

Vocal:

Eduardo Mendizábal Mijares

Vocal:

José Escobar Aguilar

Gretchen T. Lapidus Lavine
R. Olayo
Tomás Viveros García
Eduardo Mendizábal Mijares
José Escobar Aguilar

México D.F. Julio 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA DIVISIÓN
DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**SINTESIS DE CATALIZADORES POR
MICROEMULSIÓN INVERSA:
CoMo/Al₂O₃ Y NiMo/Al₂O₃**

TESIS QUE PRESENTA
M. EN C. JOSÉ LUIS MUNGUÍA GULLÉN
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

Asesor: Dr. Tomás Viveros García

Jurado calificador:

Presidente: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Secretario: Dr. Roberto Olayo González

Vocal: Dr. Tomás Viveros García

Vocal: Eduardo Mendizábal Mijares

Vocal: José Escobar Aguilar

México D.F. Julio 2016

RESUMEN

Se estudiaron sistemas de microemulsión inversa con el fin de seleccionar un sistema de microemulsión adecuado que permitiera sintetizar catalizadores empleados en hidrodesulfuración.

La investigación se realizó en dos etapas; en la primera etapa se prepararon dos series de microemulsiones, en una se utilizó el tensoactivo aniónico dodecil sulfato de sodio y en la otra se utilizó el tensoactivo catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio. Se seleccionó una microemulsión de cada serie, para preparar dos catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con la misma composición) que fueron caracterizados y probados en reacción. El catalizador preparado empleando bromuro de cetiltrimetilamonio, mostró una actividad sensiblemente mayor en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Las microemulsiones con el tensoactivo catiónico fueron estudiadas para evaluar los efectos de composición, temperatura y estabilidad con el tiempo, determinando el comportamiento reológico, tamaño de gota y conductividad eléctrica.

En la segunda etapa se prepararon dos series de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, variando la carga metálica ($\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}$), las cuales fueron caracterizadas en estado óxido empleando absorción atómica, fisisorción de nitrógeno, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X, espectroscopía RAMAN y se evaluaron en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno. Los resultados de la caracterización sugieren una interacción entre el promotor (Co o Ni) y la capa formada en la interfase por el tensoactivo y el agente orgánico. Se encontró la formación del soporte y el recubrimiento superficial del mismo por especies MoO_3 , y una formación adicional de especies del tipo Mo-O-Co , Mo-O-Al , MoO_{2t} , Mo-O-Mo , Mo=O $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$. Los catalizadores sulfurados mostraron una alta actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, en comparación con los catalizadores industriales. Con base en lo anterior, se tiene por primera vez un sistema ternario obtenido por microemulsión, que permite preparar catalizadores de alta actividad en hidrodesulfuración.

Contenido

.....	1
INDICE DE TABLAS	6
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE ESQUEMAS	11
1. INTRODUCCIÓN	12
2. ANTECEDENTES	14
2.1. Hidrotratamiento	14
2.2. Hidrodesulfuración	16
2.3. Aspectos fundamentales para HDS profunda	18
2.4. Modelos estructurales de los catalizadores para HDS	18
2.4.1. Modelo de la monocapa	19
2.4.2. Modelo de intercalación	19
2.4.3. Modelo de sinergia por contacto	20
2.4.4. Modelo Co-Mo-S	20
2.5. Síntesis de catalizadores CoMo soportados en γ-Al₂O₃ y no soportados, por diversos métodos	23
2.6. Síntesis de catalizadores por diversos métodos, utilizando promotores y soportes de diferentes especies	25
2.7. Red reaccional de DBT y 4, 6-DMDBT	31
2.7.1. Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno (DBT)	32
2.7.2. Hidrodesulfuración de 4, 6-Dimetildibenzotiofeno (4, 6-DMDBT)	33
2.8. Distribución de especies en solución para la síntesis de catalizadores aplicados en HDS ..	37
2.9. Contenido de metales en los catalizadores para HDS	40
2.10. Sistemas de microemulsión y síntesis de materiales	42
2.10.1. Microemulsiones, tensoactivos y su clasificación	42
2.10.2. Síntesis de nano-partículas	48
3. HIPÓTESIS, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	56
3.1. HIPÓTESIS	56
3.2. JUSTIFICACIÓN	56
3.3. OBJETIVOS	57
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES	58

4.1.	Estrategia experimental	58
4.2.	Estudio de los sistemas de microemulsión	60
4.2.1.	Compuestos utilizados para la formación de los sistemas de microemulsión	61
4.2.2.	Equipos utilizados para la caracterización de las microemulsiones	61
4.2.3.	Preparación de los sistemas de microemulsión	62
4.3.	Diagramas de distribución	63
4.3.1.	Compuestos utilizados para la obtención de los diagramas de distribución	64
4.4.	Síntesis de catalizadores por microemulsión	67
4.5.	Caracterización de los catalizadores sintetizados por microemulsión	69
4.5.1.	Técnicas de caracterización	70
4.5.2.	Comportamiento catalítico.....	70
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
5.1.	Etapa I de investigación: determinación del comportamiento de los sistemas de microemulsión seleccionados, y su efecto en la síntesis de catalizadores para HDS	72
5.1.1.	Estudio de los sistemas de microemulsión (comparación de tensoactivos).....	72
5.1.2.	Composición y diámetro hidrodinámico de las microemulsiones utilizando BCTA y DSS73	73
5.1.3.	Estabilidad de los sistemas de microemulsión.....	77
5.1.4.	Diagramas de distribución para la preparación de soluciones (Etapa I).....	78
5.1.5.	Síntesis de las microemulsiones con soluciones salinas, para la obtención de los catalizadores de prueba (Etapa I)	82
5.1.6.	Pruebas en reacción (Etapa I)	83
5.1.7.	Difracción de Rayos-X (DRX) de los catalizadores sintetizados (Etapa I)	86
5.1.8.	Discusión de resultados de la Etapa I	88
5.1.9.	Estudios del sistema de microemulsión seleccionado en la Etapa I	90
5.1.9.1.	Composición, conductividad eléctrica y diámetro hidrodinámico iniciales	90
5.1.9.2.	Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura	92
5.1.9.3.	Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura	93
5.1.9.4.	Comportamiento del diámetro hidrodinámico en función la temperatura	94
5.1.9.5.	Relación entre conductividad y diámetro hidrodinámico	95
5.1.9.6.	Determinación del umbral de percolación	96
5.1.9.7.	Discusión del análisis de las microemulsiones	97

5.2. Etapa II de investigación: síntesis, formación y desempeño de los catalizadores sintetizados con el sistema de microemulsión inversa	98
5.2.1. Diagramas de distribución.....	98
5.2.2. Absorción Atómica	103
5.2.3. Análisis termogravimétrico y termodiferencial	105
5.2.4. Fisorción de nitrógeno	108
5.2.5. Resonancia Magnética Nuclear ²⁷ Al MAS-RMN	109
5.2.6. Difracción de Rayos-X.....	113
5.2.7. Análisis RAMAN.....	116
5.2.8. Recapitulación de la caracterización y relevancia del método de microemulsión	123
5.2.9. Pruebas en reacción para la conversión de DBT	125
5.2.10. Pruebas en reacción para la conversión de 4,6-DMDBT	133
6. CONCLUSIONES.....	141
7. APÉNDICES.....	143
7.1. Apéndice A: Descripción de las técnicas de análisis para los catalizadores sintetizados por microemulsión inversa	143
7.1.1. Absorción atómica.....	143
7.1.2. Análisis termogravimétrico y termodiferencial	143
7.1.3. Fisorción de nitrógeno	144
7.1.4. Resonancia Magnética Nuclear	145
7.1.5. Difracción de rayos X.....	145
7.1.6. Espectroscopía RAMAN	146
7.2. Apéndice B: Diagramas de distribución para la síntesis de catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃.....	147
7.2.1. Diagramas de distribución de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	147
7.2.2. Diagramas de distribución de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	150
8. NOMENCLATURA.....	152

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Características de los petróleos crudos mexicanos.....	15
Tabla 2.2 Compuestos sulfurados contenidos en los cortes de petróleo.....	16
Tabla 2.3. Contenido de metales en el soporte para catalizadores Co(Ni)Mo/ γ -Al ₂ O ₃	41
Tabla 4.1. Composición másica de las microemulsiones	63
Tabla 4.2. Reacciones sucesivas de hidrólisis.....	65
Tabla 4.3. Concentraciones molares para la generación de diagramas de distribución	67
Tabla 5.1. Límites de los sistemas de microemulsión.....	74
Tabla 5.2. Sistemas de microemulsión seleccionados.....	76
Tabla 5.3. Viscosidades de los sistemas de microemulsión.....	77
Tabla 5.4. Composición de las microemulsiones preparadas a 20 °C.....	90
Tabla 5.5. Propiedades de las microemulsiones preparadas a 20°C.....	91
Tabla 5.6. Composición másica de los catalizadores.....	104
Tabla 5.7. Fisisorción de nitrógeno.....	109
Tabla 5.8. Porcentaje de las áreas de las especies determinadas en RMN.....	113
Tabla 5.9. Bandas RAMAN para catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	123
Tabla 5.10. Bandas RAMAN para catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	123
Tabla 5.11. Constantes cinéticas de los catalizadores.....	143

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Representación esquemática del modelo de la monocapa	19
Figura 2.2	Modelo de intercalación indicando las posiciones de los iones Co	20
Figura 2.3	Modelo de sinergia por contacto	20
Figura 2.4	Vista de diferentes fases presentes en el catalizador Co(Ni)-Mo-S	21
Figura 2.5	Estructuras Co(Ni)-Mo-S I y II	22
Figura 2.6.	HDS de DBT utilizando CoMo (NiMo)/ Al ₂ O ₃	32
Figura 2.7.	Rutas de reacción para DBT y 4, 6-DMDBT	33
Figura 2.8.	Estructura microscópica de una microemulsión a una concentración dada de tensoactivo como función de la temperatura y concentración de agua	43
Figura 2.9.	Modelos de estructura para microemulsiones: a) Sistema lamelar, b) mezcla de micelas directas y micelas inversas, c) sistema bicontinuo (superficie de Schwartz)	44
Figura 2.10.	Representación esquemática de un tensoactivo	45
Figura 2.11.	Identificación de las microemulsiones en el diagrama de fases	47
Figura 2.12.	Formación de partículas de metal por microemulsión	49
Figura 2.13.	Mecanismo de percolación propuesto	53
Figura 2.14.	Microambiente utilizando un tensoactivo aniónico	54
Figura 5.1.	Regiones del diagrama de fases donde se forman los sistemas de microemulsión inversa, usando DSS: dodecil sulfato de sodio y BCTA: Bromuro de cetiltrimetilamonio	73
Figura 5.2.	Relación agua tensoactivo en los sistemas de microemulsión	75
Figura 5.3.	Comportamiento del radio hidrodinámico con el incremento de agua	76
Figura 5.4.	Diagrama de distribución de las especies totales presentes en solución	78
Figura 5.5.	Diagrama de distribución en función de las especies de cobalto	79
Figura 5.6.	Diagrama de distribución en función de las especies de molibdeno	80
Figura 5.7.	Diagrama de distribución en función de las especies de aluminio	81
Figura 5.8.	Formación de los sistemas de microemulsión	83
Figura 5.9.	Efecto del tensoactivo en la conversión del DBT	84
Figura 5.10.	Rendimiento de Bifenil en función de la conversión del DBT	85

Figura 5.11. Rendimiento del ciclohexilbenceno en función de la conversión del DBT	85
Figura 5.12. Rendimiento del biciclohexil en función de la conversión del DBT	86
Figura 5.13. Efecto del tensoactivo (BCTA) en el catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	87
Figura 5.14. Efecto del tensoactivo (DSS) en el catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	88
Figura 5.15. Comportamiento de la viscosidad de las microemulsiones en función de la temperatura	92
Figura 5.16. Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura	94
Figura 5.17. Comportamiento del diámetro hidrodinámico en función de la temperatura	95
Figura 5.18. Comportamiento de la conductividad en función del diámetro hidrodinámico	96
Figura 5.19. Predicción del umbral de percolación en las microemulsiones	97
Figura 5.20. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi1	99
Figura 5.21. Distribución de especies de níquel para la síntesis del catalizador CNi1	100
Figura 5.22. Distribución de especies de molibdeno para la síntesis del catalizador CNi1	100
Figura 5.23. Distribución de especies de aluminio para la síntesis del catalizador CNi1	101
Figura 5.24. Análisis termogravimétrico del catalizador C1 (CoMo/Al ₂ O ₃)	106
Figura 5.25. Análisis termodiferencial del catalizador C1 (CoMo/Al ₂ O ₃)	106
Figura 5.26. Análisis termogravimétrico del catalizador CNi1 (NiMo/Al ₂ O ₃)	107
Figura 5.27. Análisis termodiferencial del catalizador CNi1 (NiMo/Al ₂ O ₃)	107
Figura 5.28. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores Co(Ni) Mo/Al ₂ O ₃ sin calcinar	110
Figura 5.29. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	111
Figura 5.30. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	112
Figura 5.31. DR-X de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	114
Figura 5.32. Identificación de especies por DR-X, de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	115

Figura 5.33. DR-X de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	115
Figura 5.34. Identificación de especies por DR-X, de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	116
Figura 5.35. Espectros RAMAN de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	117
Figura 5.36. Espectros RAMAN de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	117
Figura 5.37. Espectros RAMAN de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃ y su deconvolución	121
Figura 5.38. Espectros RAMAN de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y su deconvolución	122
Figura 5.39. Conversión de DBT (X _{DBT}) de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	127
Figura 5.40. Rendimientos de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃ obtenidos de la HDS de DBT	128
Figura 5.41. Rendimiento de los productos de la conversión de DBT, obtenidos con los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	129
Figura 5.42. Conversión de DBT (X _{DBT}) de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	130
Figura 5.43. Rendimientos de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ , obtenidos de la HDS de DBT	131
Figura 5.44. Rendimiento de los productos de la conversión de DBT, obtenidos con los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	133
Figura 5.45. Conversión de 4,6-DMDBT (X _{4,6-DMDBT}) de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	134
Figura 5.46. Rendimientos de los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃ , obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT	135
Figura 5.47. Rendimiento de los productos de la conversión de 4,6-DMDBT, obtenidos con los catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃	137
Figura 5.48. Conversión de 4,6-DMDBT (X _{4,6-DMDBT}) de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	138
Figura 5.49. Rendimientos de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ , obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT	139
Figura 5.50. Rendimiento de los productos de la conversión de 4,6-DMDBT, obtenidos con los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃	141
Figura 7.1. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C1	150

Figura 7.2. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C2	151
Figura 7.3. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C3	151
Figura 7.4. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C4	152
Figura 7.5. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C5	152
Figura 7.6. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi2	153
Figura 7.7. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi3	153
Figura 7.8. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi4	154
Figura 7.9. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi5	154

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 4.1. Estrategia general para la obtención de los catalizadores por microemulsión inversa	59
Esquema 4.2. Estudio de las microemulsiones	60
Esquema 4.3. Preparación de catalizadores por microemulsión inversa	69
Esquema 4.4. Evaluación de los catalizadores	70

1. INTRODUCCIÓN

Las microemulsiones inversas están compuestas de nanogotas (fase acuosa), rodeadas de una capa de tensoactivo que les permite dispersarse en una fase orgánica, siendo dicho sistema una solución ópticamente isotrópica y estable; el tamaño de las gotas varía de 10 a 100 nanómetros, dependiendo del tensoactivo utilizado y de la temperatura, siendo el sistema sensible a ambos. Las microemulsiones pueden ser concebidas como pequeños compartimentos hechos de los enlaces hidrofílicos del tensoactivo y agua. En el interior hidrofílico de las gotas formadas pueden disolverse materiales, tales como metales de transición y sales, que sirven como precursores de la partícula de metal requerida. Fueron S. Friberg y F. Gault quienes propusieron el uso del método de microemulsión inversa para la preparación de catalizadores, con características superiores a los obtenidos por técnicas convencionales. En trabajos llevados a cabo por diversos autores, se muestra la importancia de estudiar el comportamiento de las microemulsiones en función de la concentración, composición, temperatura y tipo de tensoactivo, determinando las interacciones entre los componentes de la microemulsión y los iones presentes en el interior de las micelas, lo cual permite mejorar las propiedades de los materiales.

En este reporte se describe la caracterización de sistemas de microemulsión inversa, con el fin de seleccionar un sistema adecuado para la síntesis de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que fueron caracterizados y comparados con catalizadores industriales por diferentes técnicas.

Los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron elegidos para su síntesis debido a su importancia en las reacciones de hidrodesulfuración, que reducen la concentración de azufre en los combustibles con el fin de reducir emisiones contaminantes.

En antecedentes se estudian las principales propiedades de los catalizadores aplicados en hidrodesulfuración, así como las propiedades y aplicaciones en la síntesis de catalizadores en los sistemas de microemulsión.

La hipótesis, justificación y objetivos, establecen las conjeturas que indican que el uso del método de microemulsión puede mejorar las propiedades de los catalizadores, justificando su preparación de acuerdo a su importancia en las reacciones de hidrodesulfuración,

permitiendo establecer los objetivos para el desarrollo y determinación de las propiedades de los catalizadores en función del método de preparación.

La parte experimental desarrolla la estrategia de trabajo para la preparación y caracterización de los sistemas de microemulsión, y su aplicación para la obtención de catalizadores.

Los resultados describen dos etapas de investigación, en la primera etapa se prepararon dos series de microemulsiones (cinco muestras por serie), utilizando dos agentes tensoactivos de distinta naturaleza (catiónico o aniónico), en las que se varió el porcentaje másico de cada componente con el fin de determinar las condiciones de preparación. Posteriormente de cada serie se eligió una microemulsión, para la síntesis de dos catalizadores CoMo/Al₂O₃, una vez que se comprobó la actividad de los catalizadores y se llevó a cabo la caracterización por difracción de rayos X, se seleccionó la microemulsión con el tensoactivo adecuado, con el cual se llevaron a cabo pruebas de estabilidad con el tiempo y efectos de temperatura, para establecer los límites de su aplicación en la síntesis de los catalizadores desarrollados. En la segunda etapa, se sintetizaron dos series de catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, que una vez calcinados fueron caracterizados y comparados con dos catalizadores industriales (CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃) tomados como referencia, a través de adsorción atómica, fisisorción de nitrógeno, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X, espectroscopía RAMAN y reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, se indujo el efecto del método de preparación y las características principales que incrementaron la actividad de los catalizadores.

En conclusiones se muestran las bondades del método de microemulsión, al comentar acerca del grado de funcionalidad de los catalizadores sintetizados, con respecto a los catalizadores utilizados como referencia.

2. ANTECEDENTES

Actualmente se hace de interés el desarrollo de nuevas formas de síntesis de materiales, para lograrlo se tiene como base todo el conocimiento que se ha generado (en algunos casos por separado), para analizar y entender las técnicas de preparación (o métodos de síntesis), que junto con el estudio sobre materiales con estructuras específicas, nos permite hacer una fusión de conocimientos, de los cuales a partir de entender las nociones básicas, se nos permite generar nuevo conocimiento, para la creación de materiales con propiedades específicas. Para lograr lo anterior, en este proyecto se comenzó primero por entender de manera básica, el tipo de materiales requeridos junto con sus propiedades más representativas, posteriormente se analizó la técnica de síntesis a proponer (síntesis de microemulsión inversa), la cual es la base fundamental de este trabajo para lograr establecer una nueva forma de obtención de los materiales catalíticos, con propiedades específicas para hidrodesulfuración. Por tanto, esta sección muestra dos aspectos fundamentales que fueron tomados para el desarrollo de la investigación, en el primero se estudió el proceso de hidrotratamiento y los requerimientos para generar combustibles (en este caso diésel) más limpios, enfocándose principalmente en la hidrodesulfuración (HDS). El segundo aspecto fue estudiar la técnica de preparación para la síntesis de microemulsiones inversas, determinando sus principales características y ventajas para la obtención de catalizadores. Una vez analizados ambos conocimientos (propiedades de los materiales requeridos y método de síntesis), se creó el objetivo de obtener materiales con una mayor actividad en HDS, lo cual es mostrado posteriormente en el desarrollo de este trabajo.

2.1. Hidrotratamiento

Una vez extraído el petróleo crudo, éste es sometido a procesos de separación y refinación, para obtener diversos productos bajo condiciones adecuadas. Para lograr lo anterior, se llevan a cabo reacciones de hidrogenación catalítica, en las cuales se saturan hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos), transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos) y en algunos casos removiendo azufre (hidrodesulfuración (HDS)), nitrógeno (hidrodesnitrogenación (HDN)), oxígeno (hidrodesoxigenación HDO)) y metales, lo anterior se lleva a cabo por el proceso de hidrotratamiento (HDT) [1], aplicándose a las

diferentes corrientes de petróleo en una refinería. Las razones del uso de HDT, son debidas al posible envenenamiento de los catalizadores utilizados en procesos posteriores, y por la contaminación generada, debida a la calidad de los combustibles obtenidos principalmente [1, 2]. Los propósitos para aplicar HDT a cada una de las fracciones de petróleo, se deben a que una vez que los combustibles son utilizados, su combustión produce generalmente óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x) [3, 4], considerándose entonces que las cantidades producidas de estos compuestos, dependen de la cantidad de heteroátomos contenidos en los combustibles que les dieron origen. De acuerdo a la legislación ambiental, la restricción en el contenido de azufre en los combustibles de uso automotriz e industrial, principalmente para diesel debe ser 0.0015% en peso (15 ppm de S) [3, 5].

De acuerdo a la Tabla 2.1, se muestra que el crudo Maya posee la mayor cantidad de azufre (S) y para cumplir con la legislación ambiental se requiere de la aplicación de HDT, con el fin de llevar a cabo el proceso de hidrodesulfuración profunda, sobre todo en compuestos azufrados, para ello se hace necesario incrementar el conocimiento del comportamiento en reacción de los compuestos antes mencionados, aunado también al desarrollo de nuevas técnicas de preparación de catalizadores como se verá a continuación.

Tabla 2.1. Características de los petróleos crudos mexicanos [6]

Propiedades	Olmeca	Istmo	Maya
Peso específico a 20/4 °C	0.8261	0.8535	0.9199
Grado API	39.16	33.74	21.85
Viscosidad			
15.6 °C	43.3	65.6	2156.0
21.1 °C	40.3	57.8	1054.0
25.0 °C	39.0	54.5	696.0
Azufre total, % peso	0.81	1.45	3.70
Cenizas, % peso	0.006	0.007	0.074

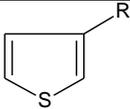
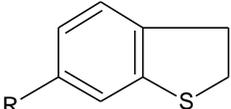
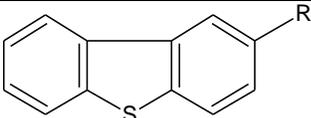
Grados API: cuánto pesa un producto con relación al agua, si el producto de petróleo flota sobre el agua, su grado API es mayor de 10 y a un mayor valor hay un mayor contenido de hidrocarburos de bajo peso molecular.

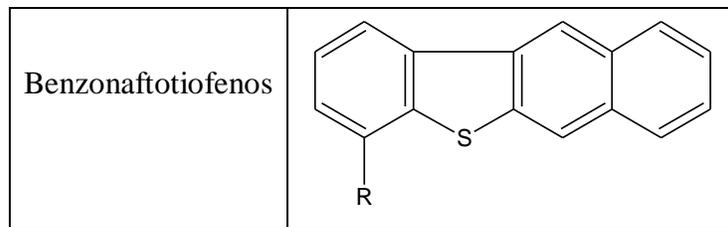
2.2. Hidrodesulfuración

La determinación de la utilidad y aplicación de los conocimientos generados en HDS en las rutas de reacción propuestas, ha desarrollado herramientas para la creación de nuevos métodos, que permiten obtener catalizadores más activos.

Se considera que una de las reacciones de hidrotratamiento más importante es la HDS, la cual consiste en la remoción de azufre contenido en las fracciones de combustible a tratar en presencia de hidrógeno. La eliminación de azufre se lleva a cabo mediante el rompimiento de enlaces C-S e hidrogenación, obteniendo compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H₂S, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga [7, 8]. En la Tabla 2.2 se muestran los compuestos que contienen azufre y que están presentes en los cortes petroleros. El orden mostrado está de acuerdo a su reactividad, se considera que los compuestos alifáticos tienen una mayor actividad, aunque no son de interés científico. Otra observación importante es que los compuestos heterocíclicos con pesos moleculares altos y aquellos donde el heteroátomo de azufre se encuentra bloqueado estéricamente, impiden obtener altas conversiones. Así, dentro de los compuestos más estudiados ordenados de mayor a menor reactividad, se encuentran el tiofeno, el benzotiofeno, el dibenzotiofeno y el 4,6-dimetil dibenzotiofeno [2].

Tabla 2.2 Compuestos sulfurados contenidos en los cortes de petróleo [1, 2, 9]

Compuestos	Ejemplos
Tioles	R-SH
Disulfuros	R-SS-R'
Sulfuros	R-S-R'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	



A nivel industrial en los procesos de HDS se llevan a cabo varios tipos de reacciones, dentro de las más importantes se tiene:

- Hidrogenólisis del enlace C-S y en presencia de compuestos nitrogenados también hidrogenólisis del enlace C-N.
- Desmetalización.
- Desintegración térmica y catalítica.
- Reacciones que producen coque (indeseables), común en las reacciones con hidrocarburos.

Las reacciones de HDS son exotérmicas e irreversibles, llevándose a cabo entre 55-170 atmósferas de presión y de 300-425 °C de temperatura. Las condiciones de operación en HDS dependerán de las características de las corrientes de alimentación y del nivel de remoción de los heteroátomos de azufre. A nivel industrial, el proceso de HDS bajo las condiciones de presión y temperatura mencionadas arriba, consiste en alimentar a un reactor catalítico de lecho empacado, una mezcla de hidrocarburos que se pone en contacto con hidrógeno que proviene de dos corrientes (hidrogeno fresco e hidrógeno recirculado), durante el proceso de reacción se lleva a cabo la formación de ácido sulfhídrico (H₂S). Posteriormente el efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación, enviando la mezcla a un separador flash de alta presión, donde son separadas en dos fases gas y líquido, posteriormente la mezcla gaseosa es llevada a una columna de absorción de gases, donde se remueve un determinado porcentaje de H₂S, en contracorriente con una solución de H₂O. Posteriormente el efluente gaseoso se hace pasar a una columna de absorción con una solución de aminas y así eliminar el H₂S y recircular el H₂ al reactor catalítico. Por último el efluente obtenido del primer separador es llevado a una columna de destilación, donde se obtiene el combustible diesel con bajo contenido en azufre [10].

2.3. Aspectos fundamentales para HDS profunda

Con base en las leyes más estrictas con respecto al contenido de azufre en el diesel, se ha hecho necesario explorar nuevos enfoques, para lograr la hidrodesulfuración profunda, la cual está basada en alcanzar altas conversiones (mayor que el 99.9% en algunos gasóleos), para lograr lo anterior se deben incluir los siguientes aspectos:

- Mejorar la actividad catalítica a través de la formulación de nuevos catalizadores
- Mayor conocimiento de las reacciones y condiciones del proceso
- Diseño de nuevas configuraciones del reactor
- Desarrollo de nuevos procesos
- Encontrar nuevas combinaciones de catalizadores y/o nuevas técnicas de preparación

De acuerdo a lo anterior, el diseño de nuevas técnicas para lograr la hidrodesulfuración profunda, está enfocada principalmente en DBT y 4,6-DMDBT. Lo anterior debe ser logrado considerando que los cambios deben producir combustibles más limpios, a precios más asequibles [3, 11].

En la última década, los estudios realizados en el desarrollo de nuevos catalizadores, se han enfocado principalmente en su estructura y su relación con la actividad y selectividad, que describen las reacciones involucradas para llevar a cabo la HDS, por ello se hace necesario comprender los modelos estructurales de los catalizadores para hidrodesulfuración.

2.4. Modelos estructurales de los catalizadores para HDS

Los catalizadores más utilizados para HDS, se sintetizan utilizando molibdeno soportado en alúmina (Al_2O_3), con cobalto o níquel añadidos como promotores para incrementar la actividad catalítica. La morfología y orientación del molibdeno y los promotores en el soporte es importante, ya que a través de diversos estudios se ha determinado que la alúmina no es un soporte inerte, tomando en cuenta que su influencia dependerá de las condiciones de preparación de los catalizadores [11, 12]. De lo anterior, la información acerca de la estructura de los catalizadores para HDT, nos da una base para entender las propiedades y los sitios donde la catálisis toma lugar. Por ello, el estudio de la estructura de los catalizadores para HDS ha sido analizada por varios modelos, los cuales son descritos a continuación.

2.4.1. Modelo de la monocapa

Fue propuesto por Schuit *et al.* (1973), al estudiar el catalizador CoMo/Al₂O₃ en el estado calcinado, propusieron que los iones Mo⁶⁺ interactúan con la alúmina a través de puentes de oxígeno (resultado de la reacción con grupos OH superficiales) formando una monocapa, el promotor Co²⁺ se consideró reemplazando iones Al³⁺ del soporte, con el fin de incrementar la estabilidad de la monocapa de Mo. Durante la sulfuración los iones S²⁻ reemplazan a los iones O²⁻ que se encuentran sobre la monocapa de Mo, debido al tamaño de los iones S, se emplea un S por cada dos iones de oxígeno [13], como se muestra en la Figura 2.1.

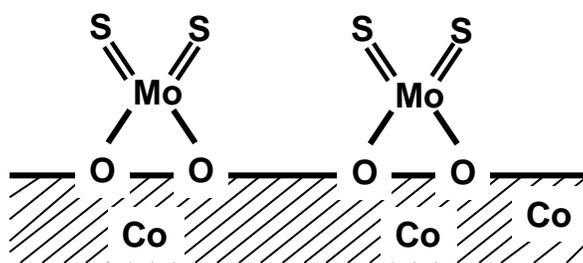


Figura 2.1 Representación esquemática del modelo de la monocapa [13]

Estudios posteriores de este modelo indican que solo describe la etapa inicial de sulfuración del catalizador, y que las estructuras de intercalación pueden evolucionar durante esta operación [8].

2.4.2. Modelo de intercalación

Este modelo fue desarrollado por Voorhoeve y Stuver (1971), asumieron que el catalizador sulfurado contiene estructuras de MoS₂ en forma de bloques sobre la superficie del soporte (alúmina), cada bloque contiene un plano de átomos de Mo entre dos planos hexagonales de átomos de azufre, con los iones Co (Ni) ocupando posiciones de intercalación octaédrica entre los bloques de MoS₂ (intercalación en el seno) [14, 15], como se observa en la Figura 2.2.

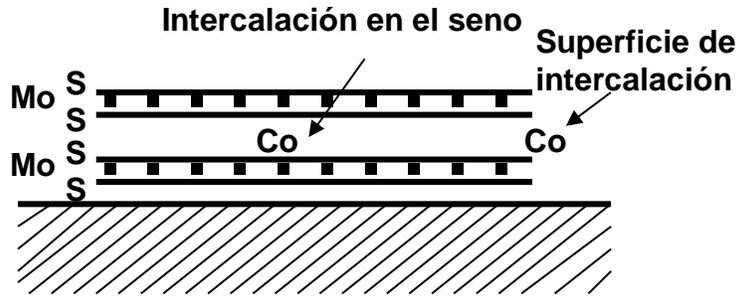


Figura 2.2 Modelo de intercalación indicando las posiciones de los iones Co [8]

Algunos autores señalaron que la intercalación de Co (Ni) en los cristales de MoS₂ no es energéticamente posible [16], por ello restringieron la intercalación a los bordes en la superficie de la red de MoS₂ (pseudo-intercalación), indicando que esto aumenta la concentración de iones Mo³⁺ causado por los iones promotores.

2.4.3. Modelo de sinergia por contacto

Delmon *et al.* (1979), debido a problemas en la caracterización de catalizadores soportados, desarrollaron catalizadores no soportados, observando la presencia de Co₉S₈ y MoS₂ propusieron que ambas fases están presentes en los catalizadores soportados, siendo el efecto promotor del Co debido al contacto entre Co₉S₈ y MoS₂ [17, 18]. La Figura 2.3 ilustra el modelo.

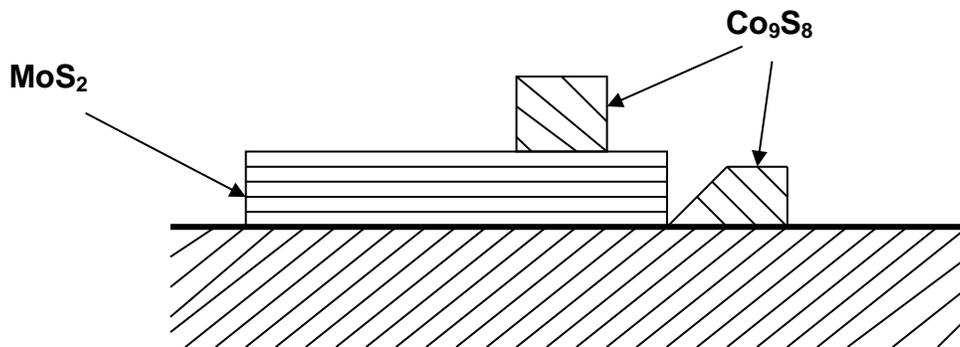


Figura 2.3 Modelo de sinergia por contacto [8]

2.4.4. Modelo Co-Mo-S

De acuerdo a Topsoe *et al.* (1984), a través de estudios de espectroscopia de infra-rojo, difracción de rayos X y Mossbauer, describieron estructuralmente al catalizador CoMo, observando que la fase Co-Mo-S se muestra como estructuras MoS₂, con los átomos

promotores localizados en los bordes. Los estudios de espectroscopia demostraron también la presencia de otras fases, tales como Co_9S_8 y Co contenido en la alúmina [19]. El modelo es presentado en la Figura 2.4.

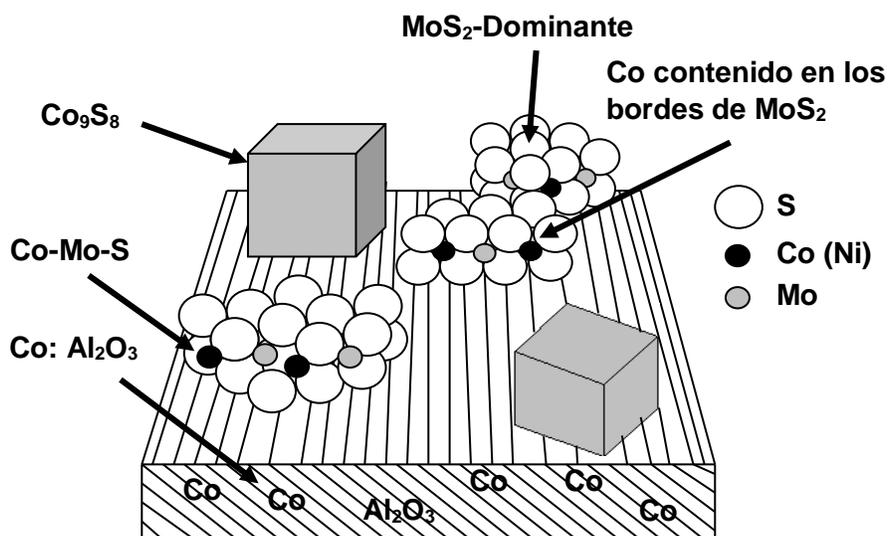


Figura 2.4 Vista de diferentes fases presentes en el catalizador Co(Ni)-Mo-S [8].

Posteriormente el mismo autor Topsoe *et al.* (2005), teniendo a la alúmina como soporte obtuvieron una alta dispersión de nanoclusters de MoS_2 , siendo esto importante ya que se puede incrementar la cantidad de Co(Ni) que puede ser acomodado en la forma de las estructuras activas Co(Ni)-Mo-S [20].

Actualmente el modelo Co(Ni)-Mo-S es el más aceptado, debido a las técnicas de análisis utilizadas para demostrar la existencia de este tipo de fases [21]. De acuerdo a las interacciones entre el soporte y las fases Co(Ni)-Mo-S, se da origen a las estructuras clasificadas como tipo I y tipo II, por las cuales se determina la alta o baja actividad en los catalizadores para HDS [22], tales estructuras se muestran en la Figura 2.5.

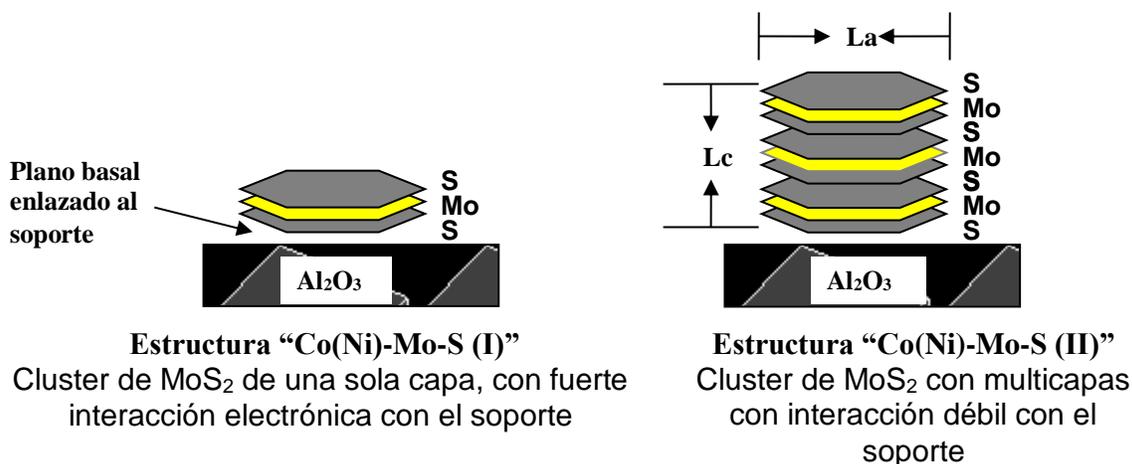


Figura 2.5 Estructuras Co(Ni)-Mo-S I y II

La estructura I sulfurada, posee algunas trazas de Mo-O-Al conectado al soporte, la presencia de tales estructuras fue relacionada a la interacción que ocurre en el estado calcinado, entre los grupos OH de la alúmina superficial y el Mo, mostrando una monocapa de puentes de oxígeno que son difíciles de sulfurar completamente, esto se debe principalmente al uso de una baja temperatura de sulfuración. Estas estructuras poseen una fuerte interacción con el soporte, y la capa de clusters de MoS₂ con Co en sus bordes, haciendo al catalizador menos activo [23, 24].

Las estructuras tipo II poseen una interacción débil con el soporte, tal interacción puede ser disminuida al incrementar la temperatura de sulfuración, sin embargo se debe tener cuidado de la sinterización del catalizador. En este tipo de estructuras se pueden formar multicapas de clusters de MoS₂ con Co, excepto en la capa del fondo [25, 26]. Algunos estudios han considerado que debido a un efecto estérico la capa del fondo, la estructura II es menos activa [27]. Otros estudios mencionan que el multiapilamiento de MoS₂ no necesariamente es una característica de estructuras tipo II, ya que esto es el subproducto de la presencia de interacciones débiles, pues también se ha indicado que se pueden tener catalizadores con un bloque tipo II de la estructura Co-Mo-S [8].

Hasta aquí, se ha descrito que la actividad catalítica de las estructuras Co-Mo-S depende de la morfología de los clusters de MoS₂ en el soporte, aunado a lo anterior, se debe tomar en cuenta el espesor del cluster Lc y la dimensión lateral La del mismo [28], de acuerdo a la

Figura 2.5 se ha determinado que una proporción Lc/La alta, implica más actividad para hidrodesulfuración, en comparación cuando la relación Lc/La es baja [28, 29].

Con Base en lo anterior la preparación de los catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃ por diversas técnicas, buscan una alta dispersión de MoS₂ y por consiguiente estructuras tipo II.

2.5. Síntesis de catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ y no soportados, por diversos métodos

A continuación se hace una revisión de trabajos representativos, implicados en la alta dispersión de Mo y baja interacción con el soporte.

Sakashita *et al.* (2001), prepararon catalizadores MoS₂ sobre alúmina con forma esférica con un tamaño de 20 nm. A través de microscopía electrónica de transmisión observaron los clusters de MoS₂, asumiendo una alta dispersión de las especies de Mo y una alta actividad catalítica, atribuyendo esta característica al alto apilamiento de clusters de MoS₂, así como también a que la distancia “La” de los clusters es mucho más pequeño que “Lc” (ver Figura 2.5), que en los catalizadores usados como referencia soportados en alúmina plana [29].

Por su parte Okamoto *et al.* (2002), utilizaron la técnica de deposición de vapor químico para introducir Co al catalizador sulfurado Mo/Al₂O₃. Al variar el contenido de Mo determinaron que entre el 10 y 15 % en peso hay una máxima actividad, esto se debe a que existe un recubrimiento máximo en la alúmina por las moléculas de Mo [30], adicionalmente introdujeron entre 2.59 y 3.5 % de Co para obtener el catalizador. Observaron también que la actividad catalítica aumenta aún más al agregar ácido nitriloacético (NTA), ya que a través de un análisis por microscopía electrónica de transmisión, se dedujo que el NTA impide el crecimiento lateral de los bloques de MoS₂ en el soporte [31].

En el caso de Choi *et al.* (2004). Obtuvieron catalizadores de CoMo/Al₂O₃ por el método de pirólisis atomizada, obteniendo esferas de 0.5 a 1.2 micrómetros conformadas por partículas primarias con un tamaño de 10 a 20 nm de diámetro. Las partículas catalíticas desarrollaron una alta actividad sobre todo para el 4,6-DMDBT. Los catalizadores fueron soportados en polvo de alúmina comercial, siendo la muestra más activa compuesta por 2.5 % de MoO₃ y 3 % CoO. De acuerdo a los estudios realizados de reducción de temperatura

programada, el catalizador es completamente reducido hasta los 700 °C, sugiriendo la presencia de especies de Mo que son difíciles de reducir, por otro lado, el consumo de hidrógeno entre 400 y 600 °C fue para reducir la especie polimolibdato, la cual poseía coordinación octahedral, y arriba de 600 °C se asignó para molibdeno coordinado tetrahedricamente, teniendo estas especies interacción con el soporte y siendo por tanto un catalizador menos activo. Como conclusión los autores mencionan que la actividad es debida a la porosidad de las esferas formadas y a la débil interacción de Mo y el soporte [32].

Bezverkhy *et al.* (2005), sintetizaron muestras con carbón C-MoS₂/Al₂O₃, determinaron que la estructura de C-MoS₂/Al₂O₃ posee más sitios borde que una muestra normal de MoS₂/Al₂O₃, esto se debe a que el carbón previene el crecimiento lateral (ver Figura 2.5, La) de las partículas de MoS₂ durante la sulfuración. Mediante el análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, observaron una buena distribución de las partículas de MoS₂ con apilamientos de 2 a 4 capas sin un orden determinado. Los estudios realizados por isotermas de adsorción mostraron que MoS₂/Al₂O₃ es un típico sólido mesoporoso tipo IV [33].

En algunos trabajos como el de Liu *et al.* (2007), compararon dos métodos de síntesis, el primero fue impregnación, donde observaron NiAl₂O₄ y la presencia de especies con estados de oxidación Mo⁶⁺ y Mo⁵⁺. A la par, por el método de co-precipitación en el catalizador sin sulfurar, determinaron la formación de la fase activa β-NiMoO₄, la cual es atribuida para ser la especie que incrementa la actividad catalítica. A través de microscopía electrónica de barrido, se observó que la técnica de impregnación lleva a cabo la formación parcial de cristales agregados, mientras que co-precipitación produce una distribución homogénea de las especies metálicas activas de Ni y Mo, reduciendo también la temperatura de reacción [34].

En un trabajo más extenso, Papadopoulou *et al.* (2003), estudiaron cinco técnicas de preparación, todos los catalizadores fueron sintetizados conservando la misma relación CoO/MoO₃ y las mismas condiciones de secado y calcinación, la tendencia observada en las técnicas de preparación para HDS de mayor a menor actividad fueron: EDF>co-EDF>co-WET>s-DRY>WET, donde: EDF se basa en la filtración por depositación al equilibrio de especies de molibdeno sobre alúmina, y una posterior impregnación en seco

de especies de Co; co-EDF indica la depositación sobre alúmina de especies de Co y Mo simultáneamente vía EDF; co-WET fueron preparados depositando simultáneamente por el método de impregnación húmeda especies de Co y Mo sobre el soporte; s-DRY fue sintetizado depositando especies de molibdeno y cobalto, a través de sucesivas impregnaciones en seco; finalmente WET, está basado en depositar especies de molibdeno a través de impregnación húmeda, posteriormente se depositaron especies de cobalto por impregnación en seco. El resultado de las síntesis mostró que la técnica de preparación EDF fue la más activa, debido a la formación de un alto número de sitios activos formados. Lo anterior fue como consecuencia del recubrimiento de molibdeno sobre la superficie del soporte, lo cual inhibe la formación de especies CoAl_2O_4 , favoreciendo la formación de cobalto octaédrico en estado óxido sobre la superficie recubierta. Lo anterior produce la concentración de vacantes de azufre formadas en los bordes sobre la fase activa [35, 36]. Otro de los aspectos importantes es la preparación de catalizadores no soportados, los cuales han demostrado ser una opción para HDS. En el caso de Genuit *et al.* (2005), prepararon catalizadores Co(Ni)-Mo-S no soportados, mostrando una actividad más alta que los catalizadores comerciales soportados en alúmina. El trabajo tomo en cuenta el control de la morfología de MoS_2 siendo crucial para tener una alta actividad, concluyeron que es necesario utilizar un tensoactivo como promotor textural, en este caso fue tergilcol el cual fue mezclado con etilenglicol que proporciona una fuente de carbón, para ayudar a obtener catalizadores con áreas superficiales de 300 a 400 m^2 [22].

2.6. Síntesis de catalizadores por diversos métodos, utilizando promotores y soportes de diferentes especies

Los trabajos mencionados anteriormente, se concentraron básicamente en la preparación de los catalizadores Co (Ni) Mo/ γ - Al_2O_3 por diversos métodos, estableciendo las propiedades estructurales que permiten incrementar la actividad catalítica en cada caso. Adicionalmente se han reportado trabajos enfocados en HDS, en los que se discuten las implicaciones por las variaciones tanto en los componentes que forman los catalizadores, como en las condiciones de sulfuración y reacción. Con el fin de entender más ampliamente la influencia de tales cambios se muestra la siguiente revisión.

Gochi *et. al.* (2005), sintetizaron catalizadores trimetálicos por precipitación directa, para formar Mo-W-Ni. Determinaron el efecto de la sulfuración a partir de probar sulfuro de hidrógeno (H_2S), disulfuro de dimetilo ($C_2H_6S_2$) y sulfuro de dimetilo (C_2H_6S), indicaron que con los dos primeros tienen un efecto similar en la actividad de los catalizadores, teniendo el sulfuro de dimetilo una influencia más baja en la actividad catalítica. A su vez, se observó una mayor selectividad hacia bifenil (más adelante se muestran las rutas de reacción) [37].

Zuo *et. al.* (2004), con el uso de microscopía electrónica de alta resolución analizaron las propiedades del catalizador sulfurado NiW/ Al_2O_3 , encontrando la presencia de la fase WS_2 homogéneamente dispersada en el soporte. A su vez, determinaron la influencia de la carga de Ni encontrando un óptimo de $Ni/(Ni+W) = 0.41$, con el cual observaron una actividad catalítica hasta treinta veces más alta, en comparación con los catalizadores no promovidos, la adición de este promotor favoreció la ruptura del enlace C-S durante la HDS del 4,6-DMDBT, indicando la ruta de desulfuración directa (ver rutas de reacción más adelante). Además se asumió que el Ni se encuentra en los bordes de la fase WS_2 [38].

Sun *et. al.* (2004), a través de estudios teóricos determinaron la estructura de los bordes de los catalizadores WS_2 , NiWS y CoWS, indicando que cuando los promotores Ni o Co son adicionados a la fase WS_2 , tienden a estar en los bordes de los catalizadores, demostrando con cálculos energéticos que la adición de los promotores incrementa la estabilidad de los catalizadores [39]. Un comportamiento similar ha sido encontrado para catalizadores de MoS_2 , en los que se determinó que Ni prefiere el borde de Mo y Co el borde de S [40].

Reinhoudt *et. al.* (2001), Prepararon catalizadores de NiW/ $\gamma-Al_2O_3$, explicaron la presencia de dos tipos de especies activas, la primera fue obtenida a una temperatura de sulfuración de 673 K, siendo identificada como NiWS tipo 0 en la cual se observó una alta dispersión de especies de Ni sulfurado, en estrecha interacción con especies oxisulfuro W^{6+} , encontrándose una alta actividad y selectividad para la obtención de productos hidrogenados en la conversión de DBT. Por otro lado, con una temperatura de sulfuración de 750 K se encontraron especies tipo I de NiWS, hallándose bloques de WS_2 decorados totalmente con sulfuro de níquel, logrando una moderada actividad y alta selectividad para la hidrogenólisis de DBT [41].

Kabe *et. al.* (2001), compararon catalizadores de NiMo y NiW sobre Al₂O₃, con ambos catalizadores se obtuvo la formación de bifenil y ciclohexil benceno, la formación de ambos tipos de compuestos fue inhibida por el H₂S durante la reacción de HDS, observándose una menor susceptibilidad de inhibición en el catalizador NiMo, lo anterior fue atribuido al efecto promotor del Ni en el Mo, lo cual fue deducido al incrementar la presión parcial del H₂S durante las reacciones, observándose un decrecimiento en las velocidades de reacción [42].

Kim *et. al.* (2003), Probaron el comportamiento de una serie de catalizadores NiMo/Al₂O₃ fluorados para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, observando que el flúor modificó el grado de dispersión de los metales en el soporte y la acidez del catalizador, adicionalmente se vio favorecida la hidrogenación de DBT en sus anillos. Para el caso del 4,6-DMDBT, se favoreció la hidrogenólisis del enlace C-S, determinándose una fácil migración de los grupos metil en los anillos aromáticos, debido al incremento de sitios ácidos en el catalizador. Se estableció que el contenido óptimo de flúor, está en función de cada tipo de catalizador y del tipo de reactantes utilizados [43].

