



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

“EFECTO DE LA TITANIA EN LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL”

M. EN C. JESÚS ANDRÉS TAVIZÓN POZOS

ASESOR

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

5 DE ABRIL 2017

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del soporte de óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en catalizadores CoMo en estado sulfuro mediante hidroxigenación (HDO) de fenol. Para cumplir con este objetivo, se evaluó el efecto de dos composiciones en el soporte de catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados por el método de sol-gel usando las relaciones atómicas $\text{Al/Ti} = 1$ y 2 y como referencia se usaron como soporte Al_2O_3 y TiO_2 . Estos catalizadores se impregnaron con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm^2 y una relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$. Los catalizadores se evaluaron en la HDO de fenol en un reactor por lotes trifásico a 593 K y 5.5 MPa de presión de hidrógeno. Así mismo, se evaluó el efecto de la concentración del agente sulfurante en el desempeño de la reacción variando en tres concentraciones (0 , 100 y 200 ppm) de disulfuro de carbono (CS_2).

Se encontró que al adicionar titanía al soporte de alúmina el punto de carga cero disminuyó para las muestras con contenido de titanía respecto a la alúmina. Esto influye en el tamaño y dispersión de las especies aniónicas de molibdeno y cobalto debido a la distinta interacción con las cargas superficiales de los soportes. Mediante las técnicas de DRS UV-vis y TPR se comprobó que, en comparación con el soporte de Al_2O_3 , el uso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ disminuyó las interacciones metal-soporte y provocó el incremento de la cantidad de CoO_x y MoO_x en coordinación octaédrica las cuales son reconocidas como precursores de la fase activa y son fácilmente reducibles. Este decremento en la interacción metal-soporte dio como resultado una dispersión 17 % menor de la fase activa MoS_2 en el catalizador soportado en óxido mixto comparado con el soportado en alúmina como mostraron los resultados de HRTEM. Así mismo, los análisis de XPS mostraron una sulfuración 13 % mayor en el catalizador de CoMo/AT2 , así como mayor disponibilidad de Co en la superficie del catalizador. Por lo tanto, el incremento en la promoción de la fase activa dio lugar al aumento en la actividad del 45 % y selectividad hacia la ruta de hidrogenólisis 20 % mayor que los catalizadores de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y CoMo/TiO_2 , lo que se traduce como un menor consumo de hidrógeno. Adicionalmente, el catalizador de CoMo/AT2 mostró menor inhibición por la presencia del agente sulfurante que el catalizador soportado en Al_2O_3 .

Con base en lo anterior, se llevó a cabo el estudio del efecto de la concentración de Mo (0 , 5 , 10 , 15 y 20 % p/p) en catalizadores soportados en AT2. Los catalizadores de Mo en estado óxido mostraron que el incremento de la carga de Mo en el catalizador aumentó la formación de Mo en coordinación octaédrica la cual es más fácil de reducir y por ende de sulfurar como mostraron los

resultados de DRS UV-vis y TPR. Esto provocó un aumento en la actividad catalítica de acuerdo con el contenido de Mo. La selectividad de la HDO de fenol no se vio modificada significativamente por el tipo de coordinación del precursor en estado óxido de Mo, sino por la disponibilidad y cantidad de sitios en los bordes de azufre o de molibdeno resultantes después de la sulfuración.

Posteriormente, se realizó el efecto de la variación de la concentración de Co en los catalizadores promovidos. En este estudio se observó que la relación óptima de promoción fue $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$ para la HDO de fenol en estos catalizadores. Así, se encontró que la promoción de la fase activa está relacionada a la concentración del Co coordinado octaédricamente. Por debajo de esta relación óptima, el Co fue insuficiente para promover la fase activa de Mo y dio como resultado menor actividad y mayor selectividad hacia la ruta de DDO. Por arriba de la relación óptima, el Co en exceso migró al soporte formando aluminatos y por lo tanto la actividad disminuyó. El Co en exceso también formó mayor cantidad de Co_9S_8 y la ruta de HYD se vio promovida. Por lo tanto, en la relación óptima entre el Co y el Mo, las láminas de MoS_2 se promovieron casi en su totalidad.

Las pruebas de acidez mostraron que el número de sitios ácidos fuertes y totales disminuyeron con la introducción de TiO_2 al soporte de alúmina con una relación $\text{Al}/\text{Ti}=2$. Así mismo, nuevos sitios ácidos y básicos se formaron al soportar Mo tanto en Al_2O_3 como en AT2 y la coordinación del Mo soportado no determinó cambios significativos en la acidez de estos catalizadores en estado óxido. La acidez disminuyó al agregar Co a los catalizadores de Mo debido a que el Co cubrió sitios ácidos del Mo. Estos resultados podrían indicar que la adición de titanía al soporte disminuiría la formación de coque y por lo tanto habría menor desactivación por él durante la reacción de HDO de fenol.

AGRADECIMIENTOS

Escribir una tesis doctoral no es tarea fácil. La formación de un científico es un camino largo y tortuoso y es cuando aprende a ser paciente y dedicado con su trabajo. Así, las tesis están hechas de dedicación, sacrificio, esfuerzo, paciencia y ayuda. Sin la ayuda de nuestros seres queridos, profesores, asesores o de nuestra propia fuerza de voluntad esta meta quería solo en el olvido. Quiero agradecer a Dios, por haberme iluminado y haberme dado la fuerza para lograr esto y otros obstáculos que se presentaron en el camino.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca 221991 y por darme nuevamente la oportunidad de superarme y ser un eslabón más en el crecimiento de la ciencia de México. Así mismo, quiero dar las gracias a los grupos de investigación de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, del Instituto Mexicano del Petróleo, de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid por su ayuda en experimentos, enseñanzas, correcciones en los trabajos, profesionalismo y ser parte importante en mi formación. Así mismo, quiero agradecer a mi familia que nunca me dejó de apoyar, sostener y aconsejar a pesar de dificultades y los desacuerdos. Gracias.

Gracias a mis grandes amigos, aquellos que convivieron tanto conmigo, que estuvieron (y están) en las buenas y las malas y que me dieron consejos, guía, risas y me ayudaron cuando más los necesitaba. Ese gran grupo de trabajo y hermanos que formamos en el posgrado, siempre tendremos la Planta Piloto para seguir discutiendo sobre el universo y la política. Gracias a mis amigos de Zacatecas que en la distancia me mostraron ese afecto y fe por poner en alto el nombre de mi ciudad y que seguirán auxiliándome y queriéndome. Finalmente, el tiempo cambia y también yo debo hacerlo. Todos cambiamos. Todos somos diferentes personas durante nuestras vidas y está bien, es bueno. Tenemos que seguir moviéndonos tanto como recordemos a las personas que alguna vez fuimos. No olvidaré ni una línea de esto, ni un solo día, lo prometo. Siempre recordaré cuando estuve en este posgrado.

Gracias totales.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	IX
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	5
ANTECEDENTES.....	5
1.1. Hidrodesoxigenación (HDO)	6
1.2. Catalizadores de hidrodesoxigenación	7
1.3. Hidrodesoxigenación de fenoles	8
1.4. Desactivación e inhibición	12
1.4.1. Efecto del agua	13
1.4.2. Inhibición por compuestos azufrados.....	13
1.4.3. Desactivación por coque	14
1.5. Soportes.....	15
1.5.1. Efecto del soporte en HDO	15
1.5.2. Otros soportes.....	16
1.5.3. Óxido binario Al_2O_3 - TiO_2	18
CAPÍTULO II	21
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	21
2.1. HIPÓTESIS.....	22
2.2. OBJETIVO GENERAL	22
2.3. OBJETIVOS PARTICULARES.....	22
CAPÍTULO III.....	23
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
3.1. SÍNTESIS DE MATERIALES	24
3.1.1. Síntesis de soportes	24
3.1.2. Síntesis de catalizadores.....	24
3.2.1. Activación de los catalizadores	25
3.2.2. Evaluación catalítica en la HDO de fenol	26

3.2.3. Efecto de la concentración del agente sulfurante	26
3.2.4. Análisis de productos de reacción	26
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
3.3.1. Fisisorción de N ₂	27
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	27
3.3.3. Punto isoeléctrico (PIE)	27
3.3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)	27
3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	28
3.3.6. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	28
3.3.7. Evaluación catalítica de la conversión de isopropanol para la determinación de sitios ácidos y básicos	28
3.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	29
3.3.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	29
CAPÍTULO V	31
RESULTADOS.....	31
4.1. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTE	32
4.1.1. Fisisorción de N ₂	32
4.1.2. Determinación del punto de carga cero	34
4.1.3. Difracción de rayos-x (DRX).....	35
4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TITANIA EN EL SOPORTE EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL.....	40
4.2.1. Efecto de la composición del soporte en la actividad catalítica sin agente sulfurante	40
4.2.2. Efecto del agente sulfurante	47
4.2.3. Caracterización de catalizadores	52
4.2.4. Conclusiones	70
4.3. EFECTO DE LA CARGA DE Mo Y Co EN EL CATALIZADOR DE Al ₂ O ₃ -TiO ₂	71
4.3.1. Efecto de la concentración de Mo en catalizadores de Mo/AT2.....	71
4.3.2. Efecto de la cantidad de Co en la promoción de catalizadores CoMo/AT2.....	77
4.3.3. Caracterización de catalizadores	80
4.3.3. Discusión.....	93
4.3.4. Conclusiones	96
4.4. ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES	98
4.4.1. Acidez por desorción térmica de amoniaco (TPD-NH ₃).....	98
4.4.2. Deshidratación de isopropanol	99

4.4.3. Conclusiones	103
PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO.....	107
REFERENCIAS	109
APÉNDICE A	125
A.1. Sulfuro de molibdeno	125
A.2. Fase sulfurada CoMoS	126
APÉNDICE B	129
B.1. Alúmina	129
B.2. Titania.....	130
B.3. Oxido mixto Al ₂ O ₃ -TiO ₂	131
APÉNDICE C	133
C.1. Calibración cromatográfica	133
APÉNDICE D	135
D.1. Cálculo de velocidad de reacción	135
APÉNDICE E.....	137
E.1. Evaluación de la actividad catalítica mediante cromatografía.....	137
APÉNDICE F.....	139
F.1 Cálculo de átomos de borde a partir de HRTEM.....	139
APÉNDICE G	141
G.1 Deshidratación de isopropanol	141