Nicosia *et. al.* (2005), observaron el efecto del trietilenglicol sobre un catalizador dopado con fosfato (Co(Zn)Mo) utilizando Al₂O₃ como soporte, determinando que la presencia de etilenglicol favoreció la formación de polifosfato y especies heteropolimolibdato (PMO₁₂O₄₀³⁻), indicando que estas especies están ligadas a los átomos del promotor mejorando la actividad catalítica [44].

Ramirez *et. al.* (1999), estudiaron el rol de la titanía en MoS₂/Al₂O₃, los resultados mostraron que las especies formadas de titanio durante la sulfuración y la reacción de HDS, actúan como promotor de la fase Mo, dando lugar a un efecto de sinergia, siendo esto relacionado a las propiedades electrónicas de la TiO₂, en particular a la presencia de iones Ti³⁺. Por otro lado al estimar el número de vacantes de azufre, se encontró que solamente una pequeña proporción de todo el borde/esquina de los átomos de molibdenos presentes en los cristales de MoS₂, están activos para llevarse a cabo la HDS [45].

Klicpera *et. al.* (2002), observaron que en los catalizadores CoO-MoO₃/Mg y NiO-MoO₃/MgO, existe un fuerte efecto sinérgico entre Co(Ni) y Mo, siendo estos catalizadores de 1.5 a 2.3 veces más activos que los soportados en Al₂O₃. Algunos de los pasos clave fueron calcinar entre 300-350 °C para no provocar la pérdida del promotor en el seno del

MgO, utilizando un método (en este caso impregnación con soluciones de metanol) en el que los promotores depositados no cambien la estructura química y textura del catalizador MoO₃/MgO [46].

García *et. al.* (2001), prepararon catalizadores de W, Re, Ni-W, y Ni-Re, soportados en arcillas pilareadas, zeolitas ultra estables, carbón activado y alúmina, se determinó que la actividad aumenta cuando a los catalizadores monometálicos de W se les incorpora Ni, siendo esta diferencia más notoria cuando el soporte es alúmina. Para el resto de los soportes se determinó que aun con la incorporación de níquel, la actividad catalítica disminuye [47].

Klimova *et. al.* (2003), Mostraron que la incorporación de átomos de Al en la red de MCM-41 (SiO₂/Al₂O₃ = 30) causa el deterioro de sus características texturales y periodicidad, encontrando al mismo tiempo un incremento considerable en la acidez del material formado, generándose una alta dispersión de especies en estado óxido de Mo y Ni, debido a su fuerte interacción con los átomos de Al. Al introducir en el soporte especies de Mo sin promotor (Ni), se llevó a cabo la formación de Al₂(MoO₄)₃, produciendo un incremento de especies de Ni y Mo difíciles de reducir. Con base en lo anterior impregnaron simultáneamente especies de Ni y Mo, las cuales compiten interactivamente con los átomos de Al, impidiendo la formación de especies Al₂(MoO₄)₃ y logrando con ello la formación de bifenil, ciclohexilbenzeno y dicitlohexil [48].

Jia *et. al.* (2005), utilizaron zirconia de alta área superficial y un sólido amorfo tetragonal de ZrO₂, para soportar (Ni)Mo sulfurados, mostrando que la zirconia proporciona mejores actividades con respecto al soporte amorfo. Aun así no se superó la actividad de los catalizadores que utilizan alúmina como soporte, al ser probados en tiofeno [49].

Saih *et. al.* (2005), investigaron la actividad catalítica de NiMo soportado en TiO₂-Al₂O₃ para HDS de 4-MMDBT y 4,6-DMDBT, logrando obtener una mayor sulfuración que solo con Al₂O₃, esto fue atribuido a una baja interacción de las especies de molibdeno con el soporte compuesto, adicionalmente se observó una mayor hidrogenación en actividad [50].

Ramírez *et. al.* (2005), llevaron a cabo el HDT de crudo maya utilizando catalizadores de NiMo soportados en TiO₂-Al₂O₃, en los que la Ti fue incorporada por dos métodos, logrando mejorar la actividad catalítica en HDS, debido a que se incrementaron la acidez superficial y un gran número de sitios insaturados (asociados con los sitios activos en

HDT). Demostrando que los resultados están en función de la forma de incorporar al Ti. Los estudios mostraron que la incorporación de Ti en boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) muestra bajas actividades, al contrario de incorporar Ti en alúmina, demostrando que durante la calcinación de Ti en boehmita se forman grandes cantidades de enlaces Ti-O-Al y baja concentración de estructuras TiO_2 . Por el contrario, adicionando Ti a la superficie de la alúmina hay una mayor formación de TiO_2 , recubriendo mayormente la superficie de la alúmina lo cual mejora las propiedades de los materiales [51].

Escobar *et. al.* (2005), Prepararon óxidos nano-estructurados de TiO_2 para soportar CoMo, logrando una alta concentración de azufre en la superficie del catalizador, indicando que la TiO_2 fue parcialmente sulfurada durante la activación, teniendo en reacción una actividad dos veces mayor que con catalizadores soportados en alúmina, y al igual que con este último soporte, se obtiene la desulfuración directa de DBT, indicando una eficiente promoción de molibdeno debida al Co [52].

Cedeño *et. al.* (2003), presentaron resultados enfocados en NiMo soportados en Alúmina recubierta con 3% de titania, produciendo con ello una mayor cantidad de especies reducibles y una mayor sulfuración, la cual fue atribuible a una mayor cantidad de Ni octaédrico y por lo tanto, a una menor pérdida en la red de la alúmina como Ni tetraédrico [53].

Como complemento de las investigaciones experimentales mostradas hasta este punto, han surgido trabajos importantes que muestran tanto modelos como cálculos teóricos, que van acompañados de resultados experimentales, los cuales fueron enfocados para conocer la morfología y las propiedades electrónicas de la fase MoS_2 , NiMoS y CoMoS [54]. Dentro de las aportaciones mostradas se han calculado las energías superficiales para los bordes individuales de MoS_2 , demostrando que el borde de Mo es energéticamente el más estable en la superficie, estableciendo que la creación de una vacante de azufre en la esquina o el borde de Mo es posible bajo condiciones de HDS reales, además de que las propiedades de los sitios borde directamente explican por qué las reacciones de hidrogenación de aromáticos no son severamente inhibidas por el H_2S [25, 55, 56].

Actualmente existen una gran variedad de trabajos enfocados en los métodos de preparación para obtener estructuras bien definidas, tomando en cuenta que la mayoría de los casos, están enfocados en determinar el tipo de la estructura resultante para la síntesis de

catalizadores aplicados en HDS. En este estudio se tomaron algunos trabajos que muestran representativamente, las características principales que deben poseer los catalizadores para HDS, teniendo en cuenta que en su gran mayoría, mucho trabajo ha sido llevado a cabo para investigar el comportamiento de soportes como zirconio, sílica, zeolitas, carbón, titania y sobre todo alúmina. Algunos otros materiales utilizados para formar los catalizadores, han sido tungsteno para sustituir o complementar al Mo y fosfatos, estos últimos han sido tomados como aditivos. Siendo el mayor enfoque la comparación con catalizadores de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y a pesar de que en la mayoría de los casos se han reportado actividades superiores, se ha determinado que propiedades como las áreas superficiales, han sido muy pequeñas, sobre todo en materiales que utilizan ZrO_2 o TiO_2 , que a pesar de la alta actividad intrínseca, la actividad específica (por gramo de catalizador) permanece más baja, en comparación con catalizadores que contienen Al_2O_3 . Siendo así, el problema de bajas áreas superficiales y algunas otras propiedades importantes como la estructura, distribución de poros, sitios activos, dispersión de metales en el soporte, entre otros, puede ser planeado utilizando métodos alternativos de preparación. Lo anterior puede permitir controlar la arquitectura del catalizador y además incrementar las propiedades más relevantes. Teniendo en cuenta que hasta aquí se ha determinado que el desarrollo de catalizadores para HDS, requiere de MoS_2 altamente dispersado, esto es considerado para recubrir el soporte al menos con una nanocapa de Mo, la cual se logra al utilizar Mo entre el 8.5 y 15 % dependiendo del método de preparación [30, 33], ya que en la mayoría de los casos se ha encontrado que el aumento de la carga de metales en el soporte, disminuye el área superficial del catalizador, al igual que su actividad en hidrodesulfuración [43, 57]. El objetivo de lo anterior es que la carga de Mo forme una monocapa, haciendo que los grupos OH básicos sean completamente consumidos en la reacción con la fase Mo y las especies oxisulfuradas, formando las especies MoS_2 siendo estas fijas sobre el soporte [32]. Por otro lado se impide que los iones promotores de Ni o Co interactúen con el soporte, ya que al hacerlo pueden formar especies del tipo Co_9S_8 , las cuales son inactivas para HDS. De acuerdo a lo anterior, otro de los aspectos importantes y sobre el cual están enfocados diversos autores, es la relación L_c/L_a (ver Figura 2.5), como ya se ha explicado esta relación es importante ya que se pueden obtener catalizadores más activos, impidiendo en principio la expansión de la longitud lateral de los clusters de MoS_2 , para esto se valen de

dos aspectos importantes, uno de ellos es utilizar inhibidores que contengan como fuente principal C, ya que este impide el crecimiento lateral, y por otro lado, el uso de partículas esféricas de soporte hace que el crecimiento lateral también se vea reducido.

Adicionalmente el estudio de las diversas técnicas de preparación ha generado conocimiento sobre la naturaleza de los sitios catalíticos, que intervienen para llevar a cabo el proceso de HDS, por ello se han citado las características necesarias que deben tener los sitios activos:

Adición de H₂: Se requiere al menos una vacante para adsorber el sustrato, a través de al menos uno de sus anillos aromáticos. Se necesita una vacante para adsorber un átomo de hidrógeno con un carácter hidruro. Es necesaria la presencia de un átomo de S²⁻ en la vecindad capaz de adsorber un protón.

Rompimiento C-S: para adsorber el dihidro-, tetrahidro o hexadihidrointermediario, se requiere de una vacante, con una vacante adicional para activar (centro tipo Lewis) y retener el átomo de azufre y la presencia de S²⁻ que actúe como sitio básico [27].

El estudio y uso de diversos tipos de catalizadores para HDS, trae como consecuencia la observación de varias reacciones en un proceso real, siendo esto difícil de analizar y mucho más tratar de entender cada reacción de manera individual y sus efectos competitivos, por ello se hace necesario utilizar moléculas modelo, tales como DBT y 4,6-DMDBT para entender la cinética y mecanismos de reacción.

Con base en lo anterior se hace necesario comprender también las rutas de reacción que han sido observadas con las moléculas modelo propuestas, lo cual implica entender aún más la naturaleza de los catalizadores, y las vías por las cuales llevan a cabo la serie de reacciones implicadas en HDS.

2.7. Red reaccional de DBT y 4, 6-DMDBT

Como ya se ha visto en los reportes de literatura, las moléculas modelo más utilizadas para el proceso de HDT, son el DBT y el 4,6-DMDBT que tienen diferentes reactividades sobre los catalizadores promovidos, teniendo en cuenta que el efecto del promotor (Co o Ni) sobre la actividad del Mo es notablemente diferente, observándose dos rutas de reacción para las moléculas modelo, desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID).

2.7.1. Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno (DBT).

Una de las reacciones más estudiadas en HDS es la de DBT, de la cual se dispone de información de la cinética y mecanismo reaccional. Houalla *et. al.* (1980) [58], propusieron la red de reacción generalmente aceptada para HDS de DBT, la cual se muestra en la Figura 2.6.

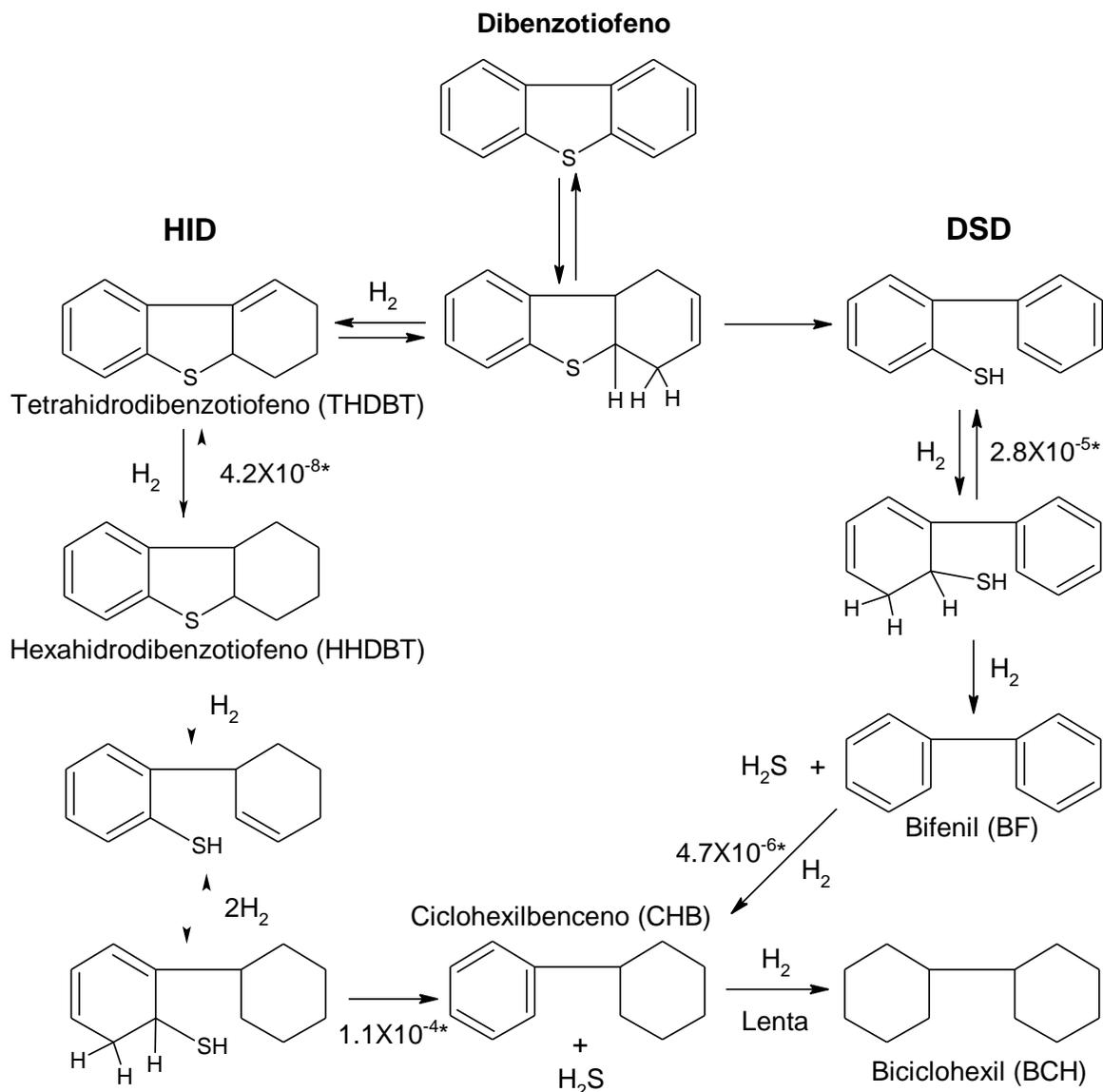


Figura 2.6. HDS de DBT utilizando CoMo (NiMo)/ Al_2O_3 . *Constantes de velocidad de reacción ($L/g_{cat} s$) [58].

La red presenta dos vías paralelas de reacción, una involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos al producir bifenil (BF). En catalizadores de

CoMo esta vía aporta un 80% de la velocidad global de HDS [59]. Por otro lado en la Figura 2.6, se puede observar que la vía de desulfuración directa es más rápida que la vía de hidrogenación hasta en tres órdenes de magnitud. Una vez que se ha formado el bifenilo se lleva a cabo la hidrogenación de los anillos aromáticos, y de una manera relativamente lenta se produce ciclohexilbenceno (CHB). La otra vía es la hidrogenación (HID), en la que el heteroátomo se conserva llevándose a cabo la hidrogenación de uno de los anillos, para producir tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). De acuerdo a las condiciones antes mencionadas, el THDBT y el HHDBT se encuentran en equilibrio durante el HDT, por otro lado los dos compuestos formados se consideran inestables, reaccionando rápidamente para llevar a cabo la ruptura del enlace C-S y una segunda HID ciclohexilbenceno (CHB), siendo este producto donde convergen las dos vías de reacción.

Al final de la red propuesta se tiene la reacción del CHB, para producir BCH a través de una hidrogenación, considerando esta reacción lenta con respecto a las anteriores. Cabe mencionar que una parte importante en la producción de THDBT y HHDBT, depende de la capacidad hidrogenante del catalizador y la concentración de H₂S [58].

2.7.2. Hidrodesulfuración de 4, 6-Dimetildibenzotiofeno (4, 6-DMDBT)

Para el caso del 4,6-DMDBT el esquema de reacción es el mismo que el de DBT [27, 59], en la Figura 2.7 se muestra el esquema de reacción del 4,6-DMDBT comparándose con la ruta de reacción del DBT.

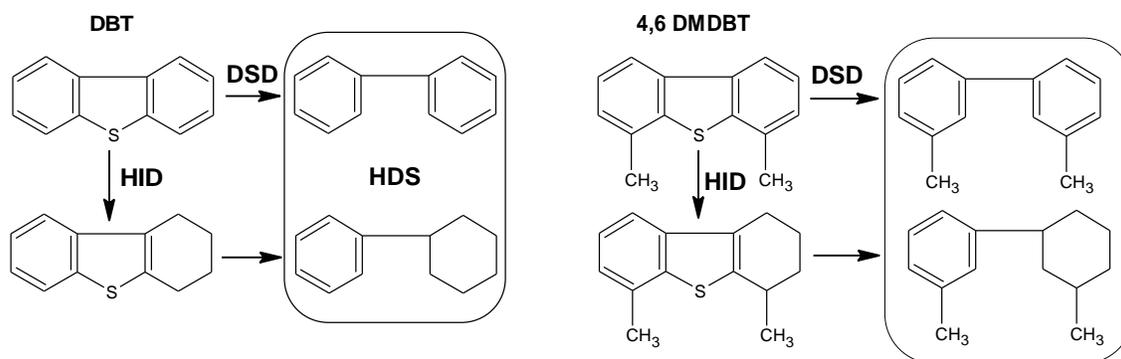


Figura 2.7. Rutas de reacción para DBT y 4, 6-DMDBT [58].

De acuerdo a la Figura 2.7, se observa que la molécula de 4, 6-DMDBT sigue la reacción por dos rutas paralelas similares a las del DBT, siendo estas la desulfuración directa y la de hidrogenación.

La disminución en la reactividad del 4,6-DMDBT se atribuye a varios factores, siendo algunos de ellos:

- Impedimento estérico debido a los grupos metilo en la adsorción y paso de eliminación de los dihidrointermediarios.
- Impedimento estérico por los grupos metilo en la ruptura del enlace C-S
- Sólo un átomo de H está disponible para la ruptura del enlace C-S para proceder con el paso de eliminación en el 4,6-DMDBT.
- Un efecto por parte del grupo metilo sobre la acidez del átomo de H en las posiciones 4 y/o 6, implicado en el paso de eliminación.

En general se ha demostrado que la molécula de DBT es más reactiva que la molécula del 4,6-DMDBT, siendo el grado de reactividad dependiente del método de preparación de los componentes y estructura final del catalizador [7, 60, 61, 62].

Meille *et. al.* (1997), estudiaron el mecanismo de transformación del DBT y del 4,6-DMDBT, encontrando que la HDS ocurre sobre un solo tipo de sitio, mostrando la hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos. Al mismo tiempo determinaron que la velocidad de transformación de las moléculas estudiadas decrece en el siguiente orden $DBT > 4,6-DMDBT$, de acuerdo a cada ruta de reacción observaron que la inhibición de los grupos metil en las posiciones 4 y 6, solamente afecta el paso de desulfuración directa, haciéndose claro que la transformación del DBT es inhibido por la presencia de los grupos metil cerca del átomo de azufre. De acuerdo a lo anterior, se propuso que el mecanismo de HDS, involucra preliminarmente la hidrogenación parcial del sistema aromático adsorbido. Sobre el mismo sitio, el intermediario considerado que en este caso puede ser un dihidrodibenzotiofeno, puede ser hidrogenado (siguiendo la ruta de hidrogenación conocida o de desulfuración directa) de acuerdo a su estructura: DBT genera preferentemente bifenil, mientras que el 4,6-DMDBT es transformado de acuerdo a la ruta de hidrogenación [7].

Michaud *et. al.* (1998), analizaron catalizadores de NiMo/Al₂O₃ determinando que la transformación de DBT ocurre a través de dos reacciones paralelas, la primera es desulfuración directa para obtener bifenil, y la segunda reacción de HDS primero produce

tetrahidrodibenzotiofeno y posteriormente ciclohexilbenceno, estimándose que la ruta de desulfuración directa fue más rápida que la ruta de HID por un factor de 4. Por otro lado en la reacción de 4,6-DMDBT obtuvieron un esquema de reacción similar al del DBT, encontrando que la reacción de HID fue cinco veces más rápida que la ruta de DSD. Al hacer una comparación entre las velocidades de reacción, encontraron que la ruta de desulfuración directa del DBT fue un factor de veinticinco veces más alta, en comparación con la ruta de desulfuración directa del 4,6-DMDBT [63].

Vanrysselberghe *et. al.* (1998), Analizaron la reacción de 4,6-DMDBT con un catalizador de CoMo/Al₂O₃, encontrando dos tipos de sitios activos sobre la superficie del catalizador: sitios σ para hidrogenólisis y sitios τ para reacciones de hidrogenación, determinando que la superficie de reacción entre los reactantes absorbidos sobre ambos sitios σ y τ , fueron el paso controlante, los productos de reacción fueron 3,3'-dimetilbifenil, *cis* y *trans*-3-metilciclohexiltolueno los cuales fueron agrupados y H₂S, logrando una conversión del reactante entre el 7.3 y 54%, siendo este principalmente hidrogenado. Haciendo una comparación con la HDS de DBT determinaron que la conversión hacia bifenil fue mayor para DBT, mientras que la conversión hacia ciclohexilbenceno fue mayor para el 4,6-DMDBT. Por otro lado, encontraron que la constante de equilibrio de absorción sobre los sitios σ fue mayor con el DBT, estableciendo que las reacciones de hidrogenólisis involucran la absorción de las moléculas, a través del átomo de azufre sobre los sitios σ , indicando que los grupos metil del 4,6-DMDBT impiden estéricamente la absorción en sitios σ . Paralelamente, para la constante de equilibrio de absorción sobre los sitios τ fue mayor para el 4,6-DMDBT [64].

Bataille *et. al.* (2000), Estudiaron el efecto promotor de Co y Ni en catalizadores de Mo/Al₂O₃, analizando las rutas de reacción del DBT y 4,6-DMDBT encontraron que existe una baja reactividad del 4,6-DMDBT en comparación con el DBT, indicando que la baja reactividad no puede atribuirse a la fuerza de absorción de los reactantes. Establecieron que en la presencia de ambos reactivos (DBT y 4,6-DMDBT) existe una inhibición mutua en las dos rutas de reacción conocidas. Cuando solo se utilizó el catalizador Mo/Al₂O₃, se observó una mayor actividad para el 4,6-DMDBT, debido a una alta velocidad de hidrogenación. Por otro lado determinaron que los valores de actividad fueron similares al

obtener una relación $k_{\text{DBT}}/k_{4,6\text{DMDBT}}=1.1$, lo cual confirmo que las dos moléculas tiene iguales coeficientes de adsorción [62].

De acuerdo a Egorova *et al.* (2004), al obtener catalizadores por impregnación, observaron que la promoción del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con Ni o Co, desarrolla la ruta de desulfuración directa y hace más rápida la ruta de hidrogenación, así, durante la reacción de DBT con $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observaron cuatro productos de reacción, siendo bifenil y ciclohexilbenceno los productos finales de las rutas de desulfuración directa e HID respectivamente. A su vez, por HID y como productos intermedios obtuvieron tetrahidrodibenzotiofeno y hexahidrodibenzotiofeno. Con respecto a la HDS del 4,6-DMDBT sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observaron la producción del 3,3-dimetilbifenil en la ruta de desulfuración directa y la presencia de 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno, 1-metil-3-ciclohexano y 3,3'-dimetilbicyclohexil, determinando que la ruta de HID fue mucho más alta que la ruta de desulfuración directa. En general encontraron que la ruta de desulfuración directa de DBT fue ligeramente más alta sobre el catalizador con Ni, que sobre el catalizador con Co, y ambos fueron mucho más activos que usando solo Mo sobre el soporte. Al mismo tiempo determinaron que la velocidad de HID fue más alta en los catalizadores con Co y Ni que usando solo Mo, mostrando que la distribución de productos fue diferente [65].

En general se ha visto que la función de los promotores Co o Ni ha sido para incrementar tanto las rutas de DSD como la de HID, observando a su vez que la baja reactividad del 4,6-DMDBT es debida a su baja fuerza de adsorción sobre el catalizador, mientras que otros explican que es debido al impedimento estérico de los grupos metil, para la ruptura del enlace C-S. Adicionalmente se ha demostrado que las constantes de equilibrio de adsorción del DBT y del 4,6-DMDBT son las mismas sobre el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para el caso del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, las constantes de equilibrio de adsorción se han observado con diferentes valores para cada compuesto adsorbido. Con lo anterior también se ha sugerido que la desulfuración directa y la HID, están determinadas por la adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie del catalizador, indicando que la desulfuración directa ocurre sobre los sitios σ y la ruta de HID ocurre sobre los sitios τ , determinando con ello el tipo de productos y ruta de reacción observada en cada caso.

Si bien hasta ahora se ha hecho un repaso sobre las propiedades, rutas de reacción, comparación entre las diferentes preparaciones y tipos de catalizadores, determinando con

lo anterior las propiedades básicas para su funcionamiento en HDS, se hace también importante el conocer parte de la génesis de los catalizadores, la cual consiste en la mayoría de los casos conocer el tipo de precursores y sobre todo la distribución de especies contenidas en la soluciones salinas preparadas, que al final proporcionan parte de las propiedades de los materiales sintetizados.

2.8. Distribución de especies en solución para la síntesis de catalizadores aplicados en HDS

Generalmente para determinar la innovación de las nuevas técnicas de preparación se toman como referencia catalizadores industriales, usando como punto de inicio su composición, a partir de la cual las nuevas técnicas varían la relación metálica Ni/Mo y Co/Mo, para la obtención de catalizadores más activos en hidrodesulfuración [31, 32, 33]. Para lograr lo anterior numerosos trabajos se han enfocado en el punto de partida para la preparación de los catalizadores, antes de proponer un nuevo método de preparación o modificaciones a métodos ya existentes, siendo este el establecimiento de las especies requeridas que parten de las sales precursoras, que son seleccionadas en función del tipo de método de preparación, para formar los catalizadores de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$. A continuación se hace una breve revisión al respecto.

Wang *et. al.* (1982), estudiaron la génesis de preparación del catalizador $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, analizando el efecto del pH (con el uso de HNO_3 y NH_4OH) en las soluciones de heptamolibdato de amonio (HMA) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, determinando la presencia dominante de la especie monomérica MoO_4^{2-} en soluciones a pH's entre 8.6 y 10, indicando a su vez que estas moléculas pueden ser adsorbidas selectivamente sobre sitios específicos en la superficie del soporte. Por otro lado a pH de 3.9 las especies obtenidas son $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, mencionando que una vez que el material es secado a 150°C se observa la presencia de especies MoO_3 . Paralelamente determinaron que altas concentraciones de HMA en solución al ser depositado en el soporte (alúmina) y calcinado (a 500°C), produce el crecimiento de cúmulos (clusters), formando islas de Mo ligado con varias capas de profundidad, y solamente en bajas cargas puede existir el monómero como especie mayoritaria, siendo lo anterior un factor controlante en el tamaño del cluster [66].

Spanos *et. al.* (1990), al estudiar la adsorción de molibdatos sobre γ -alúmina observaron la presencia de iones Mo_xO_y^z , mostrando básicamente la presencia de la especie MoO_4^{2-} encontrada a pH entre 5 y 12 con una concentración $C_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, por el contrario para concentraciones de 0.84 mol/dm^3 con pH entre 6 y 11, se obtienen principalmente especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. También mostraron que los grupos responsables para la creación de los sitios de adsorción sobre los cuales los molibdatos están localizados, son principalmente hidróxilos superficiales protonados [67].

Blanchard *et. al.* (1995), analizaron el efecto de gentes complejantes, para la síntesis por impregnación del catalizador CoMo , mencionando que al utilizar como agente complejante la etilendiamina, el molibdeno aparece disperso en especies de oxomolibdeno, las cuales pueden estar ligadas por alguno de los siguientes tres mecanismos: adsorción irreversible con los grupos OH de la superficie básica para formar monomolibdato; fisisorción en gran medida reversible sobre sitios Al^{3+} insaturados coordinadamente y precipitación caracterizada por la presencia de $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27}]$. Adicionalmente establecieron que en el paso de secado se podría inducir la formación de iones heptamolibdato a través de la siguiente ecuación reversible: $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$. A su vez, determinaron la presencia de iones tetraédricamente coordinados Co^{2+} después de la calcinación, indicando que la etilendiamina evita la formación de Co_3O_4 y de CoAl_2O_4 , lo anterior debido a la alta estabilidad térmica del complejo $\text{Co}(\text{etilendiamina})_3^{2+}$, comparado con $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Por otro lado, el mismo comportamiento fue observado con otros agentes complejantes básicos [68].

Inamura *et. al.* (1997), prepararon soluciones de nitrato de cobalto y heptamolibdato de amonio, las soluciones fueron mezcladas con agentes quelantes los cuales fueron ácido nitrilo triacético y ácido L-glutámico, utilizando amonio para ajustar el pH, teniendo que a pH entre 5 y 6 obtuvieron el complejo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; a pH entre 9 y 11 formaron $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$; a pH de 9.2 vieron la presencia de especies monoméricas de Mo (MoO_4^{2-}) y a pH entre 2 y 7 del heptámero $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Determinaron que el agente quelante ayuda a la estabilidad de los complejos, pudiendo existir en la solución de impregnación y en el soporte durante el proceso de secado, además de ayudar a impedir que las especies de Co interactúen con los iones Al^{3+} y las especies de Mo, impidiendo la formación de aluminatos de Co [69].

Bergwerff *et. al.* (2008), prepararon soluciones en las cuales determinaron la interacción entre cationes de Co^{2+} unidos en la parte exterior de diferentes aniones molibdato $\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$. Dentro de los diferentes aniones de molibdeno identificaron a pH entre 2 y 7 especies de MoO_4^{2-} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ teniendo como predominante al $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, observando a su vez que a partir de un pH de 5 se forma el complejo MoO_4^{2-} . Concluyeron que la preparación de los catalizadores usando soluciones de heptamolibdato/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, generalmente da rendimientos ineficientes, lo cual explicaron por dos vías: la primera es asumiendo que la interacción entre los aniones $\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$ y Co^{2+} es débil, para ser retenido después de la depositación de los complejos metal-ión sobre la superficie del soporte, la segunda vía es que la presencia de NH_4^+ produce la formación de $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{MoO}_{18}]$ y por lo tanto un decrecimiento en la dispersión de la fase Mo [70].

Iannibello *et. al.* (1979), determinaron que las propiedades del catalizador $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ son afectadas por el método de preparación, una vez que analizaron los cambios químicos en la preparación y estructura de las oxo-especies de cobalto y molibdeno formadas. Indicaron que la adsorción de molibdato por la alúmina involucra un intercambio de los grupos $-\text{OH}$ de la superficie por iones $[\text{MoO}_4]^{2-}$. A su vez, encontraron que la especie predominante oxo-molibdeno (VI) en el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, depende de la concentración de Mo, indicando que existe un fuerte enlace tetraédrico de $[\text{MoO}_4]$ para la siguiente relación $< 5\text{g MoO}_3/100\text{g Al}_2\text{O}_3$, por otro lado existe un enlace menos fuerte para la relación $> 5\text{g MoO}_3/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ así como también para el octaédrico $[\text{MoO}_6]$ con la relación $>12\text{g MoO}_3/100\text{g Al}_2\text{O}_3$. Además con la adición de nitrato de cobalto para formar el catalizador $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observaron especies de cobalto tetraédricas y octaédricas, siendo estas últimas encontradas en mayor proporción [71].

Escobar *et. al.* (2002), al utilizar trisecbutóxido de aluminio estudiaron la estructura de la alúmina al ser sintetizada por el método sol-gel, así como también el efecto en su estructura al adicionar TiO_2 y ZrO_2 , a partir de utilizar HNO_3 para la hidrólisis del catalizador como agente complejante. Analizando el efecto de las temperaturas de calcinación determinaron la presencia de configuraciones tetraédricas, pentaédricas y octaédricas, tanto en alúmina sola como en las mezclas con TiO_2 y ZrO_2 . Además mostraron que a una temperatura de 1170 K preparando solo alúmina, encontraron la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual es formada solo por configuraciones tetraédricas y octaédricas, indicando que en los otros casos donde

aparecen configuraciones pentaédricas, se debe principalmente por la sustitución de oxígenos de la red en simetría octaédrica por grupos hidróxido o por defectos en la red, debido al oxígeno adyacente al núcleo de aluminio [72].

Mazurelle *et. al.* (2007), prepararon catalizadores por impregnación a humedad incipiente, utilizaron heptamolibdato de amonio que en bajas cargas aparecen las entidades $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, las cuales están formadas durante la maduración y se preservan durante el paso de secado, al mismo tiempo utilizaron nitrato de cobalto que fue utilizado para preparar la sal $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$, que en solución se obtienen los iones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ y Co^{2+} , indicando que estos son los precursores más eficientes con los cuales se observó una alta dispersión y un alto efecto promotor [73].

Como se ha visto, para el control en la preparación de los catalizadores requeridos se necesita del estudio de las sales precursoras en solución, que proporciona el conocimiento acerca de la especiación de cada sal, en función del tipo de sal y de su concentración, con ello se determina la interacción entre los iones y la superficie metálica del soporte, determinando que tales interacciones deben influenciar la dispersión y estructura final del catalizador [74]. Como se ha visto, los complejos en solución para catalizadores aplicados en HDS han sido estudiados extensivamente a través de diversas técnicas, determinando los principales complejos requeridos y las condiciones de preparación, tanto en pH como en concentración [75]. Lo anterior debe ser complementado con el tipo de método de preparación, ya que este juega un papel muy importante con el cual se determina el tipo de complejos que deben ser obtenidos, y que favorecerán la estructura y actividad del catalizador final.

2.9. Contenido de metales en los catalizadores para HDS

En la Tabla 2.3 se muestra el contenido de metales en catalizadores de $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, como ya se ha visto, la estructura final de los catalizadores dependerá entre otros factores de la proporción de metales que varía de acuerdo al método de preparación, teniendo en cuenta que las cargas varían con el objetivo de incrementar la actividad. Con base en la tabla, se tiene que los catalizadores que han sido utilizados desde hace algunas décadas, en promedio poseen una carga de molibdeno entre el 3 y el 15 %, a su vez la carga promedio para Ni o Co, se encuentra entre el 1 y el 4 % [8]. Un aspecto importante a notar en la

tabla, es que el reporte del contenido en % masa en algunos casos fue enfocada en las especies en estado óxido y en otros son en % masa de la especie atómica.

Tabla 2.3. Contenido de metales en el soporte para catalizadores Co(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃

CONTENIDO DE METALES (% PESO)			RELACIÓN DE LA CARGA METÁLICA				FUENTE
Especies de Co	Especies de Ni	Especies de Mo	Co/(Co+Mo)	Ni/(Ni+Mo)	Co/Mo	Ni/Mo	
-	3.0NiO	14.0MoO ₃	-	0.18	-	0.21	Ochoa <i>et. al.</i> (1979) [76]
1Co	-	3Mo	0.25	-	0.33	-	Thakur <i>et. al.</i> (1982) [57]
3.0CoO	-	13.0MoO ₃	0.19	-	0.23	-	Gour <i>et. al.</i> (1982) [77]
3.6CoO	-	13.5MoO ₃	0.21	-	0.27	-	Inamura <i>et. al.</i> (1997) [69]
-	3NiO	14MoO ₃	-	0.18	-	0.21	Michaud <i>et. al.</i> (1998) [63]
-	2.9NiO	15.3MoO ₃	-	0.16	-	0.19	Kabe <i>et. al.</i> (2001) [42]
3.5CoO	3.0NiO	14.6MoO ₃	0.19	0.17	0.24	0.20	Klicpera <i>et. al.</i> (2002) [46]
2.59Co	-	14.3Mo	0.15	-	0.18	-	Okamoto <i>et. al.</i> (2003) [31]
-	4.0NiO	17.0MoO ₃	-	0.19	-	0.24	Kim <i>et. al.</i> (2003) [43]
3Co	3Ni	8Mo	0.27	0.27	0.38	0.38	Egorova <i>et. al.</i> (2004) [65]
3.0Co	-	12.5Mo	0.19	-	0.24	-	Pérez <i>et. al.</i> (2004) [78]
2.2Co	-	8.3Mo	0.21	-	0.26	-	Bezverkhyy <i>et. al.</i> (2005) [33]
2.88Co	-	12.85Mo	0.18	-	0.22	-	Nicosia <i>et. al.</i> (2005) [44]
3.5Co	-	14.6Mo	0.19	-	0.24	-	Escobar <i>et. al.</i> (2005) [52]

Como ya se ha mencionado, muchos estudios se han enfocado en la carga de Mo sobre la alúmina, encontrándose que para la cantidad de especies de molibdeno depositadas hay un límite, el cual está establecido cuando se forma una monocapa (aproximadamente entre el 10 y 12 % [8]) sobre la superficie del soporte. A su vez, al incrementar el contenido de Mo se incrementa el número de bloques (slabs) los cuales serán decorados en sus bordes o esquinas, por la depositación del promotor elegido Co o Ni, teniendo en cuenta que se debe cuidar el incremento de la carga de metales ya que se puede llegar a la formación de estructuras no deseadas, como es el caso que se da por el incremento de la concentración de Co, con el cual se induce la formación de especies Co_9S_8 las cuales son inactivas para HDS [8].

Hasta aquí las características necesarias que deben cumplir los catalizadores para llevar a cabo el proceso de HDS son muy específicas, por ello con los avances mostrados durante varios años con respecto al entendimiento de la estructura de los catalizadores, rutas de reacción y los principales metales utilizados, se han logrado estudiar diversas técnicas de preparación, las cuales han permitido cada vez un mayor incremento en actividad. Dado lo anterior, aun se hacen necesarios estudios más detallados hacia las técnicas ya existentes o hacia nuevas técnicas, que permitan entender con mayor precisión como lograr un mayor control en la arquitectura de los catalizadores. Así, una nueva propuesta es el uso de los sistemas de microemulsión, que ha probado ser una de las técnicas que permite incrementar las propiedades de los materiales sintetizados, al mismo tiempo su uso ha permitido la síntesis de diversos materiales en condiciones ambientales, sin requerimientos o procedimientos extenuantes como se mostrará a continuación.

2.10. Sistemas de microemulsión y síntesis de materiales

A continuación se hace una revisión de los sistemas de microemulsión, partiendo de su conceptualización y sus diversas características, para posteriormente mencionar algunas de las propiedades que confieren a los materiales sintetizados.

2.10.1. Microemulsiones, tensoactivos y su clasificación

Una microemulsión se define como un sistema formado por una fase acuosa, una fase orgánica y un tensoactivo, siendo dicho sistema una solución ópticamente isotrópica y estable. En escala macroscópica la microemulsión parece ser homogénea, pero

molecularmente es heterogénea, la estructura interna de una microemulsión a una temperatura dada está determinada por la proporción de sus constituyentes, la estructura puede ser una fase bicontinua o consistir de nano-gotas esféricas, con una distribución de un tamaño promedio homogéneo [79, 80, 81].

De acuerdo a la Figura 2.8, si la concentración de agua es superior a la concentración del agente orgánico, la estructura interna de la microemulsión consiste de gotas nano-métricas de la fase orgánica (micelas directas), dispersas en una fase continua de agua. Si la concentración de la fracción orgánica es aproximadamente igual a la fracción de agua, se obtiene una fase bicontinua sin una forma definida, esto es, la formación de canales bicontinuos. Con una alta concentración de la fracción orgánica se forma una estructura con nano-gotas de agua (micelas inversas), también conocida como una microemulsión inversa [82].

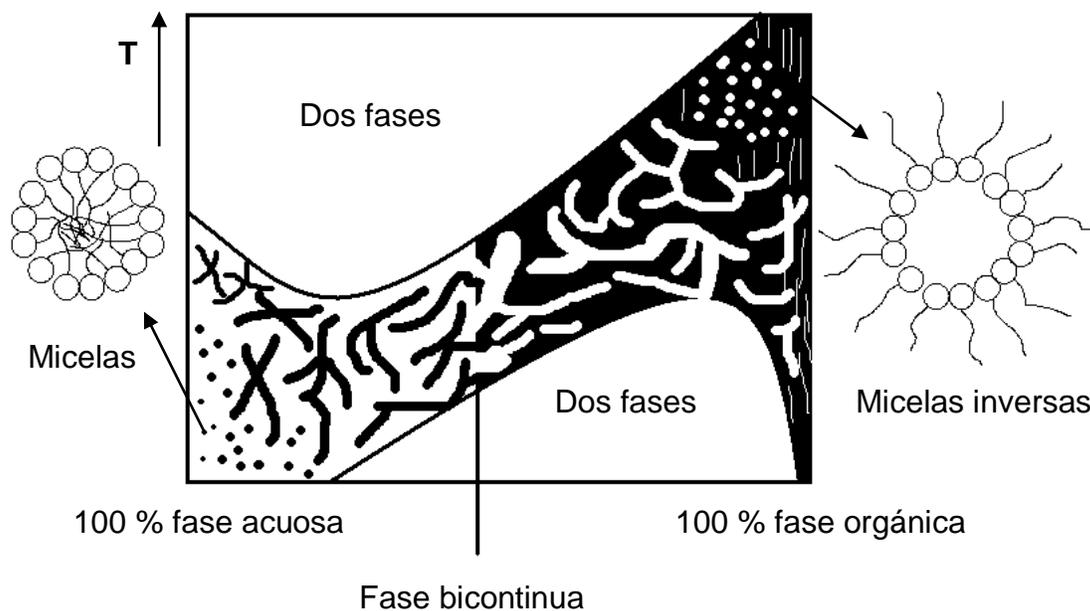


Figura 2.8. Estructura microscópica de una microemulsión a una concentración dada de tensoactivo como función de la temperatura y concentración de agua [83].

El tamaño de las diferentes gotas varía de 10 a 100 nanómetros, dependiendo del tensoactivo utilizado y de la temperatura, siendo el sistema sensible con ambos [84].

Dentro de las diferentes formas que pueden tener los sistemas de microemulsión, en algunos casos conviene visualizarlas como sistemas complejos de gran área interfacial, entre microestructuras de fase acuosa y fase orgánica, tales como el esquema bicontinuo (Figura 2.9) propuesto por Scriven (1977) [85]. Es justamente la gran área interfacial que hace que el tensoactivo pueda disponer de un medio adecuado para satisfacer su afinidad dual, produciendo un sistema con energía libre inferior a aquella de las fases separadas [84, 85].

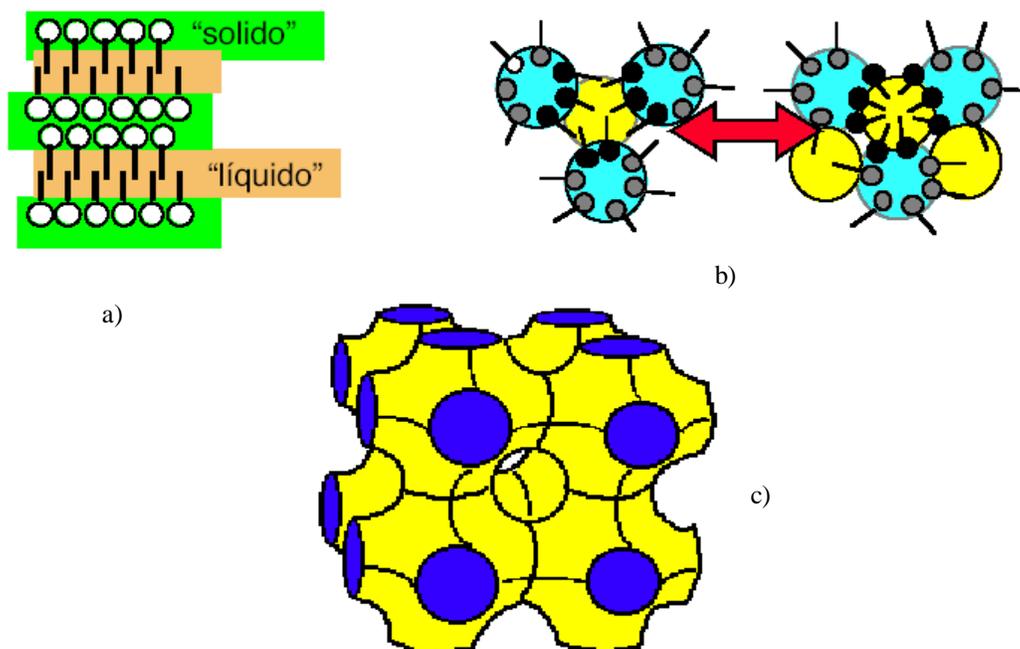


Figura 2.9. Modelos de estructura para microemulsiones: a) Sistema lamelar, b) mezcla de micelas directas y micelas inversas, c) sistema bicontinuo (superficie de Schwartz) [85].

Como se intuye, el tensoactivo juega un papel importante en la preparación de microemulsiones, ya que es una especie química con una naturaleza o estructura polar-no polar, que tiende a localizarse entre las fases orgánica y acuosa, formando una capa monomolecular adsorbida en la interfase [86].

La ubicación del tensoactivo en la interfase, impide el tráfico de moléculas que van de la superficie al interior del líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo el fenómeno de tensión superficial. En la Figura 2.10 se muestra el esquema que representa al

tensoactivo. Como se observa, la molécula está compuesta de dos partes fundamentales, una es la parte que contiene al grupo polar el cual es afín a la fase acuosa, la otra parte contiene al grupo no-polar el cual es afín a la fase orgánica de la microemulsión [87, 88].

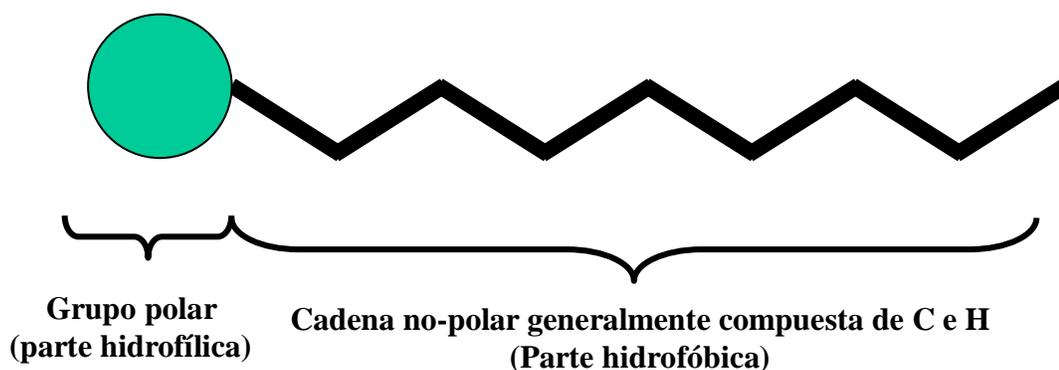


Figura 2.10. Representación esquemática de un tensoactivo

Otro aspecto importante de los tensoactivos cuando son parte de un sistema de microemulsión, es la concentración micelar crítica [89], que indica que se tiene la concentración mínima de tensoactivo con la cual se forman sistemas micelares, al alcanzar dicha concentración con una determinada cantidad de tensoactivo, ocurren cambios importantes en la formación de una microemulsión, siendo estas [90, 91]:

- El cambio espontáneo de la tensión superficial: La cual está en función del tipo de tensoactivo utilizado y de la interacción con la fase orgánica del sistema principalmente.
- El cambio en la conductividad: Esta dependerá del tipo de tensoactivo utilizado, el cual puede ser iónico o anfótero.
- El cambio en la viscosidad del sistema: Dependerá principalmente del tipo de cadena no-polar que posea el tensoactivo utilizado, tomando en cuenta que conforme la longitud de la cadena no-polar sea mayor, la viscosidad del sistema se incrementará.
- El cambio en el pH del sistema: Estará en función de las propiedades de los componentes de la microemulsión, habiendo un efecto importante de los grupos que conforman el tensoactivo utilizado.
- Como resultado de los puntos anteriores, el tamaño e interacción de las micelas [92].

Lo anterior indica que el tipo de microestructura formada se controla con la naturaleza del tensoactivo, su concentración, la temperatura y la estructura molecular de la fase orgánica [89]. A este respecto, con base en los requerimientos de esta investigación, se tomaron en cuenta solo dos tipos de tensoactivos, los cuales se clasifican de acuerdo a las siguientes características [93]:

Los tensoactivos aniónicos, estos se ionizan en solución, a su vez el grupo hidrofóbico queda cargado negativamente, estos tensoactivos se caracterizan principalmente porque en su fracción orgánica están unidos grupos como $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O-PO}_3^{2-}$, a su vez en la misma molécula están presentes cationes orgánicos e inorgánicos, algunos ejemplos son: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ .

Los tensoactivos catiónicos, son aquellos que en solución se ionizan, quedando el grupo hidrófobo cargado positivamente. Generalmente son derivados de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, la mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de alquilaminas o sales de amonio cuaternario, en estas la cadena carbonada larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado lo constituye el N cuaternario. Algunos de los aniones que pueden estar presentes en la molécula del tensoactivo son: Cl^- , Br^- , OH^- , $-\text{SO}_4^{2-}$.

De acuerdo a la clasificación de los tensoactivos mencionados anteriormente, estos pueden utilizarse para la preparación de microemulsiones directas o inversas, para el caso de las microemulsiones inversas, la cantidad de gotas formadas dependerá del agua adicionada, y su tamaño promedio dependerá de la fase orgánica y del tensoactivo utilizado [94].