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. PRECIO INTERNACIONAL DE BARRIL DE CRUDO EN DÓLARES AMERICANOS DE FEBRERO DEL 2012 A FEBRERO DEL 2017 [1].....	1
FIGURA 2. PROCESOS PRINCIPALES, PORTADORES INTERMEDIARIOS Y PRODUCTOS FINALES DE LA CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE LA BIOMASA [11].....	2
FIGURA 1. 1. RUTAS DE HIDRODESOXIGENACIÓN PARA FENOL [19].	9
FIGURA 1. 2. DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE REACCIÓN A 1 ATM PARA LA REACCIÓN DE HDO DE FENOL PARA LOS PRODUCTOS OBSERVADOS. MODIFICADA DE [39]....	10
FIGURA 1. 3. ESQUEMA REACCIONANTE PARA LA DDO DE FENOL.....	11
FIGURA 1. 4. ESQUEMA PROPUESTO DE LA ADSORCIÓN DE FENOL SIGUIENDO LA RUTA DE HIDROGENACIÓN [26].	11
FIGURA 1. 5. ESQUEMA DE HIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL Y CICLOHEXENO PARA DAR CICLOHEXANO [19].....	12
FIGURA 4. 1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ PARA LAS MUESTRAS DE SOPORTES SINTETIZADOS POR SOL-GEL CALCINADOS A 773 K.	32
FIGURA 4. 2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO PARA LOS SOPORTES SINTETIZADOS POR SOL-GEL Y CALCINADOS A 773 K.....	33
FIGURA 4. 3. VARIACIÓN DE FRACCIÓN DE ESPECIES DE MO RESPECTO AL pH DE SOLUCIÓN DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO 1.3 M A 20 °C.....	35
FIGURA 4. 4. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LOS SOPORTES CALCINADOS A 773 K. A) AL ₂ O ₃ , B) AT2, C) AT1.....	36
FIGURA 4. 5. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LOS SOPORTES AT2 Y AT1 CALCINADOS A 973 K. A) AT2, B) AT1.	37
FIGURA 4. 6. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS SOPORTES AT2 Y AT1 CALCINADOS A 1173 K. A) AT2, B) AT1.	38
FIGURA 4. 7. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL SOPORTE DE TiO ₂ CALCINADO A 773 K.	39
FIGURA 4. 8. RENDIMIENTO DE REACCIONES EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL A 5.5 MPa Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo SULFURADOS. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2,	

c) CoMo/AT1, d) CoMo/TiO ₂ . PRODUCTOS: (■) BENCENO, (●) CICLOHEXENO, Y (▲) CICLOHEXANO.....	42
FIGURA 4. 9. ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA HIDROGENACIÓN DE BENCENO.	45
FIGURA 4. 10. RENDIMIENTO DE REACCIONES EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE BENCENO A 5.5 MPA Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo SULFURADOS. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2. PRODUCTOS: (■) CICLOHEXANO Y (●) CICLOHEXENO.	45
FIGURA 4. 11. ESQUEMA DE REACCIÓN DE HDO DE CICLOHEXANONA.	46
FIGURA 4. 12. RENDIMIENTO DE REACCIONES EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE CICLOHEXANONA A 5.5 MPA Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo SULFURADOS. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2. PRODUCTOS: (■) CICLOHEXANOL, (●) CICLOHEXANO, Y (▲) CICLOHEXENO. ...	46
FIGURA 4. 13. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE (CS ₂) EN LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS DE LA HDO DE FENOL A 20 % DE CONVERSIÓN PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo SOPORTADOS A 5.5 MPA Y 593 K. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2.	48
FIGURA 4. 14. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE (CS ₂) EN LA RELACIÓN MOLAR DE CICLOHEXANO/CICLOHEXENO AL 20 % DE CONVERSIÓN.....	49
FIGURA 4. 15. ESQUEMA DE LAS FORMAS DE ADSORCIÓN Y COMPETICIÓN DEL FENOL CON H ₂ S. MODIFICADO DE [10].....	50
FIGURA 4. 16. RUTAS DE HIDRODESOXIGENACIÓN PARA FENOL [19].	51
FIGURA 4. 17. ESQUEMA DE REACCIONES DE SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DE CICLOHEXANOTIOL Y CICLOHEXENO RESPECTIVAMENTE [27].	51
FIGURA 4. 18. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA LOS SOPORTES CALCINADOS A 773 K. A) AL ₂ O ₃ , B) AT2, C) AT1, D) TiO ₂	52
FIGURA 4. 19. ENERGÍA DE BORDE DE LOS SOPORTES CALCINADOS A 773 K. A) AT2, B) AT1, C) TiO ₂	53
FIGURA 4. 20. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA LOS CATALIZADORES NO PROMOVIDOS CALCINADOS A 673 K. A) Mo/AL ₂ O ₃ , B) Mo/AT2, C) Mo/AT1, D) Mo/TiO ₂ , E) TiO ₂	54
FIGURA 4. 21. ENERGÍA DE BORDE DE LOS CATALIZADORES DE LOS CATALIZADORES NO PROMOVIDOS CALCINADOS A 673 K. A) Mo/AL ₂ O ₃ , B) Mo/AT2, C) Mo/AT1, D) Mo/TiO ₂	55
FIGURA 4. 22. CORRELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA DE BORDE Y EL NÚMERO DE VECINOS CERCANOS DE LOS CATALIZADORES DE Mo SOPORTADO CALCINADOS A 673 K.....	57
FIGURA 4. 23. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS CALCINADOS A 673 K. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2, C) CoMo/AT1, D) CoMo/TiO ₂ , E) TiO ₂	58