En la Figura 2.11 se muestra el diagrama de fases de las microemulsiones, específicamente los intervalos (promedio) requeridos de cada fase para la formación de microemulsiones inversas, aplicables para la preparación de partículas catalíticas son los siguientes [95]:

Tensoactivo (%): 5-35

Fase orgánica (%): 50-75

Fase acuosa (%): 25-55

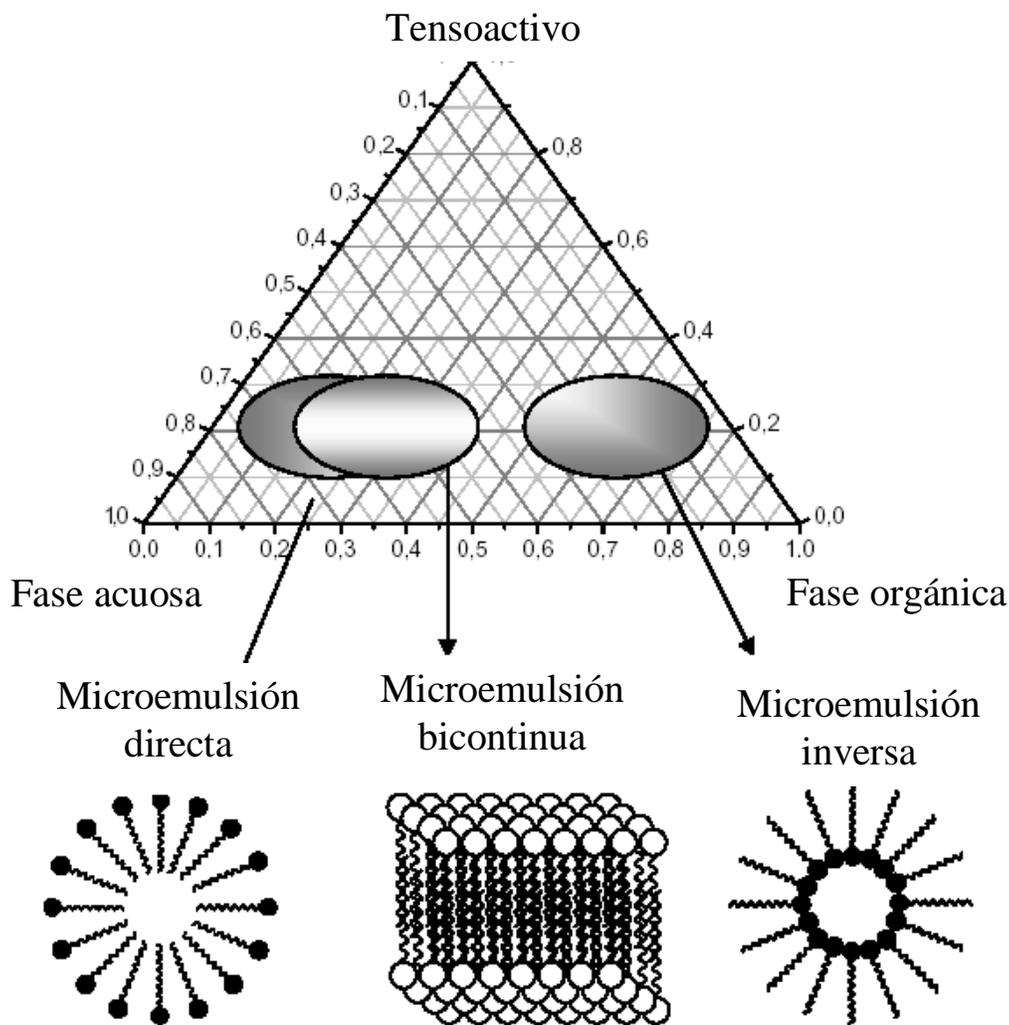


Figura 2.11. Identificación de las microemulsiones en el diagrama de fases [90]

Una de las propuestas para formar una microemulsión inversa, es adicionar de forma paulatina la fase acuosa a la fase orgánica (fase orgánica + tensoactivo), observándose inicialmente una solución turbia, al continuar la adición de la fase acuosa desaparece la turbidez, formándose de manera espontánea la microemulsión, la cual es totalmente transparente a simple vista [79, 90].

Una de las más importantes propiedades de los sistemas micelares es su disponibilidad para solubilizar una gran variedad de especies, por otro lado se pueden llevar a cabo reacciones tanto orgánicas como inorgánicas [96], con el objetivo de obtener diversos productos que van desde la síntesis de fármacos, hasta la formación de partículas metálicas [82, 97]. Con

este fin, se describen a continuación algunas de las síntesis, en las que a través de su análisis, se ha demostrado la eficiencia del método de microemulsión.

2.10.2. Síntesis de nano-partículas

El término microemulsión fue definido primero por Schulman y Friend en 1940 [79], siendo Gault en colaboración con Friberg, la idea de utilizar las microemulsiones para la preparación de catalizadores. Fue Gault quien investigó la relación entre el tamaño de partícula de un catalizador (basado en un metal de transición) y las reacciones de isomerización de hexanos [98]. Como ya se ha mencionado, en el método de impregnación la morfología del soporte catalítico tiene efecto en la estructura y el tamaño de las partículas de metal, además es bastante difícil controlar la composición de las partículas metálicas, lo anterior se ha visto resuelto de acuerdo a Boutonnet *et al.* (1980), mostrando que el método de microemulsión hace posible preparar pequeñas partículas de metal con una distribución y composición más uniforme [82, 99].

De acuerdo a lo anterior, la microemulsión puede ser concebida como pequeños compartimentos hechos de los enlaces hidrofílicos del tensoactivo y agua, en el interior hidrofílico de las gotas formadas pueden disolverse materiales, tales como metales de transición y sales que sirven como precursores de la partícula de metal requerida [96]. Para la preparación de partículas hechas a base sales precursoras de los metales requeridos, se han considerado dos caminos [100]:

- Mezcla de dos microemulsiones, una con la sal precursora y la otra conteniendo el agente precipitante (ver Figura 2.12).
- Adición del agente precipitante directamente a la microemulsión conteniendo el metal precursor.

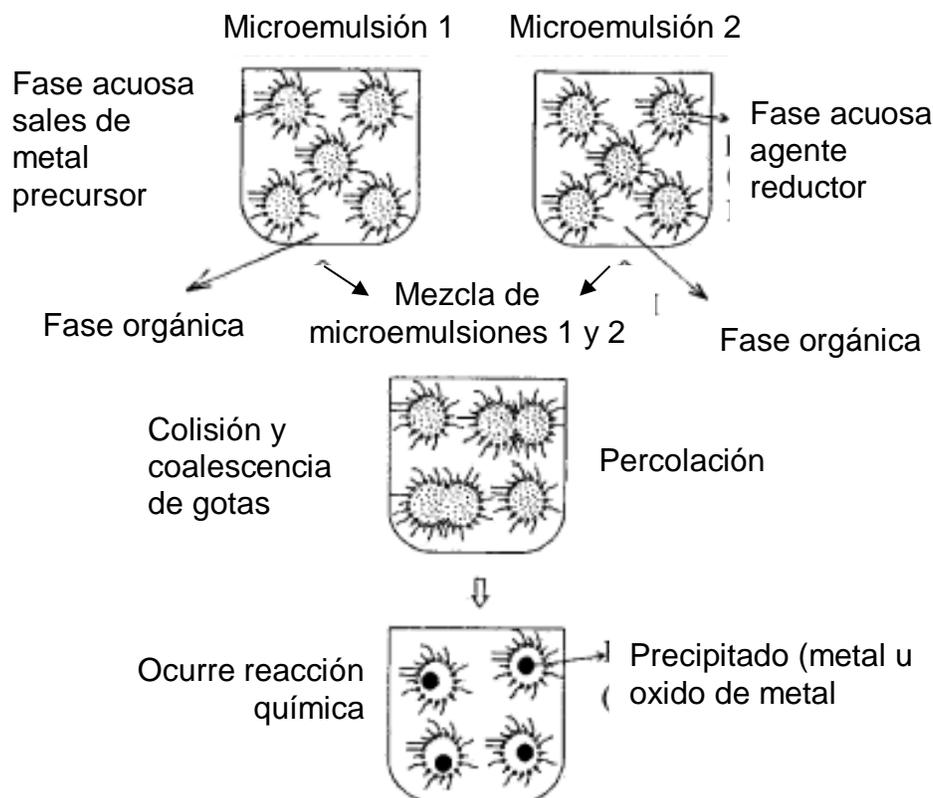


Figura 2.12. Formación de partículas de metal por microemulsión [100]

Con base en lo anterior, el tamaño de las gotas obtenidas durante la preparación de la microemulsión puede ser influenciada por la proporción fase acuosa-tensoactivo, un incremento en la cantidad de fase acuosa puede incrementar el promedio del diámetro de las gotas, si por otro lado se incrementa la cantidad de tensoactivo el número de gotas formadas crece, disminuyendo su diámetro. Varios estudios han demostrado que el tamaño de gotas tiene influencia en el tamaño de las partículas que son formadas, después de la precipitación del precursor. A su vez no hay una correlación entre el tamaño de gotas y el tamaño obtenido de partículas [101, 100], ya que también se ha considerado que la partícula final no está formada dentro de la gota, considerando que solamente el núcleo es formado ahí. Así, la formación de las partículas procede en dos pasos: primero el proceso de nucleación del lado de la gota, después el proceso de agregación forma la partícula final, tomándose en cuenta que la velocidad de crecimiento de la partícula está controlada por la presencia del tensoactivo, el cual previene estéricamente el crecimiento rápido del núcleo. Se dice entonces que el tamaño de gotas formadas podría influenciar el tamaño del núcleo,

pero el tamaño final de la partícula puede ser controlado por la cobertura de las moléculas de tensoactivo [102, 103]. Otra parte importante de las microemulsiones es el agente reductor (agente precipitante), el cual interviene incrementando la eficiencia de formación de las partículas metálicas, alcanzándose un valor constante en el tamaño de las partículas para altas concentraciones de agente reductor [83].

Como se mencionó anteriormente, las técnicas de microemulsión se desarrollaron en 1980, para su uso en catálisis, ensayándose para varias reacciones dentro de las cuales se determinaron algunas de sus aplicaciones, tales como reformación, combustión, producción de hidrógeno, síntesis de metanol, hidrogenación de CO y CO₂ entre otros [83, 100]. Siendo algunas de las primeras aplicaciones, la formación de partículas de platino de 3 nm soportado en alúmina, para la hidrogenación de 1-hexeno y 2-hexeno, sin embargo el catalizador de referencia Pt/SiO₂, fue más eficiente al tener velocidades de reacción más altas [104]. A continuación se presentan una serie de trabajos que han dado pauta para el desarrollo de catalizadores por microemulsión.

En algunos trabajos como el desarrollado por Boutonnet *et. al.* (1987), quienes prepararon partículas monodispersas para ser utilizadas como catalizadores con los siguientes metales: Pt (2.5nm), Rh (2.5 nm) y Pd (5.0 nm), la preparación fue por microemulsión y fueron tan activas como los catalizadores preparados por impregnación. Se observó que la selectividad del producto de los catalizadores de Pd y Rh no dependió del modo de preparación, mientras que Pt exhibió una alta selectividad cuando fue preparado por microemulsión. Esto fue explicado por el hecho de que el tratamiento con hidrógeno a 200 °C, anterior a la reacción, afectó solo los sitios hidrogenados del catalizador [105].

Más adelante Boutonnet *et. al.* (1991), sintetizaron y estudiaron las propiedades catalíticas de partículas de platino coloidal monodispersadas, utilizando diferentes microemulsiones y sistemas no acuosos, las suspensiones con partículas de Pt demostraron ser muy activas, observándose que la accesibilidad de la superficie metálica fue influenciada por las moléculas de tensoactivo adsorbidas en las partículas de metal, provocando con ello que el catalizador no siguiera una ruta selectiva en el mecanismo de isomerización cíclica de diferentes hexanos [99]. Por otro lado, se ha demostrado que catalizadores preparados por microemulsión no disminuyeron su actividad por la presencia del tensoactivo utilizado [102, 105], ya que se determinó que el pre-tratamiento catalítico es suficiente para eliminar

el efecto de las grandes moléculas de tensoactivo, que pueden permanecer en los catalizadores afectando su actividad.

En otras preparaciones para reacciones de isomerización de hexanos, utilizando el método de microemulsión para obtener catalizadores de Pt soportado en zirconia, se demostró que las partículas de zirconia preparadas por microemulsión, poseen una estructura tetragonal y debido a esto el catalizador llevó a cabo la isomerización altamente selectiva, disminuyendo ligeramente su actividad en comparación con catalizadores sintetizados por impregnación [106].

Por otro lado, se han preparado nanopartículas de metal noble con microemulsiones de agua-CO₂ supercrítico, para la hidrogenación de varios hidrocarburos las reacciones fueron llevadas a cabo a presiones altas y las partículas de metal fueron reducidas antes, para la inyección del hidrocarburo por burbujeo de hidrógeno a través de la microemulsión, las ventajas observadas de las reacciones de hidrogenación en CO₂ supercrítico fueron: que las velocidades de difusión son más eficientes, así como también la solubilidad del gas hidrógeno y la separación del producto. Otra posible aplicación de esta preparación es que podría ser utilizada para la producción de diesel con bajo contenido de aromáticos [107, 108].

Otro aspecto importante de los sistemas de microemulsión, ha sido el control del tamaño de las partículas, como es el caso de las partículas de óxido de Cerio soportado en alúmina, que pueden ser controladas en el intervalo de 2-5 nm variando la concentración de los reactantes, tanto de nitrato de Cerio como de hidróxido de amonio. El catalizador obtenido posee una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, haciéndolo funcional para el abatimiento de la contaminación generada por automóviles [109].

Adicionalmente, también se ha observado un incremento en la actividad catalítica, debido a una mejor dispersión de las partículas, esto fue observado a partir de estudiar la síntesis de Pd soportado en ZrO₂, TiO₂ y Al₂O₃, los materiales fueron preparados por el método de microemulsión, utilizando sales del metal y alcóxidos precursores, las partículas sintetizadas fueron utilizadas para la producción de metanol. Al llevarse a cabo una comparación con un catalizador sintetizado por impregnación, se comprobó en este último una menor actividad catalítica [110].

Aunado a lo anterior, también se ha estudiado el efecto de las microemulsiones en el área superficial de los materiales sintetizados, como fue el caso de Agrell *et al.* (2001), que llevaron a cabo la oxidación parcial de metanol para producir hidrógeno, usando el catalizador Cu/ZnO que fue preparado por microemulsión, éste exhibió baja área superficial 22-36 m²/g menor al catalizador de referencia (60 m²/g), a pesar de esto el catalizador por microemulsión tuvo una más alta actividad, atribuyendo lo anterior a una mejor dispersión del Cu y a las interacciones de CuO y ZnO [111].

Algunos otros autores mencionan que la alta actividad de los catalizadores se debe al tamaño de la partícula (4.5-10 nm), a la localización de las partículas de metal en el soporte y al tipo de interacción entre ambos, concluyendo que al tener partículas pequeñas de metal se incrementa el área activa para las reacciones, en comparación con catalizadores preparados por impregnación [112, 113].

Un aspecto que debe resaltarse es que el soporte a utilizar debe ser homogéneo cuando se transfieren las partículas catalíticas, así, la ruta para llevar este proceso es adicionar un solvente a la microemulsión, que desestabiliza la solución y lleva a cabo la sedimentación de las partículas, para que esto suceda, el solvente compite con las moléculas del tensoactivo adsorbidas sobre la partícula, desplazándolas y resultando entonces una suspensión inestable, si el polvo del soporte (o sal precursora del soporte) es adicionado al mismo tiempo que el solvente, las partículas se pegan al soporte, por tanto, una mezcla de solución con el polvo del soporte, incrementa la posibilidad de obtener una distribución homogénea de las partículas metálicas en el soporte [82].

En resumen, durante la aplicación del método de microemulsión:

- Las partículas de metal pueden ser reducidas directamente y pueden ser utilizadas como un catalizador en suspensión, sin un tratamiento térmico adicional.
- Puede ser obtenida una distribución de tamaño nanométrico de partícula.
- El tamaño de partícula puede ser controlado.
- Las partículas bimetálicas pueden ser obtenidas a temperatura ambiente.
- Puede no haber efecto del soporte en la formación de las partículas.

De acuerdo a lo anterior, varias características afectan significativamente el curso de las reacciones seleccionadas, para realizarse en el interior de las microemulsiones, algunas de éstas son [90, 100]:

- El incremento en el tamaño de la micela con una mayor cantidad de agua puede aumentar la velocidad de reacción, cuando los dos reactantes son hidrofílicos.
- Si un reactante es hidrofóbico y es adicionado a la fase orgánica conteniendo las micelas con el reactante hidrofílico, la velocidad de reacción decrece al incrementarse el tamaño de gota. Esto es debido al decrecimiento de la probabilidad de encontrar el reactante con el incremento de agua, siendo esto causado por la falta de penetración del reactante hidrofílico en la micela.

Así, el cambio dinámico de reactantes tales como sales metálicas y agentes reductores entre gotas de agua rodeadas por una fase orgánica continua, es fuertemente abatido debido a la solubilidad restringida de las sales inorgánicas en la fase orgánica, lo anterior es una razón de por qué las interacciones atractivas entre las gotas de la microemulsión juega un papel importante, en la nucleación y crecimiento de las partículas, tomando esto en cuenta, una reacción química entre dos reactantes (sales metálicas A y B) hidrofílicos y un agente reductor inorgánico, forman un producto C, con todas las especies reaccionantes confinadas dentro de las gotas de la microemulsión, para lograrlo, la especie A de una gota interactúa con una gota conteniendo el reactante B, ocurriendo la reacción de acuerdo a la Figura 2.13 [100]:

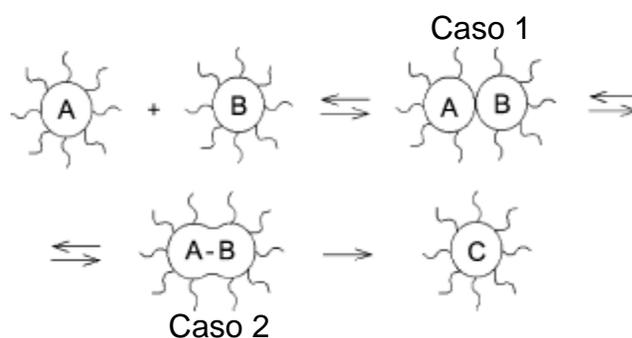


Figura 2.13. Mecanismo de percolación propuesto

De la Figura 2.13 se puede observar que:

- 1- Las gotas de la microemulsión migran a través de la fase orgánica, entrando en contacto con otras gotas conteniendo las partículas de otro reactante (caso 1). En

este caso el reactante A puede difundirse hacia la gota que contiene al reactante B, o B difundirse hacia la gota que contiene a A.

- 2- El cambio de reactivos también puede ser al realizarse una transferencia directa (caso 2), al haber una colisión entre las gotas (en este caso las gotas coalescen), obteniéndose el producto C.

Adicionalmente como un ejemplo de lo escrito anteriormente, Ingelsten *et al.* (2001), propusieron una explicación para la reacción entre el ácido hexacloroplatínico y el NaBH_4 (agente reductor), los autores sugieren que al mezclarse las dos microemulsiones estando en cada una un compuesto, se lleva a cabo la fusión de las gotas generándose los iones dentro de las micelas representadas en la Figura 2.14.

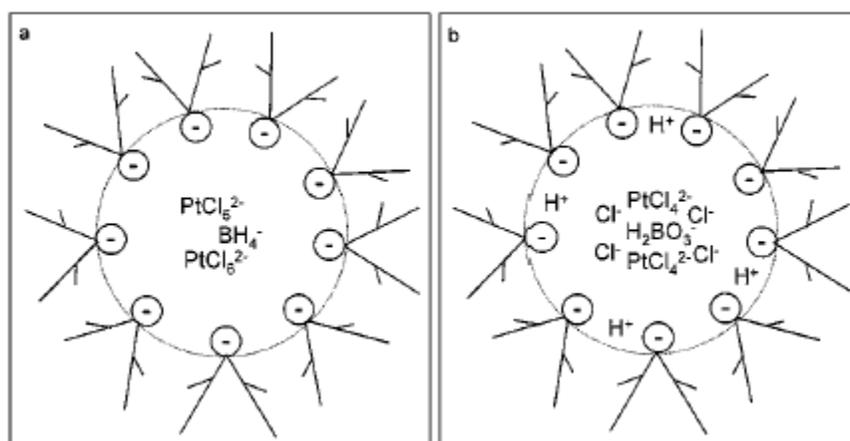


Figura 2.14. Microambiente utilizando un tensoactivo aniónico

Los autores sugieren que los microcristales de platino catalizan la descomposición de NaBH_4 y por ello se requiere de un exceso de NaBH_4 , para completar la reducción del ácido hexacloroplatínico. Como se observa en la Figura 2.14, los iones H^+ provenientes del H_2PtCl_6 se unen la carga negativa de las cabezas hidrofílicas del tensoactivo, estabilizando así el sistema [114].

De acuerdo a la revisión llevada a cabo con respecto a los sistemas de microemulsión, si bien ha sido breve, se determinó una amplia gama de posibilidades para la preparación de partículas y catalizadores en sistemas de gotas nanométricas, las cuales pueden ser utilizadas como nano-reactores, así, a través de este método y de sus propiedades, se

propuso llevar a cabo la preparación de materiales enfocados en hidrotratamiento (HDT), tomando como base el conocimiento generado en cuanto a las propiedades físicas y químicas de los catalizadores utilizados principalmente para (HDS). Por tanto, el estudio fue enfocado en el uso de la técnica de microemulsión inversa, para sintetizar, desarrollar, entender y determinar, las propiedades y funcionalidad de los materiales sintetizados para HDS, a este respecto, se propuso la síntesis de catalizadores del tipo $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ para ser analizados desde el punto de vista de las microemulsiones, indicando las propiedades conferidas a los catalizadores.

Con base en lo anterior, este trabajo muestra el desarrollo experimental en el que se analizó la técnica de microemulsión para la preparación de catalizadores aplicados en HDS. Como fundamento se ha tomado en cuenta que la síntesis de catalizadores metálicos usando el método de microemulsión, han sido aplicados en diversas áreas demostrando un mejor desempeño que sus contrapartes (catalizadores preparados por otros métodos), teniendo algunas de las siguientes ventajas:

- La preparación es a temperatura ambiente
- La relación metal/soporte del catalizador es proporcional dentro de las gotas de la microemulsión
- Control del tamaño de partícula
- Alta dispersión de la fase activa en el soporte
- Incremento del área superficial

3. HIPÓTESIS, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. HIPÓTESIS

De acuerdo a la revisión bibliográfica mostrada anteriormente, se conjeturó que a través del estudio de las propiedades de la microemulsión, a partir de los componentes que la forman, fase acuosa, fase orgánica y tensoactivo, se puede determinar la interacción entre los iones metálicos (introducidos en el interior de las micelas) y la estructura de las micelas, para lograr sintetizar catalizadores en un solo paso, al mezclar en una sola solución, las sales precursoras de los metales y el soporte, asegurando la presencia y distribución homogénea (en el soporte alúmina) de los metales Co (Ni) y Mo, obteniendo así, catalizadores más activos y selectivos, que los catalizadores preparados por el método convencional, realizado por impregnación, para hidrodesulfurar DBT y 4, 6-DMDBT.

3.2. JUSTIFICACIÓN

Para la creación de este estudio, se tomaron dos aspectos de suma importancia, el primero de ellos fue determinar que actualmente para la creación de materiales que mejoren sus propiedades físicoquímicas, en campos específicos como la catálisis, se requiere del conocimiento y uso de técnicas y/o métodos existentes (siendo una de estas, el método de microemulsión), que deben fusionarse con el conocimiento del material a sintetizar, del cual debe tenerse en cuenta sus principales características, tanto de estructura como de desempeño catalítico. A este respecto, esto llevó al segundo aspecto a considerarse, en el cual se propuso investigar la fusión del conocimiento del método de microemulsión y el conocimiento de las características de los materiales utilizados para HDS, con el fin de obtener catalizadores con mejoras en sus propiedades, encaminando el fin común de ambos conocimientos, para atender la necesidad de mejorar a los combustibles (específicamente al diesel), lo cual implica disminuir la cantidad de compuestos azufrados, a partir de mejorar el desempeño de los catalizadores para HDS. Así, aun cuando los avances han sido importantes, quedan todavía metas por alcanzar en los procesos de obtención y diseño de catalizadores, siendo esto un motivo suficiente para realizar nuevas propuestas a nivel laboratorio.

3.3. OBJETIVOS

Objetivo General:

- Desarrollar el método de microemulsión para sintetizar catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃ activos y selectivos para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno

Objetivos particulares:

- Determinar los parámetros de formación de sistemas de microemulsión inversa
- Estudiar y entender el mecanismo de formación de los catalizadores en las microemulsiones
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados
- Determinar la influencia de los componentes de la microemulsión sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.
- Determinar la actividad y selectividad de los catalizadores para hidrodesulfurar DBT y 4, 6-DMDBT.

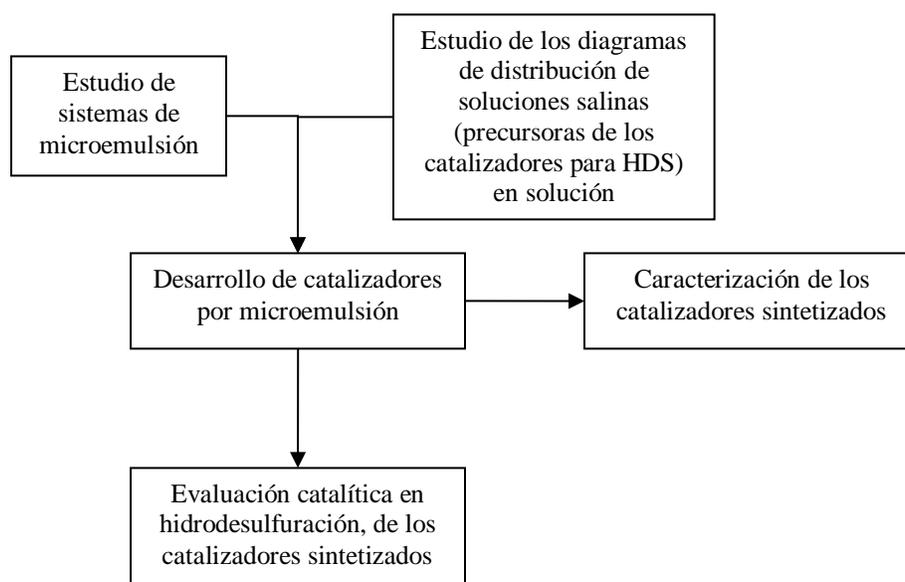
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación se presenta el desarrollo de los esquemas y sistemas experimentales propuestos, para obtener la síntesis de catalizadores por el método de microemulsión. La descripción de las metodologías llevadas a cabo consideró dos etapas fundamentales, la Etapa I fue estudiar dos sistemas de microemulsión, formados con tensoactivos de diferente comportamiento iónico, utilizando la misma fase acuosa y el mismo agente orgánico, con el fin de determinar las propiedades de los sistemas de microemulsión antes de sintetizar partículas metálicas en el interior de las micelas, con base en lo anterior se seleccionaron las composiciones adecuadas de cada tipo de microemulsión, para introducir las soluciones acuosas con las sales precursoras que son utilizadas para la síntesis de los catalizadores requeridos, con el fin de determinar el efecto de los tensoactivos durante la obtención de los catalizadores y su comportamiento en reacción. Lo anterior llevo a la Etapa II, en la cual, una vez que se determinó el sistema de microemulsión adecuado y sus propiedades para la preparación de los catalizadores, se desarrolló la serie de experimentos con la propuesta de síntesis de catalizadores, variando el contenido de metales en el soporte para observar el efecto directo de los componentes de la microemulsión, sobre los materiales sintetizados.

4.1. Estrategia experimental

En el Esquema 4.1 se describe de manera general el estudio de las microemulsiones y la síntesis de catalizadores por microemulsión inversa.

Esquema 4.1. Estrategia general para la obtención de los catalizadores por microemulsión inversa



De acuerdo al Esquema 4.1, inicialmente se realizaron estudios en dos tipos de sistemas de microemulsión inversa, en los cuales se determinaron los porcentajes de los componentes (fase acuosa, fase orgánica y tensoactivo) para su formación, así como también algunas de sus propiedades que las caracterizan, tomando en cuenta que tales propiedades son fundamentales para la formación de partículas metálicas.

Paralelamente, se desarrollaron diagramas de distribución para determinar las concentraciones de las sales precursoras en las soluciones así como su pH, para obtener los iones requeridos en solución acuosa y formar la especiación específica para la obtención de los catalizadores deseados.

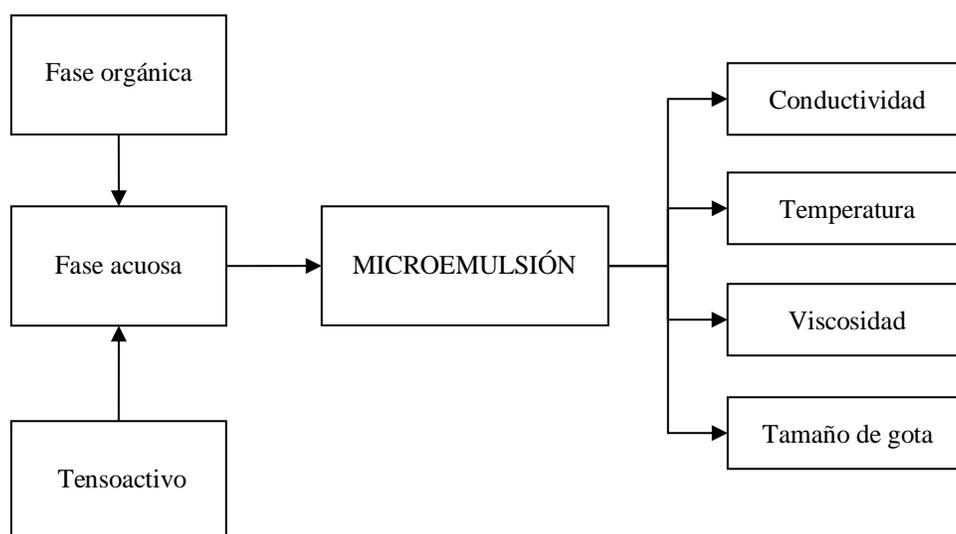
Posteriormente, una vez seleccionado el tensoactivo adecuado, se procedió a sintetizar los sistemas de microemulsión conteniendo las soluciones salinas de los metales requeridos, para formar las partículas catalíticas. Para determinar los efectos de las microemulsiones en la preparación de los catalizadores, estos fueron evaluados a través de estudios por diferentes técnicas y en reacción, siendo esta la prueba definitiva para determinar su funcionalidad en HDS.

Una vez descrito el panorama general de la investigación llevada a cabo, a continuación se muestra de manera particular el desarrollo de las dos etapas consideradas en cada fase de la experimentación.

4.2. Estudio de los sistemas de microemulsión

En el Esquema 4.2, se presenta la secuencia de preparación de los sistemas de microemulsión para determinar su comportamiento, principalmente en la Etapa I, en la que fue comparado el efecto del tipo de tensoactivo utilizado para dos series de sistemas de microemulsión, antes de llevar a cabo la síntesis de partículas catalíticas.

Esquema 4.2. Estudio de las microemulsiones



Para seguir la secuencia mostrada en el esquema, se llevó a cabo la preparación de dos series de microemulsiones utilizando un tensoactivo distinto (catiónico y un aniónico) en cada serie, una vez que se determinaron las proporciones de cada componente (fase orgánica, acuosa y tensoactivo) estos fueron graficados en un diagrama ternario, para llevar a cabo la comparación a través de la cantidad de tensoactivo utilizado por cada microemulsión preparada, a su vez, se hizo una comparación de los tamaños de gota resultantes y con ello se seleccionaron dos sistemas con las proporciones adecuadas de cada componente (un sistema por cada tensoactivo), para sintetizar las partículas de catalizador,

llevando a cabo el desarrollo del Esquema 4.1, con el cual se determinó principalmente que tipo de tensoactivo debía utilizarse para la obtención de los catalizadores. Una vez hecha la elección del tensoactivo, para entender mejor su comportamiento en los sistemas de microemulsión, se procedió a llevar a cabo un análisis más completo de la serie de microemulsiones preparadas, el análisis incluye el estudio de los parámetros mencionados en el Esquema 4.2, que fue hecho solamente con los tres componentes (agua, orgánico y tensoactivo) esto es, sin introducir las soluciones salinas para la síntesis de los catalizadores a desarrollar.

4.2.1. Compuestos utilizados para la formación de los sistemas de microemulsión

La fase orgánica considerada fue:

a) 1-Butanol (C_4H_9OH), proveedor J. T. Baker

La fase acuosa utilizada fue:

a) Agua destilada.

Los tensoactivos seleccionados para formar los sistemas de microemulsión fueron:

a) Bromuro de cetiltrimetilamonio $CH_3(CH_2)_{15}NBr(CH_3)_3$, (BCTA), tensoactivo catiónico. Proveedor Sigma Aldrich.

c) Dodecil Sulfato de Sódio $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (DSS), tensoactivo aniónico. Proveedor Sigma Aldrich.

4.2.2. Equipos utilizados para la caracterización de las microemulsiones

El dispositivo LabPro Vernier, está compuesto de un sistema de adquisición de datos y un sensor de conductividad, la función de este equipo fue registrar el cambio en la conductividad en unidades de $\mu S/m$, al adicionar gradualmente el tensoactivo a las fases orgánica y acuosa contenidas en el mismo recipiente, una vez que la conductividad permanecía constante era el indicativo para observar la formación de los sistemas de microemulsión inversa. Todas las preparaciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente.

La viscosidad de las microemulsiones fue determinada a tasas de corte de 60 y de 1 a $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, usando un Reómetro Dinámico de Corte Physica DSR 4000, con una

geometría cilíndrica de doble-gap DG 26.7 a una temperatura de $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ controlada mediante un sistema Peltier.

El equipo Zetasizer Nano ZS, fue utilizado para la medición del tamaño de gotas, evaluando la distribución y estabilidad de los glóbulos de las microemulsiones, mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments), la cual es usualmente aplicada para medir partículas suspendidas en un líquido, a través de medir la difusión de la partícula debido al movimiento Browniano, el cual es relacionado con el tamaño de las partículas. Siendo el movimiento Browniano el movimiento aleatorio de las partículas, debido al bombardeo por las moléculas del solvente que las rodean. El parámetro es calculado y definido como el coeficiente de difusión translacional (D). El tamaño de partícula es calculado a partir de D, usando la ecuación de Stokes-Einstein.

$$r(H) = \frac{2kT}{3\pi\eta D} \quad 1$$

Donde $r(H)$ es el radio hidrodinámico, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad (obtenida del reómetro). Siendo el intervalo de medición del equipo para partículas entre 0.6 nm y 6 μm .

4.2.3. Preparación de los sistemas de microemulsión

La preparación de los sistemas de microemulsión se llevó a cabo al adicionar agua (fase acuosa) a 1-butanol (fase orgánica), el agua siempre fue adicionada en menor porcentaje con respecto al 1-butanol (para asegurar la formación de microemulsiones inversas), posteriormente, se procedió a agitar de manera constante y gradualmente se adicionó uno de los tensoactivos elegidos (BCTA ó DSS), conforme se llevó a cabo la adición se observaron los cambios en conductividad del sistema, la cual al hacerse constante indicó la formación de la microemulsión inversa, esto es, la formación de una mono capa de tensoactivo alrededor de las gotas de agua dispersas en el medio orgánico, que a simple vista se caracteriza como una fase transparente. Una vez hecho lo anterior, se procedió a determinar la viscosidad de las microemulsiones y posteriormente introducir este dato en el equipo Zetasizer, para la determinación del tamaño de gota. En la serie de experimentos

que se realizaron para la preparación de las microemulsiones, se utilizaron los porcentajes de cada compuesto que se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición másica de las microemulsiones

Microemulsión	Agua (%)	1-Butanol (%)	BCTA (%)	Agua (%)	1-Butanol (%)	DSS (%)
M1	23.9	72.7	3.4	24.1	73.3	2.6
M2	30.7	62.0	7.3	31.7	64.2	4.1
M3	36.4	55.2	8.4	37.8	57.3	4.9
M4	41.3	50.1	8.6	42.7	51.9	5.4
M5	45.5	46.0	8.5	47.1	47.6	5.3

De la Tabla 4.1, las microemulsiones se prepararon como sigue: para el caso de las microemulsiones con BCTA, la primer microemulsión se obtuvo en un vaso de precipitados, al agregar el 72.7% de 1-Butanol, el 23.9% de agua y el 3.4% de BCTA, siguiendo el mismo mecanismo, se prepararon el resto de las microemulsiones con BCTA. Para el caso de las microemulsiones con DSS, la primera microemulsión se preparó al mezclar en un vaso de precipitados el 73.3% de 1-Butanol, el 24.1% de agua y el 2.6% de DSS, de la misma forma se prepararon el resto de las microemulsiones usando el DSS. Se prepararon entonces dos series de microemulsiones, la primera fue preparada utilizando BCTA y en la segunda se utilizó DSS. Una vez analizados los sistemas de microemulsión observando el efecto de cada tensoactivo, se seleccionó un sistema de cada serie (de la Tabla 4.1) con el fin de tomarlo como base para la síntesis de los catalizadores, posteriormente se desarrollaron los diagramas de distribución de las sales precursoras, que se utilizaron en la preparación de los catalizadores, tal como se describe a continuación.

4.3. Diagramas de distribución

El uso de disolventes como el agua para la disolución de sales conteniendo metales, hace importante el estudio de los diagramas de distribución, los cuales representan el proceso de hidrólisis sucesiva de las sales adicionadas al agua. Por tanto, un parámetro importante en el análisis de la distribución de sales en agua, es la constante de equilibrio “K”, con la cual se puede valorar y predecir de manera teórica la probabilidad de las reacciones en solución, como se describirá a continuación.

4.3.1. Compuestos utilizados para la obtención de los diagramas de distribución

Nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): J. T. Baker.

Nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): J. T. Baker.

Nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: J. T. Baker.

Heptamolibdato de amonio (HMA, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : J. T. Baker.

4.3.2. Uso del programa MEDUSA para la simulación de los diagramas de distribución

Los diagramas de distribución fueron desarrollados con la ayuda del programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), el cual desarrolla los cálculos necesarios para generar las curvas de distribución, las cuales se representan como el logaritmo de la concentración de las sales en agua vs los cambios de pH, los datos requeridos por el programa son: el tipo de iones metálicos que habrá en el agua y las concentraciones correspondientes de cada metal.

Para el funcionamiento del programa MEDUSA se utilizó el programa NIST (National Institute of Standards and Technology), con el cual se desarrollaron las reacciones de hidrólisis de cada compuesto. Agregando a cada reacción su respectiva constante de equilibrio, el programa MEDUSA toma las constantes y genera las reacciones mostradas en la Tabla 4.2, posteriormente con la serie de reacciones se realizan balances de masa totales de cada componente y un balance de iones H^+ y OH^- presentes en la solución salina, después la serie de ecuaciones queda en términos de los iones OH^- y H^+ , los cuales son los responsables del cambio de pH en el sistema, así el programa cambia la concentración de tales iones, generando las curvas de distribución de los iones contenidos en la solución total en función del pH, en este caso el compuesto utilizado para hacer los cambios de pH fue la n-butilamina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ proveedor: sigma Aldrich).

Tabla 4.2. Reacciones sucesivas de hidrólisis

Iones		Complejos formados	log K
Al^{3+}	=	$2H^+ + Al(OH)_2^+$	-10.1
Al^{3+}	=	$3H^+ + Al(OH)_3$	-16.9
Al^{3+}	=	$4H^+ + Al(OH)_4^-$	-22.7
$13Al^{3+}$	=	$32H^+ + Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$	-98.73
$2Al^{3+}$	=	$2H^+ + Al_2(OH)_2^{4+}$	-7.7
$3Al^{3+}$	=	$4H^+ + Al_3(OH)_4^{5+}$	-13.94
Al^{3+}	=	$H^+ + AlOH^{2+}$	-5
Al^{3+}	=	$3H^+ + Al(OH)_{3(am)}$	-10.38
Al^{3+}	=	$3H^+ + Al(OH)_{3(cr)}$	-8.11
Al^{3+}	=	$3H^+ + AlOOH_{(cr)}$	-8.584
$2H^+ + MoO_4^{2-}$	=	$H_2MoO_{4(c)}$	11.67
$10H^+ + 7MoO_4^{2-}$	=	$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	64.27
$2H^+ + MoO_4^{2-}$	=	H_2MoO_4	8.22
$11H^+ + 7MoO_4^{2-}$	=	$H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	67.92
$9H^+ + 7MoO_4^{2-}$	=	$HMo_7O_{24}^{5-}$	59.44
$H^+ + MoO_4^{2-}$	=	$HMoO_4^-$	4.23
$34H^+ + 19MoO_4^{2-}$	=	$Mo_{19}O_{59}^{4-}$	198
$8H^+ + 7MoO_4^{2-}$	=	$Mo_7O_{24}^{6-}$	52.99
$H^+ + C_4H_9NH_2$	=	$C_4H_9NH_3^+$	10.85
	=	$H^+ + OH^-$	-14
Co^{2+}	=	$2H^+ + Co(OH)_2$	-18.6
Co^{2+}	=	$3H^+ + Co(OH)_3^-$	-31.7
Co^{2+}	=	$4H^+ + Co(OH)_4^{2-}$	-46.4
$2Co^{2+}$	=	$H^+ + Co_2OH^{3+}$	-9.8
$4Co^{2+}$	=	$4H^+ + Co_4(OH)_4^{4+}$	-29.9
$Co^{2+} + C_4H_9NH_2$	=	$Co(C_4H_9NH_2)^{2+}$	1.2
Co^{2+}	=	$H^+ + CoOH^+$	-9.2
Co^{2+}	=	$2H^+ + Co(OH)_{2(c)}$	-12.2
Ni^{2+}	=	$2H^+ + Ni(OH)_2$	-20
Ni^{2+}	=	$3H^+ + Ni(OH)_3^-$	-29.7
Ni^{2+}	=	$4H^+ + Ni(OH)_4^{2-}$	-45
$2Ni^{2+}$	=	$H^+ + Ni_2OH^{3+}$	-9.8
$4Ni^{2+}$	=	$4H^+ + Ni_4(OH)_4^{4+}$	-27.9
$Ni^{2+} + C_4H_9NH_2$	=	$Ni(C_4H_9NH_3)^{2+}$	1.8

Ni^{2+}	=	$\text{H}^+ + \text{NiOH}^+$	-9.5
Ni^{2+}	=	$2\text{H}^+ + \text{Ni}(\text{OH})_{2(c)}$	-10.5
Ni^{2+}	=	$2\text{H}^+ + \text{NiO}_{(c)}$	-12.45
Ni^{2+}	=	$2\text{H}^+ + \text{NiO}_{(cr)}$	-12.67

De la Tabla 4.2, las curvas de distribución fueron obtenidas usando los iones de Aluminio, Molibdeno y Cobalto (o Níquel) para la obtención de catalizadores $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En la Tabla 4.3 se muestran las concentraciones utilizadas de cada especie en solución.

Una vez obtenidas las curvas de distribución, se determinó el pH en el cual están presentes las especies deseadas, para la formación del catalizador requerido.

Con base en lo anterior se generaron los diagramas de distribución (mostrados en la sección de resultados), para la etapa I de investigación en la que se prepararon los dos catalizadores de prueba (con la misma composición de metales), para determinar el tensoactivo adecuado se utilizaron las concentraciones correspondientes a la preparación de C3, mostradas en la Tabla 4.3. Posteriormente una vez hecha la selección del tensoactivo se llevó a cabo la preparación de los catalizadores con diferentes proporciones del soporte alúmina, manteniendo una relación másica promedio de Co/Mo y Ni/Mo en 0.24. Las concentraciones molares de las especies requeridas para la formación de los diagramas, se muestran en la Tabla 4.3. De acuerdo a la tabla, se prepararon dos series de soluciones, la primera va de C1 a C5 y la segunda serie va de CNi1 hasta CNi5.

Tabla 4.3. Concentraciones molares para la generación de diagramas de distribución

Serie CoMo/Al ₂ O ₃	C1 (mM)	C2 (mM)	C3 (mM)	C4 (mM)	C5 (mM)
Co(II)	8.05	8.51	9.21	9.65	10.03
Mo(VI)	20.95	22.14	23.96	25.11	26.09
Al(III)	197.61	162.43	125.52	78.95	27.34
Serie NiMo/Al ₂ O ₃	CNi1 (mM)	CNi2 (mM)	CNi3 (mM)	CNi4 (mM)	CNi5 (mM)
Ni(II)	5.21	5.52	5.84	6.26	6.46
Mo(VI)	13.15	13.94	14.74	15.82	16.33
Al(III)	206.87	170.49	128.81	50.18	19.02

Como se verá a continuación en la síntesis de catalizadores, las concentraciones molares de cada compuesto, están de acuerdo a las cantidades en % requeridas para la formación de los catalizadores deseados.

Así, una vez obtenidos los análisis de los sistemas de microemulsión y los diagramas de distribución, se prosiguió con la fusión de ambos estudios, para la formación de las partículas metálicas, compuestas de óxidos de cobalto ó níquel, molibdeno y aluminio.

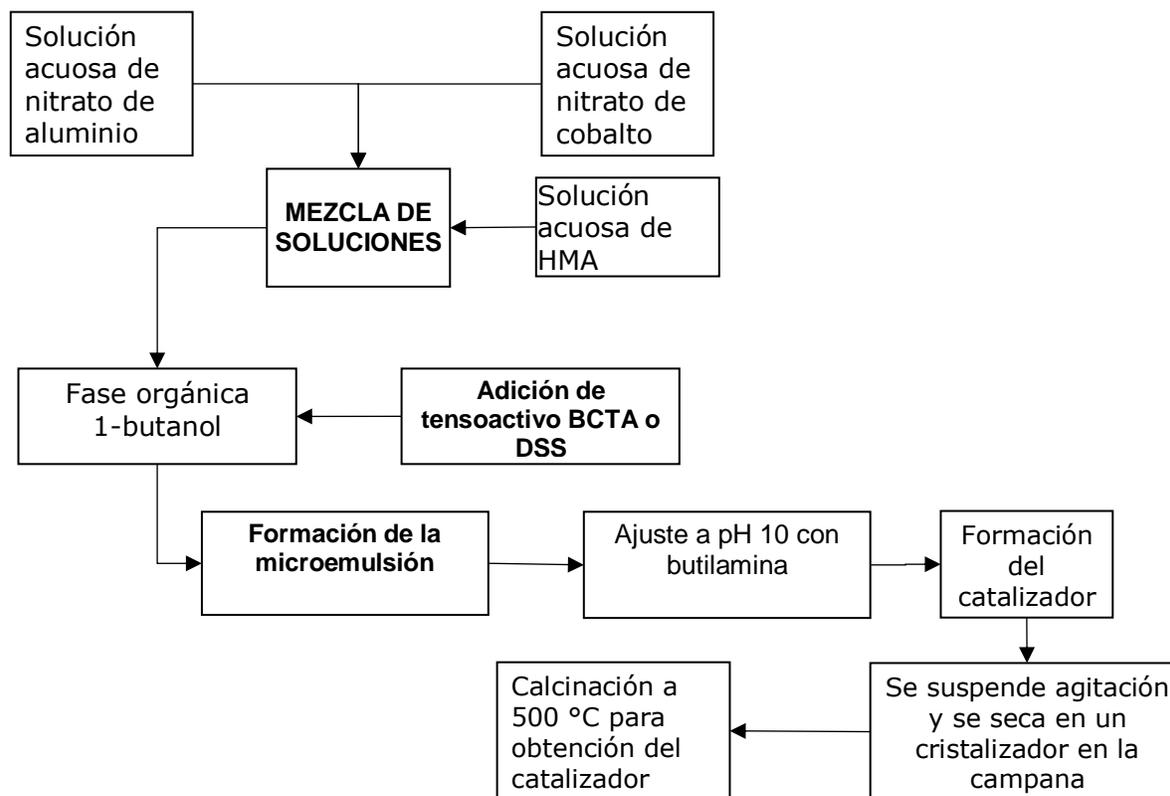
4.4. Síntesis de catalizadores por microemulsión

De acuerdo al Esquema 4.3 el uso del método de microemulsión, para la preparación de los catalizadores se realizó por la siguiente ruta:

Para la primera etapa de investigación se prepararon dos catalizadores de CoMo/Al₂O₃, para esto se prepararon por separado tres soluciones con las sales precursoras, las cuales contenían nitrato de cobalto, HMA y nitrato de aluminio, posteriormente las soluciones fueron mezcladas para obtener una solución total, que constituyó la fase acuosa de las dos primeras microemulsiones. Para formar los sistemas, la fase acuosa fue adicionada a la fase orgánica, manteniendo una agitación constante se adicionó gradualmente el tensoactivo correspondiente (BCTA o el DSS) para la formación de las dos microemulsiones, después en ambas microemulsiones se adicionó gradualmente la n-butilamina, para el ajuste de pH a

10 y obtener las especies requeridas, finalmente las preparaciones se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron 500°C, para la obtención de los primeros catalizadores de prueba. En la etapa II, de manera específica, se prepararon soluciones de nitrato de cobalto, nitrato níquel, heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de aluminio, el primer grupo de cinco soluciones totales se formó a partir de mezclar las soluciones de nitrato de Co + HMA + Nitrato de Aluminio, el segundo grupo de cinco soluciones totales se formó a partir de mezclar Nitrato de Ni + HMA + nitrato de Aluminio. Una vez hechas las mezclas con las concentraciones deseadas, las soluciones resultantes se agregaron a un vaso de precipitados que contenía 1-butanol, se agitó de manera constante el contenido total y se adicionó gradualmente el tensoactivo BCTA, hasta formar los sistemas de microemulsión, con las características antes descritas. De manera consecutiva se ajustó el pH a 10 utilizando n-butylamina, una vez alcanzado el equilibrio, se suspendió la agitación, dejándose secar las microemulsiones a temperatura ambiente en un cristizador en un lapso de 48 horas, posteriormente las muestras secas se calcinaron a 500 °C para la obtención de los catalizadores en su estado óxido. Es importante hacer notar que a diferencia de otros métodos de preparación, la secuencia de adición o mezclado de las soluciones salinas no importa, ya que esto no alteró la formación del catalizador, en este caso todas las soluciones se mezclan en las concentraciones deseadas.