FIGURA 4. 24. ACERCAMIENTO DE 500 – 800 NM DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS CALCINADOS A 673 K A) TRASLAPADOS B) SEPARADOS. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT ₂ , C) CoMo/AT ₁ , D) CoMo/TiO ₂	59
FIGURA 4. 25. PERFILES DE TPR PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo/AL ₂ O ₃ Y CoMo/AT ₂ CALCINADOS A 673 K. A) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) CoMo/AT ₂	61
FIGURA 4. 26. IMÁGENES DE HRTEM PARA LOS CATALIZADORES DE SOPORTADOS DE CoMo SULFURADOS A) Y C) CoMo/AL ₂ O ₃ , B) Y D) CoMo/AT ₂	63
FIGURA 4. 27. DISTRIBUCIÓN DE LAS LÁMINAS DE MoS ₂ DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS DE CoMo SULFURADOS (A) LONGITUD DE LÁMINA Y (B) NÚMERO DE APILAMIENTO.	64
FIGURA 4. 28. ESPECTROS DE XPS DE Mo PRESENTE EN LOS CATALIZADORES SULFURADOS A 673 K DE A) CoMo/AL ₂ O ₃ Y B) CoMo/AT ₂	66
FIGURA 4. 29. ESPECTROS DE XPS DE Co PRESENTE EN LOS CATALIZADORES SULFURADOS A 673 K DE A) CoMo/AL ₂ O ₃ Y B) CoMo/AT ₂	67
FIGURA 4. 30. VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN EN LA HDO DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES SULFURADOS DE Mo/AT ₂ RESPECTO A LA VARIACIÓN DE CANTIDAD DE Mo A 5.5 MPa, 593 K Y 100 PPM S, (■) POR GRAMO DE CATALIZADOR, (▲) POR GRAMO DE Mo. ...	71
FIGURA 4. 31. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL A 5.5 MPa, 593 K Y 100 PPM S PARA LOS CATALIZADORES DE Mo SULFURADOS. A) AT ₂ , B) 5 % P/P, C) 10 % P/P, D) 15 % P/P, E) 20 % P/P. PRODUCTOS: (■) BENCENO, (●) CICLOHEXENO, (▲) CICLOHEXANO, (▼) CICLOHEXANOL.	73
FIGURA 4. 32. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL A 5.5 MPa, 593 K Y 100 PPM S PARA A) SOPORTE DE AT ₂ Y B) CATALIZADOR DE Co/AT ₂ SULFURADO. PRODUCTOS: (■) BENCENO, (●) CICLOHEXENO, (▲) CICLOHEXANO, (▼) CICLOHEXANOL. ..	76
FIGURA 4. 33. VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN DE LA HDO DE FENOL RESPECTO A LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE Co EN LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS CoMo/AT ₂ A 5.5 MPa, 593 K Y 100 PPM S.	77
FIGURA 4. 34. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE FENOL A 5.5 MPa, 593 K Y 100 PPM S EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE Co PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo/AT ₂ CON 15 % P/P DE Mo SULFURADOS. Co/(Co + Mo) A) 0.1, B) 0.2, C) 0.3 Y D) 0.4. PRODUCTOS: (■) BENCENO, (●) CICLOHEXENO, (▲) CICLOHEXANO, (▼) CICLOHEXANONA.	78
FIGURA 4. 35. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA LOS CATALIZADORES DE Mo NO PROMOVIDOS SOPORTADOS EN AT ₂ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE Mo CALCINADOS A 673 K. A) 0 % P/P Mo, B) 5 % P/P Mo, C) 10 % P/P Mo, D) 15 % P/P Mo, E) 20 % P/P Mo.	80

FIGURA 4. 36. ENERGÍA DE BORDE DE LOS CATALIZADORES NO PROMOVIDOS SOPORTADOS EN AT2 EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE MO CALCINADOS A 673 K. A) 0 % P/P MO, B) 5 % P/P MO, C) 10 % P/P MO, D) 15 % P/P MO, E) 20 % P/P MO.	81
FIGURA 4. 37. CORRELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA DE BORDE Y EL NÚMERO DE VECINOS CERCANOS DE LOS CATALIZADORES NO PROMOVIDOS SOPORTADOS EN AT2 EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE MO CALCINADOS A 673 K.	82
FIGURA 4. 38. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS PARA EL CATALIZADOR Co/AT2 CALCINADO A 673 K.	83
FIGURA 4. 39. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-VIS DE LOS CATALIZADORES OXIDADOS DE CoMo/AT2 CON 15 % P/P DE MO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN Co/(Co + Mo)= A) 0.1, B) 0.2, C) 0.3, D) 0.4.	84
FIGURA 4. 40. DESCOMPOSICIÓN GAUSSIANA DEL ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-VIS DEL CATALIZADOR CoMo/AT2 CON 15 % P/P DE MO Y Co/(Co + Mo)= 0.2 CALCINADO A 673 K.	85
FIGURA 4. 41. CORRELACIÓN DE LA VELOCIDAD INICIAL DE REACCIÓN DE LA HDO DE FENOL A 5.5 MPA, 593 K Y 100 PPM DE S CON LA FRACCIÓN DE COBALTO OCTAÉDRICO DE LOS CATALIZADORES DE 10 % P/P MO Y 15 % P/P MO.	86
FIGURA 4. 42. PERFILES DE TPR PARA LOS CATALIZADORES DE MO/AT2 EN FUNCIÓN DE SU CONTENIDO DE MO CALCINADOS A 673 K. A) 0 % P/P MO, B) 5 % P/P MO, C) 10 % P/P MO, D) 15 % P/P MO, E) 20 % P/P MO.	87
FIGURA 4. 43. PERFIL DE TPR PARA EL CATALIZADOR DE Co/AT2 CALCINADO A 673 K.	90
FIGURA 4. 44. PERFILES DE TPR PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo/AT2 CON 15 % P/P DE MO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN Co/(Co + Mo) CALCINADOS A 673 K. Co/(Co + Mo)= A) 0.1, B) 0.2, C) 0.3, D) 0.4.	91
FIGURA A. 1. ESQUEMA DE LA FASE SULFURO CoMoS SOPORTADA EN γ -ALÚMINA [34]	125
FIGURA A. 2. CRISTALITO HEXAGONAL DE MoS ₂ EXPONIENDO EL BORDE DE S Y EL BORDE DE MO [136]	126
FIGURA A. 3. ESQUEMA DE LA FASE CoMoS MOSTRANDO LOS BORDES DE MO Y S PROMOVIDO (ADAPTADO DE [160]).	127