Esquema 4.3. Preparación de catalizadores por microemulsión inversa

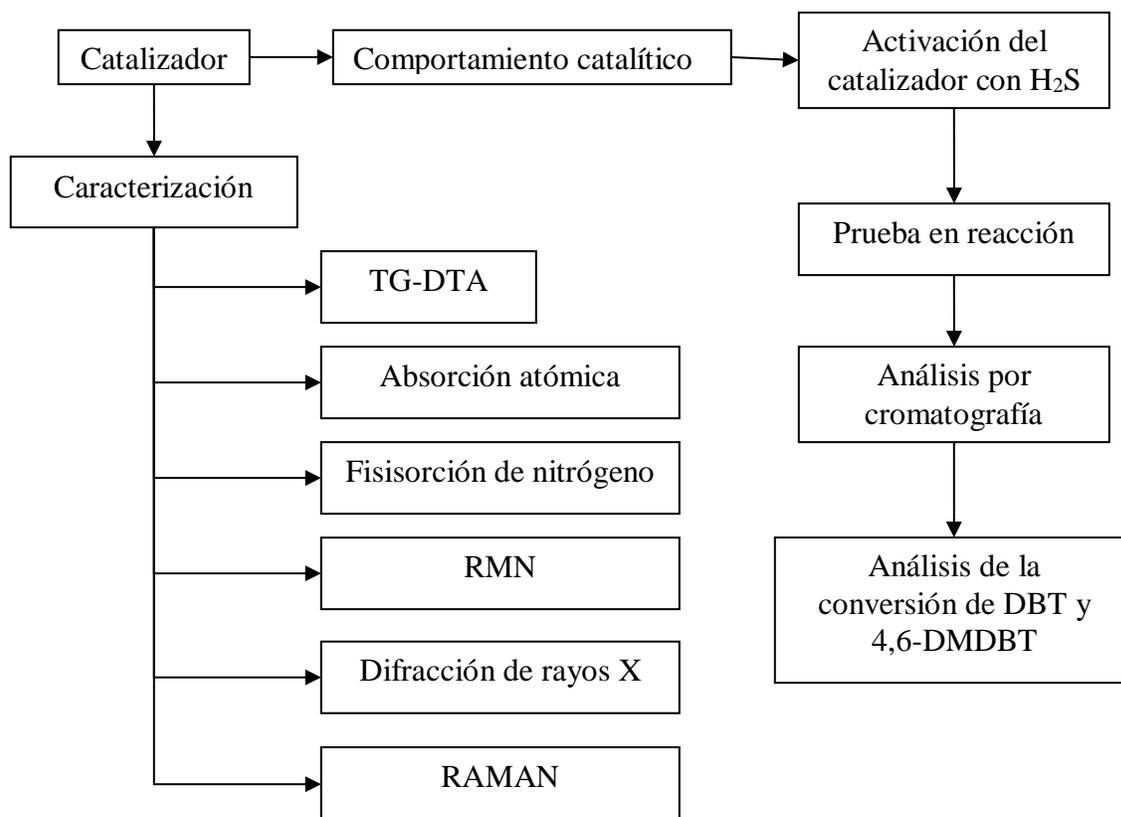


Posteriormente los catalizadores fueron caracterizados con las técnicas mostradas en el Esquema 4.4, para determinar las razones por las cuales las muestras presentaron sus respectivas actividades en HDS, con lo anterior se llevó a cabo la selección del tensoactivo adecuado (en la primera fase de investigación), para la síntesis de la serie de catalizadores propuestos en la Tabla 4.3 (en la segunda fase de investigación).

4.5. Caracterización de los catalizadores sintetizados por microemulsión

A continuación se muestra la evaluación fisicoquímica, con la cual fueron caracterizados y analizados los catalizadores propuestos en la Tabla 4.3.

Esquema 4.4. Evaluación de los catalizadores



4.5.1. Técnicas de caracterización

Con las técnicas de caracterización se identificaron algunas de las razones de la funcionalidad del método de preparación (microemulsión inversa), permitiendo seleccionar el catalizador adecuado para HDS. En el Apéndice A, se explica brevemente la descripción de cada técnica utilizada (de acuerdo al Esquema 4.4).

4.5.2. Comportamiento catalítico

Para la activación del catalizador previo a la reacción, la sulfuración del material catalítico fue hecha con un flujo de H₂S(15%)/H₂ a 400°C por dos horas.

Las características del reactor utilizado son: 450 ml de capacidad (Nitto Koatsu Co.), presión máxima de 300 kg/cm² y temperatura máxima de 450 °C. El reactor está provisto de agitación mediante un motor que comunica el torque por banda y de una chaqueta de

calentamiento con resistencia eléctrica, la temperatura se mide con un termopar tipo K colocado dentro del termopozo y es regulada con un controlador PID.

Las pruebas de reacción se realizaron con las siguientes condiciones de operación:

Presión de operación: 800 psia

Temperatura de operación: 320 °C

Solventes (provistos por Sigma Aldrich): hexadecano para disolver al DBT y dodecano para disolver al 4,6-DMDBT.

Reactivos utilizados (provistos por Sigma Aldrich) para HDS: 0.3g de DBT y 0.1486 g de 4,6-DMDBT

Velocidad de mezclado: 1000 rpm

Catalizadores utilizados para pruebas en reacción: 0.2g de CoMo/Al₂O₃ ó 0.2g de NiMo/Al₂O₃, ambos catalizadores fueron probados para la HDS tanto de DBT, como de 4,6-DMDBT.

La determinación de los productos de reacción, se llevó a cabo en un cromatógrafo Perkin Elmer autosystem XL GC, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna capilar Alltech Econo-cap EC-5 (5% fenilmetilsilicón y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25mm x 0.25 mm.

Las condiciones de análisis en el cromatógrafo fueron:

- Se utilizó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 33.3 ml/ min y presión de 12.1 psi
- Temperatura del Inyector a 290 °C
- Temperatura del Detector de FID a 290 °C. Flama de Hidrógeno (flujo de 45.5 ml/ min) y aire (flujo de 475.00 ml/min)
- Tiempo de corrida 12 min

Los estudios llevados a cabo, posterior a la prueba en reacción de los catalizadores sintetizados fueron:

- La determinación de la capacidad para hidrodesulfurar DBT y 4,6-DMDBT.
- La determinación de la ruta de reacción que favorece cada catalizador, ya sea la vía de desulfuración directa o la vía de hidrogenación.
- La determinación de la constante de velocidad de cada reacción, a partir de una ecuación de primer orden.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se describen los resultados y discusión las dos etapas de investigación, en la primera de ellas se muestran los resultados del análisis de dos series de microemulsiones, utilizando en cada serie un tensoactivo distinto DSS o BCTA, a partir de este análisis se seleccionaron dos sistemas de microemulsión cada uno con su respectivo tensoactivo DSS o BCTA, para la síntesis de partículas catalíticas, las cuales son llevadas a reacción y analizadas. Con base en lo anterior se decidió que sistema de microemulsión utilizar, adicionalmente se presenta un análisis que indica el comportamiento de la serie de microemulsiones con el tensoactivo seleccionado, con el fin de establecer y entender el comportamiento de los sistemas formados en función de la temperatura y su estabilidad con el tiempo, sin el efecto de las sales en la fase acuosa. En la etapa II, se muestran los resultados de la serie de catalizadores sintetizados, determinando su caracterización fisicoquímica y su comportamiento en reacción.

5.1. Etapa I de investigación: determinación del comportamiento de los sistemas de microemulsión seleccionados, y su efecto en la síntesis de catalizadores para HDS

A continuación se describen los resultados de la Etapa I que fueron tomados como base con el fin de determinar el comportamiento de las microemulsiones y seleccionar el sistema adecuado, con el cual se llevó a cabo la síntesis de la serie de catalizadores con las propiedades requeridas para su uso en HDS.

5.1.1. Estudio de los sistemas de microemulsión (comparación de tensoactivos)

Este primer estudio se desarrolló con el fin de analizar sistemas de microemulsión, en los cuales las gotas de las micelas formadas no llevan sales precursoras para la síntesis de catalizadores, así, la preparación de los sistemas de microemulsión, se desarrolló con el fin de determinar los intervalos en los cuales deben estar presentes los componentes que forman las microemulsiones propuestas, obteniendo sistemas con las propiedades necesarias para la formación de las partículas de catalizador en el interior de las nano-gotas formadas.

5.1.2. Composición y diámetro hidrodinámico de las microemulsiones utilizando BCTA y DSS

En la Figura 5.1 se muestra el diagrama ternario que indica los límites en los que se localiza la formación de los sistemas de microemulsión inversa, con esto se aseguró la formación de las micelas requeridas, determinando que al mantener una relación en masa agua/1-butanol menor o igual a la unidad, se forman sistemas altamente estables.

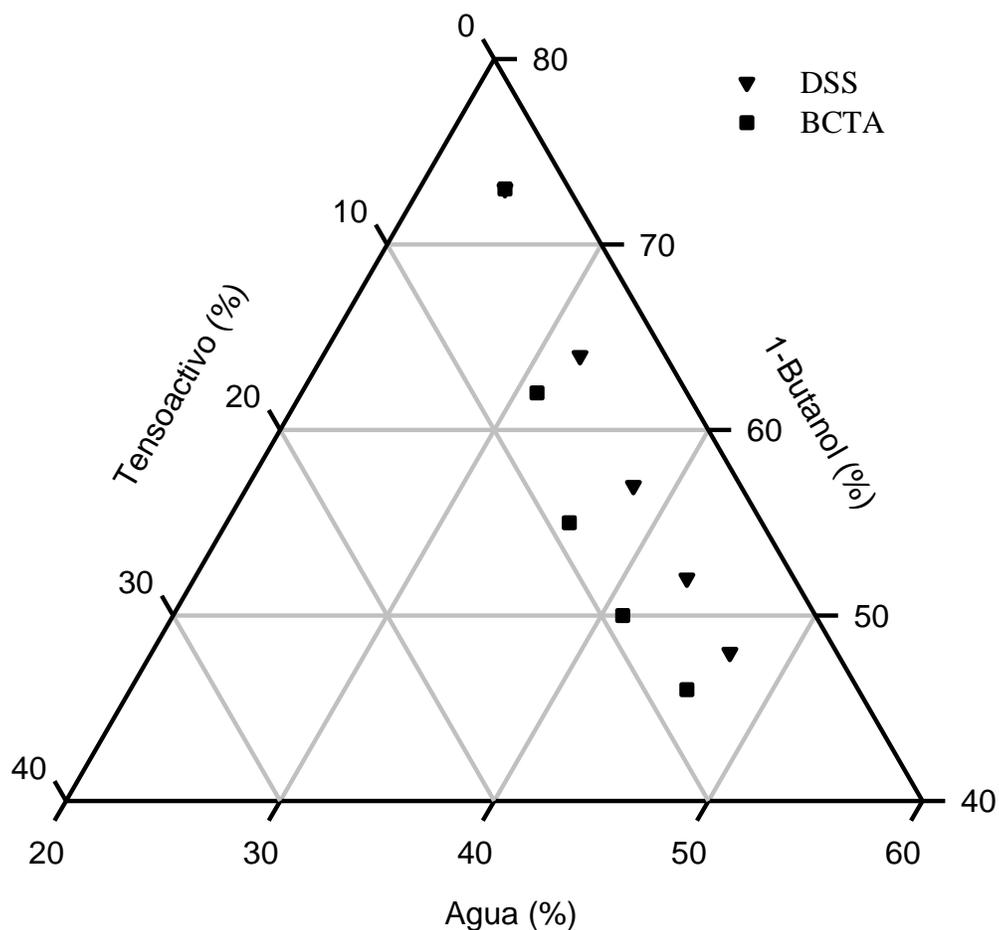


Figura 5.1. Regiones del diagrama de fases donde se forman los sistemas de microemulsión inversa, usando DSS: dodecil sulfato de sodio y BCTA: Bromuro de cetiltrimetilamonio.

De acuerdo a la Figura 5.1, los límites para la formación de los sistemas de microemulsión se determinaron con los porcentajes en masa mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Límites de los sistemas de microemulsión

Microemulsión	Agua (%)	1-Butanol (%)	DSS (%)	BCTA (%)
Serie 1	23.9-45.5	72.7-46.0	-	3.4-8.5
Serie 2	24.1-47.1	73.3-47.6	2.6-5.3	-

De acuerdo al diagrama ternario y a la tabla, en las cinco muestras de cada serie de las microemulsiones preparadas, los contenidos de agua fueron incrementándose mientras que los porcentajes de butanol decrecieron, manteniendo siempre una relación de Agua/1-butanol menor o igual a la unidad, a su vez el contenido de cada tensoactivo fue incrementándose en cada serie preparada. Una vez establecidos los límites de formación de las microemulsiones, se analizó la relación entre agua y tensoactivo, determinando la capacidad de cada tensoactivo para formar los sistemas de microemulsión.

En la Figura 5.2, se muestra el comportamiento ascendente de la masa de los tensoactivos utilizados en cada serie de microemulsiones, con respecto al incremento del volumen de agua. Como se observa, el DSS fue utilizado en cantidades menores, para solubilizar en cada caso la misma cantidad de agua, en comparación con el BCTA, lo anterior indica que el DSS mostró una mayor eficiencia para formar sistemas de microemulsión, determinándose que para la mayor cantidad de agua, el DSS se utilizó hasta en un 40% menos en masa con respecto al BCTA, implicando con ello, que al ser utilizado el DSS para la síntesis de partículas catalíticas, este tensoactivo puede encapsular una mayor concentración de sales precursoras en el interior de las micelas formadas, siendo esto una de las primeras ventajas observadas en el DSS.

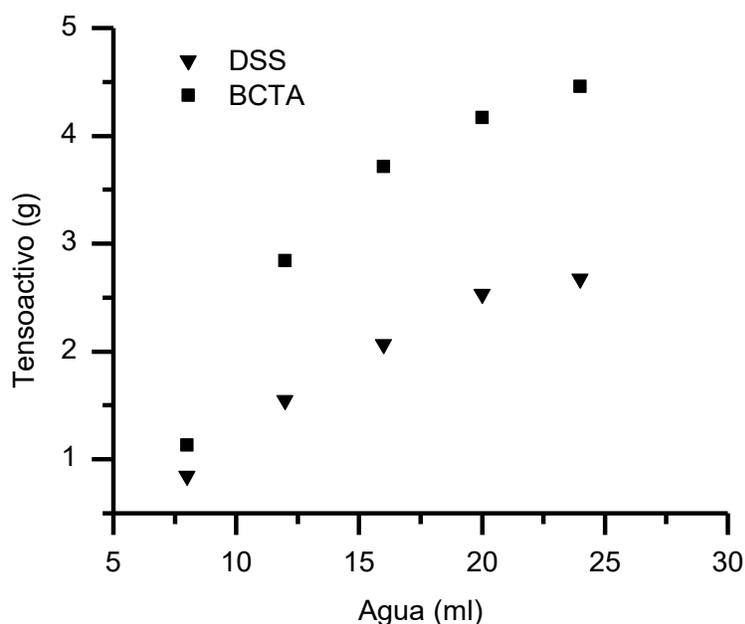


Figura 5.2. Relación agua tensoactivo en los sistemas de microemulsión

En la Figura 5.3, se muestra el comportamiento en el incremento del tamaño de las micelas, con el aumento del contenido de agua en las microemulsiones, obteniendo mayores tamaños de gota con el DSS, al igual que en el caso anterior (Figura 5.2), el DSS demostró una mayor eficiencia, esta vez al obtener glóbulos de agua con un mayor radio hidrodinámico, lo cual indicó que se podía encerrar una mayor concentración de soluciones salinas para la formación de las partículas requeridas. Cabe mencionar que en estos experimentos los límites de cada componente (fase acuosa, fase orgánica y tensoactivo) con los que se prepararon los sistemas, aseguraron la formación de las microemulsiones inversas, para ambos casos, al sobrepasar el límite superior mencionado anteriormente (Tabla 5.1), las microemulsiones perdieron su apariencia transparente, para mostrarse opacas, siendo esto un indicio de haber formado microemulsiones bicontinuas, las cuales ya no asegurarían la formación de las partículas del catalizador requerido. En el caso del límite inferior, los tamaños de gota se vuelven indetectables por el equipo, además de que al disminuir cada vez más la cantidad de agua, esta alcanza a disolverse completamente en el butanol.

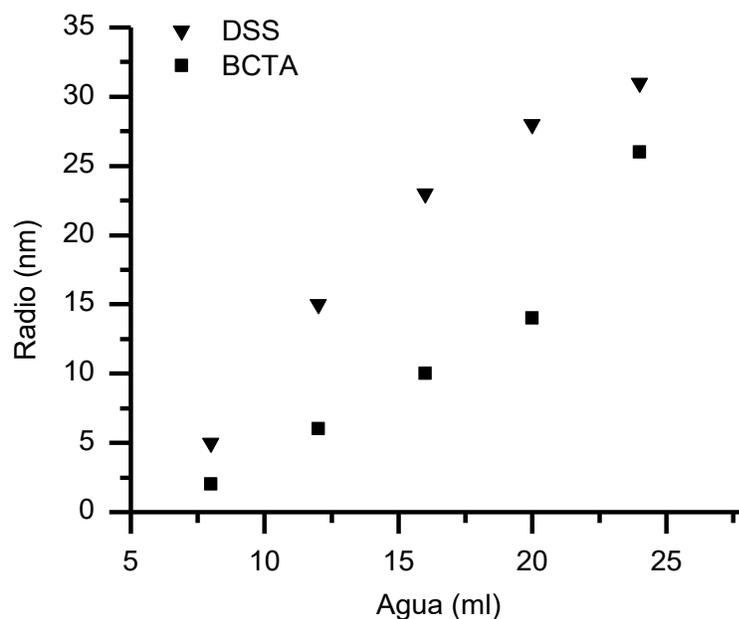


Figura 5.3. Comportamiento del radio hidrodinámico con el incremento de agua

De la Figura 5.3, el aspecto importante es la cantidad de tensoactivo utilizado en cada caso, con el uso del programa ACD/3D VIEWER (Firmware) se determinaron los diámetros de las cabezas de los tensoactivos, de los cuales el DSS posee un diámetro mayor en su cabeza hidrofílica de 3.7 Å por ello es capaz de cubrir una mayor área en las micelas formadas, en comparación con el BCTA cuyo diámetro es de 2.4 Å [115].

Una vez que se obtuvo el comportamiento de los sistemas micelares, se propuso utilizar las microemulsiones con las proporciones de la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Sistemas de microemulsión seleccionados

Microemulsión	Agua (%)	1-Butanol (%)	DSS (%)	BCTA (%)
Microemulsión 1 (M1)	37.8	57.3	4.9	-
Microemulsión 2 (M2)	36.4	55.2	-	8.4

Las microemulsiones seleccionadas (para la síntesis de los catalizadores) fueron las preparaciones intermedias (ubicadas entre los límites analizados), con el fin de asegurar la

formación de los sistemas micelares, previniendo los cambios en el tamaño de gota debido a la presencia de las sales precursoras.

5.1.3. Estabilidad de los sistemas de microemulsión

En la Tabla 5.3 se muestra la estabilidad de los sistemas de microemulsión con respecto al tiempo, al obtener el valor de las viscosidades en un tiempo $t=0$ días y después de un periodo de 30 días, observando en cada caso que la viscosidad permanece prácticamente sin cambios representativos, lo cual ha sido observado en otros sistemas de microemulsión [91], indicando con ello, que las estructuras micelares formadas inicialmente, permanecen inalteradas. A la par, también se corroboró que el tamaño promedio de gota de las microemulsiones se mantiene sin cambios significativos, siendo comparables con los de la Figura 5.3.

Tabla 5.3. Viscosidades de los sistemas de microemulsión

Microemulsión	Viscosidad	Viscosidad	Viscosidad	Viscosidad
	DSS miliPa (t = 0 días)	BCTA miliPa (t=0 días)	DSS miliPa (t=30 días)	BCTA miliPa (t=30 días)
M1	7.846	7.121	7.850	7.196
M2	7.914	7.568	7.900	7.563
M3	8.019	7.840	8.016	7.835
M4	8.120	8.039	8.122	8.042
M5	8.143	8.169	8.145	8.171

Nota: Como se mencionó anteriormente (sección 4.2.3), los datos de la Tabla 5.3, fueron obtenidos con las preparaciones de la Tabla 4.1.

Una vez que se determinaron las propiedades necesarias de los sistemas de microemulsión utilizando BCTA y DSS, para determinar el efecto de los tensoactivos en la síntesis de las partículas catalíticas, se procedió a desarrollar la serie de diagramas de distribución de especies, que parten de las soluciones salinas con los metales que se necesitan para la obtención de los catalizadores, como se muestra a continuación.

5.1.4. Diagramas de distribución para la preparación de soluciones (Etapa I)

Como se observa en la Figura 5.4, con base en la Tabla 4.2, el diagrama de distribución en función del pH generado con el programa medusa (ver sección 4.3.2), se generó con las concentraciones molares de la Tabla 4.3, específicamente de la preparación C3 (de las especies de cobalto 9.21mM, molibdeno 23.96mM molar y aluminio 125.52mM). En el diagrama se muestran en total 5 componentes solubles (H^+ , Co^{2+} , MoO_4^{2-} , Al^{3+} , $C_4H_9NH_2$), 3 complejos sólidos ($Al(OH)_3(cr)$, $Co(OH)_2(c)$, $H_2MoO_4(c)$) y el resto son complejos de cobalto, molibdeno y aluminio solubles (enlistados en la Tabla 4.2). La línea punteada perpendicular al eje del pH, indica que a pH de 10 se obtuvieron las especies requeridas dentro de las micelas formadas.

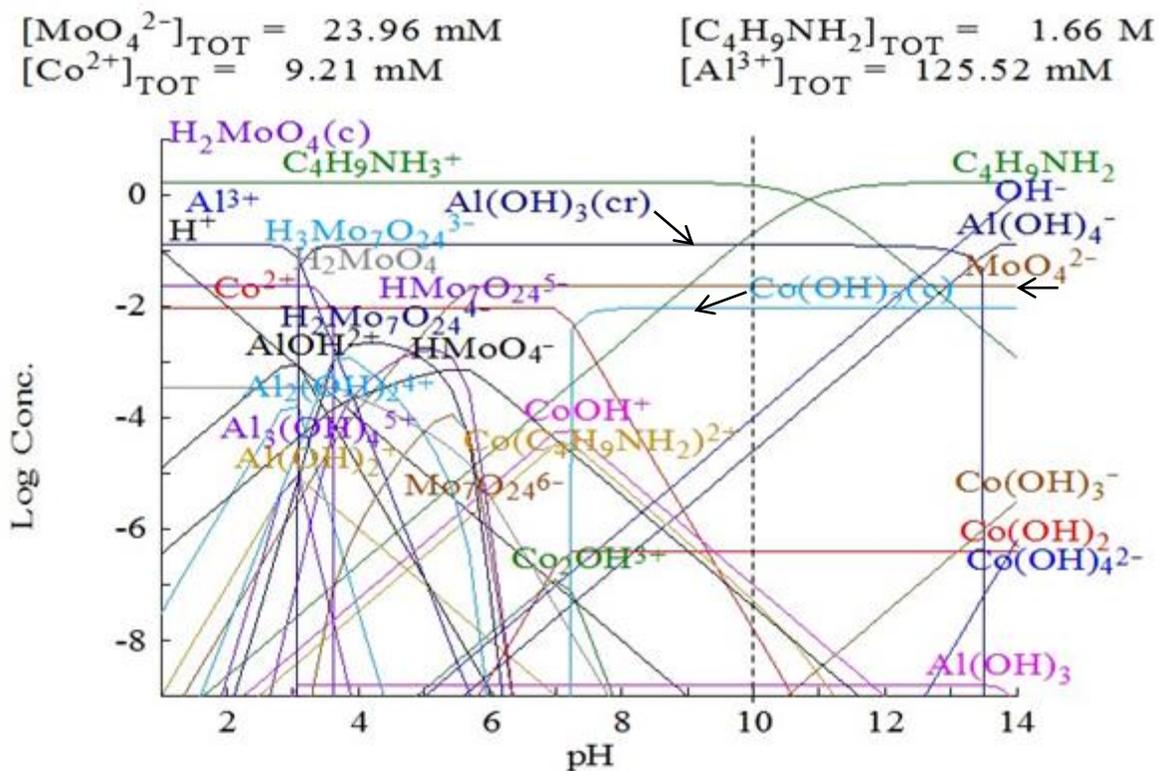


Figura 5.4. Diagrama de distribución de las especies totales presentes en solución

De acuerdo a la Figura 5.4, con el objetivo de hacer más clara y representativa la identificación de los complejos requeridos en solución, en las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7, se presentan los diagramas de distribución, mostrando la fracción molar de cada uno de los complejos que han sido identificados en diversos trabajos [66, 67, 69, 71, 72], en los cuales

se ha demostrado que a un pH de 10, se obtienen los complejos base en la síntesis de los catalizadores para HDS.

En la Figura 5.5, se presenta la especie de cobalto (Co(OH)_2) que se genera en solución, la línea punteada perpendicular al eje del pH indica la obtención de la especie a pH 10, como se ha mostrado en otros trabajos, esta especie es obtenida a pH's mayores de 6, logrando tener una alta estabilidad [116, 117].

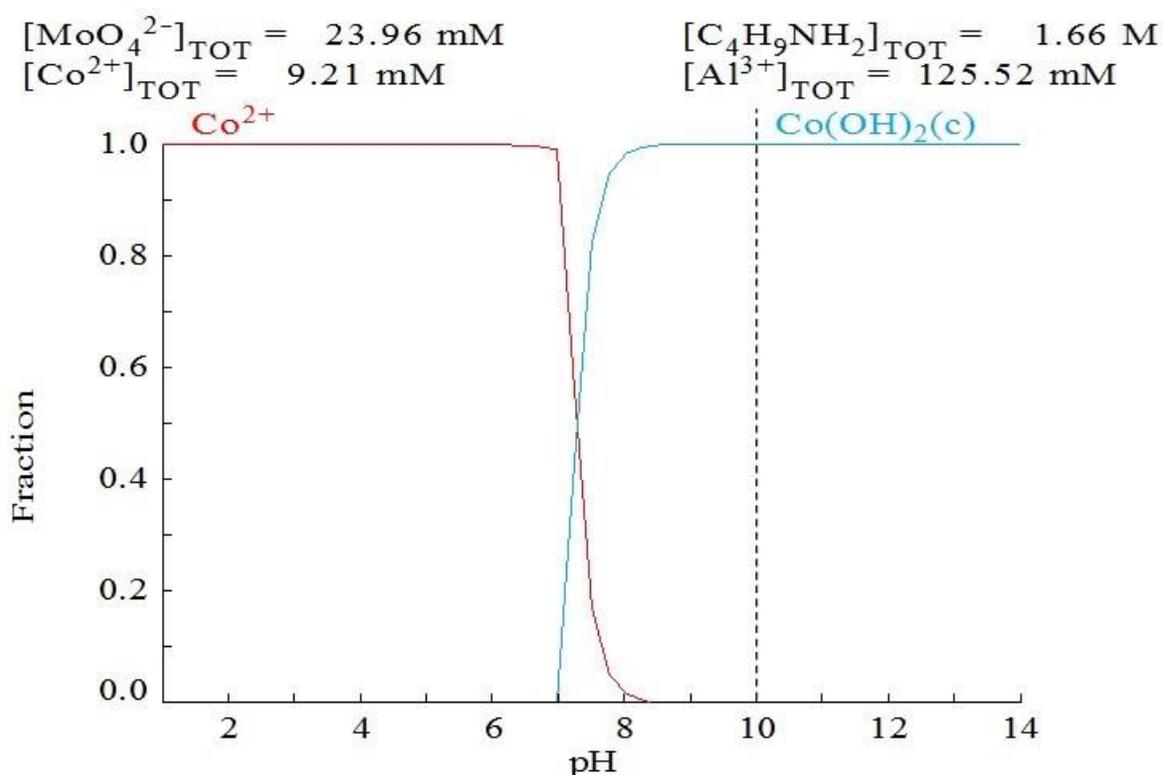


Figura 5.5. Diagrama de distribución en función de las especies de cobalto

En la Figura 5.6 se muestra la especie libre MoO_4^{2-} , la línea punteada perpendicular al eje del pH indica el pH de 10 al cual fue obtenida la especie, la cual ha sido reportada para formarse principalmente a bajas concentraciones y a pH de 10 [70], además de que no forma especies con los agentes complejantes utilizados para el ajuste de pH [68]. También se ha indicado que la adsorción de molibdato por la alúmina, involucra un intercambio de los grupos $-\text{OH}$ de la superficie por iones $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Determinando que la especie predominante oxo-molibdeno (VI) en el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, depende de la concentración de Mo, indicando que existe un fuerte enlace tetraédrico de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [68, 71, 118].

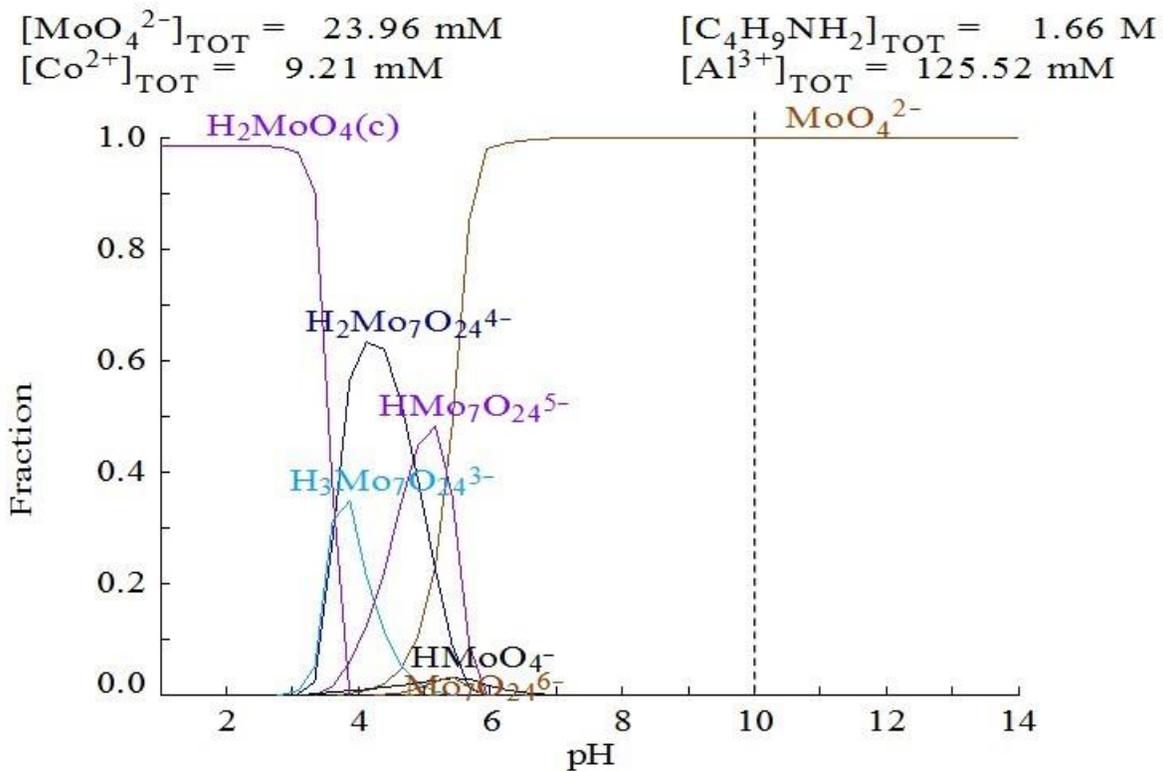


Figura 5.6. Diagrama de distribución en función de las especies de molibdeno

En la Figura 5.7 se muestra la fracción de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$, la línea punteada perpendicular al eje del pH indica el pH de 10 al cual fue obtenida la especie, que durante el proceso de calcinación da la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual es obtenida a partir de la formación de configuraciones tetraédricas y octaédricas [72].

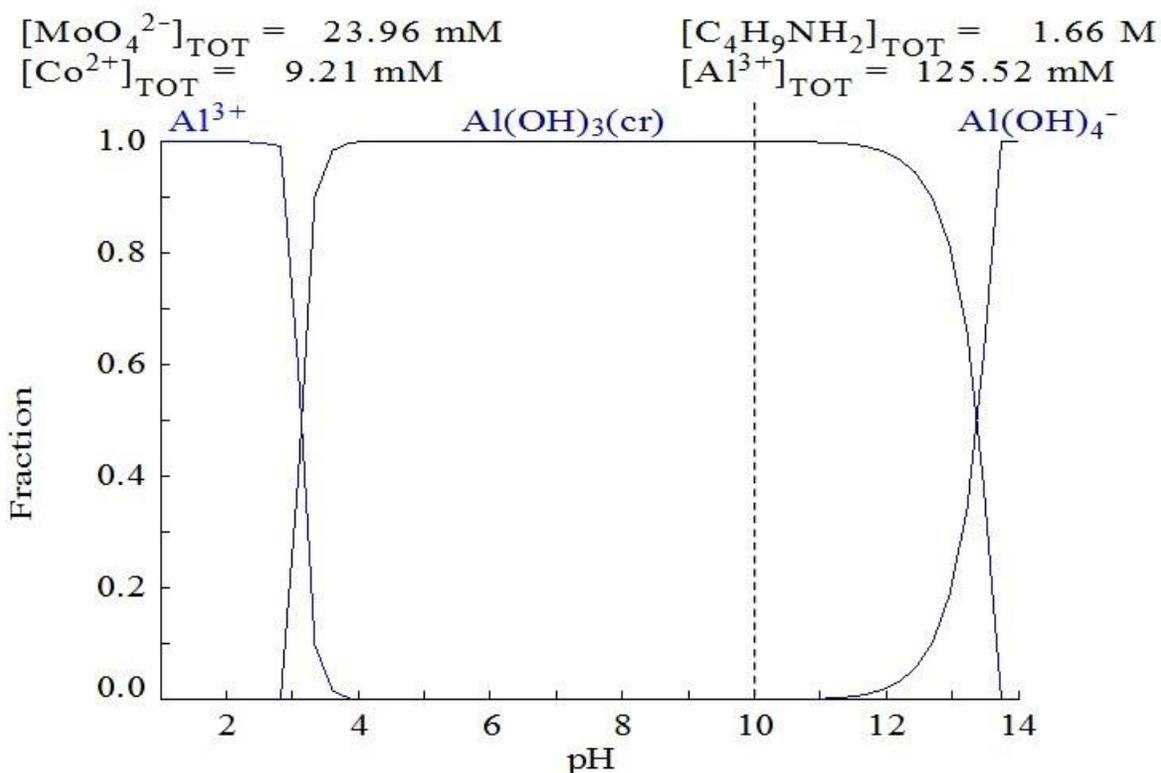


Figura 5.7. Diagrama de distribución en función de las especies de aluminio

Con base en las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7, varios autores han llevado a cabo estudios espectroscópicos, para la caracterización de las especies en solución responsables de formar los catalizadores para HDS, también se ha encontrado que existe una gran utilidad en el uso de programas, con los que se obtienen diagramas de distribución, comprobando simultáneamente de manera experimental los mismos resultados, siendo así, de los diagramas de distribución generados con el programa MEDUSA, se muestra predominantemente una especie formada con cobalto, una especie formada con molibdeno y una especie formada con aluminio. Si bien a un pH de 10 se muestran más especies, estas no son significativas, debido a sus bajas concentraciones en comparación con las especies requeridas.

Una vez generada la información acerca de las especies en solución y con la selección de los sistemas de microemulsión (Tabla 5.2), se procedió a la preparación los sistemas micelares conteniendo las sales precursoras con los complejos seleccionados a un pH de 10.

5.1.5. Síntesis de las microemulsiones con soluciones salinas, para la obtención de los catalizadores de prueba (Etapa I)

En la Figura 5.8 se muestra el esquema que se siguió para la obtención de las partículas de catalizador. Como se observa, una vez que las fases orgánica y acuosa (solución de sales) están en el mismo recipiente estas son inmiscibles, una vez que el tensoactivo (DSS o BCTA) es adicionado gradualmente se forma el sistema translúcido de microemulsión (característico de estos sistemas), posteriormente se adiciona gradualmente el agente complejante (n-butilamina) hasta ajustar el pH a 10, una vez formado el sistema se observa que no hay precipitación de los complejos, debido a las bajas concentraciones que hay dentro de las micelas y al ser estas de tamaño nanométrico junto con las partículas formadas en su interior, la fuerza de gravedad no tiene un efecto representativo. Así, los pasos finales fueron secar los sistemas a temperatura ambiente y posteriormente llevarlos a calcinación (500°C), para la obtención de los catalizadores en estado óxido.

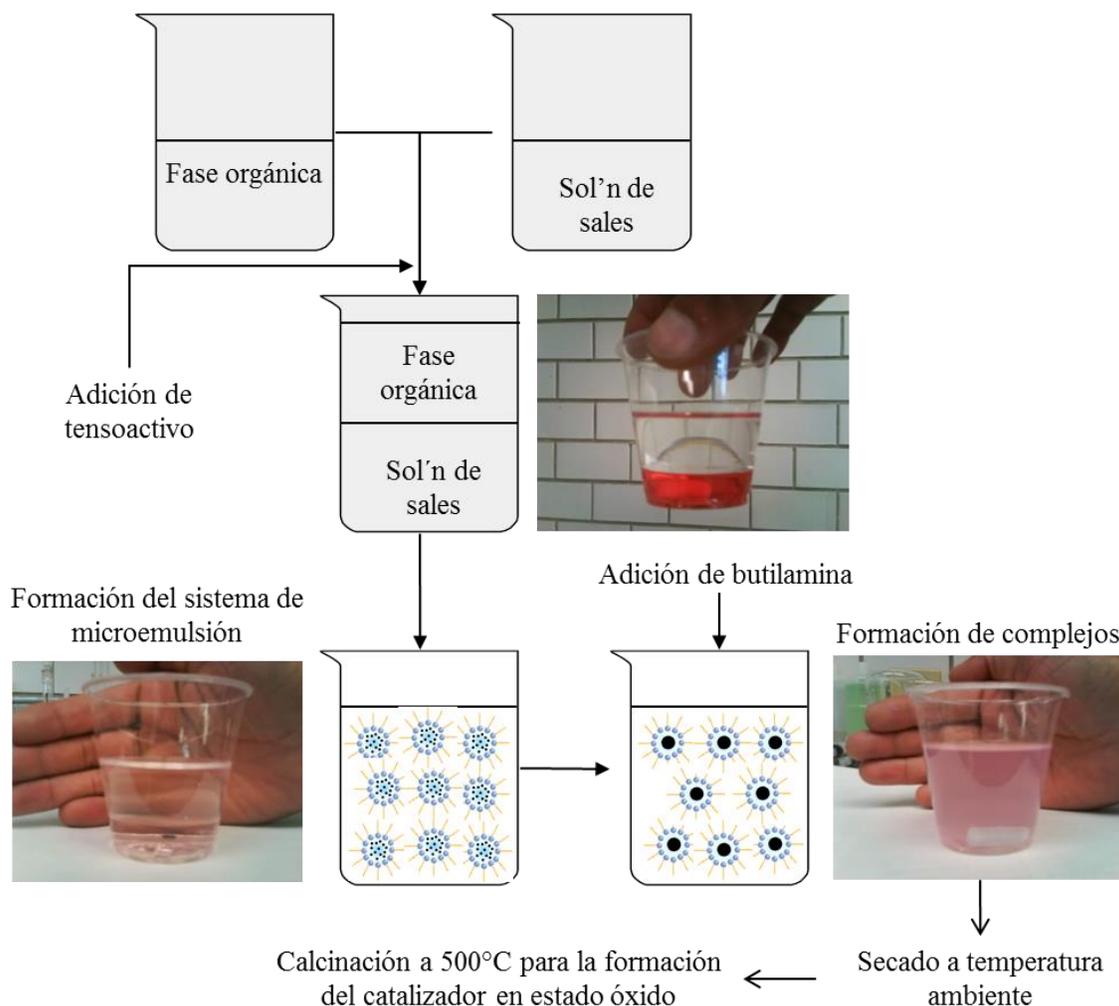


Figura 5.8. Formación de los sistemas de microemulsión

En la Figura 5.8 se demuestra físicamente la formación de los sistemas de microemulsión, asegurando en cada gota la misma concentración de especies. Una vez que las microemulsiones se secaron y calcinaron para obtener las partículas del catalizador, estas se probaron en reacción para determinar el efecto de los tensoactivos utilizados, demostrando la funcionalidad del método de microemulsión para la formación de las partículas requeridas.

5.1.6. Pruebas en reacción (Etapa I)

En la Figura 5.9 se muestra la conversión de los catalizadores preparados a partir de la muestra C3 (Tabla 4.3), con la primer muestra preparada con BCTA la conversión fue del 90.6 %, con la segunda muestra preparada con DSS la conversión fue del 24.2 %, ambas conversiones llevadas a cabo en un tiempo de 360 minutos.

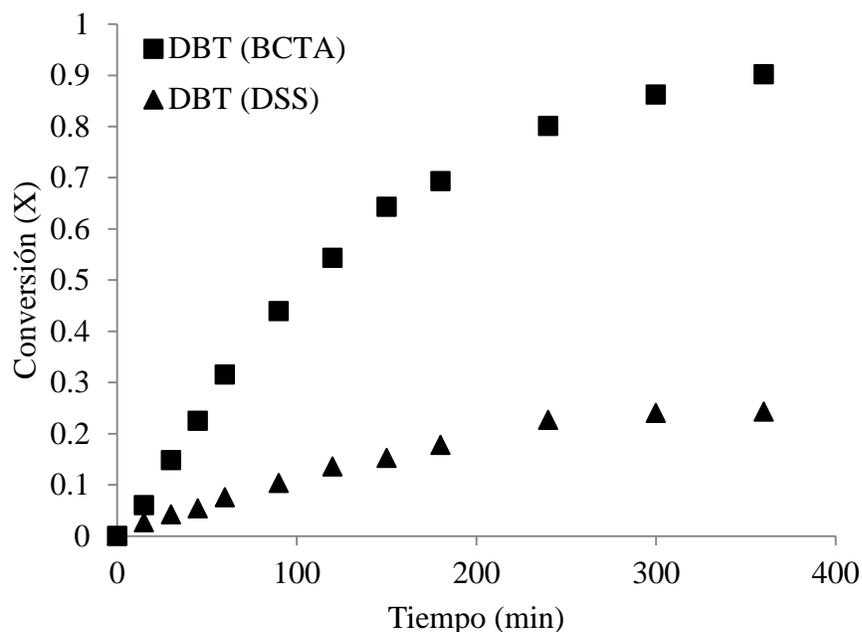


Figura 5.9. Efecto del tensoactivo en la conversión del DBT

En las Figuras 5.10, 11 y 12, se muestran los rendimientos de cada compuesto generados a partir de la conversión de DBT, obteniendo los siguientes productos: bifenil (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH). Como se observa, el catalizador sintetizado con BCTA obtuvo los mayores rendimientos de los tres componentes antes mencionados, debido a una mayor conversión de DBT. Por tanto el catalizador preparado con la microemulsión inversa utilizando al BCTA como tensoactivo, obtuvo rendimientos del 82.0 % para BF, del 8.3% para CHB y del 0.3% para BCH, con respecto al catalizador preparado con las microemulsiones utilizando DSS, los rendimientos fueron del 18.2% para BF, del 6.0% para el CHB y del 0.0 % para el BCH.

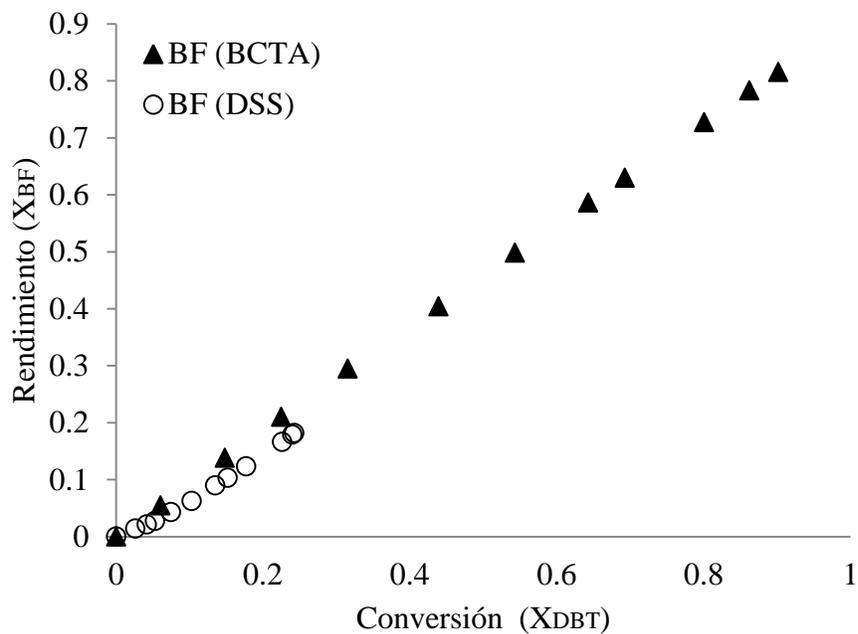


Figura 5.10. Rendimiento de Bifenil en función de la conversión del DBT

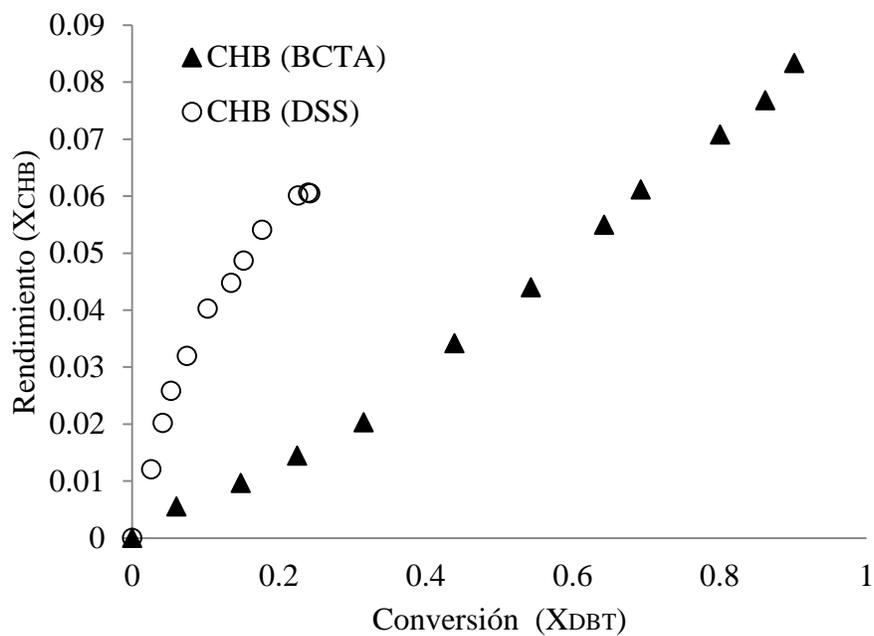


Figura 5.11. Rendimiento del ciclohexilbenceno en función de la conversión del DBT

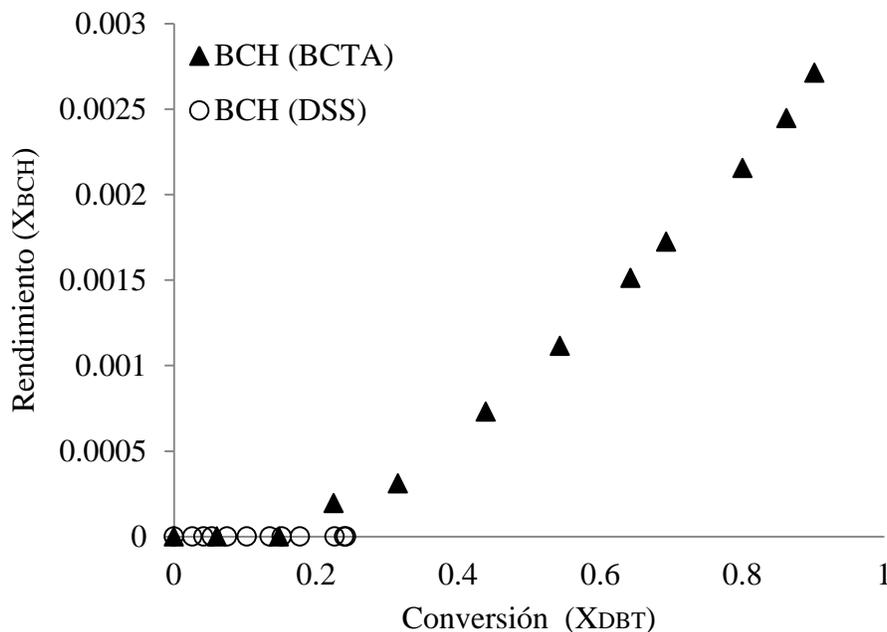


Figura 5.12. Rendimiento del biciclohexil en función de la conversión del DBT

De lo anterior, se determinó que la síntesis del catalizador utilizando una microemulsión con BCTA como tensoactivo, fue más eficiente en comparación con el catalizador obtenido utilizando DSS como tensoactivo. Para determinar una de las razones por la cual esto ocurre se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos x, con el cual fue evidente la diferencia entre ambos catalizadores como se verá a continuación.

5.1.7. Difracción de Rayos-X (DRX) de los catalizadores sintetizados (Etapa I)

En la Figura 5.13 se muestra el difractograma del catalizador sintetizado con BCTA el cual es amorfo, indicando que los óxidos de cobalto y molibdeno están altamente dispersos en el soporte Al_2O_3 . Lo anterior ha sido observado por otros autores quienes observaron una amplia banda entre 5° y 50° (2θ), describiendo un catalizador amorfo [119]. En otro caso determinaron que no fue posible observar la fase NiO por DRX, debido a que su tamaño es menor a 40 \AA [51], en nuestro caso aun cuando el promotor utilizado fue cobalto, se espera obtener un comportamiento similar al NiO.