FIGURA G. 1. FLUJO MOLAR DE A) PROPENO B) DIPE C) ACE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO EN REACCIÓN PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN Al_2O_3 $WHSV_{IPA} = 0.1 H^{-1}$; $w_{CAT} = 0.15 G$; $V_{HE} = 15 CM^3$; $Y_{IPA} = 0.009 MOL/MOL$; $T_{PRET} = T_{RXN} = 453 K$	141
FIGURA G. 2. FLUJO MOLAR DE A) PROPENO B) DIPE C) ACE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO EN REACCIÓN PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN AT2 $WHSV_{IPA} = 0.1 H^{-1}$; $w_{CAT} = 0.15 G$; $V_{HE} = 15 CM^3$; $Y_{IPA} = 0.009 MOL/MOL$; $T_{PRET} = T_{RXN} = 453 K$	143
FIGURA G. 3. RELACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DE LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS Y SIN PROMOVER EN ESTADO ÓXIDO SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y AT2 RESPECTO AL TIEMPO.	144
FIGURA G. 4. CONVERSIÓN DE IPA CALCULADA CON RESPECTO A PRODUCTOS PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y AT2. $WHSV_{IPA} = 0.1 H^{-1}$; $w_{CAT} = 0.15 G$; $V_{HE} = 15 CM^3$; $Y_{IPA} = 0.009 MOL/MOL$; $T_{PRET} = T_{RXN} = 453 K$	145
FIGURA G. 5. FLUJO MOLAR DE PROPENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO EN REACCIÓN PARA A) Al_2O_3 Y AT2, B) Mo/Al_2O_3 Y $Mo/AT2$, C) $CoMo/Al_2O_3$ Y $CoMo/AT2$ COMO CATALIZADORES $WHSV_{IPA} = 0.1 H^{-1}$; $w_{CAT} = 0.15 G$; $V_{HE} = 15 CM^3$; $Y_{IPA} = 0.009 MOL/MOL$; $T_{PRET} = T_{RXN} = 543 K$	146

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. 1. TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DE LOS GRUPOS OXIGENADOS BAJO CONDICIONES DE HDO [14].....	6
TABLA 4. 1. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SOPORTES CALCINADOS A 773 K.....	33
TABLA 4. 2. PUNTO ISOELÉCTRICO DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS POR SOL-GEL Y CALCINADOS A 773 K.....	34
TABLA 4. 3. VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN EN LA HDO DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES SULFURADOS DE CoMo A 5.5 MPa Y 593 K.....	40
TABLA 4. 4. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE LA HDO DE FENOL A 5.5 MPa Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES SULFURADOS DE CoMo AL 20 % DE CONVERSIÓN.....	41
TABLA 4. 5. VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL DE LA HIDROGENACIÓN DE BENCENO Y LA HDO DE CICLOHEXANONA A 5.5 MPa Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES SULFURADOS DE CoMo/Al ₂ O ₃ Y CoMo/AT2.....	44
TABLA 4. 6. VELOCIDAD INICIAL DE REACCIÓN EN LA HDO DE FENOL A 5.5 MPa Y 593 K PARA LOS CATALIZADORES SULFURADOS DE CoMo/Al ₂ O ₃ Y CoMo/AT2 EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE SULFURANTE (CS ₂).....	47
TABLA 4. 7. CONSUMO DE HIDRÓGENO Y RELACIÓN DE LAS ESPECIES OCTAÉDRICAS Y TETRAÉDRICAS DE Co Y Mo OBTENIDAS A PARTIR DE LOS PERFILES DE TPR DE LOS CATALIZADORES DE CoMo CALCINADOS A 673 K.....	62
TABLA 4. 8. NÚMERO DE ÁTOMOS DE Mo TOTALES Y DE BORDE PARA LOS CATALIZADORES DE CoMo SOPORTADO SULFURADOS A 673 K.....	65
TABLA 4. 9. ENERGÍAS DE ENLACE (eV) DE LOS CATALIZADORES DE CoMo SOPORTADOS SULFURADOS A 673 K.....	67
TABLA 4. 10. RELACIONES ATÓMICAS SUPERFICIALES DE LOS CATALIZADORES DE CoMo SOPORTADOS SULFURADOS A 673 K.....	68
TABLA 4. 11. VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL DE LA HDO DE FENOL A 5.5 MPa Y 593 K PARA EL SOPORTE DE AT2 Y EL CATALIZADOR SULFURADO DE Co/AT2.....	75
TABLA 4. 12. RELACIÓN DE LAS RUTAS DE DESOXIGENACIÓN DIRECTA (DDO) E HIDROGENACIÓN (HYD) AL 20 % DE CONVERSIÓN PARA EL CATALIZADOR DE CoMo CON 15 % P/P DE Mo EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE Co SULFURADO A 673 K.....	79

TABLA 4. 13. CONSUMO DE HIDRÓGENO Y PROPORCIÓN DE MO OCTAÉDRICO Y TETRAÉDRICO DE LOS CATALIZADORES DE Mo/AT2 EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE MO CALCINADOS A 673 K.	89
TABLA 4. 14. PROPORCIONES RELATIVAS DE MO Y CO OCTAÉDRICO Y TETRAÉDRICO DE LOS CATALIZADORES DE CoMo/AT2 EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE CO CALCINADOS A 673 K. 92	
TABLA 4. 15. CONCENTRACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS PARA LOS SOPORTES DE AL ₂ O ₃ Y AL ₂ O ₃ -TiO ₂ (Al/Ti=2; AT2) Y CATALIZADORES CALCINADOS DE CoMo/AL ₂ O ₃ Y CoMo/AT2.....	98
TABLA 4. 16. CONVERSIÓN DE IPA CALCULADA CON RESPECTO A PRODUCTOS PARA LOS SOPORTES DE AL ₂ O ₃ Y AT2 Y CATALIZADORES MO Y CoMo SOPORTADOS. WHSV _{IPA} = 0.1 H ⁻¹ ; W _{CAT} =0.15 G; V _{HE} =15 CM ³ ; Y _{IPA} =0.009 MOL/MOL; T _{PRET} =T _{RXN} =453 K.	99
TABLA 4. 17. FLUJO MOLAR DE PROPENO (PP), DIISOPROPIL ÉTER (DIPE) Y ACETONA (ACE) A LOS 180 MIN DE REACCIÓN PARA LOS SOPORTES DE AL ₂ O ₃ Y AT2 Y CATALIZADORES DE CoMo PROMOVIDOS Y SIN PROMOVER WHSV _{IPA} = 0.1 H ⁻¹ ; W _{CAT} =0.15 G; V _{HE} =15 CM ³ ; Y _{IPA} =0.009 MOL/MOL; T _{PRET} =T _{RXN} =453 K.	100
TABLA 4. 18. RELACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DE LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS Y SIN PROMOVER EN ESTADO ÓXIDO SOPORTADOS EN AL ₂ O ₃ Y AT2.....	102