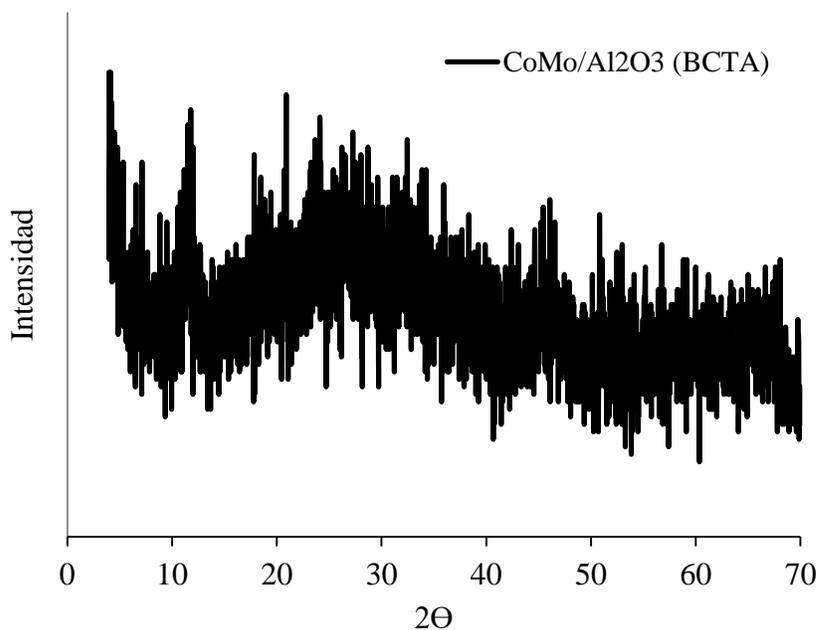


Figura 5.13. Efecto del tensoactivo (BCTA) en el catalizador CoMo/Al₂O₃

De acuerdo a la Figura 5.14, el difractograma del catalizador sintetizado con una microemulsión formada con DSS, muestra señales que corresponden a la presencia de sulfato de sodio, que permanece presente en el catalizador después de la calcinación, siendo esta la razón por la cual el catalizador resulta con baja actividad en HDS. La identificación del compuesto formado, se obtuvo con el programa Diffracat V3.3 copyright (C) SOGABIM 1986-1993.

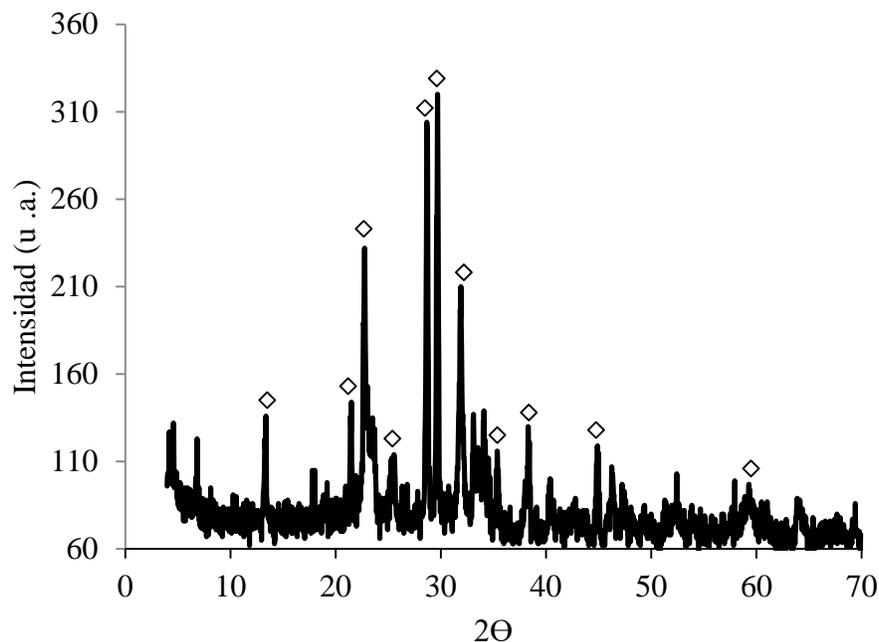


Figura 5.14. Efecto del tensoactivo en el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\diamond \text{Na}_2\text{SO}_4$)

5.1.8. Discusión de resultados de la Etapa I

De los resultados mostrados en función de la síntesis de los dos catalizadores obtenidos por el método de microemulsión inversa, se tiene que los dos catalizadores resultaron aptos para llevar a cabo la HDS de DBT, teniendo como preferencia la ruta de desulfuración directa, al obtener en ambos casos una mayor producción de BF, siendo esta su mayor tendencia de acuerdo a lo observado por otros autores [58, 59]. Así, con el análisis de los datos se determinó que al utilizar el tensoactivo BCTA para la síntesis del catalizador de prueba, se produjo un material apto para HDS, el cual mostró una mayor actividad en reacción. Debido a que la preparación de microemulsiones inversas para la síntesis de catalizadores aplicados en HDS no ha sido reportado, es importante hacer notar que en esta primera etapa de investigación, en la que se seleccionó al sistema de microemulsión Fase acuosa (solución de sales precursoras)-Fase orgánica (1-butanol)-Tensoactivo (BCTA), los aspectos mediante los cuales se determinó el uso de este sistema son:

- Las concentraciones molares de las sales precursoras en las soluciones son lo suficientemente bajas (ver diagramas de distribución), para mantener una distribución homogénea de las especies, en las gotas de solución formadas por la microemulsión.

-
-
- Del punto anterior, la coraza que forma el tensoactivo alrededor de las gotas de solución, lleva a cabo funciones importantes para la formación de las partículas catalíticas.
 - Las partículas formadas en las gotas de la microemulsión, quedan totalmente protegidas por la coraza de tensoactivo, la cual impide que haya precipitación de las especies sólidas formadas, una vez que el agente complejante es adicionado al sistema [100], lo anterior implica que dado el tamaño nanométrico de las partículas sólidas formadas, la fuerza de gravedad no tiene efecto sobre las mismas.
 - De esta primera parte de la investigación se hace notorio que la coraza del tensoactivo interactúa con las partículas en solución, tal como ha sido observado por autores que han investigado el tipo de interacciones que existen entre las partículas formadas y la coraza de tensoactivo [102, 103].
 - Otro aspecto de los resultados a considerar, es que dada la posible interacción del tensoactivo con algunas de las partículas disueltas en las gotas de la microemulsión, se puede controlar la estructura del material requerido, tal como se ha observado en algunos otros trabajos, en los que han obtenido catalizadores con actividades y/o selectividades superiores a los catalizadores ya existentes en el mercado [102, 101, 106, 107, 108].
 - Finalmente, si bien se prevé una interacción entre las especies formadas en solución y la capa de tensoactivo, este no afecta negativamente la formación del catalizador.

Con base en lo anterior, se hizo imprescindible determinar la interacción entre los iones en solución y la coraza que forma el tensoactivo alrededor de las gotas de solución, para lograrlo, se desarrolló un análisis más extenso de los catalizadores en estado óxido (calcinados a 500°C), vislumbrando la razón por la cual los materiales obtienen las propiedades mostradas en reacción.

Antes de continuar con la síntesis de los catalizados deseados, se hizo importante tomar en cuenta que debido a que los sistemas de microemulsión no han sido aplicados para la síntesis de catalizadores aplicados en HDS, se hizo imprescindible determinar más a detalle sus límites de preparación, con el fin de entender más ampliamente su comportamiento y sus limitaciones. Así, se llevó a cabo un estudio más amplio con la serie de microemulsiones formadas con BCTA (Tabla 4.1), como se muestra a continuación.

5.1.9. Estudios del sistema de microemulsión seleccionado en la Etapa I

Debido al efecto de los tensoactivos para formar las partículas del catalizador requerido para HDS, se llevó a cabo un estudio más detallado de las microemulsiones inversas formadas con el tensoactivo seleccionado (BCTA), con el fin de conocer el comportamiento de algunas de sus propiedades para formar sistemas micelares (sin la adición de sales precursoras dentro de las micelas), las cuales fueron de utilidad durante la preparación de los catalizadores.

5.1.9.1. Composición, conductividad eléctrica y diámetro hidrodinámico iniciales

La Tabla 5.4 muestra la composición (en fracciones masa) de los sistemas de microemulsión preparados, además de su fracción de masa dispersa ϕ_m (agua + tensoactivo) y fracción volumen (volumen de agua + volumen de tensoactivo). De acuerdo a la tabla, cada microemulsión es identificada por su valor de fracción volumen M_ϕ , la cual se varió de 0.33 a 0.49, mostrándose que a un incremento de ϕ la cantidad de BCTA requerido fue disminuyendo, esto es, que si tomamos como base la fracción volumen de 0.33 entonces para 0.40, 0.45 y 0.49, se requiere un 1.8%, 13.5% y 27.4% respectivamente más de tensoactivo, indicando que su uso no es lineal con respecto al incremento del volumen de agua, esto se vuelve significativo a nivel laboratorio e industrial, ya que se pueden obtener gotas de mayor tamaño (para la síntesis de catalizadores) con una menor cantidad de tensoactivo.

Tabla 5.4. Composición de las microemulsiones preparadas a 20 °C

Microemulsión	Masa de BCTA (g)	BCTA (X_{CTAB})	Agua (X_{H_2O})	1-butanol (X_o)	Fracción másica (ϕ_m)	Fracción volumen (ϕ)
$M_{\phi=0.33}$	2.840	0.073	0.307	0.620	0.38	0.33
$M_{\phi=0.40}$	3.720	0.084	0.364	0.552	0.45	0.40
$M_{\phi=0.45}$	4.170	0.086	0.413	0.501	0.50	0.45
$M_{\phi=0.49}$	4.460	0.085	0.455	0.460	0.54	0.49

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de la viscosidad, la conductividad eléctrica y el radio hidrodinámico de las microemulsiones preparadas a 20 °C, de acuerdo a la tabla los valores de la conductividad corresponden a la concentración micelar crítica (CMC), que es determinada en el punto de inflexión al adicionar el tensoactivo necesario a las fases acuosa y orgánica (ver sección 4.2.2), observándose al mismo tiempo la formación de sistemas transparentes. Los valores reportados en la tabla son comparados con los obtenidos por Guveli *et. al.* [91], quien utilizó los mismos componentes para preparar las microemulsiones a temperatura ambiente. Como puede observarse en la tabla, si se toma como base el primer valor (fracción volumen de 0.33), entonces para los diámetros hidrodinámicos de 10, 12 y 26 nanómetros, hay incremento en el tamaño de gotas del 27.2%, 36.2% y 175.9% más en el volumen de los sistemas de microemulsión, esto permite tener una amplia disponibilidad de tamaños de gota para la síntesis de los catalizadores requeridos para HDS. Lo anterior se explica por el hecho de que al incrementarse el volumen de agua hay un claro aumento en el diámetro de las gotas, produciendo que las cadenas de tensoactivo (parte hidrofóbica) estén más separadas, lo cual produce una mayor migración de moléculas de 1-butanol a la interfase (entre las fases orgánica y acuosa), siendo así que el 1-butanol actúa como co-tensoactivo, tal como ya se ha observado en trabajos publicados [91, 120, 121].

Tabla 5.5. Propiedades de las microemulsiones preparadas a 20°C

Microemulsión	Viscosidad (kg/ms) X10 ³	Conductividad eléctrica (k) (S/m)	Diámetro hidrodinámico (d _h) (nm)
M _{φ=0.33}	8.1	0.19	6
M _{φ=0.40}	8.4	0.29	10
M _{φ=0.45}	8.7	0.34	12
M _{φ=0.49}	8.8	0.37	26

Como se verá a continuación, también se tomó interés en los parámetros de la viscosidad y la conductividad al observar cambios significativos en función de la temperatura, lo cual

mostró al mismo tiempo un efecto marcado en el tamaño de las gotas de los sistemas de microemulsión.

5.1.9.2. Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura

En la Figura 5.15, se muestra el comportamiento de la viscosidad de los sistemas de microemulsión en función de la temperatura, la cual inicio en 10°C con incrementos de 2°C hasta llegar a los 36°C, determinándose un claro descenso en el parámetro de la viscosidad independientemente de la fracción másica dispersa, observándose adicionalmente un cambio de pendiente a una cierta temperatura (ver la línea mostrada en la gráfica), para cada una de las curvas mostradas. Lo anterior ha sido estudiado en diversos trabajos [122, 123], indicando que el cambio de pendiente es debido a un efecto de percolación, mediante el cual se forman estructuras micelares ya sea cadenas micelares o agrupaciones micelares.

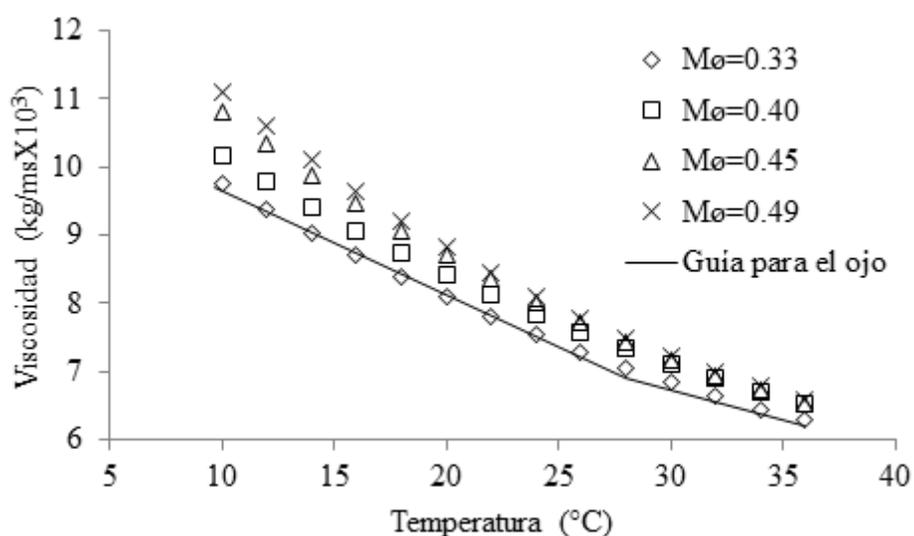


Figura 5.15. Comportamiento de la viscosidad de las microemulsiones en función de la temperatura (la línea en la gráfica es una guía para los ojos)

Debido a que el cambio de las pendientes (línea con cambio de pendiente mostrada en la gráfica) en la Figura 5.15, en cada sistema de microemulsión se lleva a cabo antes de los 35°C, se hizo necesario determinar con mayor certeza la temperatura en que cada sistema lleva a cabo el cambio marcado, mostrando si esto puede ser o no favorable para la

formación de las partículas de los catalizadores deseados. Para lo anterior se llevó a cabo una serie de observaciones las cuales se muestran a continuación.

5.1.9.3. Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura

En la Figura 5.16, se muestra un claro incremento de la conductividad en función de la temperatura para cada uno de los sistemas de microemulsión, lo cual fue observado por Mays *et al.* (1999) quienes establecieron que las microemulsiones se comportan como partículas conductivas, dispersas en un medio orgánico no conductivo [123], así, lo anterior queda determinado principalmente por el estado de carga de las gotas, que se incrementa en función del tamaño de gota, este fenómeno ha sido estudiado por Samakande *et al.* (2008) en su trabajo sobre microemulsiones inversas [115], observando también un incremento en conductividad al incrementar ϕ , lo cual fue apoyado por Eicke *et al.* (2001), quienes encontraron que la variación de conductividad generalmente se observa más significativamente en sistemas con contenidos de agua $\geq 20\%$, decreciendo linealmente conforme decrece la fase dispersa (Tabla 5.6) [124], en nuestro caso se tienen contenidos de agua entre el 30% y 45%. Eicke *et al.* [124], también determinó que el descenso en los valores de k al descender la temperatura, se debe al incremento en la viscosidad del solvente, lo cual reduce las fluctuaciones de carga en bajas temperaturas.

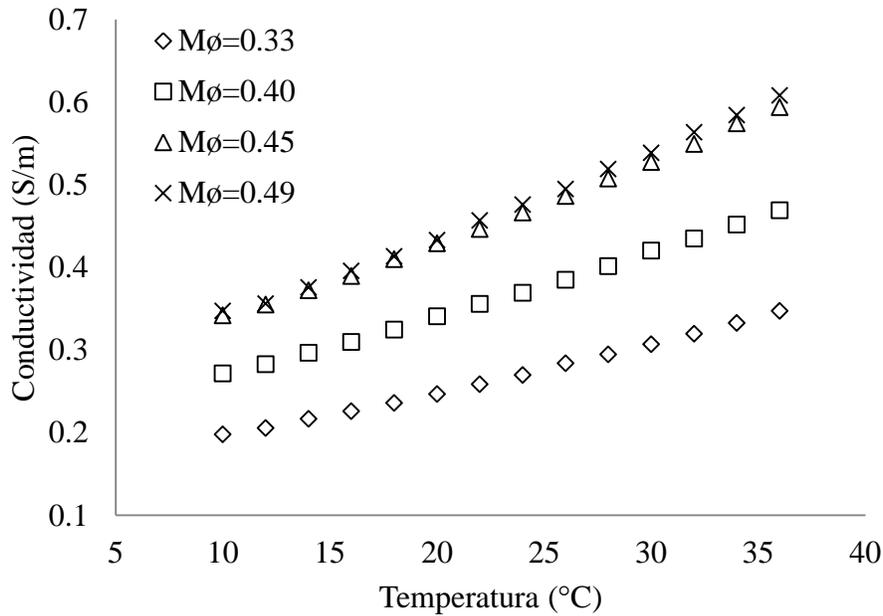


Figura 5.16. Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura

Aunado a lo anterior, la pendiente de k vs T se hace más pronunciada conforme incrementa ϕ de 0.33 a 0.49, sin embargo los valores de ϕ de 0.45 y 0.49 tienden a traslaparse, sugiriendo que el valor de ϕ de 0.49 está cerca del límite que indica la cantidad máxima de agua dispersa que puede ser utilizada para formar microemulsiones inversas.

5.1.9.4. Comportamiento del diámetro hidrodinámico en función la temperatura

En la Figura 5.17, se muestra la tendencia de decrecimiento del tamaño de gota al incrementar la temperatura en cada uno de los sistemas de microemulsión, esto fue debido a la disminución del número de agregación del tensoactivo utilizado [125], al mismo tiempo en las curvas se observa la presencia de un cambio brusco de pendiente, que puede observarse más significativamente después de los 26°C para $M_\phi=0.33$, en los otros casos no es muy evidente ya que estos cambios fueron en 28 °C for $M_\phi=0.40$, 30 °C for $M_\phi=0.45$, y 32 °C for $M_\phi=0.49$, más adelante se mostrará el método mediante el cual se determinaron estas temperaturas. Algo muy notorio fue la aparición de estructuras micelares de tamaños muy grandes justo en los cambios bruscos de pendiente, lo cual indico la razón y justificación por la cual se llevó a cabo el cambio de pendiente en las curvas de viscosidad. Así con la aparición de estructuras más grandes, la viscosidad tiende a una pendiente menos pronunciada con el incremento de la temperatura. Al mismo tiempo la aparición de

estructuras con tamaños más grandes indican la aparición de lo que se conoce como percolación, que es la formación de cadenas o agrupaciones micelares, las cuales se producen debido al aumento de la temperatura, que implica que las fuerzas de atracción de las micelas sean más fuertes que las fuerzas de repulsión, lo cual fue observado por Safran *et al.* [126].

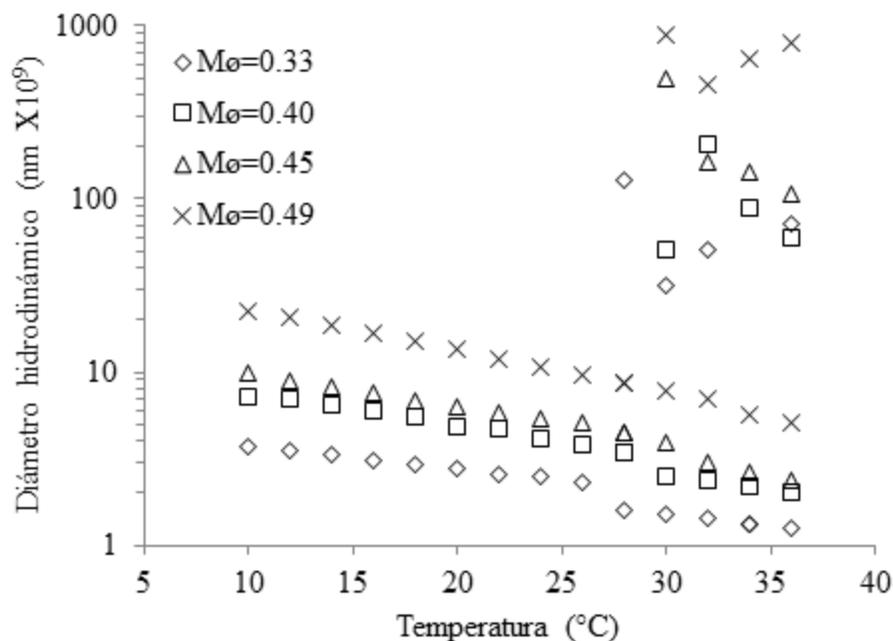


Figura 5.17. Comportamiento del diámetro hidrodinámico en función de la temperatura

5.1.9.5. Relación entre conductividad y diámetro hidrodinámico

La Figura 5.18 muestra la relación entre la conductividad eléctrica y el diámetro hidrodinámico, la cual tiene un comportamiento significativo debido a que cuando las gotas disminuyen su tamaño nanométrico, por efecto del ascenso de temperatura, la conductividad eléctrica se incrementa, hasta que en un valor determinado se muestra la aparición de estructuras de mayor tamaño, al mismo tiempo en las gráficas se observa de una manera más remarcada una discontinuidad (salto o escalón), que es donde se lleva a cabo el fenómeno de percolación, lo cual se puede observar principalmente en las fracciones volumen de agua de $M_{\phi=0.33}$, $M_{\phi=0.40}$ y $M_{\phi=0.45}$. Si bien las micelas comienzan a agregarse para formar estructuras micrométricas, los valores de conductividad tienden a ser aquellos que se observan para un máximo individual de tamaño de gota, tendiendo a exhibir

un valor constante. Esto significa que la conductividad eléctrica es independiente del tamaño de los agregados. Hasta aquí, si bien los cambios se hacen más remarcados y significativos, se hizo necesario determinar las temperaturas donde dichos cambios se llevan a cabo, lo cual es mostrado a continuación.

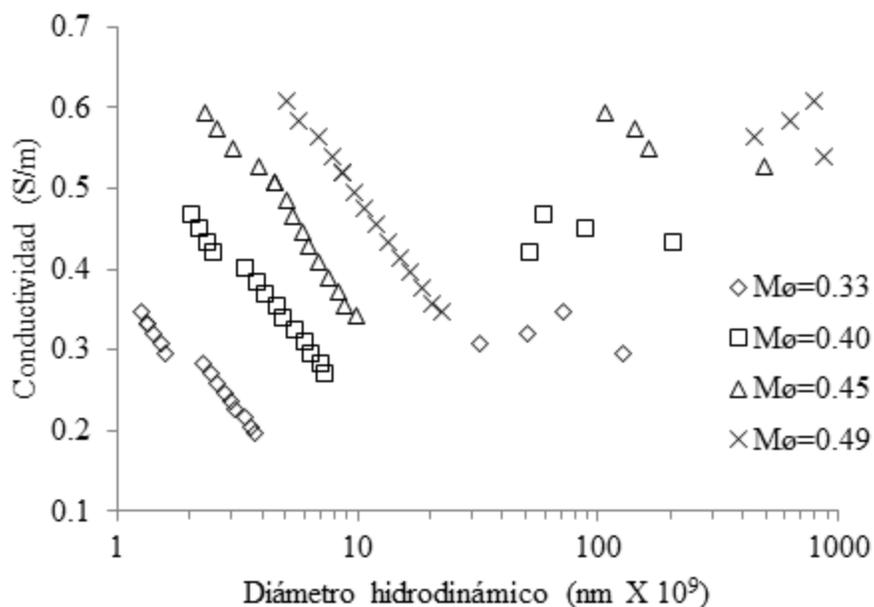


Figura 5.18. Comportamiento de la conductividad en función del diámetro hidrodinámico

5.1.9.6. Determinación del umbral de percolación

En la Figura 5.19 se muestra la aplicación del método de Kim y Huang [127], que muestra los máximos donde se determina la temperatura a la que se lleva a cabo el fenómeno de percolación. Como se muestra en la gráfica, el método consiste en obtener $(1/k) (dk/dt)$ a partir de los datos experimentales, con el fin de mostrar los máximos que indican la temperatura en la que se lleva a cabo el fenómeno de percolación, teniendo entonces que la formación de las estructuras observadas se determinó en los siguientes valores de temperatura, para $M_{\phi}=0.33$ la percolación se observó a 26°C , para $M_{\phi}=0.40$ la percolación se observó a 28°C , para $M_{\phi}=0.45$ la percolación se observó a 30°C y para $M_{\phi}=0.49$ la percolación se observó a 32°C . Esto está de acuerdo con las gráficas anteriores, en las que las temperaturas corresponden con los saltos que se observan en las Figuras 5.17 y 5.18. Estos resultados fueron relevantes en la investigación, ya que es posible determinar las

temperaturas en las que los sistemas de microemulsión sufren cambios significativos, los cuales deben tomarse en cuenta para la síntesis de las partículas del catalizador requerido.

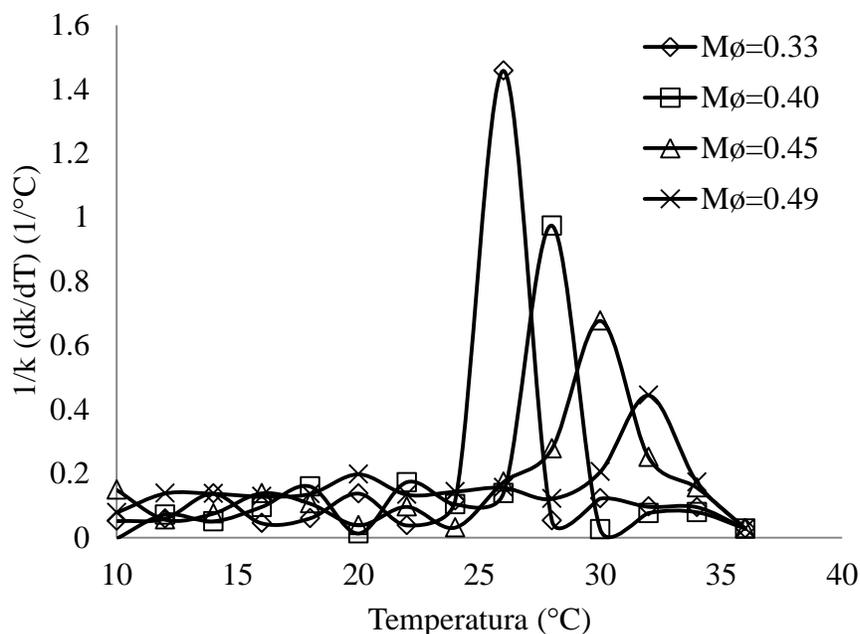


Figura 5.19. Predicción del umbral de percolación en las microemulsiones

5.1.9.7. Discusión del análisis de las microemulsiones

Hasta aquí, se determinaron las condiciones de preparación y el grado de sensibilidad de los sistemas de microemulsión, determinando que la preparación de las partículas catalíticas debía llevarse a cabo a los 20°C , tomando en cuenta los extremos de preparación de la Tabla 5.5, esto implicó estar 6°C debajo de la temperatura donde se lleva a cabo la percolación para el caso de la fracción volumen de $M_\phi=0.33$; a 12°C por debajo de la percolación para la fracción volumen de $M_\phi=0.49$. Aunado a lo anterior, el cambio en el tamaño de gota promedio debido al efecto de la temperatura, pierde en promedio el 10% de su tamaño cada 2°C , ya sea por arriba o por debajo de los 20°C de preparación. Con base en lo anterior se estableció utilizar nuevamente (al igual que en la etapa I) la preparación correspondiente a $M_\phi=0.40$ (ver Tablas 5.2 y 5.4), teniendo en cuenta que además esto previene los efectos del tamaño de gota, al estar cerca de los límites de formación de las microemulsiones inversas, además de prevenir los cambios en la masa del tensoactivo utilizado al formar micelas inversas con soluciones salinas.

5.2. Etapa II de investigación: síntesis, formación y desempeño de los catalizadores sintetizados con el sistema de microemulsión inversa

A continuación se describen los resultados de las dos series de catalizadores sintetizados, mostrando los aspectos que determinaron la funcionalidad del método de microemulsión inversa.

5.2.1. Diagramas de distribución

Con base en la sección 5.1.4, en la que se discutió acerca de los diagramas de distribución y las especies que intervienen en la formación de los catalizadores requeridos, como complemento se tiene que para la distribución de especies (Tabla 4.3) de las soluciones compuestas de cobalto-molibdeno-aluminio, el agente complejante (n-butilamina) solo ayuda a solubilizar las especies disueltas al incrementar el pH de la solución [52, 128]. En esta sección se muestran solamente los diagramas del catalizador CNi1, en el apéndice B se pueden encontrar el resto de los diagramas correspondientes a los catalizadores C1, C2, C3, C4, y C5 y CNi2, CNi3, CNi4 y CNi5, en los cuales se debe tener en cuenta que se observó el mismo comportamiento que se mostró en la sección 5.1.4. y como se mostrará a continuación.

Como se ha estudiado en algunos trabajos, el tipo de especies en la superficie del soporte depende del pH, además de la carga y del método de preparación [66, 67], aunque en este caso se debe tener en cuenta que el soporte fue sintetizado a la par con las otras especies presentes en la misma solución. A su vez como ha sido revisado en distintos trabajos, las sales precursoras para el desarrollo de catalizadores tipo NiMo/Al₂O₃ aplicados en HDS, son comúnmente nitrato de níquel, heptamolibdato de amonio y para la preparación del soporte generalmente se utiliza nitrato de aluminio (aunque en la mayoría de los casos el soporte se adquiere directamente de algún proveedor), con base en estas sales la especiación que se ha estudiado en solución ha sido amplia [69], pues los parámetros de preparación deben estar en función del método de síntesis de los catalizadores, ya que la interacción de los diferentes iones formados en solución se vuelve un aspecto importante a tomar en cuenta, desde que esto determina la constitución final del catalizador. Así, en la Figura 5.20 se muestra el diagrama general de especiación para la obtención de los catalizadores NiMo/Al₂O₃. La línea punteada indica el pH 10 en el que fueron obtenidas las especies requeridas.

$$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 13.15 \text{ mM}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 5.21 \text{ mM}$$

$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_{\text{TOT}} = 2.37 \text{ M}$$

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 206.87 \text{ mM}$$

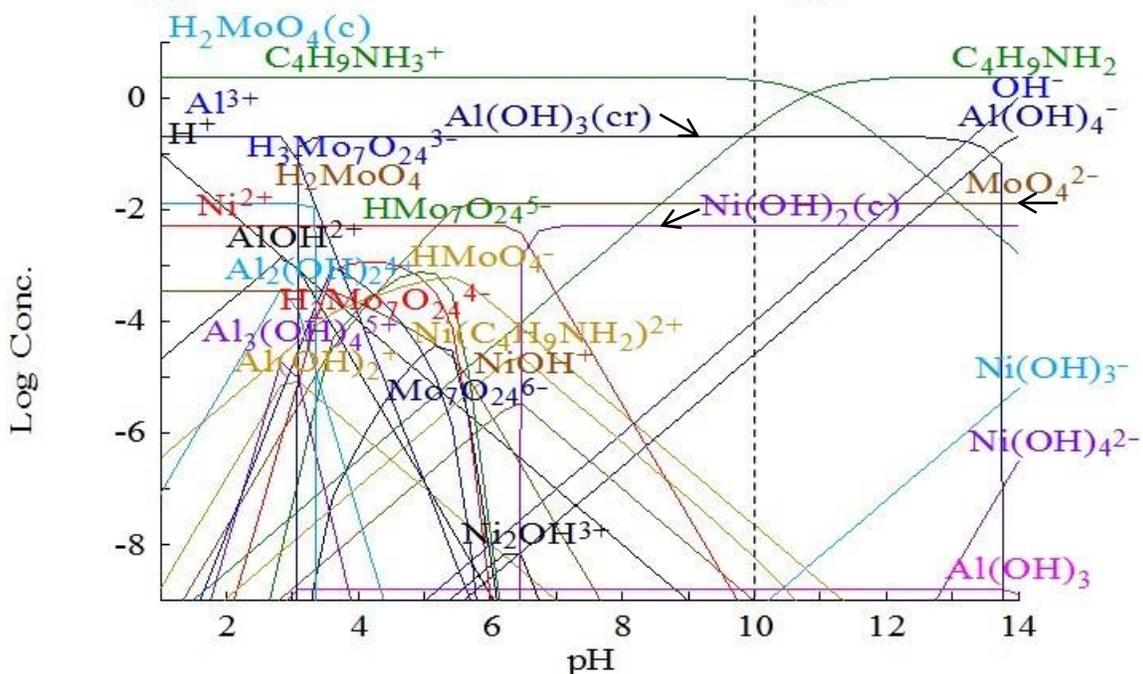


Figura 5.20. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi1

De acuerdo a las Figuras 5.21, 22 y 23, a un pH de 10 (línea punteada en los diagramas) se generaron tres especies predominantes, identificándose como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MoO_4^{2-} y $\text{Al}(\text{OH})_3$ respectivamente, las cuales han sido reportadas para ser estables y adecuadas para la formación de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [116, 117, 129].

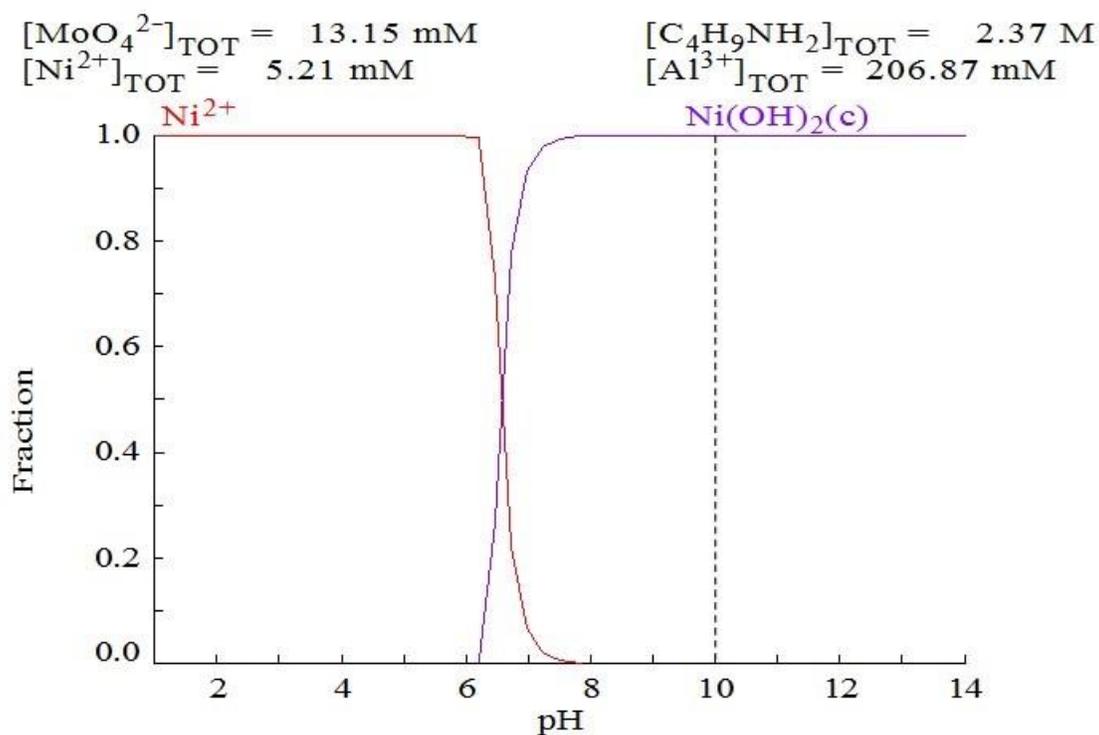


Figura 5.21. Distribución de especies de níquel para la síntesis del catalizador CNi1

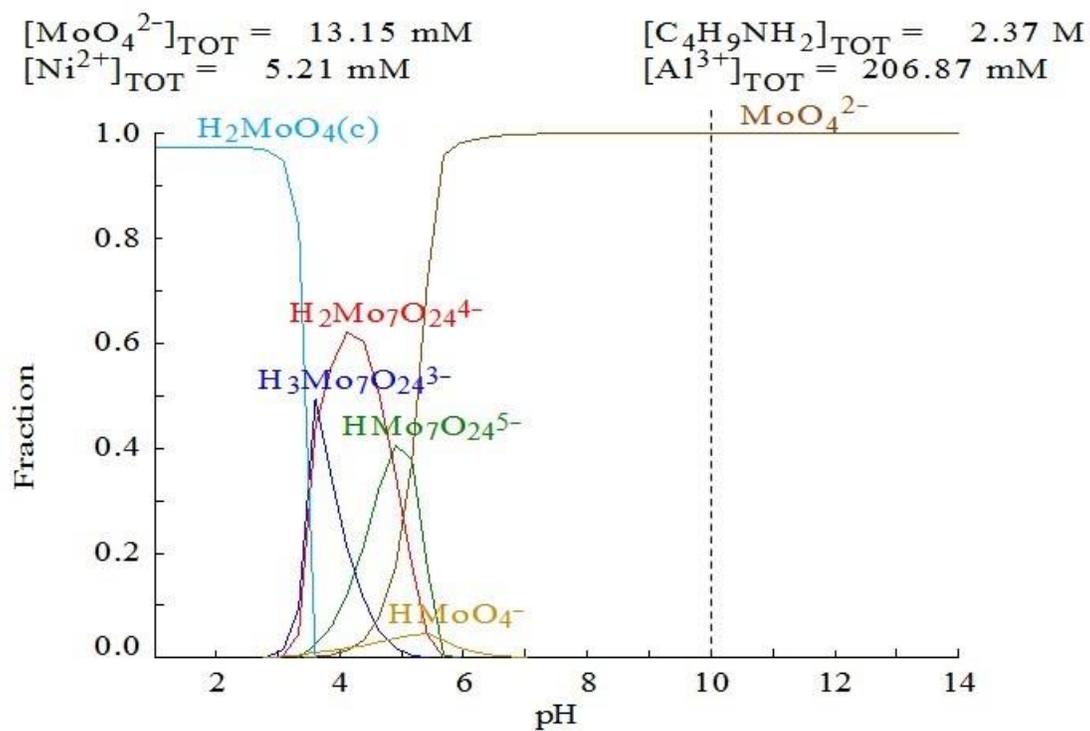


Figura 5.22. Distribución de especies de molibdeno para la síntesis del catalizador CNi1

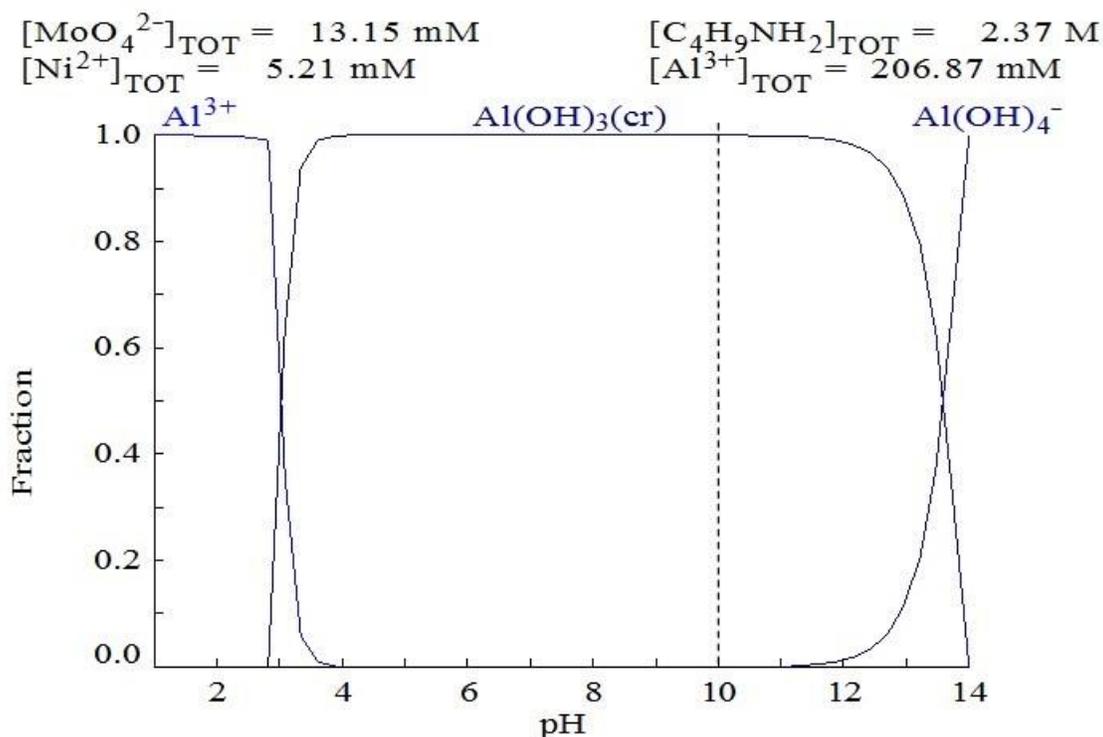
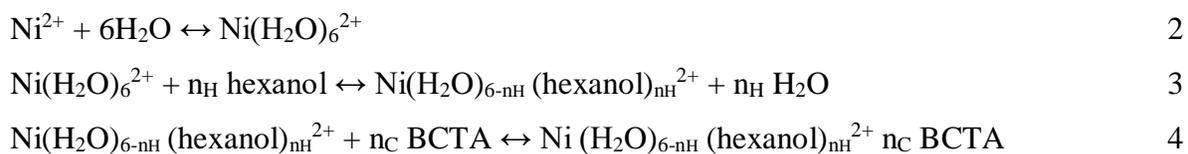


Figura 5.23. Distribución de especies de aluminio para la síntesis del catalizador CNi1

Como se ha mencionado anteriormente, el conocimiento de la interacción entre los iones metálicos es esencial para la síntesis de los catalizadores, ya que dichas interacciones tienen una gran influencia en la naturaleza y dispersión de los metales en el soporte, que conlleva a incrementos importantes en actividad. Así, de acuerdo a la preparación de las soluciones en las que se mezclaron las tres sales precursoras del catalizador a sintetizar, durante el ajuste de pH 10 se llevó a cabo la formación de las especies (Tabla 4.2) que se requieren, al mismo tiempo se debe considerar otro factor importante, el cual ha sido la base de esta investigación, siendo esto el efecto del tensoactivo, del agente orgánico y de la fase acuosa, sobre la formación de los catalizadores, debido a que las nanogotas formadas en su composición total (de sus tres componentes), cumplen con una función adicional, además de mantener homogénea la composición de las partículas obtenidas en el interior de las micelas.

De acuerdo a una revisión adicional de trabajos que demuestran la interacción de la capa de tensoactivo y las especies disueltas en las nanogotas, se tomó el más representativo en el que determinaron las interacciones en la interfase entre el tensoactivo, co-tensoactivo (fase

orgánica) y los iones presentes en la fase acuosa, a partir de variar la concentración de iones presentes en solución. El trabajo referido es la investigación desarrollada por Janos *et. al.* (1980), quienes llevaron a cabo un análisis de ^{13}C -NMR en el sistema agua-BCTA-hexanol, a partir de cambios de concentración de una solución (fase acuosa) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a pH natural, determinaron la influencia del BCTA sobre los complejos de Ni(II), determinando que la asociación de BCTA con el ion Ni(II) es 1:1, esta asociación fue posible debido a la sustitución gradual de agua por hexanol, el cual interactúa en la interfase con los iones de níquel, lo anterior se logró debido a una baja concentración de la fase acuosa en la microemulsión, la cual favorece primeramente la interacción del níquel(II)-hexanol y posteriormente la interacción BCTA-Ni(II) en la misma interfase, lo cual se explica debido a que las moléculas de hexanol reemplazan al agua en la primera esfera de coordinación de los iones Ni(II), reteniéndolos cerca de la interfase, haciendo posible la interacción con las moléculas de BCTA. Esto fue desarrollado en la serie de ecuaciones que se muestra a continuación.



De las ecuaciones 1, 2 y 3 n_{H} y n_{C} , están referidos al número de moléculas de hexanol y de BCTA [130]. Lo anterior es posible debido principalmente a que los iones níquel tienen una primera esfera de solvatación de entre 6 y 8 moléculas de agua, al mismo tiempo se ha determinado que la simetría de las esferas no es definida, ya que las interacciones electrostáticas con las moléculas de agua es débil [131].

Con respecto a los complejos de aluminio, se han llevado a cabo diversos trabajos en los que se ha considerado la preparación de alúmina, entre ellos el más representativo ha sido el desarrollado por Sicard *et. al.* (2003), quienes usaron una mezcla de tensoactivos DSS y BCTA, con los cuales llegaron a la conclusión de que no hay interacción de estos para lograr optimizar la formación de la alúmina, además observaron que la cabeza del DSS termina en la red del soporte, teniendo un efecto de disminución en el área superficial [132].

Con respecto a las especies de molibdeno en solución, se han desarrollado distintos trabajos para la obtención de catalizadores para HDS, hasta ahora solo se han utilizado tensoactivos y agentes quelantes como promotores texturales, siendo uno de los trabajos más representativos en este caso el de Genuit *et al.* (2005), que prepararon catalizadores Co(Ni)-Mo-S no soportados, para lograrlo tomaron en cuenta el control de la morfología de MoS₂, concluyendo que es necesario utilizar un tensoactivo como promotor textural, que en este caso fue tergilcol el cual fue mezclado con etilenglicol, que tuvieron un efecto solamente en cobalto y níquel pero no en molibdeno, además de que proporciona una fuente de carbón para ayudar a obtener catalizadores con altas áreas superficiales, mostrando además una mayor actividad que los catalizadores comerciales [22].

Con base en la breve revisión con respecto a la interacción de los componentes de la microemulsión y las especies en solución, además de los resultados obtenidos en la Etapa I de esta investigación, se determinaron los efectos de los componentes de la microemulsión sobre las especies iónicas, como se explicará a continuación con las diferentes técnicas utilizadas, con el fin de establecer los límites de preparación de los catalizadores por microemulsión.

5.2.2. Absorción Atómica

Una vez que los catalizadores fueron secados a temperatura ambiente y posteriormente calcinados a 500°C, se llevó a cabo el análisis por absorción atómica, los resultados se muestran en la Tabla 5.6 en la que se tiene el contenido de metales en los catalizadores de Co(Ni)Mo/Al₂O₃, como ya se ha mencionado anteriormente, la estructura final de los catalizadores dependerá entre otros factores, de la proporción de metales que varía de acuerdo al método de preparación, con el objetivo de incrementar la actividad (Tabla 2.3), así, los catalizadores que han sido sintetizados desde hace algunas décadas por diversos métodos, en promedio poseen una relación atómica de Co/Mo y Ni/Mo igual a 0.24 [8]. En nuestro caso manteniendo esta relación atómica promedio, se incrementó la cantidad de metales (cobalto + molibdeno o níquel + molibdeno) de un catalizador a otro, hasta obtener las dos series sintetizadas. En la mayoría de los trabajos donde los métodos ya han sido estudiados se sabe la carga óptima de preparación, siendo los análisis llevados a cabo en ellos, una determinación del efecto de las modificaciones que se realizan en tales métodos.

En este trabajo se hizo necesario determinar el efecto de la carga de metales en el soporte y sus consecuencias en reacción, para ello se determinó el efecto del método de preparación en los materiales obtenidos y sus resultados en reacción, estableciendo así su funcionalidad. Como ya se ha mencionado, muchos estudios se han enfocado en la carga de Mo sobre la alúmina, encontrándose que para la cantidad de especies de molibdeno depositadas, inicialmente se busca la formación de una monocapa sobre la superficie del soporte [8]. A su vez, al incrementar el contenido de Mo se ha buscado incrementar el número de láminas (slabs) los cuales serán decorados en sus bordes o esquinas, por la depositación del promotor elegido Co o Ni, teniendo cuidado con el incremento de la carga de metales, pues como se ha mencionado anteriormente, se puede llegar a la formación de estructuras no deseadas [8], tales como aluminatos, molibdatos o especies Co_9S_8 , las cuales son inactivas para HDS, siendo así, de acuerdo a la tabla se sintetizaron muestras (C3 y CNi3) comparables en contenido de metales con los catalizadores industriales (CoMoind y NiMoind), a partir de los cuales se redujeron (C1, C2 y CNi1, CNi2) e incrementaron (C4, C5 y CNi4, CNi5) las cargas de los metales (Co(Ni)Mo), con el fin de observar más claramente su efecto en el soporte y las bondades del método de preparación. En nuestro caso el estudio del método propuesto incluye la determinación de las especies formadas, después del proceso de calcinación como se verá más adelante.

Tabla 5.6. Composición másica de los catalizadores

Serie CoMo				Serie NiMo			
Clave	Co (%)	Mo (%)	Co/Mo	Clave	Ni (%)	Mo (%)	Ni/Mo
C1	3.7	15.3	0.236	CNi1	2.3	9.9	0.232
C2	4.6	18.6	0.234	CNi2	2.9	12.3	0.236
C3	5.6	24.0	0.238	CNi3	3.7	16.3	0.227
C4	8.0	33.1	0.238	CNi4	7.8	33.1	0.236
C5	13.2	54.6	0.235	CNi5	12.7	52.8	0.240
CoMoind	5.7	24.5	0.233	NiMoind	4.1	16.5	0.248

5.2.3. Análisis termogravimétrico y termodiferencial

Para observar los procesos termoquímicos durante el proceso de calcinación, se llevaron a cabo análisis de termogravimetría (ATG) mostrados en las Figuras 5.24 y 5.26, y análisis termodiferenciales (ATD) que aparecen en las Figuras 5.25 y 5.27. Para el caso de los ATD, las señales hacia arriba están referidas como cambios endotérmicos y las señales hacia abajo como cambios exotérmicos, de acuerdo en las figuras se observó un comportamiento comparable (similar) en todos los catalizadores, por esa cuestión solo se muestran los análisis de C1 y CNi1.