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el mundo se encuentra ante una compleja crisis energética - económica debido a la volatilidad de los precios del petróleo que ha ocurrido en los últimos cinco años como se muestra en la Figura 1.

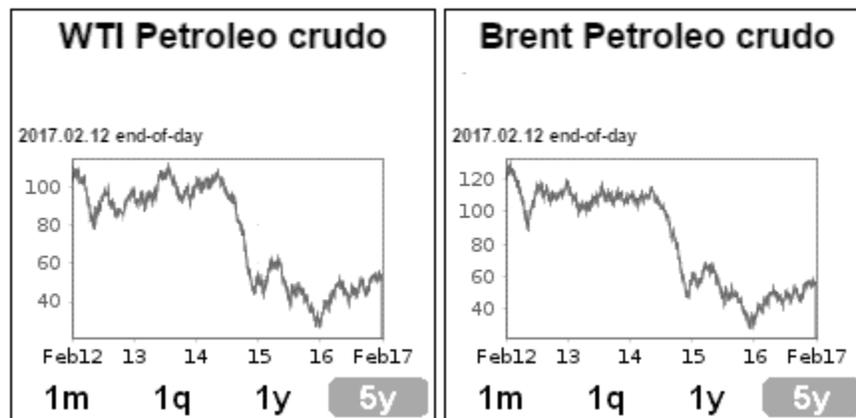


Figura 1. Precio internacional de barril de crudo en dólares americanos de febrero del 2012 a febrero del 2017 [1].

La creciente oferta causada por el uso de la fracturación hidráulica (fracking) y la saturación del mercado debido a la participación de los estados petroleros del medio oriente a dado como resultado una compleja macroeconomía mundial co-dependiente de los precios petroleros [2-5]. Por otro lado, la disminución de la demanda, la desaceleración económica china y los conflictos geopolíticos han impactado a la economía mundial de tal forma que los estados productores de petróleo como Venezuela, Nigeria, Ecuador, Brasil, Rusia y México han sido afectados económicamente [3, 4, 6]. No obstante, ante el constante incremento poblacional mundial, esta crisis petrolera eventualmente se transformará a una crisis por excesiva demanda [7]. Diferentes problemas bélicos por la posesión de yacimientos de petróleo, el incremento en las emisiones de los gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental han dado pie a que la humanidad busque nuevas fuentes de energía ya que, hoy en día, nuestro planeta ya enfrenta problemas ambientales serios nunca antes vistos.

Ante estos problemas, los combustibles fósiles y la actual dependencia económica por estos, pueden ser sustituidos por el uso de combustibles renovables de segunda generación. Estos son derivados del procesamiento de biomasa y desechos degradables para su uso en energía eléctrica, transportación y como materia prima para otros procesos químicos parece ser una alternativa ecológica, sostenible y económica [8]. Estos biocombustibles tienen la ventaja de ser sustentables y más limpios que los derivados a partir de petróleo ya que sus niveles de nitrógeno y azufre se encuentran por debajo del 1% p/p [8-10]. Así mismo, no compiten con la demanda alimenticia como lo son los biocombustibles de primera generación que ya están disponibles comercialmente. Adicionalmente, al ser derivados de la biomasa se integran al ciclo del carbono de manera constante [11]. Entre los productos típicos resultantes del procesamiento de la biomasa se encuentran el hidrógeno, metano, propano, etanol, butanol, gasolina y diésel. La biomasa está puede estar compuesta por polisacáridos como la celulosa y la hemicelulosa, así como por polímeros fenólicos amorfos como la lignina [9, 10, 12]. La biomasa lignocelulósica está compuesta por 30 % de lignina, la cual es difícil de degradar a estructuras más simples, incluso a altas temperaturas (550 – 700 K), lo cual ha sido considerado como un obstáculo para su procesamiento [12, 13].

En la Figura 2 se esquematizan diferentes procesos termoquímicos mediante los cuales la biomasa se transforma en combustibles o en otros productos, base de la petroquímica [9, 11]. Para la producción de combustibles como el diésel y la gasolina se tienen los procesos de pirólisis, gasificación y licuefacción.