En los ATG se observaron tres (intervalos) descensos (perdidas de masa), el primero de ellos se llevó a cabo entre 20°C y 266 °C, el segundo descenso fue entre 266 °C y 290 °C y el tercer descenso se localizó entre 290 °C y 520 °C. Con respecto al ATD, se tiene una primera señal (endotérmica) en 105 °C correspondiente con la evaporación de agua localizado en el primer intervalo del ATG, indicando al mismo tiempo que en el primero y segundo intervalos (del ATG) se lleva a cabo la desorción del butanol y la n-butilamina [133], una segunda señal (exotérmica) aparece alrededor de 252 °C, indicando la pérdida de los grupos amonio provenientes de la butilamina, correspondiente al primero y segundo descenso del ATG, la tercer señal identificada aparece alrededor de 320 °C, indicando la pérdida de los óxidos de nitrógeno, provenientes de los grupos nitrato y que corresponde al tercer descenso del ATG [129], una cuarta señal exotérmica alrededor 350 °C indica la formación de MoO₃ [134] y la quinta señal alrededor de los 490 °C, indica la remoción residual de grupos orgánicos, en los cuales se lleva a cabo el rompimiento de las cadenas carbonadas, lo cual produce una liberación de energía, que induce una señal exotérmica, estas señales corresponden con el tercer descenso del ATG y que ha sido observado por algunos autores [135]. Con base en la bibliografía se ha determinado que después de los 350 °C se obtiene la formación de los óxidos de molibdeno, cobalto y níquel requeridos para la formación del catalizador, además en 500 °C se lleva a cabo la formación de la γ -Alúmina [72, 134, 136, 137].

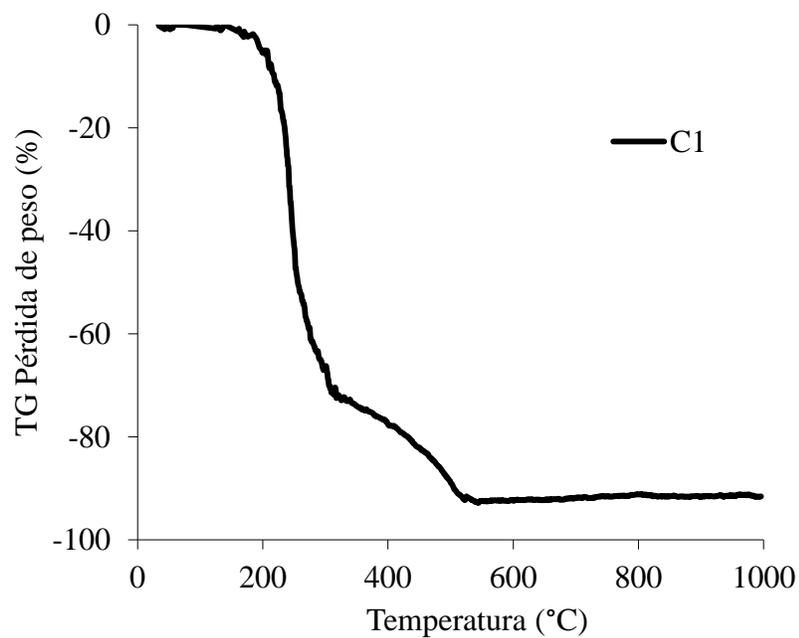


Figura 5.24. Análisis termogravimétrico del catalizador C1 (CoMo/Al₂O₃)

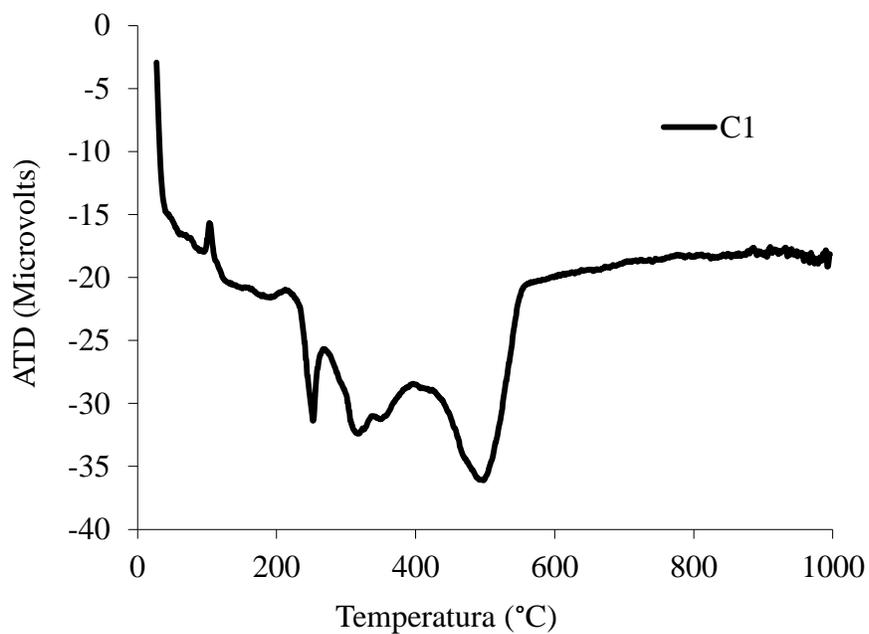


Figura 5.25. Análisis termodiferencial del catalizador C1 (CoMo/Al₂O₃)

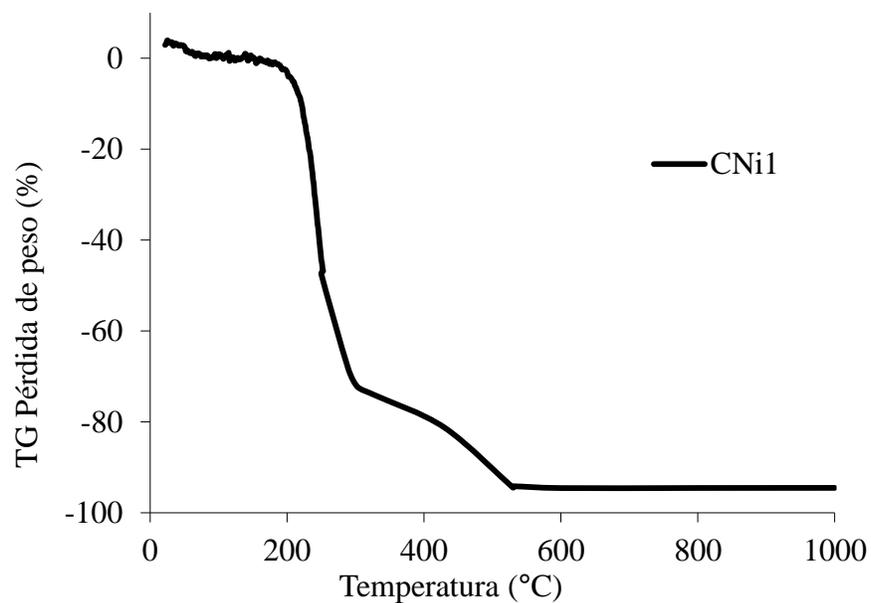


Figura 5.26. Análisis termogravimétrico del catalizador CNi1 (NiMo/Al₂O₃)

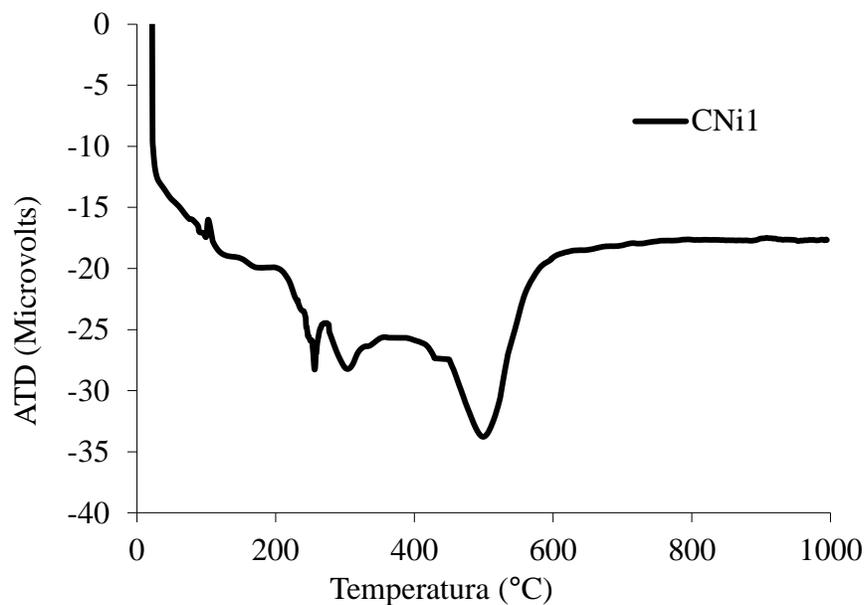


Figura 5.27. Análisis termodiferencial del catalizador CNi1 (NiMo/Al₂O₃)

Una vez que los catalizadores fueron calcinados, se hizo necesario determinar el primer efecto de los componentes de la microemulsión, a través del análisis de fisorción de nitrógeno, como se muestra a continuación.

5.2.4. Fisisorción de nitrógeno

Como se ha determinado en algunos trabajos, el uso de sistemas de microemulsión incrementa y/o mejora algunas de las propiedades de los materiales sintetizados [98, 102, 105], entre ellas el incremento de las áreas superficiales de los materiales sintetizados, lo cual es entendible desde que en el interior de las micelas se forman partículas de tamaño nanométrico [102, 103], si bien se pueden obtener volúmenes y tamaños de poro y sobre todo altas áreas superficiales en las partículas sintetizadas por microemulsión, eso no garantiza que los catalizadores sean funcionales, aun así uno de los aspectos fundamentales del análisis de fisisorción, es que se ha sugerido en algunos casos que la alta o baja área superficial de los catalizadores afecta la actividad en HDS, teniendo un efecto directamente sobre la cantidad de especies activas expuestas en la superficie del soporte [32]. Si bien en algunos trabajos lo anterior es cierto, en principio se debe a que las técnicas de preparación son conocidas y los resultados son evidentes con respecto a las áreas. Por otro lado, en los sistemas de microemulsión propuestos no es algo evidente, ya que si bien como se observa en la Tabla 5.8, se obtuvieron materiales con áreas superficiales superiores comparadas con las áreas de los catalizadores industriales (CoMoind y NiMoind), esto no significa que haya funcionalidad para llevar a cabo reacciones de HDS, aun así, se comprueba lo que se ha descrito en algunos trabajos en los que se han utilizado los sistemas de microemulsión, siendo esto el incremento de áreas [109].

Tabla 5.7. Fisisorción de nitrógeno

Catalizadores Tc (500°C)	SBET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Ø poro (Å)
C1	294	0.74	55.8
C2	286	0.62	56.2
C3	261	0.41	68.3
C4	212	0.28	71.2
C5	125	0.19	76.2
CoMoind	204	0.49	56.6
CNi1	287	0.65	56.6
CNi2	278	0.56	58.4
CNi3	266	0.49	65.9
CNi4	133	0.26	72.9
CNi5	108	0.18	77.0
NiMoind	152	0.39	79.2

En los siguientes estudios usando a la par lo observado en los catalizadores industriales, se determinó la similitud en cuanto a las especies en estado óxido, obtenidas después del proceso de calcinación, observando al mismo tiempo el efecto de los componentes de las microemulsiones sobre las partículas analizadas.

5.2.5. Resonancia Magnética Nuclear ²⁷Al MAS-RMN

En el presente análisis se observó el efecto de las especies de cobalto y molibdeno, los cuales mostraron tener una marcada influencia en la distribución de las especies octaédricas y tetraédricas que constituyen al soporte γ -Al₂O₃. En la Figura 5.28 se muestra la presencia de especies octaédricas en los catalizadores secos, que en general para todos los catalizadores secos se mostró la misma señal sin cambios significativos. Lo anterior puede ser atribuido a la formación de las especies Al(OH)₃ (gibbsite) obtenidas en solución durante el ajuste de pH, que son representadas por octaedros en los cuales los oxígenos basales tienden a actuar como bases de Lewis, esto es, donan o aportan electrones formando enlaces con los complejos superficiales acuosos, que se establecen durante el proceso de

disolución. Otro de los aspectos importantes de las especies $\text{Al}(\text{OH})_3$, es que poseen baja electronegatividad y por tanto interactúan más fácilmente con elementos más electronegativos [138], lo que les permite interactuar más fácilmente con las especies de molibdeno que con las especies de cobalto, tomando en cuenta que se ha reportado que este último tiene la tendencia a formar aluminatos de cobalto con el soporte, siendo que esto depende del método de preparación del catalizador [34, 35, 36].

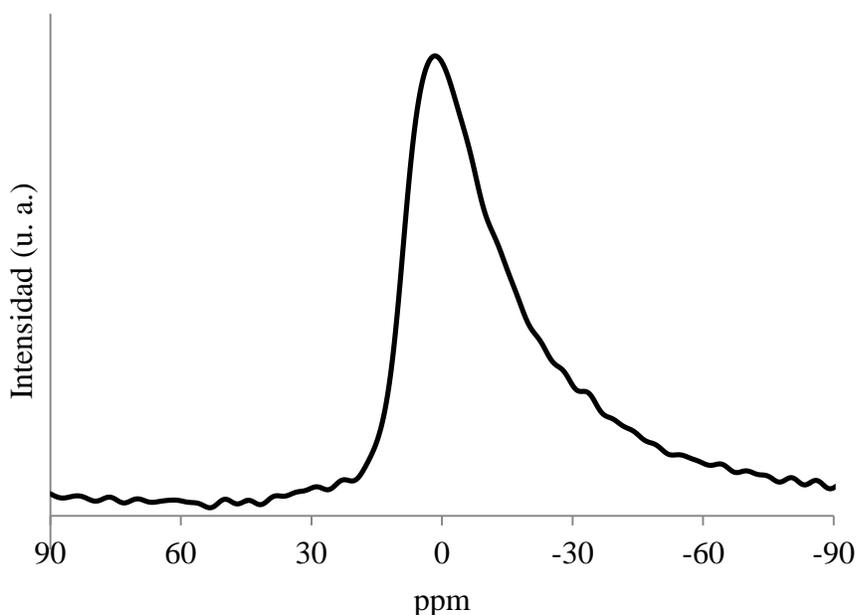


Figura 5.28. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores Co(Ni) Mo/ Al_2O_3 sin calcinar

Durante el proceso de calcinación inicialmente la gibsita al ser llevada a una temperatura de 250°C , fue transformada a boehmita ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), la cual a su vez se llevó hasta $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ una vez que se alcanzaron los 500°C [139]. Con las señales mostradas en las Figuras 5.29 y 5.30 se determinó que alrededor de 0 ppm se localizaron en todos los catalizadores las especies octaédricas del soporte, además alrededor de 60 ppm (para todos los catalizadores) se determinó la presencia de especies tetraédricas, siendo estas dos especies características de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observadas por algunos autores [72, 140]. Adicionalmente, en las figuras se muestra que con el incremento de metales se modifica la estructura del soporte, apareciendo especies pentaédricas entre 40 y 50 ppm que fueron detectadas en los catalizadores C5, CoMoind, CNi5 y NiMoind, estas especies han sido identificadas como defectos en la red

del soporte, originado por la sustitución de oxígenos en la red de simetría octaédrica por grupos hidroxilo [141]. Al mismo tiempo se determinaron especies del tipo $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ alrededor de -14 ppm, que fueron detectadas en los catalizadores C5 y CNi5.

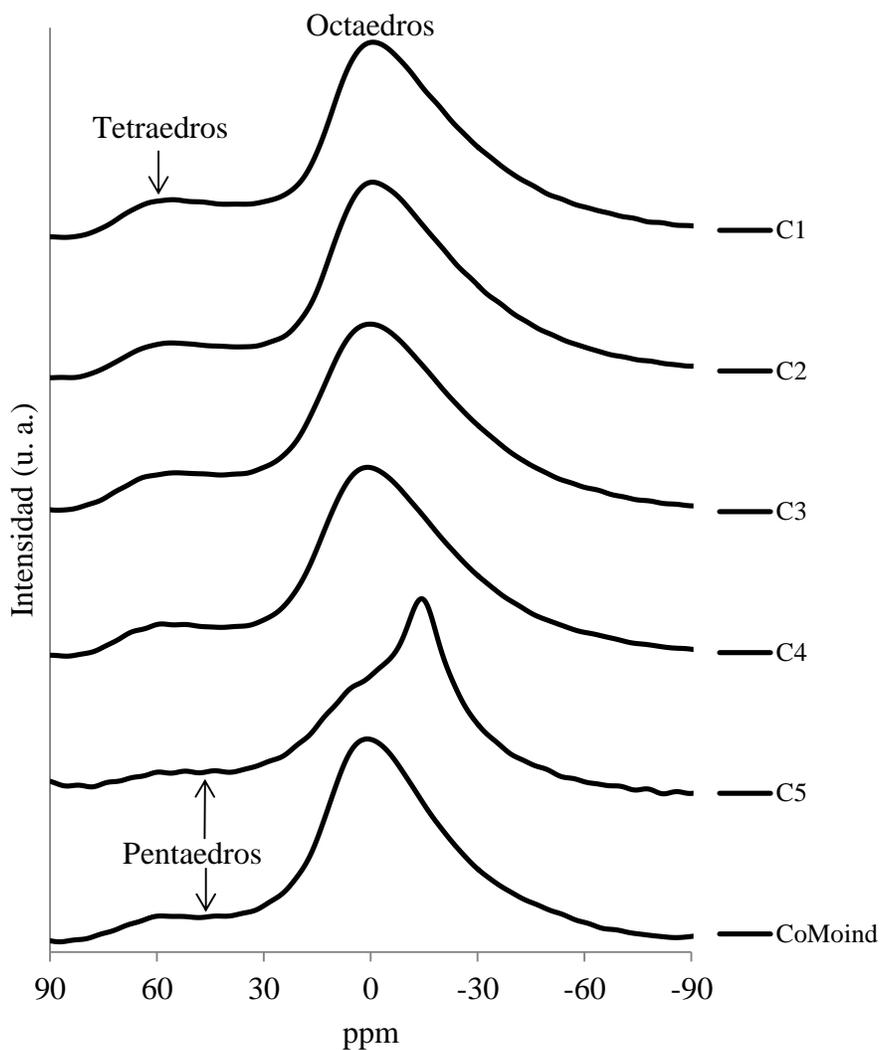


Figura 5.29. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

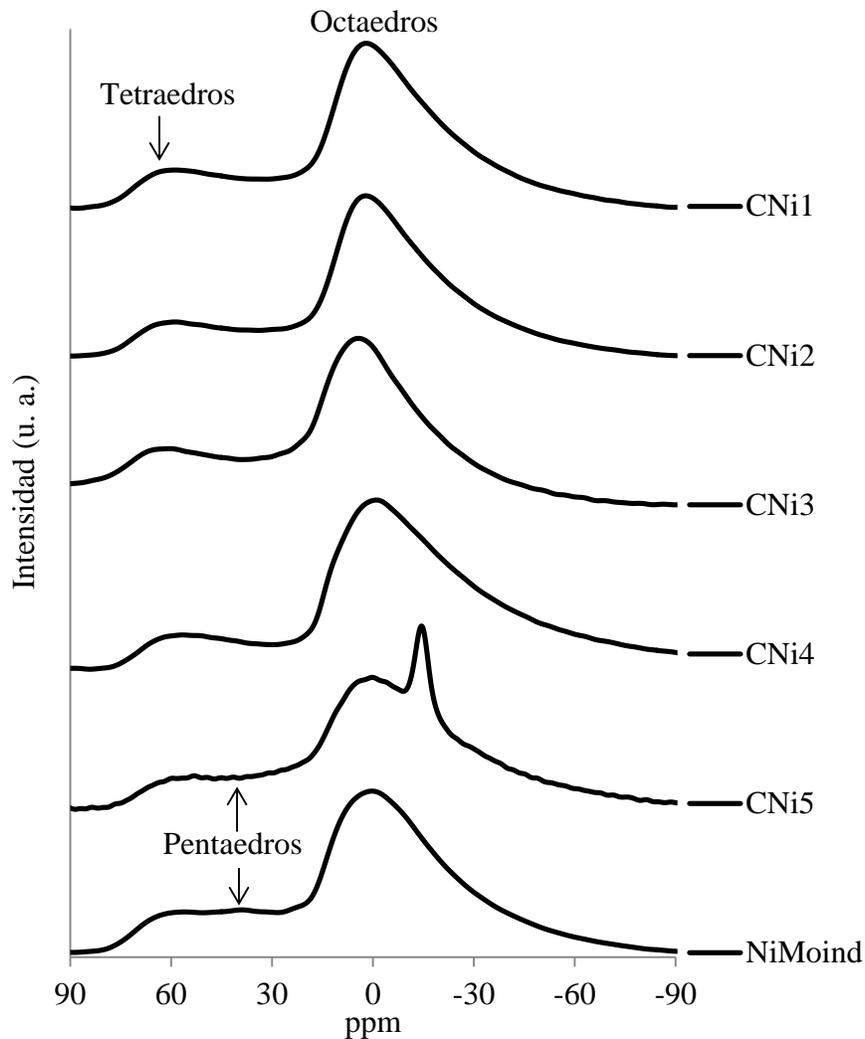


Figura 5.30. Distribución de especies que conforman la estructura del soporte en los catalizadores NiMo/Al₂O₃

En la Tabla 5.8, se puede observar más claramente que con la ayuda de deconvoluciones Gauss-Lorentz, a través de determinar los porcentajes de las áreas correspondientes de cada especie, se generó una idea más clara acerca del efecto de los metales en el soporte. Para ambas series de catalizadores, se observa como las especies tetraédricas que son las que se forman durante el proceso de calcinación de los catalizadores, se incrementan con el incremento de metales hasta un valor máximo, después del cual las especies disminuyen. Con respecto a las especies octaédricas, el efecto más remarcado en esta zona para los catalizadores C5 y CNi5, es la aparición de la especie Al₂(MoO₄)₃, que ha sido identificada previamente, la cual se genera debido a la disolución de la especie Al³⁺ que proviene del

soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que reacciona con el heptamolibdato, formándose el heteropolimolibdato $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ tipo Anderson durante el paso de impregnación [140]. En nuestro caso se debe recordar que se tiene una solución total con las tres sales precursoras, por tanto la aparición de la especie molibdato podría deberse a que la formación del heteropolimolibdato tipo Anderson, se obtiene en la misma solución, al reaccionar la especie de molibdeno con la especie de aluminio, durante el proceso de ajuste de pH de las microemulsiones, que posteriormente como fue observado por otros autores, los heteropolimolibdatos tipo Anderson son adsorbidos independientemente sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [142].

Tabla 5.8. Porcentaje de las áreas de las especies determinadas en RMN

	Claves	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Octaedros	Pentaedros	Tetraedros	Relación
		%	%	%	%	T/O
Serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	C1		91.7		8.3	0.09
	C2		90.6		9.4	0.10
	C3		86.9		13.1	0.15
	C4		89.7		10.3	0.11
	C5	26.5	26.1	40	7.4	0.28
	CoMoind		84.3	6	9.7	0.12
Serie de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CNi1		85.6		14.4	0.17
	CNi2		85.7		14.3	0.17
	CNi3		78.7		21.3	0.27
	CNi4		91.9		8.1	0.09
	CNi5	7.3	74.9	11.6	6.2	0.08
	NiMoind		79.2	8.2	12.6	0.16

5.2.6. Difracción de Rayos-X

En las Figuras 5.31, y 5.33, se muestran los difractogramas completos de los catalizadores sintetizados, siendo que los catalizadores C1, C2, C3, C4, CoMoind, CNi1, CNi2, CNi3 y NiMoind muestran ser amorfos, indicando que los óxidos de cobalto y molibdeno están altamente dispersos en el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Lo anterior ha sido observado por otros autores quienes detectaron una amplia banda entre 5° y 50° (2θ) describiendo un catalizador amorfo [119]. Algunos autores determinaron que no fue posible observar la fase NiO por DRX, debido a que su tamaño es menor a 40 \AA [51], en nuestro caso tampoco fue posible identificar especies NiO o CoO. Al mismo tiempo, en la Figura 5.32 (ampliado de la Figura

5.31), en el catalizador C5 se determinaron dos especies, siendo estas CoMoO_4 y $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Con respecto a los catalizadores CNi4, y CNi5, Figura 5.34 (ampliado de la Figura 5.33) se definió solo una señal, indicando la presencia de la especie $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ que se hace más definida de CNi4 a CNi5, las especies determinadas en las dos series de catalizadores han sido identificadas en la literatura, mencionando que tales especies aparecen junto con altas cargas de MoO_3 [32].

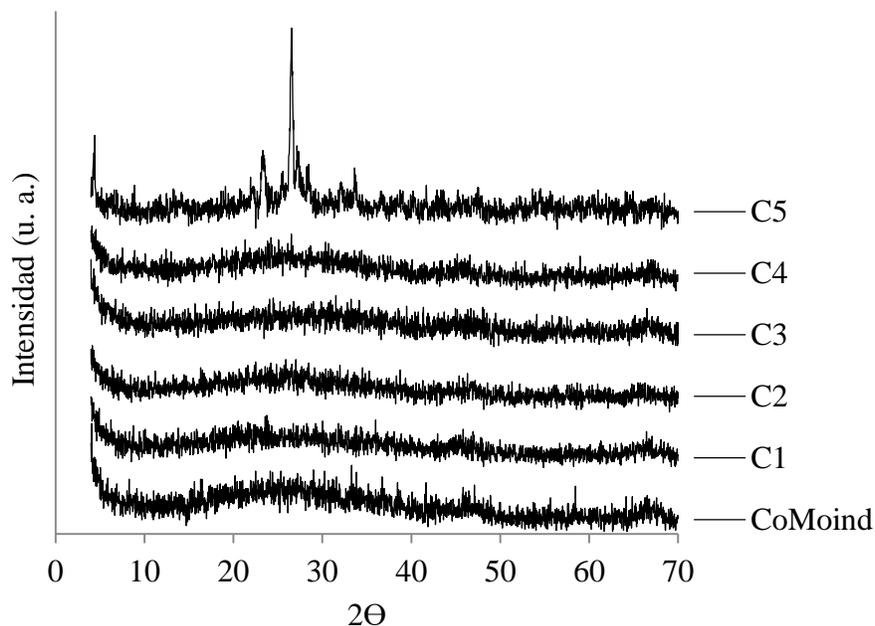


Figura 5.31. DR-X de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3

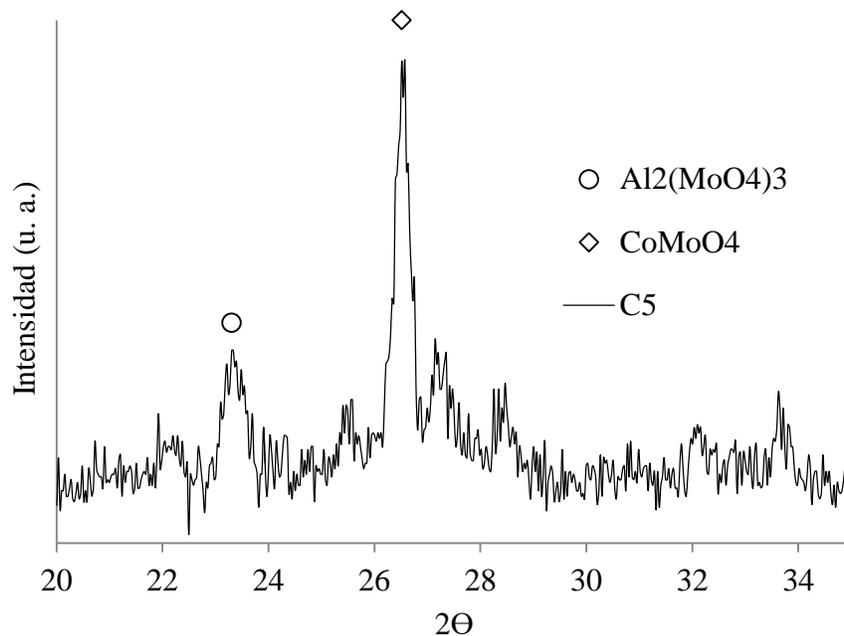


Figura 5.32. Identificación de especies por DR-X, de los catalizadores $CoMo/Al_2O_3$

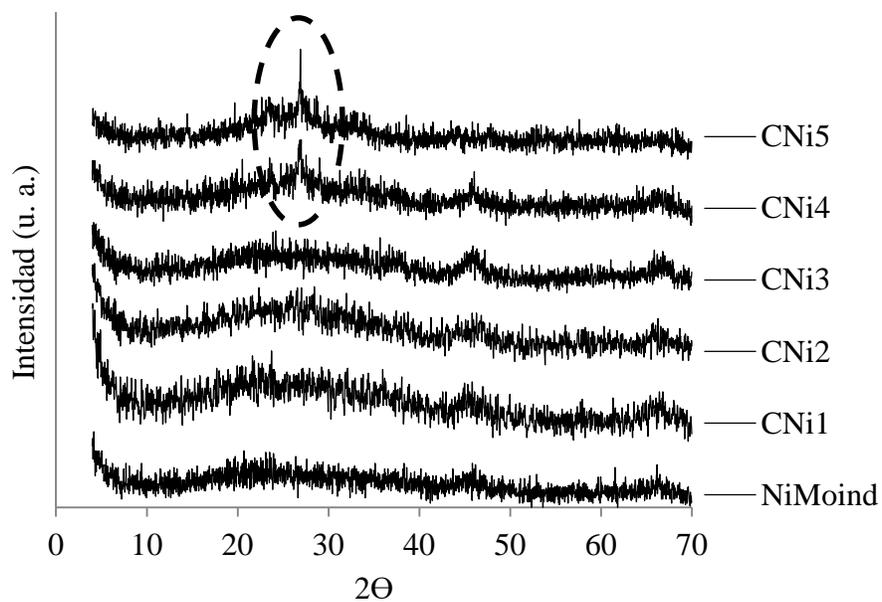


Figura 5.33. DR-X de los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$

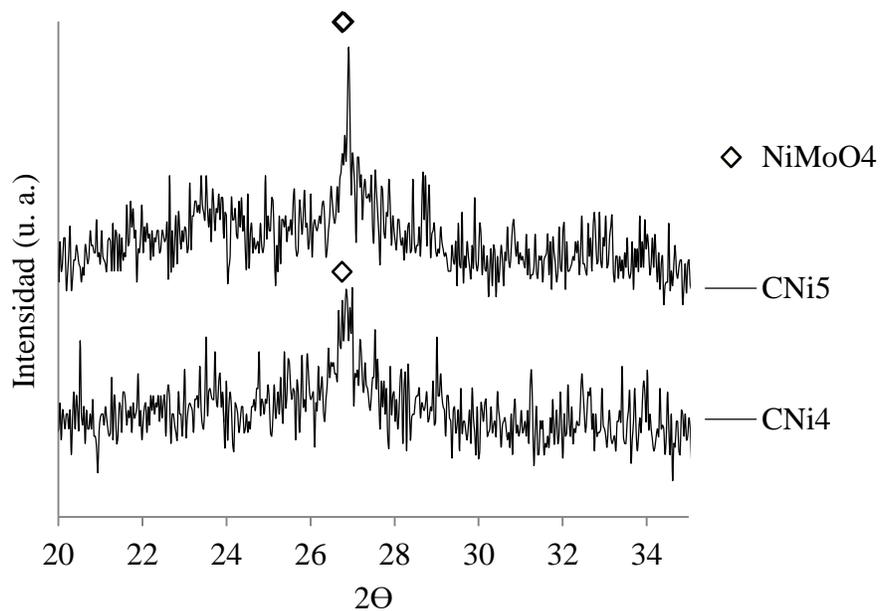


Figura 5.34. Identificación de especies por DR-X, de los catalizadores NiMo/Al₂O₃

5.2.7. Análisis RAMAN

En las Figuras 5.35 y 5.36, se muestran los espectros RAMAN de las dos series de catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ respectivamente, en los cuales se observa una gran diferencia en el tamaño de las bandas, debido a que en los catalizadores C4, C5, CNi4 y CNi5 el tamaño de las partículas es más grande, lo cual está de acuerdo con los análisis de fisorción, que indican para estos catalizadores áreas más reducidas.

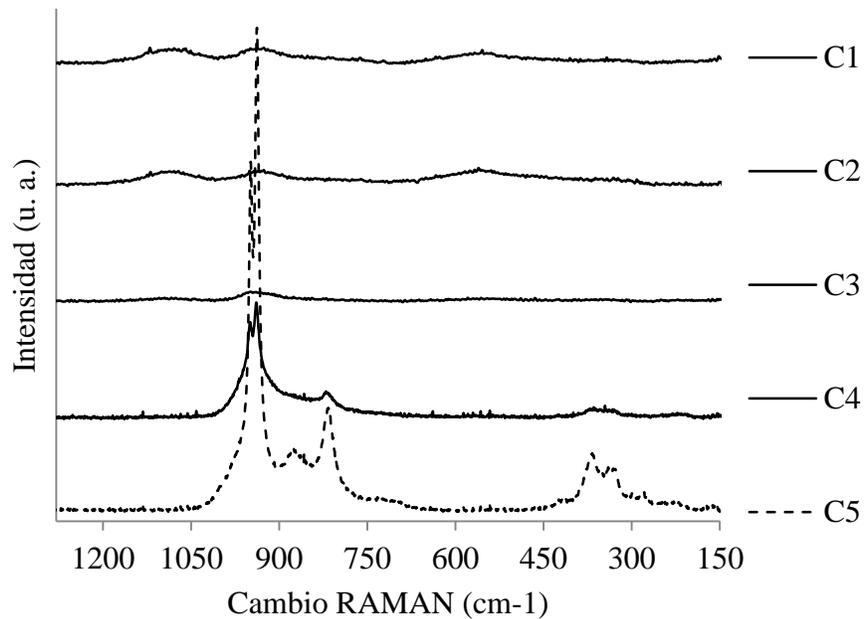


Figura 5.35. Espectros RAMAN de los catalizadores CoMo/Al₂O₃

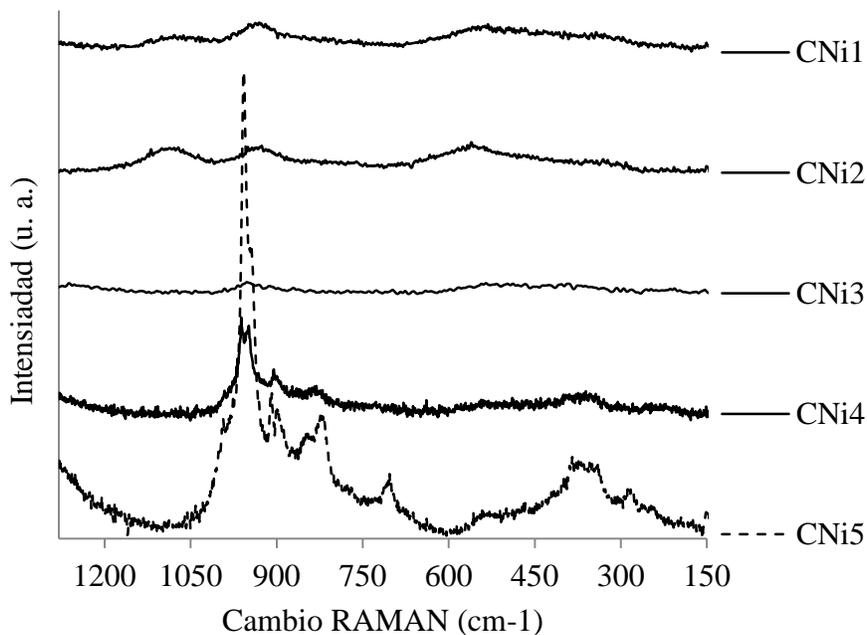


Figura 5.36. Espectros RAMAN de los catalizadores NiMo/Al₂O₃

Con un análisis más detallado en cada uno de los espectros RAMAN se realizó la deconvolución con funciones Gauss-Lorentz, con las cuales se determinó el tipo de especies presentes en estado óxido para las dos series de catalizadores, como se observa en

las Figuras 5.37 y 5.38, al mismo tiempo estas fueron comparadas con las especies observadas en los catalizadores industriales, para lo cual se generaron las Tablas 5.10 y 5.11, que muestran los valores de los cambios RAMAN en cm^{-1} con los que se identificaron las especies en estado óxido, presentes en las dos series de catalizadores sintetizados. Así, los análisis de los espectros RAMAN mostraron principalmente dos tipos de enlaces, que en la literatura se han distinguido como polimolibdatos bien dispersados de Mo-O_{2t} (enlaces dioxo terminal), que fueron observados entre 930 y 1000 cm^{-1} y enlaces puente Mo-O-M , observados entre 500 y 700 cm^{-1} , los dos tipos de enlaces han sido considerados como modo de vibración de estiramiento (stretching mode) [142]. Específicamente entre 540 y 560 cm^{-1} , se detectó la presencia en modo vibración del enlace Mo-O-Co(Ni) [52], que pertenece al intervalo de estructuras de heteropolimolibdato, que al observarse en bajas frecuencias indica una fuerte interacción entre los óxidos de cobalto y molibdeno, que al mismo tiempo da como resultado una débil interacción con el soporte, favoreciendo así un alto grado de sulfuración durante la activación del catalizador, teniendo que al comparar el área bajo la curva de dichas especies, entre los catalizadores C3 y CoMoind y entre CNi3 y NiMoind , los catalizadores C3 y CNi3 poseen un área en promedio un 50% mayor con respecto al área de los catalizadores industriales, implicando con ello que los catalizadores C3 y CNi3 pueden alcanzar un mayor grado de sulfuración [52, 32]. En 570 cm^{-1} se detectaron las bandas características de los enlaces puente de Mo-O-Al en modo vibracional, que fueron observados con cargas de $\text{Mo} < 20\%$ [142]. Entre 850 y 875 cm^{-1} se atribuyó a los enlaces Mo-O-Mo , asignados al modo vibracional asimétrico (stretching mode), los cuales se incrementan conforme ascienden las áreas de las bandas correspondientes a los enlaces MoO_{2t} [32, 143, 144]. En el intervalo entre 815 y 817 cm^{-1} , se obtuvieron bandas de la especie MoO_3 que en nuestro caso aparece principalmente con cargas de $\text{Mo} > 20\%$, que se caracterizan principalmente debido a que la mono capa de MoO_3 que recubre la superficie del soporte ha sido excedida, provocando que partículas cristalinas de MoO_3 puedan determinarse en la superficie del soporte [128, 144], que de acuerdo a las Tablas 5.10 y 5.11 este efecto es observado en los catalizadores C4, C5, CNi4 y CNi5 , en los cuales se muestra claramente de acuerdo a las Figuras 5.37 y 5.38, que las bandas del MoO_3 identificadas como especies molibdato ortorrómbicas [129, 144], son menos intensas con respecto a las especies oxomolibdato (MoO_{2t}) las cuales se mencionan

más adelante. Entre 850 y 920 cm^{-1} se ha atribuido a la presencia de especies molibdato Co(Ni)MoO_4 , ya sea aisladas o polimerizadas que implican una fuerte interacción con el soporte, estas especies fueron detectadas en los catalizadores C5, CoMoind, CNi4, CNi5 y NiMoind, como se ha observado por algunos autores la formación de estas especies se desarrolla con altas cargas de Mo, que provocan que durante el proceso de calcinación parte del Mo reaccione con el Co que ha sido soportado formando estas especies [49, 129, 36, 73]. Entre 930 y 960 cm^{-1} se asignó al tipo de enlace Mo=O , considerado como modo de vibración de estiramiento (stretching mode), de los grupos dióxido de especies oxomolibdato, que indican la formación de especies MoO_{2t} donde t indica átomos de oxígeno terminal, este tipo de especies están presentes en todos los catalizadores analizados, encontrándose como estructuras de óxidos de molibdeno tetraédricas sobre el soporte alúmina [128].

Adicionalmente, se observó que con el incremento de las bandas correspondientes a los grupos Mo-O-Mo, hay un aumento en el tamaño de las bandas de los grupos terminales M=O, existiendo un aumento en el número de puentes de Mo, siendo esto proporcional con la presencia de grupos Mo=O, que también indican una alta dispersión de Mo en el soporte [128, 145]. En el intervalo entre 970 y 1100 cm^{-1} (a excepción del catalizador C4), se detectó que para cargas de metal menores al de la formación de la monocapa en el soporte, las especies tetraédricas en la superficie son MoO_4 , que forman una especie con aluminio del tipo $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, lo que está de acuerdo con lo observado en el análisis de RMN. De ambas series de catalizadores, se aprecia como las bandas que representan las especies molibdato decrecen conforme aumenta la carga de molibdeno [145, 146]. Observándose también en bandas de mucho menor intensidad (con respecto a los catalizadores C1, C2, CNi1 y CNi2) en los catalizadores C3, C5, CoMoind, CNi3, CNi4, CNi5 y NiMoind. Una vez que las cargas se incrementaron, se observó la formación de polimolibdatos coordinados octaédricamente. En todos los casos no se detectó la presencia de bandas alrededor de 885 cm^{-1} , que indican la formación de aluminatos, esto puede atribuirse a la alta cobertura de la superficie del soporte por las especies de molibdeno, que inhiben la formación de especies no catalíticas [36]. Con respecto a las bandas que aparecen entre 200 y 400 cm^{-1} , se localizan especies monoméricas de Mo y más específicamente en bandas alrededor de 320 cm^{-1} , mientras que especies poliméricas bien dispersadas han sido identificadas alrededor de 220, 360 y 960 cm^{-1} [36].

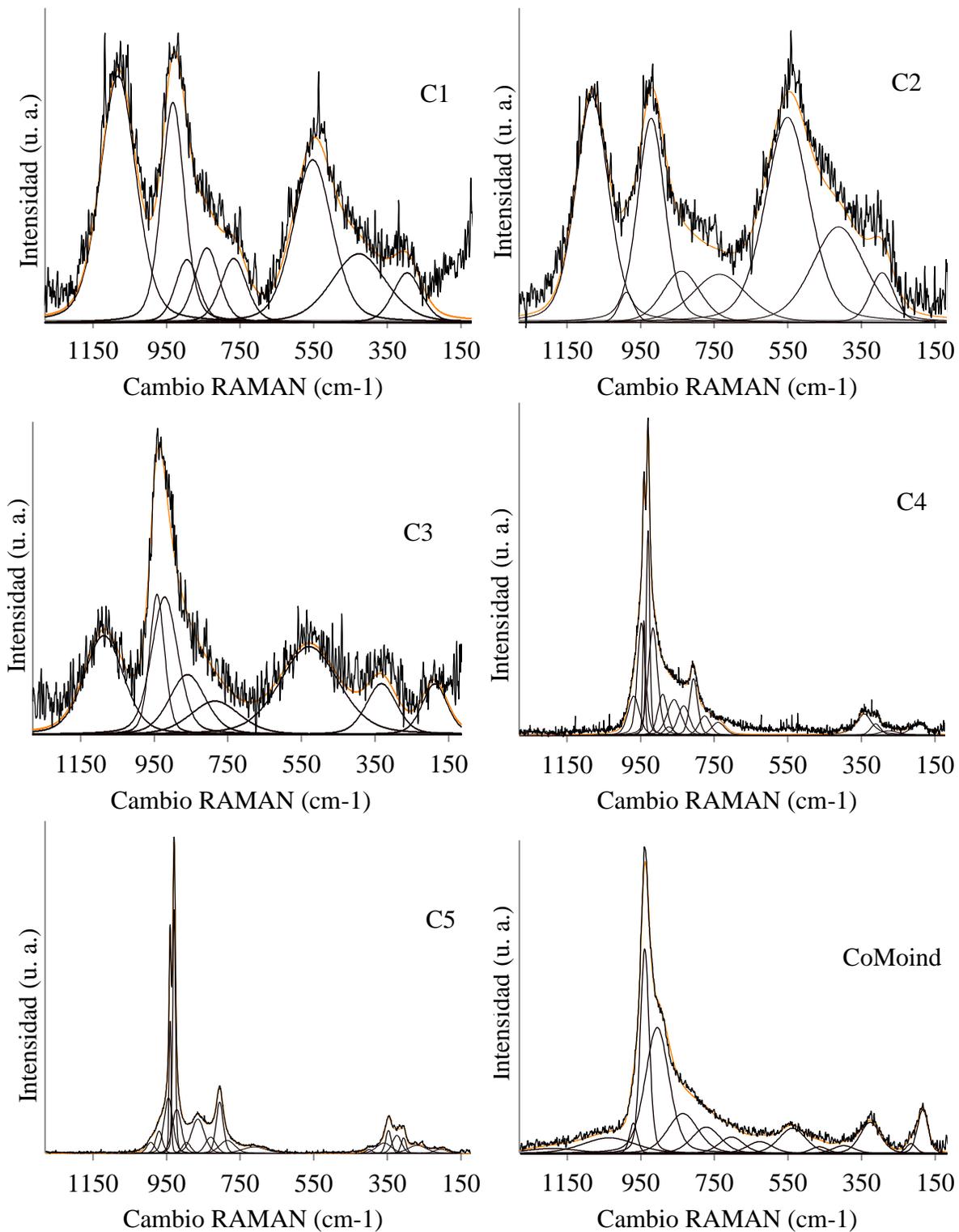


Figura 5.37. Espectros RAMAN de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y su deconvolución

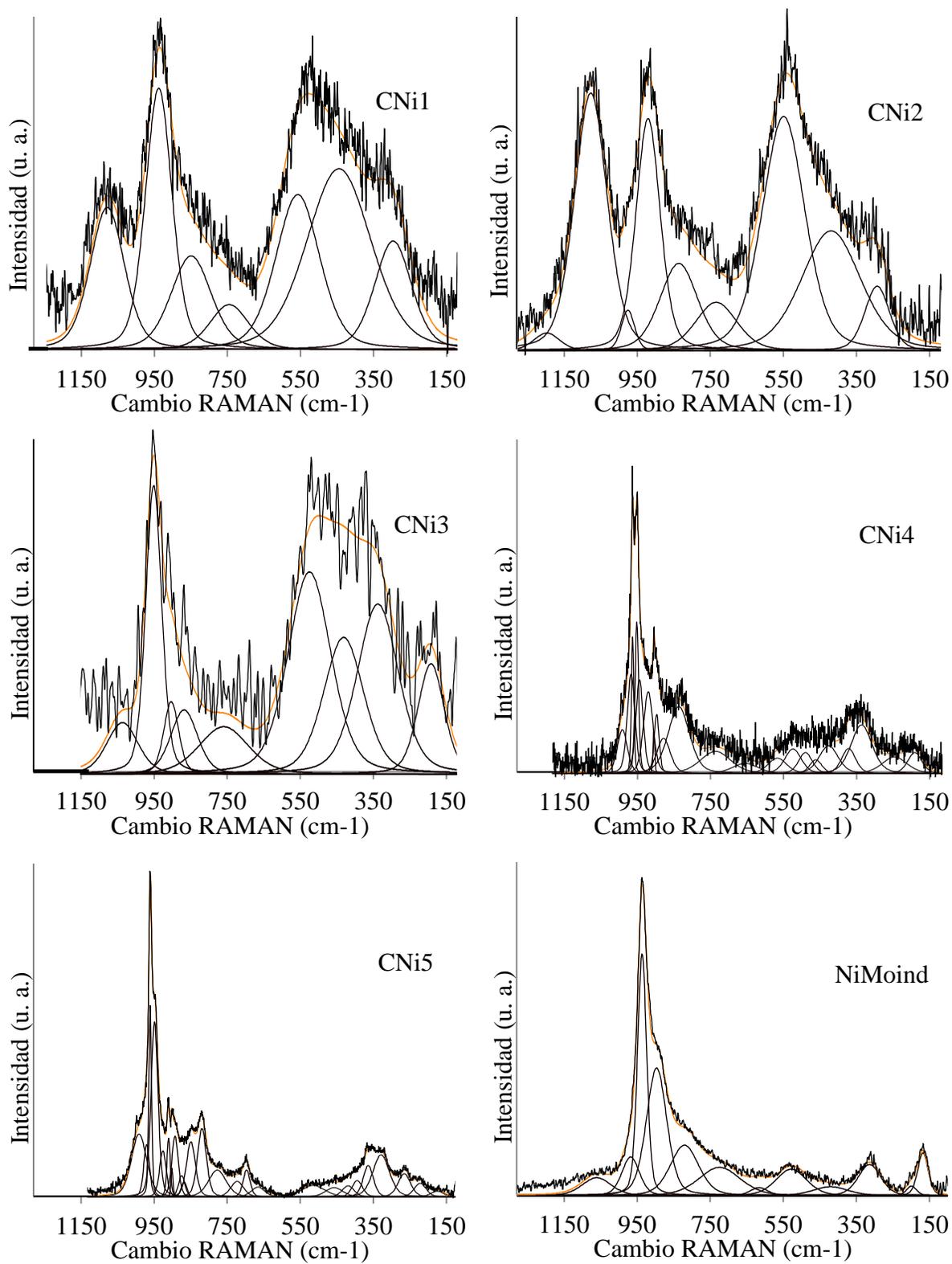


Figura 5.38. Espectros RAMAN de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y su deconvolución

Tabla 5.9. Bandas RAMAN para catalizadores CoMo/Al₂O₃

Intervalo (cm ⁻¹)	C1	C2	C3	C4	C5	CoMoind	Asignación
200-300			220	220	230 293	215	Heptamolibdatos u octamolibdatos
300-400	320	320	360	335-365	346-369	354	Monómeros Heptamolibdatos u octamolibdatos
500-700	570	570	550	540	540	560	Al-O-Mo Mo-O-Co
800-900	850	850	870	818 870	817 875	850	MoO ₃ Mo-O-Mo
900-1000	937	930	930, 950	939, 950	905 938, 949 978	918 951	CoMoO ₄ *MoO _{2t} Al ₂ (MoO ₄) ₃
1000-1100	1085	1086	1090		1000	1045	Al ₂ (MoO ₄) ₃

*Especies poliméricas bien dispersadas

Tabla 5.10. Bandas RAMAN para catalizadores NiMo/Al₂O₃

Intervalo (cm ⁻¹)	CNi1 (cm ⁻¹)	CNi2	CNi3	CNi4	CNi5	NiMoind	Asignación
200-300			220	220	245-287	215	Heptamolibdatos u octamolibdatos
300-400	320	320	360	360	348-382	355	Monómeros Heptamolibdatos u octamolibdatos
500-700	570	570	540	540	540	560	Al-O-Mo Mo-O-Ni
800-900	850	850	870	817 840-880	817 850	840	MoO ₃ Mo-O-Mo
900-1000	935	932	950	898-920 950-960 988	892,909 946-957 987	913 951	NiMoO ₄ *MoO _{2t} Al ₂ (MoO ₄) ₃
1000-1100	1070	1085	1032			1070	Al ₂ (MoO ₄) ₃

*Especies poliméricas bien dispersadas

5.2.8. Recapitulación de la caracterización y relevancia del método de microemulsión

Como se mostró en los análisis llevados a cabo, las diferentes técnicas contribuyeron para determinar la condición de los catalizadores obtenidos por microemulsión inversa, observando los efectos de los componentes de las microemulsiones preparadas y sus consecuencias sobre los catalizadores calcinados. Como se planteó desde la obtención de los diagramas de distribución, el objetivo ha sido determinar los efectos e interacciones entre especies iónicas y componentes de la microemulsión, a través del incremento en concentración de las especies de cobalto (níquel), molibdeno y del decrecimiento en la concentración de las especies de aluminio en las soluciones. Así, el primer planteamiento de determinar la interacción entre la especie de cobalto generada en solución y la capa formada por el agente orgánico y el tensoactivo alrededor de las nanogotas, se llevó a cabo al desarrollar la serie de análisis propuestos, teniendo en cuenta que para un mayor entendimiento a la par se analizaron dos catalizadores industriales ($\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$) que sirvieron de guía. Así, con respecto al primer análisis (absorción atómica), se demostró que los catalizadores sintetizados por microemulsión, se obtuvieron con una relación de carga metálica Co(Ni)/Mo en promedio parecida a la de los catalizadores industriales, lo cual aseguró poder observar más claramente los efectos de la carga metálica en el soporte, para esto, en el segundo análisis se llevó a cabo el entendimiento de las etapas del proceso de calcinación (ATG y ATD), los cuales mostraron tres etapas que indicaron la desaparición de nitratos y materia orgánica contenida en los catalizadores, lo cual aseguró la desaparición de residuos tanto de las sales como de los componentes orgánicos que intervinieron en la preparación, además se observó la aparición de grupos MoO_3 que posteriormente fueron identificados más específicamente, adicionalmente se estableció que la temperatura de calcinación de los materiales debía ser alrededor de los 500°C , con el fin de evitar la transformación y/o desaparición de las especies metálicas requeridas en estado óxido. Posteriormente, para determinar el efecto de la temperatura de calcinación en todos los catalizadores, en los análisis de fisisorción de nitrógeno se observó la aparición de altas áreas superficiales, que sugirieron una alta dispersión de los metales en el soporte en comparación con los catalizadores industriales, al mismo tiempo esto indicó el primer indicio de interacción de la capa (tensoactivo-agente orgánico) formada en las

microemulsiones, que fue capaz de lograr formar materiales con una estructura específica, teniendo como consecuencia un comportamiento y relación % metales/área bien definidas, lo que sugirió determinar el efecto del incremento de las cargas metálicas, con relación a las especies formadas en el proceso de calcinación, para ello, en los estudios de RMN enfocados en la estructura del soporte, se demostró que este corresponde a la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el cual la formación de las especies tetraédricas que se desarrollan durante el proceso de calcinación es afectada por la carga metálica, además de observar también la aparición de especies pentaédricas, las cuales se hicieron presentes para la mayor carga metálica en ambas series de catalizadores, en comparación con los catalizadores industriales donde también aparecen estas especies con una carga metálica menor, al mismo tiempo, para altas cargas metálicas también se determinó la formación de molibdatos de aluminio, que de acuerdo con la literatura estos se encuentran adsorbidos en la red del soporte, por tanto, para cargas metálicas promedio menores al 41% los sistemas de microemulsión permiten la formación del soporte, con una estructura reconocida como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la cual como lo mostraron los análisis de DRX, existe una alta dispersión de los metales y nuevamente la aparición especies molibdato las cuales se presentan con cargas superiores al 41%, a este respecto, se hizo necesario llevar a cabo análisis RAMAN con el cual se encontraron diversas interacciones, que determinaron parcialmente la forma en que los óxidos provenientes de las cargas metálicas están distribuidos en el soporte, siendo así, se identificaron especies del tipo MoO_3 las cuales han sido indicadas para aparecer en la superficie del soporte formando una monocapa, de acuerdo a algunos autores esto se ha observado en las técnicas de impregnación en las que se acordó impregnar primero las especies de molibdeno, con el fin de evitar la migración del promotor (cobalto o níquel) hacia la red de la alúmina, en nuestro caso, todos los componentes para la formación de las partículas catalíticas son parte de un sistema de microemulsión, con el cual podemos inducir que existe la interacción de las especies de níquel o cobalto en la interfase, lo cual impidió la migración de los promotores a la red de la alúmina durante su formación, impidiendo la aparición de aluminatos que son especies inactivas en HDS, al mismo tiempo el hecho de llevarse a cabo primero la interacción entre el soporte y las especies de molibdeno, permitió la posterior formación de interacciones Mo-O-Co, que de acuerdo con la bibliografía, el observar bandas de estas interacciones en bajas frecuencias implica la

obtención de especies que poseen un alto grado de sulfuración, debido a su débil interacción con el soporte, así, al comparar el área de las bandas de estas especies con el área de las bandas correspondientes a los catalizadores industriales, se determinó que en los catalizadores por microemulsión hay una mayor cantidad de este tipo de especies, sobre todo en los catalizadores C3 y CNi3 en los cuales se llegó a la inducción de que estos podían tener una mayor actividad en reacción, en comparación con los catalizadores industriales. De acuerdo a los análisis realizados, se determinó que el método de microemulsión permite obtener catalizadores con las propiedades y especies en estado óxido necesarias, para el proceso de HDS, las cuales son comparables con catalizadores industriales. Una vez que se verificó si los catalizadores tenían las propiedades adecuadas para el proceso de HDS, se hizo necesario determinar su funcionalidad en reacción, teniendo una vez más como comparación a los catalizadores industriales.

5.2.9. Pruebas en reacción para la conversión de DBT

Para determinar la funcionalidad de los catalizadores en reacción, en la Figura 5.39 se muestra el comportamiento de la conversión de DBT de la primera serie de catalizadores (CoMo/Al₂O₃), que a su vez fueron comparados con la conversión del catalizador industrial (CoMoind) tomado como referencia. Para un tiempo de reacción final de seis horas la conversión de DBT fue: C1 (78%), C2 (82%), C3 (94%), C4 (96%), C5 (30%) y CoMoind (79%), observándose que con el incremento de la carga de las especies CoMo, hay un incremento en la conversión de DBT de C1 a C4, mostrando que en C5 la conversión disminuye, lo anterior esta de acuerdo a la caracterización mostrada por algunos autores, quienes variaron las cargas metálicas de las especies de molibdeno, indicando que el aumento en la conversión a un valor máximo y un descenso posterior, se debe a que las áreas y la distribución de especies sulfurables se incrementan con el aumento de la carga de especies de molibdeno entre el 15 y el 20%, mientras que para cargas superiores al 20% se obtiene una mala dispersión y disminución de las especies sulfurables, además de la generación de una mayor cantidad de especies inactivas para HDS [31, 52, 76]. Con respecto al catalizador industrial tomado como referencia, se determinó que la HDS del DBT después de las seis horas de reacción fue del 79%, siendo en promedio un 16% menor con respecto a los catalizadores C3 y C4.

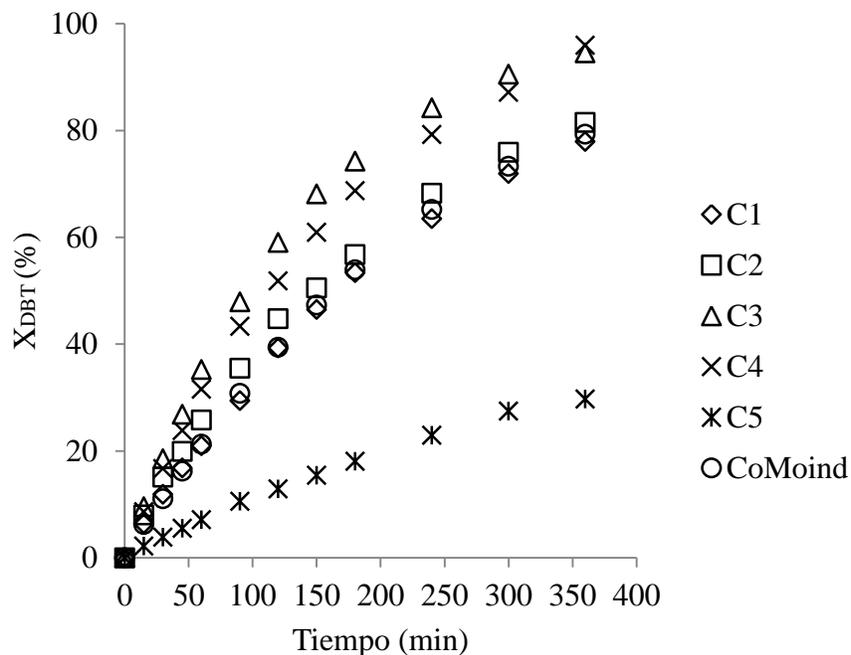


Figura 5.39. Conversión de DBT (X_{DBT}) de los catalizadores $CoMo/Al_2O_3$

En la Figura 5.40 se muestran los rendimientos finales correspondientes a la conversión del DBT, obtenidos en seis horas de reacción, teniendo en todos los casos que la HDS directa de DBT favorece la generación de bifenil (BF) como producto principal. Adicionalmente se obtienen en bajos porcentajes ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH), los cuales son productos generados a partir de la hidrogenación de BF. Al mismo tiempo se observa un comportamiento máximo de producción de BF para el catalizador C3, que de acuerdo a los resultados de la caracterización de los espectros RAMAN, resultó con una mayor cantidad de especies sulfurables. Otro aspecto importante a resaltar es que el catalizador C1 con una carga metálica (CoMo) del 19%, es comparable al catalizador industrial (CoMoind) con una carga metálica del 30.2%, al obtener en promedio los mismos rendimientos. Lo anterior sugiere que a pesar de que la caracterización de los catalizadores C1 y C2 no mostraron la presencia de especies sulfurables, estas están presentes.

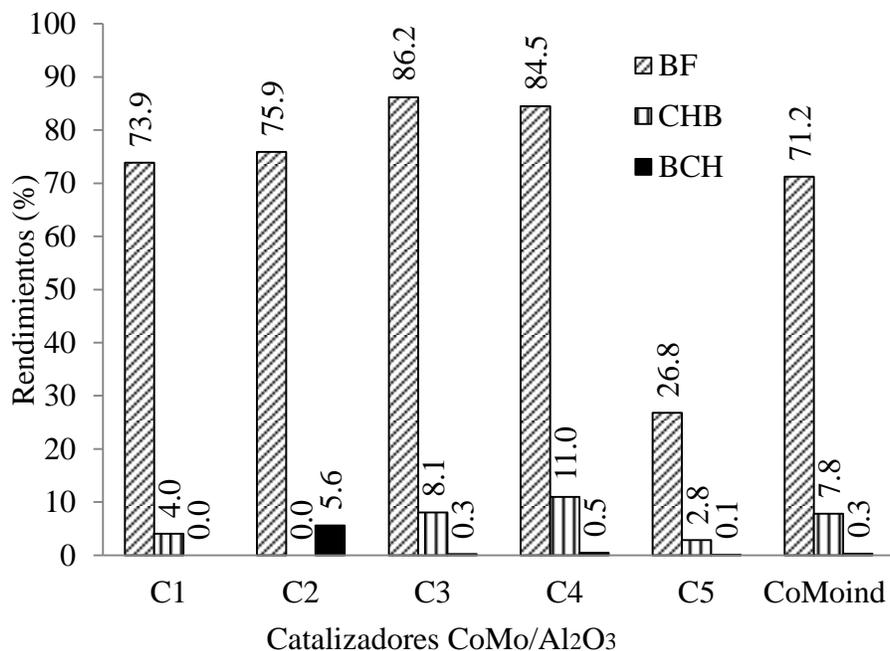


Figura 5.40. Rendimientos de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos de la HDS de DBT

Con respecto a los catalizadores más activos utilizados para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, de la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se determinó que para el catalizador C3 se obtuvo en promedio hasta un 78% más de BF (producto de la DSD), con respecto a los productos de hidrogenación. De acuerdo al catalizador industrial este generó en promedio hasta un 63% más de BF con respecto a los productos de hidrogenación, lo anterior indica que para el catalizador más activo preparado por microemulsión, se favoreció en promedio hasta un 15% más la ruta de desulfuración directa.

En la Figura 5.41 se muestra el comportamiento de los rendimientos de la conversión de DBT, durante un intervalo de tiempo de 6 horas, en todos los casos la generación de productos tuvo la misma tendencia, indicando que en general los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tienen preferencia sobre la ruta de desulfuración directa, como ha sido reportado anteriormente [62].

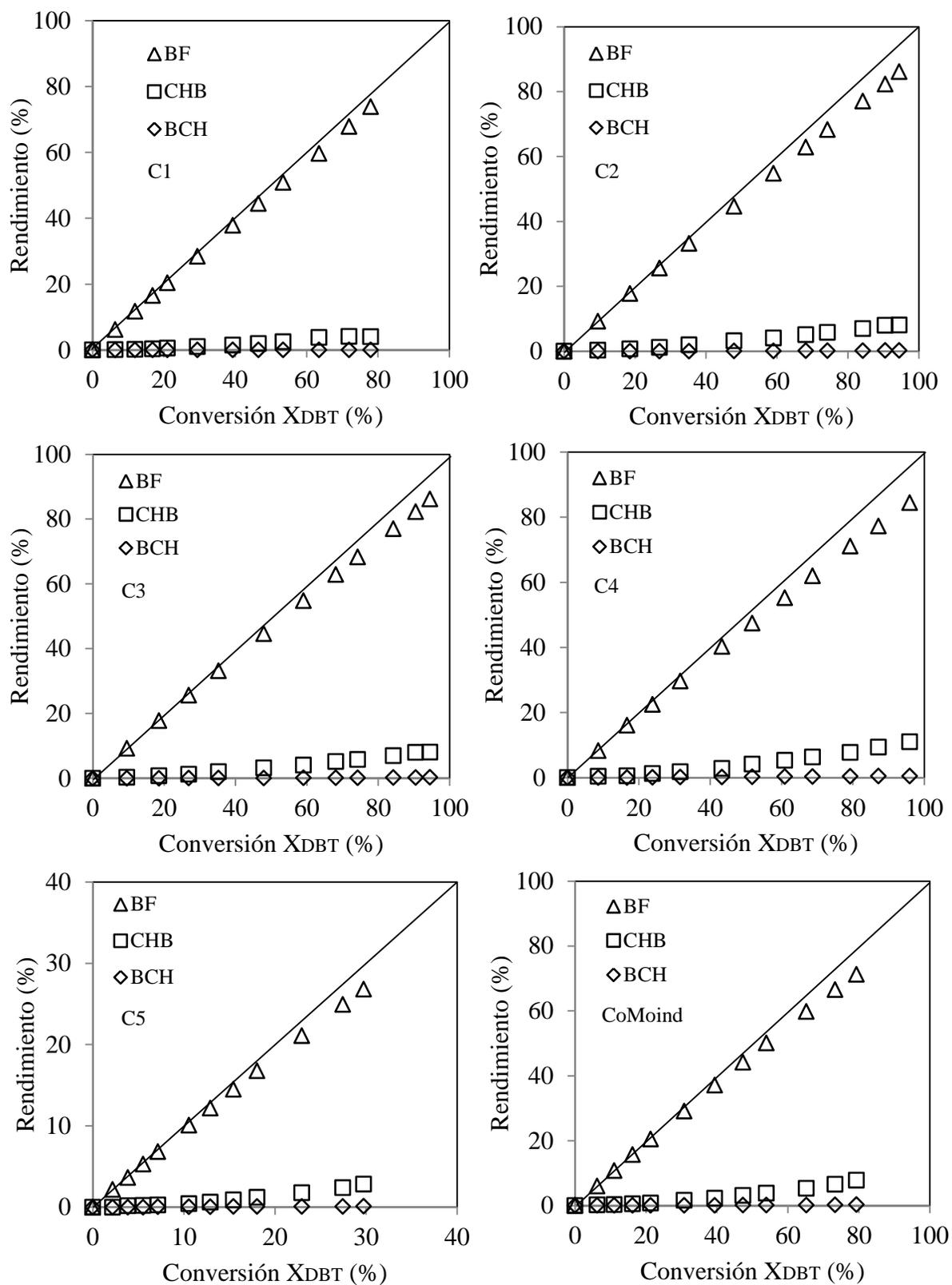


Figura 5.41. Rendimiento de los productos de la conversión de DBT, obtenidos con los catalizadores CoMo/Al₂O₃

En la Figura 5.42 se muestran los comportamientos de las conversiones de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, que a su vez fueron comparados con la conversión del catalizador industrial (NiMoind) tomado como referencia. Para un tiempo de reacción final de seis horas la conversión de DBT fue: CNi1 (67%), CNi2 (78%), CNi3 (91%), CNi4 (61%), CNi5 (33%) y NiMoind (91%), observándose que con el incremento de la carga de las especies CoMo, hay un incremento en la conversión de DBT de CNi1 a CNi3, mostrando que de CNi4 a CNi5 la conversión disminuye, observándose una tendencia similar al de los catalizadores de CoMo/Al₂O₃, que de acuerdo con la literatura, algunos autores encontraron que con el incremento de la relación Ni/(Ni+Mo) entre 0.4 y 0.5, hay un incremento en la HDS hasta un máximo, el cual desciende a relaciones de Ni/(Ni+Mo) mayores de 0.5 [50]. Otro aspecto importante es la conversión de DBT, que es ligeramente menor con respecto a los catalizadores CoMo/Al₂O₃. En este caso el catalizador CNi3 es comparable con el catalizador NiMoind, ya que después de las seis horas de reacción se obtiene la misma producción de BF.

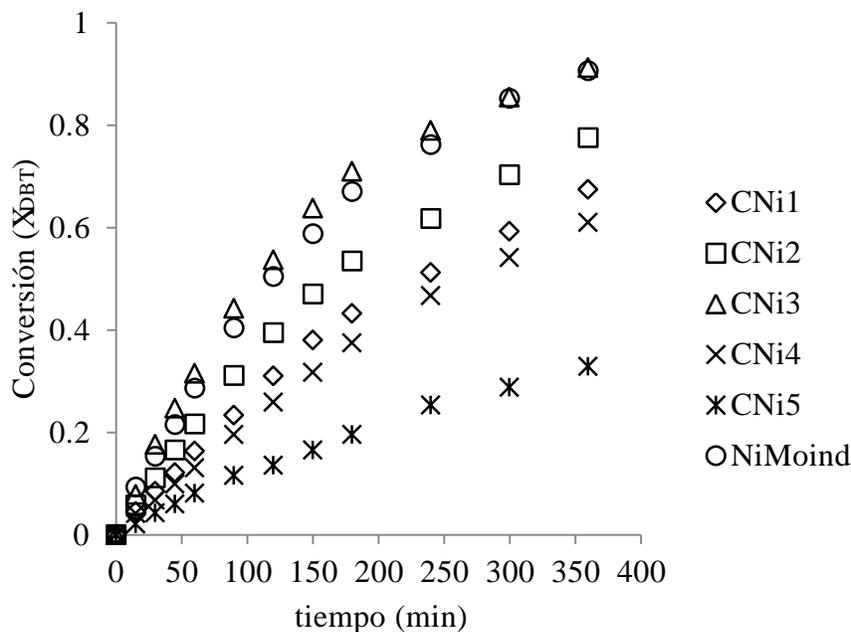


Figura 5.42. Conversión de DBT (X_{DBT}) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃

En la Figura 5.43 se muestran los rendimientos correspondientes a la conversión del DBT, para un tiempo final de reacción de seis horas, en todos los casos se tuvo que la HDS de

DBT favorece la obtención de bifenil (BF) como producto principal. Al mismo tiempo se observa un comportamiento máximo de producción de BF para el catalizador CNi3, que de acuerdo a los resultados de la caracterización de los espectros RAMAN, resultó con una mayor cantidad de especies sulfurables. Otro aspecto importante a resaltar es que el catalizador CNi1 con una carga metálica (CoMo) del 12.2%, es comparable al catalizador industrial (CoMoind) que tiene una carga del 20.6%, ya que ambos en promedio generan la misma cantidad de BF y una muy baja cantidad de BCH, no así con el CHB el cual se produce en promedio un 21% más con el catalizador NiMoind. Como se ha sugerido por algunos autores, los catalizadores industriales de NiMo/Al₂O₃ favorecen la hidrogenación durante el proceso de reacción [8].

Una observación importante de los catalizadores sintetizados por microemulsión, es que a pesar de que la caracterización de los catalizadores CNi1 y CNi2 no mostró la presencia de especies sulfurables, estas están presentes, siendo que los catalizadores son activos y con preferencia hacia la ruta de desulfuración directa.

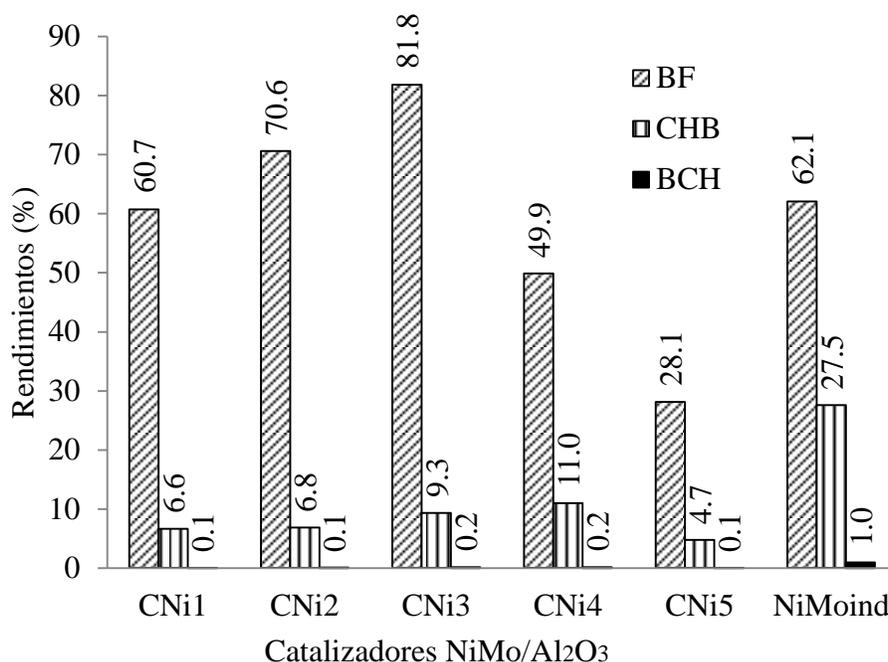


Figura 5.43. Rendimientos de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, obtenidos de la HDS de DBT

Para el caso de los catalizadores que utilizaron níquel, se observó una tendencia similar a la de los catalizadores CoMo/Al₂O₃, para el catalizador más activo (CNi3) se produjo en

promedio hasta un 72% más de BF con respecto a los productos de hidrogenación. Para el catalizador industrial (NiMoind), se observó un mayor rendimiento de productos de la ruta de hidrogenación, en comparación con los catalizadores preparados por microemulsión, aun así se obtuvo en promedio hasta un 34% más de BF con respecto a los productos de hidrogenación. Lo anterior indico que el catalizador más activo preparado por microemulsión, favoreció la ruta de DSD en promedio hasta un 20% superior al catalizador industrial.

En la Figura 5.44 se muestran las tendencias de los rendimientos de la conversión de DBT, observados durante un intervalo de reacción de seis horas. Para los catalizadores preparados por microemulsión, se muestran las mismas tendencias de producción, las cuales están en función de la cantidad de metales presentes en el soporte. Para el caso del catalizador industrial (NiMoind) como ha sido reportado anteriormente, se muestra claramente su tendencia hacia la hidrogenación [62], al obtener una mayor cantidad de CHB con respecto a los catalizadores obtenidos por microemulsión.

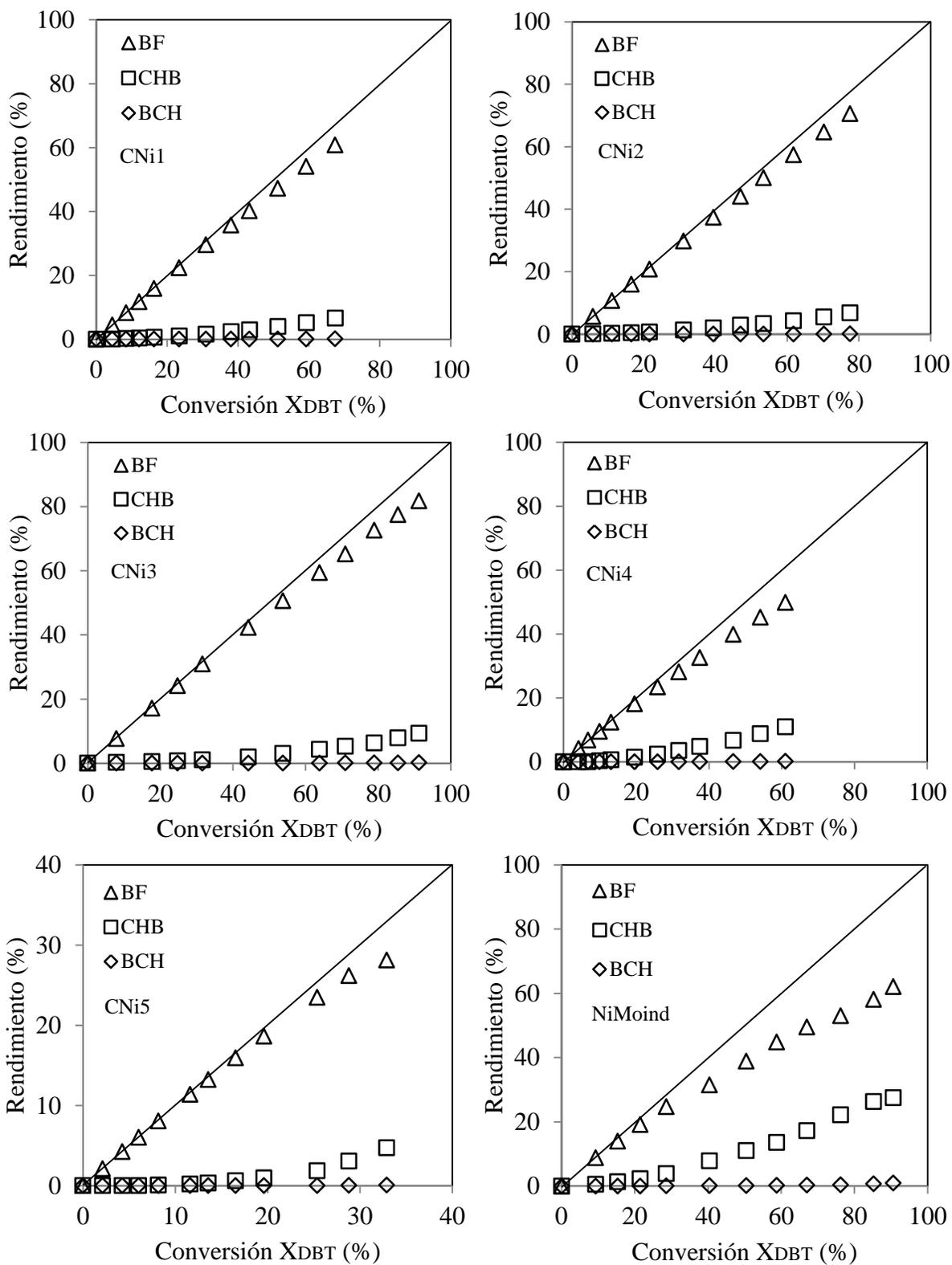


Figura 5.44. Rendimiento de los productos de la conversión de DBT, obtenidos con los catalizadores NiMo/Al₂O₃

5.2.10. Pruebas en reacción para la conversión de 4,6-DMDBT

En la Figura 5.45 se muestra la tendencia de las conversiones de los catalizadores C1 a C5, y del catalizador CoMoind tomado como referencia. Para un tiempo de reacción de 6 horas la conversión de 4,6-DMDBT fue: C1 (11%), C2 (14%), C3 (36%), C4 (27%), C5 (3%) y CoMoind (16%), observándose que de C1 a C3 debido al incremento de la carga de las especies CoMo, hay un incremento en la conversión de 4,6-DMDBT, teniendo un máximo de conversión con C3. Esto ha sido observado por otros autores, que al incrementar la relación Co/Mo hasta 0.15 lograron incrementar la conversión del 4,6-DMDBT. Adicionalmente, con un mayor incremento en la carga de metales, superior al del catalizador C3 (Co+Mo = 29.6%), la conversión desciende de C4 a C5, lo cual ha sido atribuido a la presencia en exceso de especies no sulfurables [128].

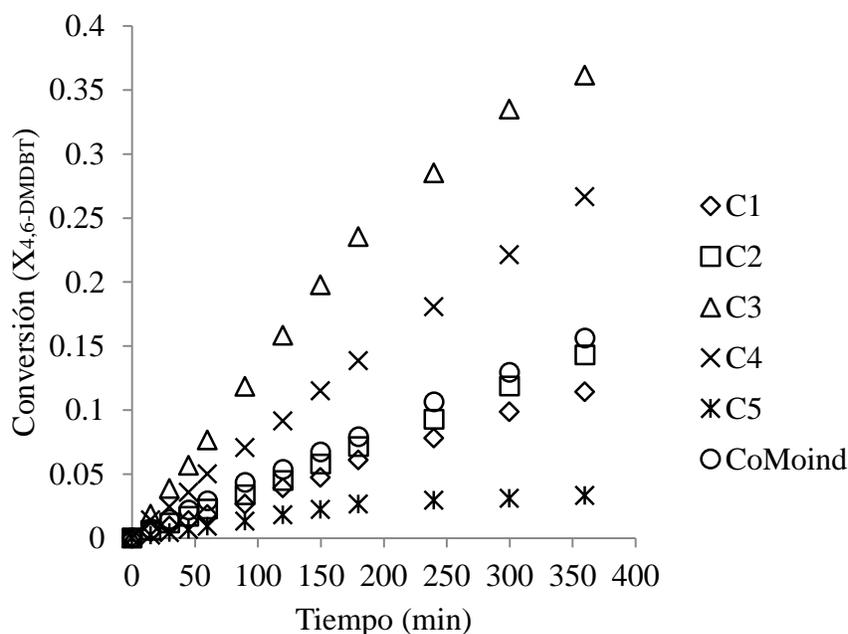


Figura 5.45. Conversión de 4,6-DMDBT ($X_{4,6-DMDBT}$) de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3

En la Figura 5.46 se observa que para un tiempo de reacción final de 6 horas, la distribución de productos fue: 3,3-Dimetilbifenil (3,3-DMBF) que corresponde al producto de desulfuración directa y 4,6-Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DMTHDBT), Metilciclohexiltolueno (MCHT), 3,3-Dimetilbicilcohexil (3,3-DMBCH), que corresponden a productos de la ruta de hidrogenación [58]. Para los catalizadores C1, C2 y C3 se observó una mayor preferencia para la ruta de desulfuración directa, seguida de la

producción de MCTH producido por la ruta de hidrogenación. Por otro lado el catalizador industrial tuvo la misma preferencia hacia las dos vías de hidrodesulfuración, y valores de rendimiento comparables con los del catalizador C1, observándose una vez más que los catalizadores preparados por microemulsión con cargas bajas de metal (C1 y C2), pueden tener en promedio una actividad comparable con los catalizadores industriales.

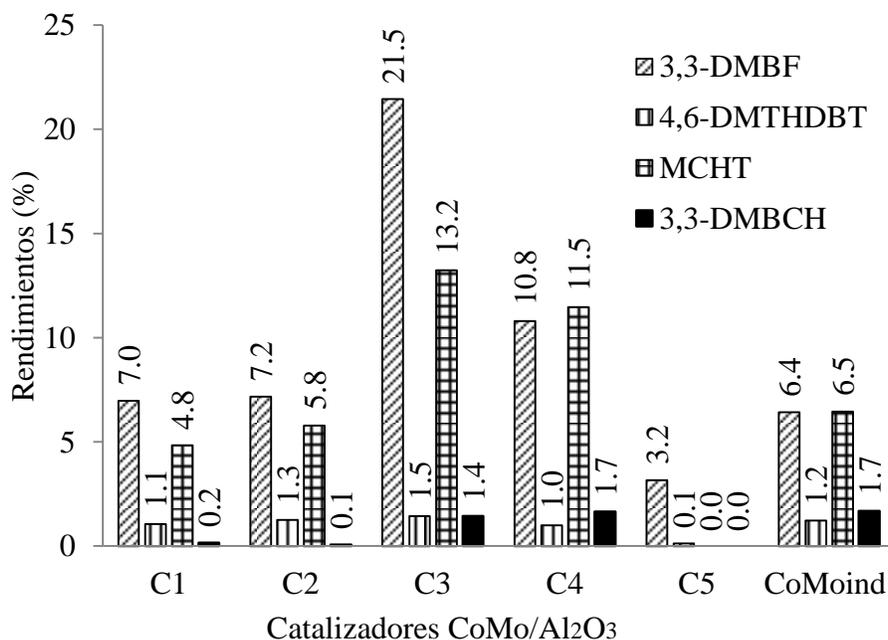


Figura 5.46. Rendimientos de los catalizadores CoMo/Al₂O₃, obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT

De acuerdo a los resultados de la HDS de 4,6-DMDBT, se determinó que para la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃, el catalizador más activo (C3), favoreció la ruta de DSD al obtener en promedio hasta un 5% más de 3,3-DMBF con respecto a los productos de hidrogenación. Con el catalizador industrial (CoMoind) no se observó un cambio significativo sobre la preferencia entre la ruta de DSD y la hidrogenación. Con respecto al catalizador más activo, se observó un incremento promedio del 15% en la DSD en comparación con el catalizador industrial.

En la Figura 5.47 se muestran las tendencias de los rendimientos obtenidos durante 6 horas de reacción, observándose una clara tendencia hacia la producción de 3,3-DMBF de los catalizadores preparados por microemulsión. Al mismo tiempo se observa que el catalizador C5 produce el intermediario 4,6-DMTHDBT, desapareciendo en el transcurso de la reacción para generar 3,3-DMBF, MCHT y 3,3-DMBCH.

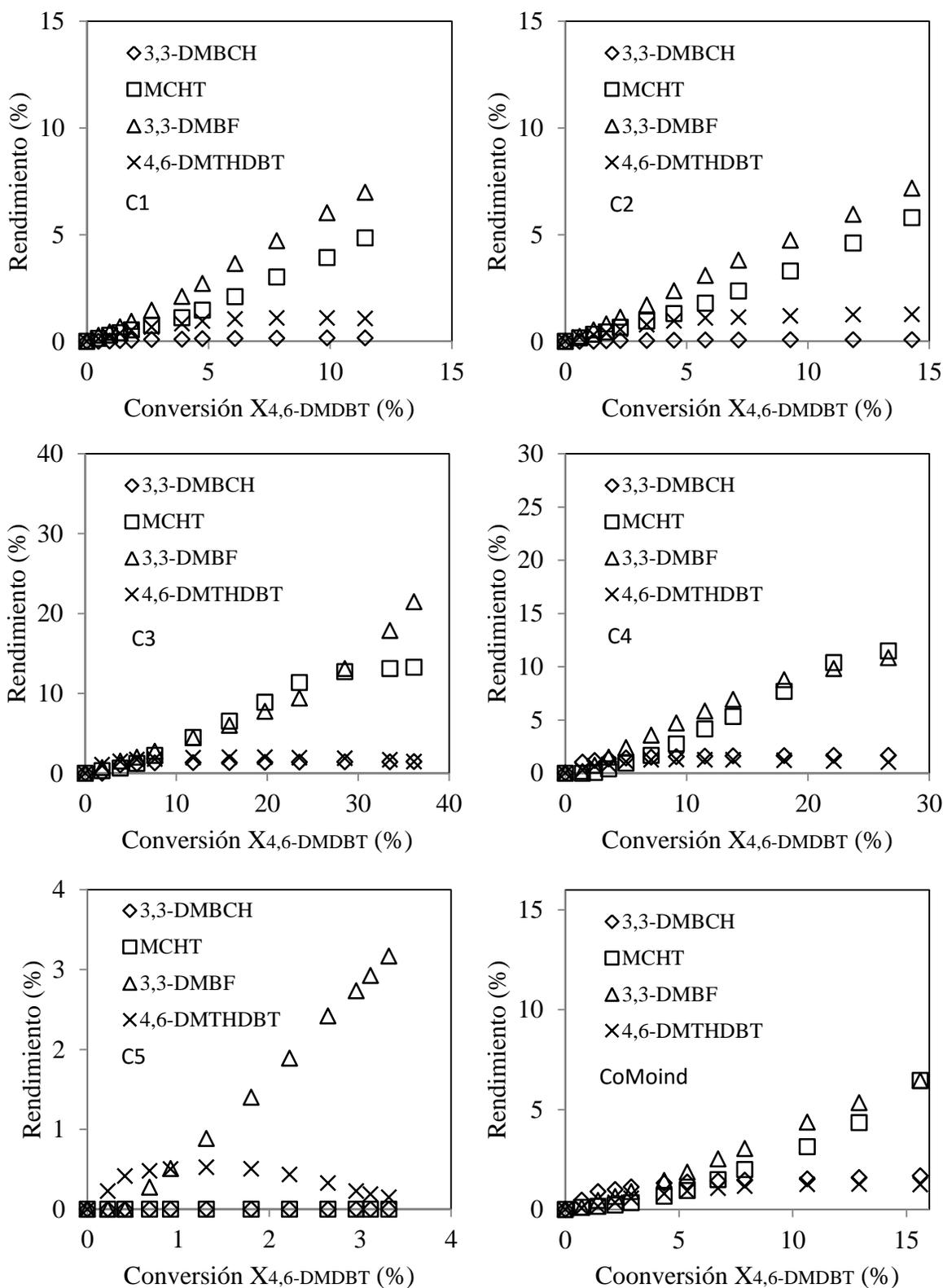


Figura 5.47. Rendimiento de los productos de la conversión de 4,6-DMDBT, obtenidos con los catalizadores CoMo/Al₂O₃

En la Figura 5.48 se muestra el comportamiento de las conversiones de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ durante un periodo de tiempo de seis horas, en el que la conversión de 4,6-DMDBT fue: CNi1 (13%), CNi2 (19%), CNi3 (40%), CNi4 (15%), CNi5 (13%) y NiMoind (23%), observándose que de CNi1 a CNi3 debido al incremento de la carga de las especies NiMo, hay un incremento en la conversión de 4,6-DMDBT y posteriormente de CNi4 a CNi5 se observó un descenso en la conversión, lo cual esta de acuerdo a lo observado por algunos autores, que han demostrado que después de haber alcanzado un máximo de conversión con un mayor incremento de cargas en los catalizadores, la actividad en reacción desciende provocando una disminución en la conversión [50].

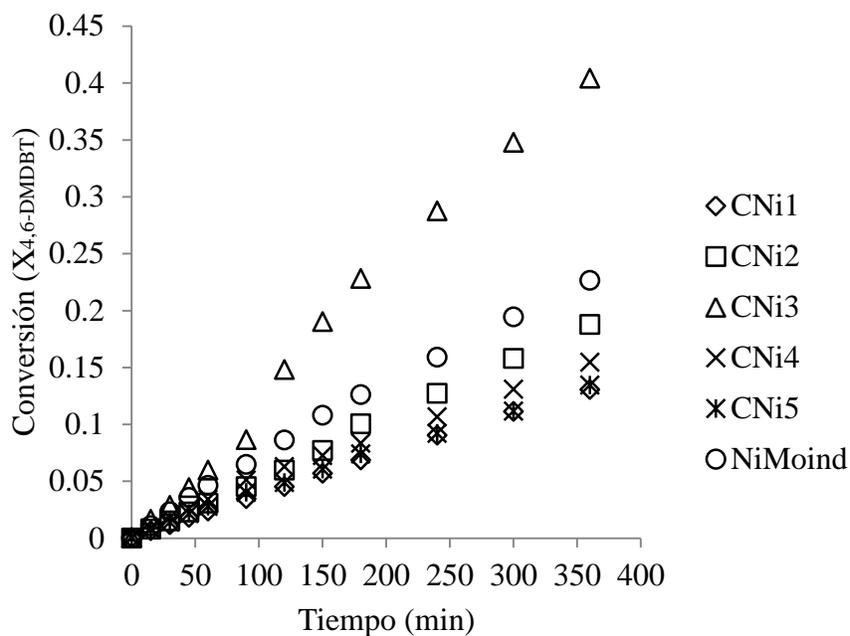


Figura 5.48. Conversión de 4,6-DMDBT ($X_{4,6-DMDBT}$) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃

En la Figura 5.49 se muestran los rendimientos de los catalizadores NiMo, por la conversión del 4,6-DMDBT en un tiempo final de reacción de 6 horas. En este caso se observa la tendencia hacia la vía de hidrogenación en los catalizadores CNi1, CNi2 y CNi3, debido a una mayor producción del intermediario 4,6-DMTHDBT, del cual se produce un mayor rendimiento de MCHT, al contrario de los catalizadores con una mayor carga de NiMo (CNi4 y CNi5), que demostraron su preferencia hacia la vía de hidrogenación, al obtenerse con ellos una mayor cantidad de 3,3-DMBF. En el catalizador industrial se

observa la tendencia hacia una mayor hidrogenación, debido a que genera una cantidad significativa de 3,3-DMBCH, al mismo tiempo este catalizador es comparable con los catalizadores que se prepararon con una menor carga de metales (CNi1 y CNi2). En este caso el comportamiento de los catalizadores preparados por microemulsión que muestra un cambio de preferencia de hidrogenación hacia desulfuración directa (con un incremento de cargas de metal), no ha sido observado anteriormente.

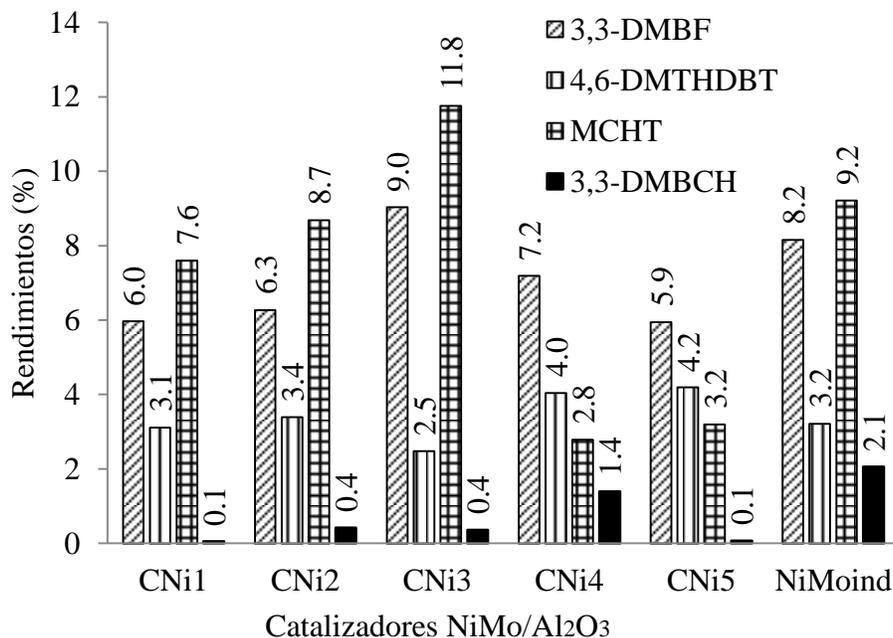


Figura 5.49. Rendimientos de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT

En los catalizadores con níquel, se determinó que en el catalizador más activo (CNi3), la ruta de hidrogenación fue en promedio un 6% superior, en comparación con el catalizador industrial (NiMoind), con el cual se obtuvo en promedio el 6% más de la ruta de hidrogenación. De acuerdo a estos dos catalizadores, el CNi3 fue en promedio un 3% más activo para la ruta de hidrogenación.

En la Figura 5.50 las tendencias de los rendimientos de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, muestran en todos los casos la generación y consumo del intermediario 4,6-DMTHDBT, mediante el cual se lleva a cabo la producción de MCHT y 3,3-DMBCH, teniendo también que en los catalizadores de CNi1 a CNi3, hay una clara tendencia creciente hacia la formación de MCHT, que en los catalizadores CNi4 y CNi5 se muestra como una tendencia hacia la formación de una meseta.

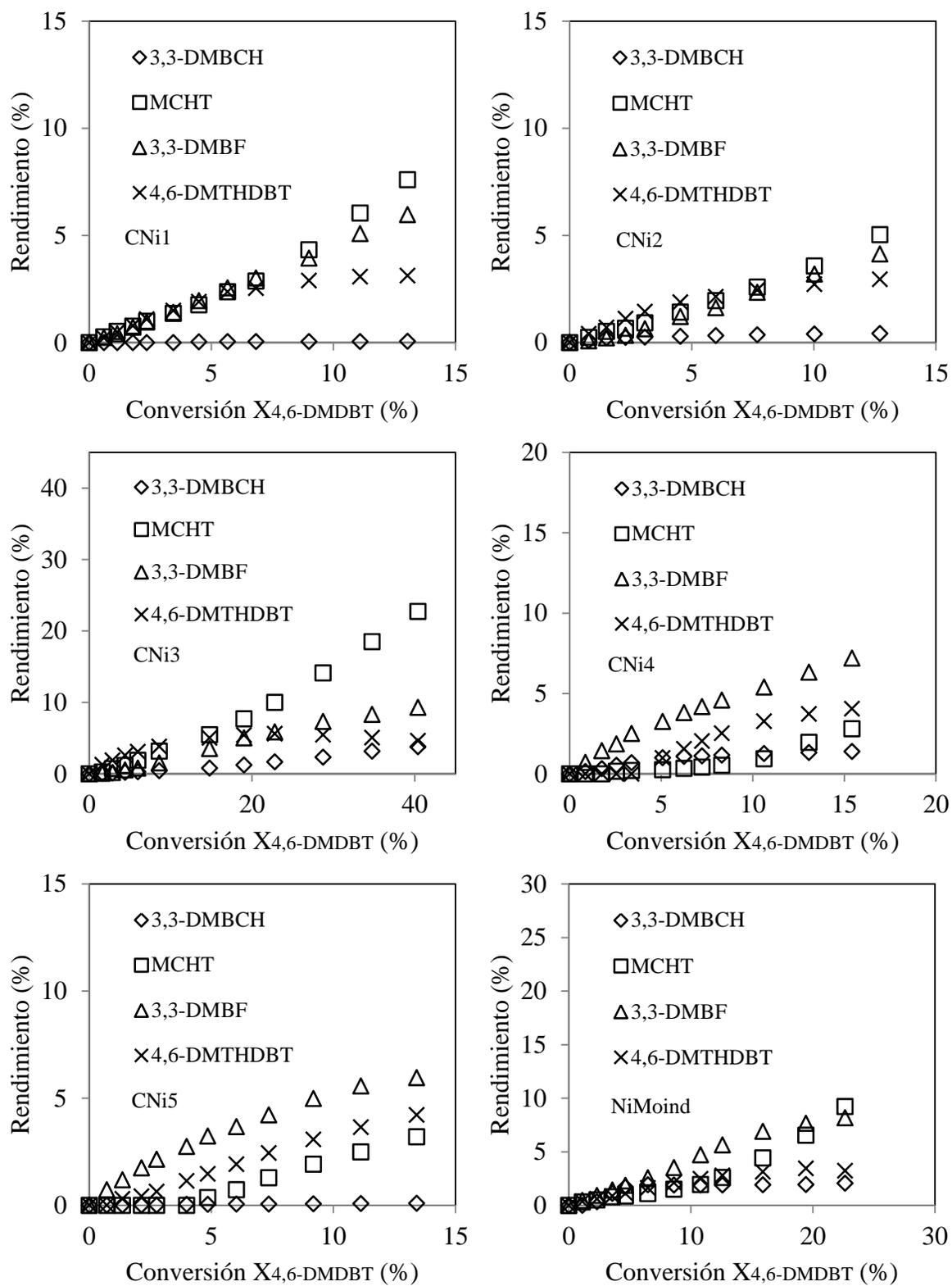


Figura 5.50. Rendimiento de los productos de la conversión de 4,6-DMDBT, obtenidos con los catalizadores NiMo/Al₂O₃

En resumen con respecto a la ruta de DSD esta se favorece preferentemente para el tratamiento de DBT con los catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃, en comparación con los catalizadores industriales usados como referencia. Con respecto a la HDS del 4,6-DMDBT la ruta de DSD se favorece más con los catalizadores CoMo/Al₂O₃, siendo que para los catalizadores NiMo/Al₂O₃ la ruta de hidrogenación se favorece para cargas de NiMo menores al 29.6% y el favorecimiento de la ruta de DSD se observó con cargas de NiMo a partir del 41%. Como se ha demostrado en la literatura, los catalizadores NiMo son menos aptos para la desulfuración directa ya que con ellos se observó una menor conversión de DBT [62]. Con respecto a la HDS del DBT, se determinó que los catalizadores con menor carga (C1 y CNi1) son comparables en rendimientos con los catalizadores industriales (CoMoind y NiMoind) demuestra que el método de microemulsión es efectivo en la preparación de catalizadores con baja carga de metales. Para el caso de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ su comportamiento mostró un cambio de preferencia de hidrogenación hacia desulfuración directa (con un incremento de cargas de metal), lo cual no ha sido observado anteriormente.

En la Tabla 5.11 se presentan las constantes cinéticas obtenidas a partir de la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT, las cuales fueron determinadas asumiendo una cinética de pseudo-primer orden $k = (-\ln(1-x))/t$, referida a la concentración de DBT o de 4,6-DMDBT, donde x = conversión y t = tiempo.