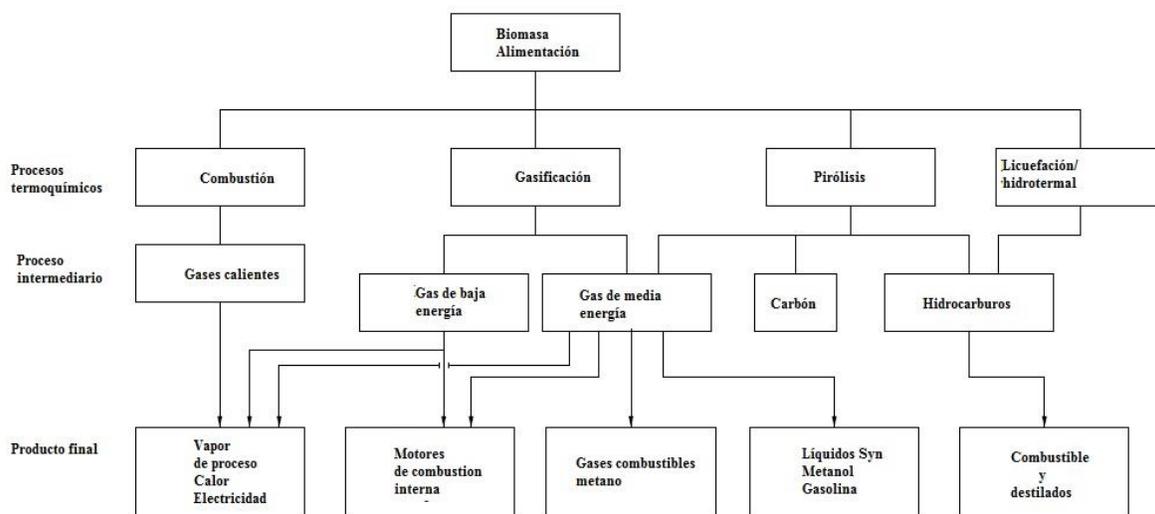


Figura 2. Procesos principales, portadores intermediarios y productos finales de la conversión termoquímica de la biomasa [11].

Comparativamente, para cada caso, en la gasificación se requiere la presencia de oxígeno y mayor temperatura que la pirólisis (> 973 K), mientras que la licuefacción demanda consumo de hidrógeno. Por otro lado, en la pirólisis, la biomasa se calienta en ausencia de oxígeno a una temperatura alrededor de 773 K a presión atmosférica y no requiere hidrógeno [8, 14, 15].

Los aceites que se obtienen a partir de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica tienen alto contenido de oxígeno (~ 40 %) en su composición debido a la presencia de polímeros naturales. En estas estructuras se encuentran alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, furanos, azúcares, fenoles, etc [10]. Los fenoles, cresoles, anisoles y guayacoles son los componentes principales de las cargas de bio-aceites (~ 25 % de su composición) obtenidos de la lignina, la cual es una fracción de la lignocelulosa presente en la biomasa y que se transforma parcialmente durante la pirólisis. La presencia de estos compuestos causa que los bio-aceites sean térmicamente inestables y muy polares. Igualmente, provoca que tengan agua disuelta, baja viscosidad, alta densidad y sean corrosivos [8, 9, 16, 17]. Además, la combustión de algunos de estos compuestos oxigenados es menos exotérmica que la de los hidrocarburos alifáticos. Para el mejoramiento de los bio-aceites obtenidos de la pirólisis, existen diferentes métodos como la hidredesoxigenación (HDO), otros procesos bioquímicos y procesos acuosos. El proceso de HDO tiene la ventaja de usar todo el aceite de la pirólisis mientras que los procesos bioquímicos y acuosos sólo una fracción de éste. Aunado a esto, debido a la infraestructura actual en las plantas de hidrotratamiento, el nivel de producción de combustible y por lo tanto, el menor costo de inversión, la HDO parece ser un proceso factible para la producción de combustibles [15].

Recientemente, los estudios sobre HDO de aceites de pirólisis se han incrementado a causa de la creciente necesidad de combustibles renovables derivados de la biomasa. Sin embargo, actualmente la HDO de bio-aceites de pirólisis aún no se emplea industrialmente para producir combustibles renovables. Aun así, la literatura coincide en su potencial, ilustrada mediante estudios en el efecto de la calidad del bio-aceite, el efecto de los parámetros del proceso y la optimización de los catalizadores.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

“La ciencia de hoy, es la tecnología del mañana”

-Edward Teller

1.1. HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO)

La HDO es uno de los procesos del hidrotratamiento (HDT) en donde hidrógeno se hace reaccionar con moléculas que contienen oxígeno para remover este elemento y en su caso saturar dichas moléculas. Los principales productos de la HDO son compuestos orgánicos (aromáticos y alifáticos saturados e insaturados) y agua. Respecto a las características del proceso, termodinámicamente se favorece a altas presiones de hidrógeno (5-7 MPa) y temperaturas alrededor de 573 a 673 K [9, 17]. A las condiciones usuales de HDT, las reacciones de HDO son exotérmicas e irreversibles como muestran los estudios realizados en furanos a 573 K. No obstante, la hidrogenación de los compuestos oxigenados es reversible [18].

Las moléculas que componen al aceite de pirólisis presentan diferentes reactividades dependiendo su complejidad. Elliott [14] clasificó la reactividad de los grupos oxigenados en función de la temperatura de reacción de compuestos que pudieran estar presentes en las cargas de bio-aceite, como se observa en la Tabla 1. 1. Los compuestos más reactivos fueron aldehídos, cetonas y alcoholes, reactivos a temperaturas < 573 K. Por otro lado, los más refractarios son ácidos carboxílicos, fenoles y dibenzofuranos. Por ejemplo, es difícil hacer reaccionar fenoles, dada la estabilidad de este tipo de moléculas y la HDO representa una alternativa para romper el enlace C_{AR}-O [10, 17, 19, 20].

Tabla 1. 1. Temperatura de reducción de los grupos oxigenados bajo condiciones de HDO [14].