De la tabla se observa un incremento en las constantes de reacción las cuales están en función del incremento de la carga metálica, indicando con ello la formación de una mayor cantidad de especies activas para HDS, observándose un máximo para los catalizadores C3 y CNi3, que posteriormente decrece con un mayor incremento en la carga metálica, que de acuerdo con los análisis RAMAN, en combinación con los resultados de actividad, el incremento de especies MoO₃ ha sido reportado para reducir el número de especies activas, logrando una disminución en la actividad de los catalizadores [32]. En comparación con los catalizadores industriales, los catalizadores desarrollados por microemulsión presentaron mayores actividades, tomando en cuenta los catalizadores sintetizados por microemulsión con una mayor actividad (C3 y CNi3), se tiene que con los catalizadores CoMo/Al₂O₃ la HDS del DBT el catalizador C3 fue un 93% más activo que su contraparte el catalizador CoMoind, para la HDS del 4,6-DMDBT el catalizador C3 fue un 105 % más activo que el

catalizador CoMoind. Para los catalizadores NiMo/Al₂O₃ la HDS del DBT del catalizador CNi3 fue un 21% más activo que el catalizador NiMoind, con respecto a la HDS del 4,6-DMDBT el catalizador CNi3 fue un 26 % más activo que el catalizador NiMoind.

Tabla 5.11. Constantes cinéticas de los catalizadores

Clave	k_{DBT} (m ³ /kg _{cat} s) X10 ⁴	$k_{4,6\text{-DMDBT}}$ (m ³ /kg _{cat} s) X10 ⁵
C1	2.87	2.24
C2	2.90	2.29
C3	3.34	4.32
C4	1.96	3.73
C5	0.19	0.23
CoMoind	1.73	2.11
CNi1	3.61	4.78
CNi2	3.99	4.97
CNi3	4.65	6.82
CNi4	0.74	1.80
CNi5	0.23	0.76
NiMoind	3.85	5.41

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones de los resultados obtenidos son enlistadas con base en las dos etapas de investigación.

Para la primera etapa de investigación

- El estudio de la síntesis de microemulsiones comparando dos tensoactivos de distinta naturaleza iónica, permitió establecer los intervalos de cada componente de las microemulsiones para la síntesis de partículas catalíticas.
- La síntesis y análisis de los catalizadores preparados con ambos tensoactivos (aniónico DSS y catiónico BCTA), permitieron seleccionar al tensoactivo BCTA, al demostrar que con este tensoactivo se obtiene un catalizador con las propiedades requeridas para HDS.
- Se hizo evidente que el uso del DSS, indujo un catalizador no apto para ser aplicado en HDS, debido a la formación del sulfato de sodio, lo que produce un material con baja actividad catalítica.
- La extensión del estudio de las microemulsiones con el tensoactivo seleccionado, demostraron una alta estabilidad de los sistemas, un amplio intervalo de cada componente para obtención de microemulsiones inversas y un efecto de la temperatura importante que debe cuidarse al momento de las preparaciones.

Para la segunda etapa de investigación la caracterización de los catalizadores permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- Se produjeron altas áreas superficiales con una proporción y distribución homogénea de metales en el soporte.
- La capa de tensoactivo alrededor de las gotas de solución no interviene en la formación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual solo fue afectada por la carga metálica.
- La capa de tensoactivo alrededor de las gotas de solución no intervino en la formación y depositación de las especies MoO_3 en la superficie del soporte.
- No se detectó la formación de aluminatos de cobalto o níquel después del proceso de calcinación, induciendo con ello que el tensoactivo interactúa únicamente con los iones cobalto o níquel en la interfase, lo cual impide la migración de los promotores (Co o Ni) hacia la red del soporte

-
-
- La interacción de la capa de tensoactivo con los promotores permitió la formación de especies (Mo-O-Co) altamente sulfurables, producidas durante el proceso de calcinación.
 - De los resultados de reacción, se concluye que todos los catalizadores tienen una mayor preferencia hacia la ruta de DSD del DBT
 - En la conversión del 4,6-DMDBT los catalizadores CoMo/Al₂O₃ mostraron una tendencia clara hacia la ruta de DSD, mientras que los catalizadores NiMo/Al₂O₃ con cargas menores a la del catalizador industrial muestran una preferencia hacia la vía de hidrogenación, y con cargas superiores a las del catalizador industrial su tendencia es hacia la vía de DSD.
 - En general las microemulsiones fueron capaces de inducir la formación de los catalizadores sintetizados, con propiedades superiores a la de los catalizadores industriales, debido a la formación del soporte y su recubrimiento con especies MoO₃, lo que permitió la formación, incremento e interacción débil de las especies Mo-O-Co(Ni) (altamente sulfurables) con el soporte.

7. APÉNDICES

7.1. Apéndice A: Descripción de las técnicas de análisis para los catalizadores sintetizados por microemulsión inversa

A continuación se presentan las técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores sintetizados por microemulsión inversa.

7.1.1. Absorción atómica

Para la técnica de espectroscopía de absorción atómica se utilizó un equipo varian spectrac A 220 FS Atomic Absorption Spectrometer. Para determinar la concentración de los elementos metálicos contenidos en cada catalizador, las muestras sólidas fueron vaporizadas, con el fin de que los electrones de los átomos en el atomizador fueran promovidos a orbitales más altos, mediante la absorción de una cantidad de energía, esto es, luz de una determinada longitud de onda, la cual es referida específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, así, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. Los principales componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica son:

Una fuente de radiación que emita la línea espectral del elemento de interés

Un sistema de atomización, que suministre energía suficiente para la disociación del analito y la formación de átomos libres.

Un monocromador para aislar la línea espectral medida.

Un detector acoplado con un sistema medidor o de registro de los datos obtenidos

La determinación de las concentraciones se lleva a cabo a través de calibrar el instrumento con patrones y con la obtención de una curva de calibración [147].

7.1.2. Análisis termogravimétrico y termodiferencial

El equipo utilizado fue una balanza termogravimétrica STA (Simultaneous Thermal Analysis) 409 EP de Netzsch, las muestras se corrieron con una rampa de 10°C/min hasta los 1000°C sin flujo de aire. El comportamiento durante la calcinación de las muestras secas, se observó durante la evolución termoquímica con la caracterización del análisis

termogravimétrico (ATG) y análisis termodiferencial (ATD). Durante el proceso de calcinación de las muestras se identificaron las etapas de la pérdida de peso, al mismo tiempo con cada etapa se identificaron los procesos endotérmicos y exotérmicos, que explican la desaparición o formación de elementos presentes en las muestras, tomando en cuenta que los cambios endotérmicos son debidos a la evaporación de elementos volátiles, como el agua o solventes presentes en las muestras, mientras que los procesos exotérmicos son debidos a la emisión de energía, generada por la calcinación de materia orgánica, en la cual se llevan a cabo la ruptura de enlaces de carbono, lo cual libera energía adicional a la suministrada en la muestra.

7.1.3. Fisisorción de nitrógeno

El equipo utilizado fue un AUTOSORB 1 gas sorption system (quantachrome). Las mediciones fueron llevadas a cabo una vez que las muestras se desgasificaron a 477 K al vacío en un intervalo de tiempo de seis horas, posteriormente a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno, se llevó a cabo la determinación de las áreas específicas en conjunto con la ecuación de BET, al mismo tiempo la estimación de la distribución del diámetro de poro se realizó por el método BJH.

La ecuación del método de Branauer-Emmett-Teller (BET) se muestra a continuación:

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Donde:

W es el peso del gas adsorbente a un presión relativa P_0

W_m es el peso del adsorbato constituido por una monocapa cubriendo la superficie

C es una constante de la ecuación BET relacionado con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida, su valor indica la magnitud de la sinteracciones entre el adsorbente y el adsorbato.

Para la determinación de los volúmenes de poro se utilizó el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), que considera el cálculo de volúmenes de poro a varias presiones relativas,

asumiendo geometría cilíndrica se calcula el área a una presión dada y por ende el diámetro de la partícula [148].

7.1.4. Resonancia Magnética Nuclear

El equipo utilizado fue un espectrómetro de RMN (Bruker) de 300 mhzertz, frecuencia de resonancia de ^1H con detector oprobe zonda (es una zonda de Co^+ de 4mm broadband) los experimentos fueron obtenidos a una velocidad de giro de 10kHz 10000 rev/s. La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica multinuclear no destructiva, que puede mostrar el entorno químico de determinados núcleos dentro de la molécula, siendo una técnica que mide la energía asociada con la reorientación de los núcleos en presencia de un campo magnético, se puede aplicar a cualquier sustancia química en estado líquido o sólido que contenga núcleos con espines nucleares. Así, algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de los núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran tales núcleos, por tanto para que se pueda emplear la técnica, los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par. Una de las ventajas de la RMN es la habilidad de estudiar sistemas que no pueden ser analizadas por difracción de Rayos X, dentro de los cuales se consideran las formas amorfas [149].

En el caso de estudio, la NMR fue utilizada para determinar el número de coordinación, y tipo de arreglos cristalográficos que posee principalmente la alúmina sintetizada y usada como soporte, para el catalizador obtenido por la técnica de microemulsión.

7.1.5. Difracción de rayos X

El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X D-500 con monocromador de haz primario y secundario y sistema computarizado. Los rayos X tienen longitudes de onda en el intervalo de ángstrom, siendo suficientemente energéticos para penetrar sólidos y determinar su estructura interna, pudiendo identificar fases del sólido en incluso estimar tamaños de partícula. La técnica está basada en la ley de Bragg, que indica que sobre una muestra se puede incidir radiación X con una determinada longitud de onda, que

dependiendo del ángulo de incidencia del haz de rayos X y de los planos cristalinos del material, se obtendrá la difracción del mismo. Se ha determinado que con los materiales cristalinos se tiene un conjunto de planos, que proporcionan una señal de difracción manifestándose en un difractograma que se representa por una señal. Por otro lado los materiales no cristalinos (amorfos), debido a que carecen de planos cristalinos se generan interferencias destructivas que dan como resultado una señal de difracción escasa. A partir de lo anterior esta técnica puede determinar el grado de cristalinidad de una muestra, con la identificación correspondiente de las fases cristalinas [148].

7.1.6. Espectroscopía RAMAN

El equipo utilizado para la obtención de espectros RAMAN fue un Horiba Jobin Yvon T 64000. La espectroscopía RAMAN es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de materiales orgánicos e inorgánicos. El análisis esta basado en el examen de la luz dispersada por un material, al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Por tanto la espectrometría Raman es utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

- La muestra se ilumina con un rayo láser.
- La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador.
- Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector

La espectrometría Raman se utiliza para determinar información vibracional muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de

la molécula que puede ser identificada, además se pueden estudiar los cambios en las uniones químicas [149].

7.2. Apéndice B: Diagramas de distribución para la síntesis de catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃

7.2.1. Diagramas de distribución de los catalizadores CoMo/Al₂O₃

En las Figuras 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5, se presentan los diagramas de distribución de los catalizadores CoMo/Al₂O₃

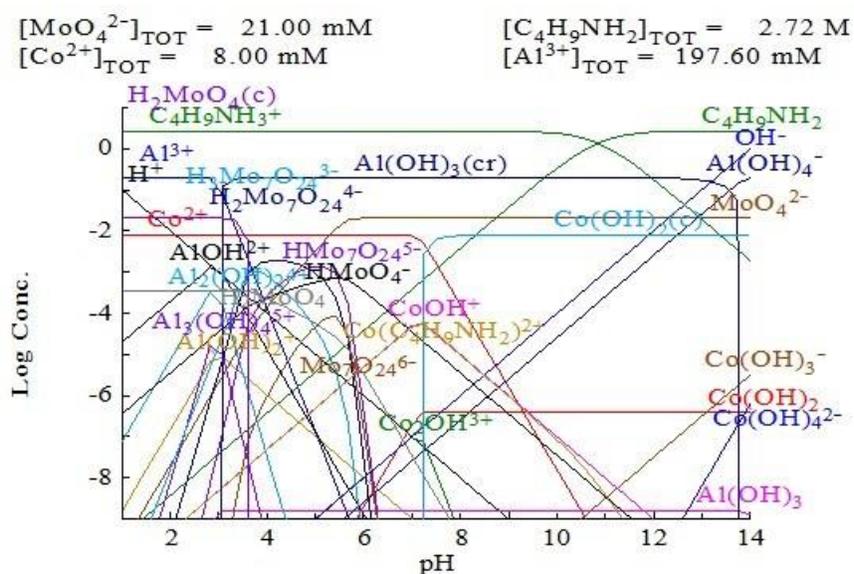


Figura 7.1. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C1

$$\begin{array}{ll}
 [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 25.11 \text{ mM} & [\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_{\text{TOT}} = 1.25 \text{ M} \\
 [\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 9.65 \text{ mM} & [\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 78.95 \text{ mM}
 \end{array}$$

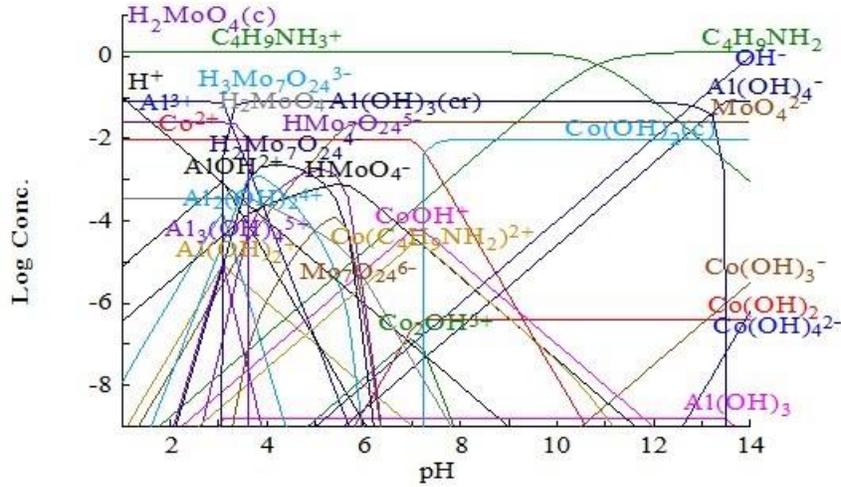


Figura 7.4. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C4

$$\begin{array}{ll}
 [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 26.09 \text{ mM} & [\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_{\text{TOT}} = 902.60 \text{ mM} \\
 [\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.03 \text{ mM} & [\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 27.34 \text{ mM}
 \end{array}$$

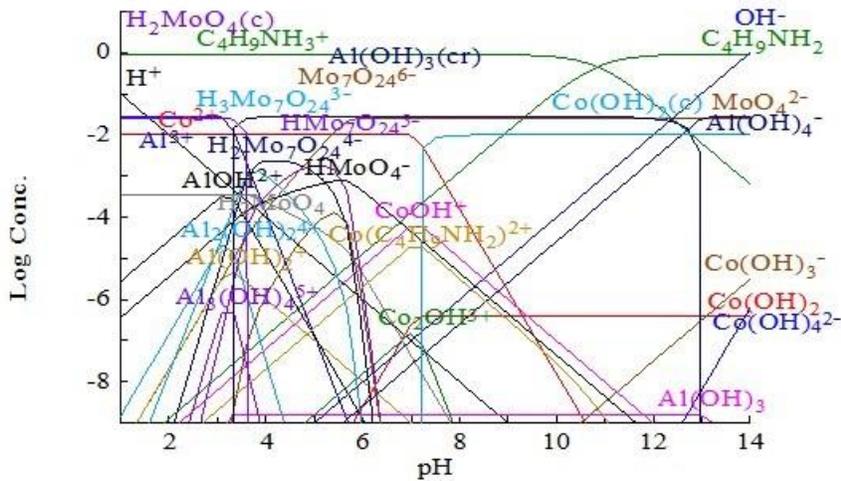


Figura 7.5. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador C5

7.2.2. Diagramas de distribución de los catalizadores NiMo/Al₂O₃

En las Figuras 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9, se presentan los diagramas de distribución de los catalizadores NiMo/Al₂O₃,

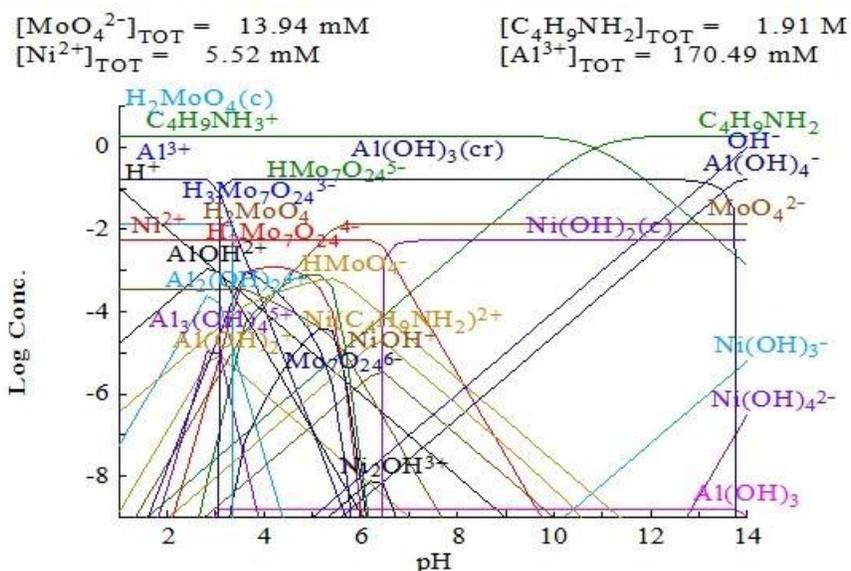


Figura 7.6. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi2

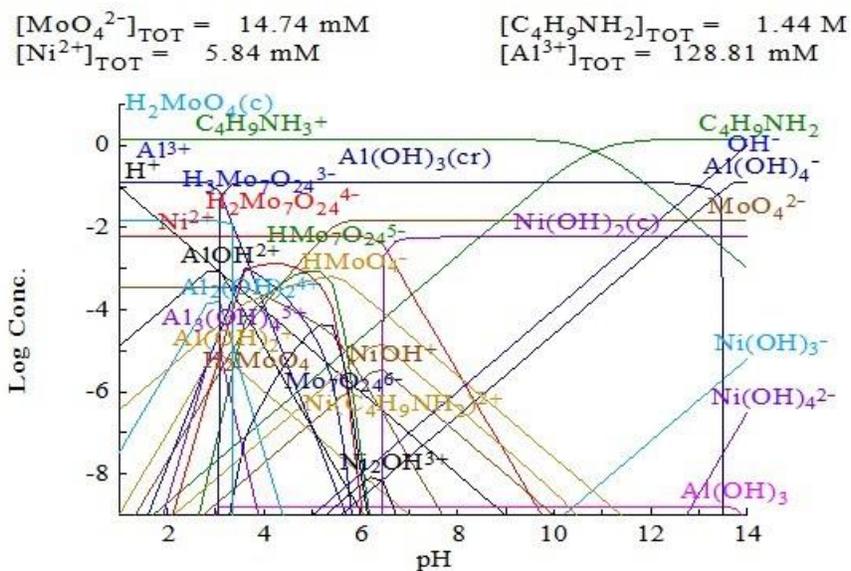


Figura 7.7. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi3

$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 15.82 \text{ mM}$ $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_{\text{TOT}} = 798.68 \text{ mM}$
 $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 6.26 \text{ mM}$ $[\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 15.02 \text{ mM}$

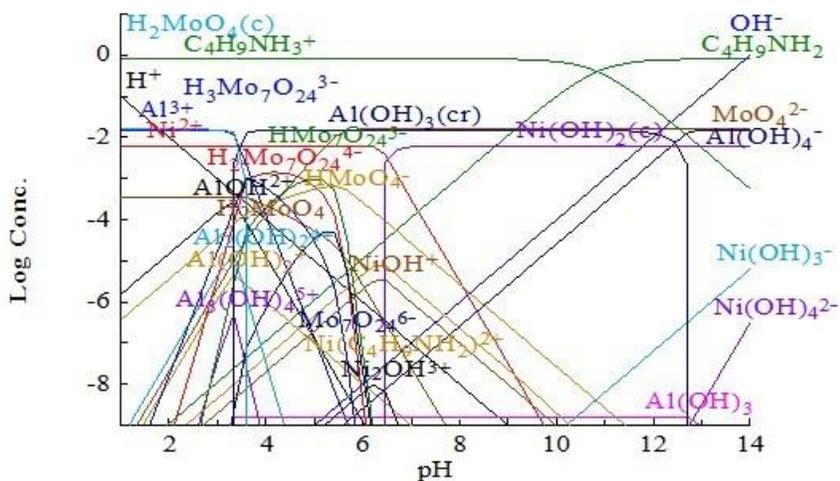


Figura 7.8. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi4

$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 16.33 \text{ mM}$ $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_{\text{TOT}} = 588.68 \text{ mM}$
 $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 6.46 \text{ mM}$ $[\text{Al}^{3+}]_{\text{TOT}} = 19.02 \text{ mM}$

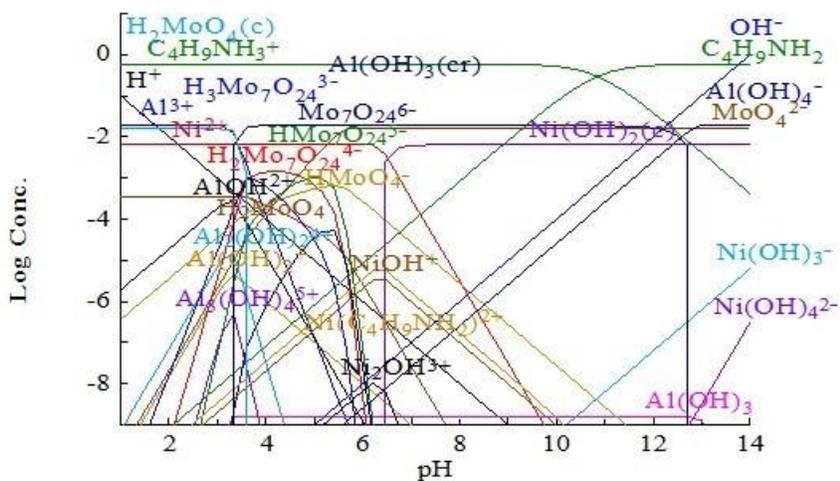


Figura 7.9. Diagrama de distribución para la síntesis del catalizador CNi5

8. NOMENCLATURA

BCTA	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DSS	Dodecil sulfato de sodio
DSD	Desulfuración directa
HDS	Hidrodesulfuración
HID	Hidrogenación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDT	Hidrotratamiento
NO _x	Óxidos de nitrógeno
SO _x	Óxidos de azufre
EDF	Filtración por depositación al equilibrio
co-EDF	Depositación sobre alúmina
Co-WET	Depositación por impregnación húmeda
s-DRY	Depositación sucesiva de especies
WET	Impregnación húmeda
DRX	Difracción de rayos -X
RAMAN	Espectroscopía RAMAN
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ATG	Análisis termogravimétrico
ATD	Análisis termodiferencial
DBT	Dibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
BCH	Biciclohexil
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
3,3-DMBF	3,3-Dimetilbifenil
4,6-DMTHDBT	4,6-Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno
MCHT	Metilciclohexil tolueno
3,3-DMBCH	3,3-Dimetilbiciclohexil
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HMA	Heptamolibdato de amonio

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. C. Gates, *Chemistry of catalytic processes*, Nueva York: Mc. Graw Hill, 1979.
- [2] M. J. Girgis y B. C. Gates, «Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 30, nº 9, pp. 2021-2058, 1991.
- [3] C. Song, «An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel,» *Catalysis Today*, vol. 86, pp. 211-263, 2003.
- [4] M. E. Pinzón C., A. Centeno y S. A. Giraldo, «Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo,» Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2000.
- [5] F. S. Alcántar González y M. J. Cruz Gómez, «Análisis de la distribución de azufre en productos, emisiones de SO_x y la recuperación del mismo en el sistema nacional de refinación,» *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 27, nº 2, pp. 153-163, 2011.
- [6] A. Sandoval A., «Los crudos mexicanos, sus características,» Sector e industria eléctricos /boletín IIE, mayo 1998. [En línea]. Available: <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>. [Último acceso: 23 abril 2012].
- [7] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire y M. Vrinat, «Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Mechanism,» *Journal of Catalysis*, vol. 170, pp. 29-36, 1997.
- [8] H. Topsøe, B. S. Clausen y F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, vol. 11, J. R. Anderson y M. Boudart, Edits., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996, p. 310.
- [9] N. K. Nag, A. V. Sapre, B. H. Broderick y B. C. Gates, «Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided MoO₃/Al₂O₃: The relative reactivities,» *Journal of Catalysis*, vol. 57, nº 3, pp. 509-512, 1979.
- [10] T. Kabe, A. Ishihara y W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Tokio: Wiley-VCH, 1999, p. 474.
- [11] M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot y M. Lemaire, «Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges,» *Catalysis Today*, vol. 84, nº 3, pp. 129-138, 2003.
- [12] V. H. J. De Beer, V. J. M. Van der Aalst y C. J. Machiels, «The CoO-MoO₃-Al₂O₃-Catalyst (VII Influence of the support),» *Journal of Catalysis*, vol. 43, pp. 78-89, 1976.
- [13] G. C. A. Schuit y B. C. Gates, «Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization,» *Journal Review*, vol. 19, nº 3, pp. 417-438, 1973.
- [14] R. J. H. Voorhove, «electron Spin Resonance Study of Active Centers in Nickel-Tungsten Sulfide Hydrogenation Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 23, nº 2, pp. 236-242, 1971.
- [15] R. J. H. Voorhoeve y J. C. M. Stuiver, «Kinetics of hydrogenation on Supported and Bulk Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 23, nº 2, pp. 228-235, 1971a.
- [16] R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas y F. Jellinek, «Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, nº 1, pp. 56-66, 1971.
- [17] B. Delmon, «Climax Molybdenum Company,» de *Proceedings, 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Ann Harbor Michigan, 1979.
- [18] P. Grange, «Catalytic Hydrodesulfurization,» *Catalysis Reviews-science and Engineering*, vol. 21, pp. 135-181, 1980.
- [19] H. Topsøe, R. Candia, N.-Y. Topsøe y B. S. Clausen, «On the state of the Co-Mo-S Model,» *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 93, pp. 783-806, 1984.
- [20] H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Norskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg y K. G. Knudsen, «The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2107-108, pp. 12-22, 2005.
- [21] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan y H. Toulhoat, «Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂Catalysts: An ab Initio Local Density Funtional Study,» *Journal of Catalysis*, vol. 190, pp. 128-143, 2000.
- [22] D. Genuit y P. Afanasiev, «Solution syntheses of unsupported Co(Ni)-Mo-S hydrotreating catalysts,»

-
-
- Journal of Catalysis*, vol. 235, n° 2, pp. 302-317, 2005.
- [23] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer y D. C. Koningsberger, «On the Estructural differences Between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina,-Silica, and Carbon-Supported Type II Phases Studied by XAFS, MES adn XPS,» *Journal of Catalysis*, vol. 146, pp. 375-393, 1994.
- [24] S. P. A. Louwers, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, C. Geantet y R. Prins, «The Effect of Passivation on the Activity and Structure of Sulfided Hydrotreating Catalysis,» *Journal of Catalysis*, vol. 144, pp. 579-596, 1993.
- [25] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Laegsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe y F. Besenbacher, «Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 221, n° 2, pp. 510-522, 2004.
- [26] A. Carlsson, M. Brorson y H. Topsoe, «Morphology of WS₂ nanoclusters in WS₂/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging,» *Journal of Catalysis*, vol. 227, n° 2, pp. 530-536, 2004.
- [27] D. D. Whitehurst, T. Isoda y I. Mochida, «Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds,» *Advances in Catalysis*, vol. 42, pp. 345-471, 1998.
- [28] H. Shimada, «Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance,» *Catalysis Today*, vol. 86, n° 1-4, pp. 17-29, 2003.
- [29] Y. Sakashita, Y. Araki y H. Shimada, «Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 215, n° 1-2, pp. 101-110, 2001.
- [30] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi y T. Kubota, «Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 226, n° 1-2, pp. 115-127, 2002.
- [31] Y. Okamoto, S.-y. Ishihara, M. Kawano, M. Satoh y T. Kubota, «Preparation of Co-Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the study of the effects of catalyst preparation,» *Journal of Catalysis*, vol. 217, n° 1, pp. 12-22, 2003.
- [32] K.-H. Choi, Y. Korai y I. Mochida, «Preparation and characterization of nano-sized CoMo/Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 260, n° 2, pp. 229-236, 2004.
- [33] I. Bezverkhy, P. Afanasiev y M. Lacroix, «Promotion of highly loaded MoS₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution,» *Journal of Catalysis*, vol. 230, n° 1, pp. 133-139, 2005.
- [34] F. Liu, S. Xu, L. Cao, Y. Chi, T. Zhang y D. Xue, «A Comparison of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 796-7402, 2007.
- [35] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, C. Kordulis y A. Lycourghiotis, «On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalitic properties of the CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts,» *Journal of Colloid and interface Science*, vol. 261, pp. 146-153, 2003.
- [36] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis y C. Kordulis, «Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 24, pp. 159-166, 2004.
- [37] Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, Alvarez L., J. L. Rico y G. Alonso-Núñez, «Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT,» *Catalysis Today*, vol. 107, pp. 531-536, 2005.
- [38] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix y M. Vrinat, «Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 211, pp. 179-189, 2004.
- [39] M. Sun, A. E. Nelson y J. Adjaye, «A DFT study of WS₂, NiWS, and CoWS hydrotreating catalysts: energetics and surface structures,» *Journal of Catalysis*, vol. 226, pp. 41-53, 2004.
- [40] H. Schweiger, P. Raybaud y H. Toulhoat, «Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts
-
-

- in Sulfo-Reductive Conditions,» *Journal of Catalysis*, vol. 212, n° 1, pp. 33-38, 2002.
- [41] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie y J. A. Moulijn, «The Nature of the Active Phase in Sulfided NiW/Al₂O₃ in Relation to Its Catalytic Performance in Hydrodesulfurization Reactions,» *Journal of Catalysis*, vol. 203, pp. 509-515, 2001.
- [42] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya y Q. Zhang, «Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 209, pp. 237-247, 2001.
- [43] H. Kim, J. J. Lee y S. H. Moon, «Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al₂O₃ catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, pp. 287-299, 2003.
- [44] D. Nicosia y R. Prins, «³¹P MAS NMR and RAMAN study of a Co(Zn)MoP/Al₂O₃ HDS catalyst precursor containing triethylene glycol,» *Journal of Catalysis*, vol. 234, pp. 414-420, 2005.
- [45] J. Ramirez, L. Cedeño y G. Busca, «The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 184, pp. 59-67, 1999.
- [46] T. Klicpera y M. Zdrzil, «Preparation of High-Activity MgO-Supported CoMo- and Ni-Mo Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 206, pp. 314-320, 2002.
- [47] G. Alvez, R. García , R. Cid, N. Escalona y F. J. Gil-Llambias, «Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte,» *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, vol. 46, n° 3, pp. 363-372, 2001.
- [48] T. Klimova, M. Calderón y J. Ramírez, «Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization,» *Applied Catalysis A: General* , vol. 240, pp. 29-40, 2003.
- [49] M. Jia, P. Afanasiev y M. Vrinat, «The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂,» *Applied Catalysis A: General* , vol. 278, pp. 213-221, 2005.
- [50] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama y K. Segawa, «Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 295, pp. 11-22, 2005.
- [51] J. Ramírez, P. Rayo, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta y M. S. Rana, «Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides Effect of the incorporation method of Ti,» *Catalysis Today* , vol. 109, pp. 54-60, 2005.
- [52] J. Escobar, J. A. Toledo, M. A. Cortés, M. L. Mosqueira, V. Pérez, G. Ferrat, E. López-Salinas y E. Torres-García, «Highly active sulfided CoMo catalysts on nano-structured TiO₂,» *Catalysis Today*, vol. 106, pp. 222-226, 2005.
- [53] L. Cedeño, A. Rodríguez , C. Martínez, R. Cuevas y J. Ramírez-Solís, «Caraterización de catalizadores NiMo modificados con titania para hidrotratamiento,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 2, pp. 15-19, 2003.
- [54] M. Sun , A. E. Nelson y A. John, «Ab initio DFT study of hydrogen dissociation on MoS₂, NiMoS and CoMoS: mechanism, kinetics, and vibrational frequencies,» *Journal of Catalysis*, vol. 233, pp. 411-421, 2005.
- [55] S. Hannes, P. Raybaud, G. Kresse y H. Toulhoat, «Shape and Edges Sites Modifications of MoS₂ Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A theoretical Study,» *Journal of Catalysis*, vol. 207, pp. 76-87, 2002.
- [56] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe, E. Laegsgaard y F. Besenbacher, «Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy,» *Journal of Catalysis*, vol. 224, pp. 94-106, 2004.
- [57] D. S. Thakur, G. C. Stevens, P. Grange, T. Edmonds y B. Delmon, «Chemistry and uses of molybdenum,» de *proceedings of the fourth International Conference*, Golden, Colorado, USA, 1982.
- [58] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, D. H. J. de Beer, B. C. Gates y H. Kwart, «Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/Al₂O₃,» *Journal of Catalysis*, vol. 61, n° 2, pp. 523-527, 1980.
- [59] F. Bataille , J. L. Lemberton, G. Pérot, P. Lyrit, T. Cseri, N. Marchal y S. Kasztelan, «Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and

-
-
- 4,6-dimethyldibenzothiophene,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, n° 1-2, pp. 191-205, 2001.
- [60] V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire y M. Vrinat, «Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 131, n° 1, pp. 143-157, 1995.
- [61] T. Kabe, A. Ishihara y Q. Zhang, «Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 97, n° 1, pp. L1-L9, 1993.
- [62] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse y S. Kasztelan, «Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism,» *Journal of Catalysis*, vol. 191, pp. 409-422, 2000.
- [63] P. Michaud, J. L. Lemberton y G. Pérot, «Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 169, pp. 343-353, 1998.
- [64] V. Vanrysselberghe, R. L. Gall y G. F. Froment, «Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 1235-1242, 1998.
- [65] M. Egorova y R. Prins, «Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, and Mo/Al₂O₃ catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 417-427, 2004.
- [66] L. Wang y W. K. Hall, «The Preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems,» *Journal of Catalysis*, vol. 77, pp. 232-241, 1982.
- [67] N. Spanos, L. Vordonis, C. Kordulis y A. Lycourghiotis, «Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption,» *Journal of Catalysis*, vol. 124, pp. 310-314, 1990.
- [68] P. Blanchard, C. Mauchausse, E. Payen y J. Grimblot, «Preparation and characterization of CoMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Effects of a complexing agent,» *Preparation of Catalysts*, vol. 6, pp. 1037-1049, 1995.
- [69] K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda y Y. Akai, «Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species,» *Applied Surface Science*, vol. 121/122, pp. 468-475, 1997.
- [70] J. A. Bergwerff, T. Visser y B. M. Weckhuysen, «On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al₂O₃-supported HDS catalysts: A combined Raman/UV-vis-NIR spectroscopy study,» *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 117-125, 2008.
- [71] A. Iannibello y P. C. H. Mitchell, «Preparative chemistry of cobalt-molibdenum/alumina catalysts,» de *Preparation of catalysts II scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts*, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Poncelet, Edits., Elsevier Scientific Publishing Company, 1979, pp. 469-478.
- [72] J. Escobar, J. A. De Los Reyes y T. Viveros, «Sol-Gel Al₂O₃ structure modification by Ti and Zr addition. A NMR study,» de *Studies in Surface Science and Catalysis*, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2002.
- [73] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, P. Edmond, C. Pichon y D. Guillaume, «Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂,» *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 41-49, 2008.
- [74] J. J. F. Scholten, «Metal surface area and metal dispersion in catalysts,» de *Preparation of catalysts II*, 1979.
- [75] V. B. Fenelonov, A. V. Neimark, L. I. Kheifets y A. A. Samakhov, «Analysis of steps of impregnation and drying in preparation of supported catalysts,» de *Preparation of catalysts II*, 1979.
- [76] O. Ochoa, R. Galiasso y P. Andreu, «Study of some variables involved in the preparation of impregnated catalysts for the hydrotreatment of heavy oils,» de *Studies Surface Science and Catalysis* 3, 1979.
- [77] P. K. Gour, J. S. Tiwari, S. N. Upadhyay, S. Pande, P. K. Ghosh, N. B. Bhattacharyya y S. P. Sen, «Effect of the sequence of incorporation in Co-Mo-Al₂O₃ catalysts on hydrodesulfurization,» *Planning & Development*, vol. 1, pp. 367-378, 1982.
- [78] M. Pérez De la Rosa, S. Texier, G. Berhault, A. Camacho, M. J. Yacamán, A. Mehta, S. Fuentes, J. A.
-
-

-
-
- Montoya, F. Murrieta y R. R. Chianelli, «Structural studies of catalytically satabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 288-299, 2004.
- [79] J. H. Schulman y J. A. Friend, «Light scattering investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems. II,» *Journal of Colloid Science*, vol. 4, n° 5, pp. 497-509, 1949.
- [80] A. Robledo y G. Ruiz, «Microemulsiones estructura y aplicaciones,» *Ciencias*, vol. 20, pp. 18-21, 1990.
- [81] H. Cölfen y S. Mann, «Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures,» *Angewandte Chemie International*, vol. 42, pp. 2350-2365, 2003.
- [82] S. Eriksson, U. Nylén y M. Boutonnet, «Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysts,» *Applied Catalysis*, vol. 265, n° 2, pp. 207-219, 2004.
- [83] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas y M. Boutonnet, «Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, pp. 207-219, 2004.
- [84] E. Ruckenstein, «Thermodynamic approaches to microemulsions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 204, pp. 143-150, 1998.
- [85] L. E. Scriven, «Equilibrium bicontinuous structures,» de *Symposium on Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Albany, 1976.
- [86] M. E. Cates, «Theory of microemulsions: Comparison with experimental behavior,» *Langmuir*, vol. 4, pp. 802-806, 1988.
- [87] M. Bergh, «Allergenic Oxidation Products,» *Acta Dermato Venereológica*, vol. 79, n° 205, pp. 5-26, 1999.
- [88] H. Rivas y X. Gutiérrez, «Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera,» *Acta Científica Venezolana*, vol. 50, n° 1, pp. 54-65, 1999.
- [89] J. L. Salager, «Surfactantes en solución acuosa,» FIRP, Mérida-Venezuela, 1993.
- [90] J. R. Ochoa, M. Muñoz, P. M. Sasía, N. Gómez, F. Río, E. Díaz, B. Valle, F. J. Escudero y M. C. Fernández, «Obtención de floculantes no iónicos (densidad de carga 40%) por polimerización en microemulsión inversa influencia del sistema tensioactivo,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 4, n° 4, pp. 14-29, 2003.
- [91] D. E. Guveli, J. B. Kayes y S. S. Davis, «Hydrodynamic studies of micellar systems of alkyltrimethylammonium bromides and the effect of added 1-alkanols,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 72, n° 1, pp. 130-139, 1979.
- [92] S. K. Mehta y G. Kaur, «Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties,» 2011. [En línea]. Available: <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/microemulsions-thermodynamic-and-dynamic-properties>. [Último acceso: 23 Diciembre 2011].
- [93] M. R. Porter, *Handbook of Surfactants*, Great Britain: Chapman & Hall, 1994.
- [94] J. D. Nicholson, J. V. Dohery y J. H. R. Clarke, *Dynamic Light Scattering from Water Microemulsions in Organic Media Microemulsions*, New York and London: Plenum Press, 1981, pp. 33-47.
- [95] J. E. Puig, «Polimerización en microemulsión; un novedoso método para sintetizar materiales nanoestructurados,» Guadalajara Jalisco, México, 2006.
- [96] K. L. Mittal y P. Mukerjee, «The wide world of micelles,» de *Micellization Solubilization, and Microemulsions*, Albany, N.Y., 1976.
- [97] N. Chidambaram y D. J. Burgess, «Effect of Nonionic Surfactant on Transport of Surface-Active and Non-Surface-Active Model Drugs and Emulsion Stability in Triphasic Systems,» *AAPS Pharmsci*, vol. 2, n° 3, pp. 1-11, 2000.
- [98] C. Corolleur, D. Tomanova y F. G. Gault, «The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals: VII. Isomerization of labeled hexanes and hydrogenolysis of methyl (13C) cyclopentane on a 10% platinum-alumina catalyst,» *Journal of Catalysis*, vol. 24, n° 3, pp. 401-416, 1972.
- [99] M. Boutonnete, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire y P. Stenius, «Monodispersed colloidal metal particles from nonaqueous solutions: Catalytic behaviour in hydrogenolysis and izomerization of hydrocabons of supported platinum particles,» *Catalysis Letters*, vol. 9, pp. 347-354, 1991.
-
-

-
-
- [100] I. Capek, «Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, pp. 49-74, 2004.
- [101] M. Boutonnet, J. Kizling y P. Stenius, «The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions,» *Colloids and Surfaces*, vol. 5, n° 3, pp. 209-225, 1982.
- [102] H. Hayashi, L. Z. Chen, T. Tago, M. Kishida y K. Wakabayashi, «Catalytic properties of Fe/SiO₂ catalysts prepared using microemulsion for CO hydrogenation,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 231, n° 1-2, pp. 81-89, 2002.
- [103] P. Dutta y J. H. Fendler, «Preparation of Cadmium Sulfide Nanoparticles in Self-Reproducing Reversed Micelles,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 247, pp. 47-53, 2002.
- [104] M. Boutonnet, C. Andersson y R. Larsson, «Liquid phase hydrogenation of 1-hexene and 2-hexene with 30 Å platinum particles on alumina support,» *Acta Chemica Scandinavica A*, vol. 34, pp. 639-644, 1980.
- [105] M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mints-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire y P. Stenius, «Monodisperse colloidal metal particles from nonaqueous solutions: Catalytic behavior in hydrogenation of but-1-ene of platinum, palladium, and rhodium particles supported on pumice,» *Journal of Catalysis*, vol. 103, n° 1, pp. 95-104, 1987.
- [106] M. Boutonnet y F. Regali, «Preparation of zirconium oxide particles for catalyst supports by the microemulsion technique. Characterization by X-ray diffraction, BET, SEM-EDX, FT-IR and catalytic tests,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 118, pp. 495-504, 1998.
- [107] H. Ohde, C. M. Wai, H. Kim, J. Kim y M. Ohde, «Hydrogenation of olefins in supercritical CO₂ catalyzed by palladium nanoparticles in a water-in-CO₂ microemulsion,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 17, p. 4540, 2002.
- [108] H. Ohde, M. Ohde y C. M. Wai, «Swelled plastics in supercritical CO₂ as media for stabilization of metal nanoparticles and for catalytic hydrogenation,» *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 8, p. 930, 2004.
- [109] T. Masui, K. Fujiwara, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, S. Takao y H. Mori, «Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles,» *Chemistry of Materials*, vol. 9, n° 10, pp. 2197-2204, 1997.
- [110] W.-Y. Kim, H. Hayashi, M. Kishida, H. Nagata y K. Wakabayashi, «Methanol synthesis from syngas over supported palladium catalysts prepared using water-in-oil microemulsion,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 169, n° 1, pp. 157-164, 1998.
- [111] J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järås y M. Boutonnet, «Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 211, n° 2, pp. 239-250, 2001.
- [112] M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata y K. Wakabayashi, «Novel preparation of metal-supported catalysts by colloidal microparticles in a water-in-oil microemulsion; catalytic hydrogenation of carbon dioxide,» *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 10, p. 763, 1995.
- [113] M. Kishida, K. Umakoshi, J.-i. Ishiyama, H. Nagata y K. Wakabayashi, «Hydrogenation of carbon dioxide over metal catalysts prepared using microemulsion,» *Catalysis Today*, vol. 29, n° 1-4, pp. 355-359, 1996.
- [114] H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg y D. O. Shah, «Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 241, pp. 104-111, 2001.
- [115] A. Samakande, R. Chaghi, G. Derrien, C. Charnay y P. C. Hartmann, «Aqueous behaviour of cationic surfactants containing a cleavable group,» *Journal of Colloid Interface Science*, n° 320, pp. 315-320, 2008.
- [116] S. L. Towle, J. R. Bargar, G. E. Brown y G. A. Parks, «Surface Precipitation of Co(II)(aq) on Al₂O₃,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 187, n° CS964539, pp. 62-82, 1996.
- [117] J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis y A. Lycourghiotis, «Structure of Co(II) Species Formed on the Surface of γ -Alumina Upon Interfacial Deposition,» *The Open Catalysis Journal*, n° 7, pp. 8-17, 2014.
-
-

-
-
- [118] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval y E. Payen, «New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach,» *Applied Catalysis A*, n° 322, pp. 33-45, 2007.
- [119] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay y B. Delmon, «Preparation and properties of colloidal spherical particles of molybdenum and cobalt sulfides,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 101, n° 1, pp. 59-71, 1984.
- [120] S. Backlund, G. Boström, K. G. Nordli y T. Wärnheim, «Partial phase equilibria and partition of alcohol cosurfactants in ionic microemulsions,» *Progress in Colloid & Polymer Science*, n° 82, pp. 290-295, 1990.
- [121] H. S. Basheer, M. I. Noordin y M. M. Ghareeb, «Characterization of Microemulsions Prepared using Isopropyl Palmitate with various Surfactants and Cosurfactants,» *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 3, n° 12, pp. 305-310, 2013.
- [122] G. C. Kalur, B. D. Frounfelker, B. H. Cipriano, A. I. Norman y S. R. Raghavan, «Viscosity Increase with Temperature in Cationic Surfactant Solutions Due to the Growth of Wormlike Micelles,» *Langmuir*, n° 21, pp. 10998-11004, 2005.
- [123] H. Mays y M. Almgren, «Temperature-Dependent Properties of Water-in-Oil Microemulsions with Amphiphilic Triblock-Copolymer. Part I: Dynamics, Particle Interactions, and Network Formation,» *Journal of Physical Chemistry B*, n° 103, pp. 9432-9441, 1999.
- [124] H. F. Eicke y W. Meier, «Nonmonotonic pattern of the critical percolation temperature due to variations of additive chain length in water-in-oil microemulsions,» *Colloid and Polymer Science*, n° 279, pp. 301-304, 2001.
- [125] B. Hammouda, «Temperature Effect on the Nanostructure of SDS Micelles in Water,» *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 118, 2013.
- [126] S. A. Safran, I. Webman y G. S. Grest, «Percolation in interacting colloids,» *Physical Review A*, vol. 32, n° 1, pp. 506-511, 1985.
- [127] M. W. Kim y J. S. Huang, «Percolation like phenomena in oil-continuous microemulsions,» *Physical Review A*, vol. 34, n° 1, pp. 719-722, 1986.
- [128] S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo y Y. Yoshimura, «New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 41, pp. 181-191, 2003.
- [129] A. Guevara-Lara, R. Bacaud y M. Vrinat, «Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity,» *Applied Catalysis A: General*, n° 328, pp. 99-108, 2007.
- [130] K. L. Mittal, «Solution Behavior of surfactants,» de *Structure, solubilizing properties and catalysis by reversed micelles*, Postdam, 1982.
- [131] J. P. Jolivet, «Inorganic condensation,» de *Metal oxide chemistry*, New York, Jhon Wiley & Sons, 2000, pp. 3-23.
- [132] L. Sicard, B. Lebeau, J. Patarin y F. Kolenda, «Synthesis of mesostructured or mesoporous aluminas in the presence of surfactants comprehension of the mechanisms of formation,» *Oil & Gas Science Technology*, vol. 58, n° 5, pp. 557-569, 2003.
- [133] H. Yang, Z. Ping, G. Niu, H. Jiang y Y. Long, «TG/DTG/DTA Study on interaction between the framework of high silica hydrophobic FAU zeolite and adsorbed organics,» *Langmuir*, vol. 15, n° 16, pp. 5382-5388, 1999.
- [134] R. Murugan y H. Chang, «Thermo-Raman investigations on thermal decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 20, pp. 3125-3132, 2001.
- [135] Z. Wang, X. Li y Z. Feng, «The Effect of CTAB on the Citrate Sol-gel Process for the Synthesis of Sodium Beta-Alumina Nano-Powders,» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, n° 4, pp. 1310-1314, 2011.
- [136] M. Ávalos Borja y A. Maldonado, Cristalografía tercer congreso nacional, Universitaria: IFUNAM, 2001.
-
-

-
-
- [137] I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*, Inglaterra: Cambridge University, 1997.
- [138] Y. HU, X. Liu y Z. Xu, «Role of cristal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite,» *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 219-227, 2003.
- [139] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat y E. Artacho, «Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study,» *The Journal of Physical Chemistry B*, n° 106, pp. 5155-5162, 2002.
- [140] T. Klimova, «Concerning the interpretation of ^{27}Al MAS-NMR spectra of Mo and NiMo catalysts on Al-containing MCM-41 supports Areply to the comment by X. [Appl. Catal. A 240 (2003) 29-40,» *Applied Catalysis A: General*, n° 253, pp. 321-325, 2003.
- [141] J. A. Wang, X. Bokhimi, Morales A y O. Novaro, «Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol–Gel Alumina Catalyst,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 2, n° 103, pp. 299-303, 1999.
- [142] C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen y H. J. Thomas, «Influence of cobalt content on the hydrotreatment catalytic activity of $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ heteropolyoxomolybdate-based catalyst,» *Catalysis Letters*, vol. 92, n° 1-2, pp. 69-73, 2004.
- [143] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A. A. Lemonidou y S. Boghosian, «An operando RAMAN study of structure and reactivity of alumina-supported molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane,» *Journal of Catalysis*, n° 242, pp. 16-25, 2006.
- [144] M. A. Vuurman y I. E. Wachs, «In situ RAMAN spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts,» *Physical Chemistry*, vol. 12, n° 96, pp. 5008-5016, 2002.
- [145] B. L. Mojet, L. Coulier, J. van Grondelle, J. W. Niemantsverdriet y R. A. van Santen, «Potential of UV-RAMAN spectroscopy for characterization of sub-monolayer MoO_x model catalysts at ambient pressure,» *Catalysis Letters*, vol. 96, n° 1-2, pp. 1-4, 2004.
- [146] E. R. Braithwaite, «Molybdenum,» de *An outline of its chemistry and uses*, Putney, Elsevier Science, 1994, pp. 527-563.
- [147] I. N. d. S. e. H. e. e. Trabajo, «Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire - Método de filtro de membrana /espectrofotometría de absorción atómica,» BARACALDO (VIZCAYA), 2013.
- [148] P. Bosch Giral, J. M. Domínguez, J. Zénith Rivera, E. de Rouffignac, O. Guzmán y J. Tejada Ruiz, *Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores*, México: IMP, 1986.
- [149] A. Requena y J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Madrid: Prentice Hall, 2005.
- [150] Instituto Nacional de Ecología, Petróleos Mexicanos, «Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles,» México, 2006.