Temperatura [K]	Compuestos
473	Aldehídos y cetonas
523	Ésteres alifáticos y alcoholes alifáticos
573	Grupos carboxílicos
623	Fenoles
673	Dibenzofuranos

Para eliminar la mayor parte de oxígeno posible del bio-aceite y saturar olefinas para posteriormente mezclarlo con cargas de hidrocarburos, se han sugerido dos etapas: a) estabilización a baja temperatura y b) etapa con hidrotratamiento a alta temperatura [8, 16]. La primera etapa de estabilización a baja temperatura tiene como finalidad remover oxígeno de compuestos como cetonas, alcoholes y saturar olefinas para obtener un aceite menos hidrofílico y producir menos coque.

Normalmente, se han propuesto condiciones entre 453 – 550 K y de 3 a 13 MPa de presión de hidrógeno con catalizadores hidrogenantes (Ru, Pt, Pd o NiMo) [9, 10]. La segunda fase del mejoramiento depende de la calidad de producto de la primera. En esta etapa se desoxigenan los remanentes que se componen principalmente por ácidos carboxílicos, furanos y fenoles, siendo estos últimos los más abundantes. Para esta parte del proceso, se han probado catalizadores CoMoS que promueven la hidrogenólisis de compuestos más refractarios y se podrían operar desde 573 hasta 673 K a 6 MPa de presión de hidrógeno [21].

Debido a que en las cargas de bio-aceites se encuentran más de 200 compuestos oxigenados que representarían a casi todos los grupos funcionales con contenido de oxígeno, resulta complicado entender los mecanismos de reacción, cinéticas y las correlaciones de las propiedades con el desempeño de los catalizadores. Además, el proceso presenta problemas significativos tales como inhibición por la presencia de agua y polimerización de compuestos dando lugar a coque y por lo tanto, desactivación de los catalizadores [22]. Por consiguiente, es necesario comprender este proceso en el diseño de los catalizadores requeridos en la transformación de los bio-aceites en combustibles. Varios trabajos de investigación en la última década están dedicados al entendimiento de la química de las reacciones en moléculas modelo como fenoles, guayacoles o cresoles [20, 23-30]. Así mismo, se publicaron trabajos relativos al desarrollo de nuevos catalizadores, variando fase activa o soporte con la meta de mejorar el proceso y entender mejor la influencia de las características del catalizador en la reacción [21, 31-33]. En este sentido esta propuesta se centra en el conocimiento de los cambios en la fase activa debido a modificaciones del soporte de Al_2O_3 y la manera en que estos afectan la actividad y selectividad de la reacción.

1.2. CATALIZADORES DE HIDRODESOXIGENACIÓN

Los catalizadores más estudiados en el proceso de hidrodeseoxigenación han sido los sulfuros de molibdeno soportados en alúmina, usando como metales promotores níquel o cobalto, ya que se ha visto que son mucho más activos que en estado óxido [14, 16, 28]. Estos catalizadores tienen un contenido que puede variar dentro los intervalos de 1-4 % p/p de Co ó Ni y 8-16 % p/p de Mo [34]. Adicionalmente, se han probado catalizadores de metales preciosos como Pd, Pt, soportados en alúmina y en carbono, para la HDO de fenol en fase acuosa a 1-5 MPa y 473 – 543 K, mostrando altas conversiones, aunque presentan la desventaja de necesitar un medio ácido (H_3PO_4 o ácido acético) para asegurar un carácter bifuncional en los catalizadores. Además presentan sensibilidad a venenos como azufre y coque [29, 30, 35]. En los catalizadores comunes se observó que los

catalizadores de NiMo/Al₂O₃ presentan selectividades hacia la hidrogenación y saturación, mientras que los de CoMo/Al₂O₃ hacia la hidrogenólisis [27, 32]. Estos últimos catalizadores mostraron un menor consumo de hidrógeno y presentaron 10 % mayor actividad en la HDO de fenol como molécula modelo [25, 27]. Convenientemente, el bajo consumo de hidrógeno mantendría el nivel de aromáticos requerido para mantener la calidad del combustible (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, NOM-076-SEMARNAT-2012). En esta línea, el presente trabajo se enfocará hacia catalizadores de CoMo, los cuales se describen en el apéndice A.

El entendimiento de la relación entre la actividad y las propiedades del catalizador de HDO es de gran interés para la industria y la academia, ya que se requiere optimizar muchos de sus aspectos tales como: estabilidad, aumento de vida útil, mejora de su actividad, mayor tolerancia al agua, resistencia a cantidades de coque relativamente grandes y mejor tolerancia a venenos [25]. Para diseñar mejores catalizadores para HDO es necesario entender los mecanismos, cinética y funcionalidad de los sitios activos requeridos para las reacciones de HDO. Para lograr esto, se requiere llevar pruebas con moléculas modelo como fenoles que son los mayores componentes en los bio-aceites y son altamente refractarios.

1.3. HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOLES

El fenol se ha usado como molécula modelo en diferentes estudios de HDO, puesto que es uno de los compuestos oxigenados más refractarios de mayor abundancia en el bio-aceite de lignocelulosa estabilizado y es producto de reacciones más complejas como la HDO de guayacol [12, 36]. Adicionalmente las reacciones de fenol brindan información relevante sobre el efecto de las condiciones de reacción, la naturaleza del soporte sobre la selectividad y los sitios activos [20, 37]. Así mismo, se han hecho pruebas con fenoles sustituidos, los cuales son menos reactivos que el fenol. Sin embargo, tienen órdenes de magnitud similares en sus velocidades de desaparición ($k = 2-5 \times 10^{-5}$ L/g_{cat}·s). Los compuestos fenólicos orto-sustituidos, como el 2-etil fenol, son menos reactivos que los para-sustituidos como el 4-ciclohexil fenol [18]. Respecto a la reactividad, Gevert y col., [38], plantearon que los impedimentos estéricos son factores determinantes en los fenoles. Sin embargo, en un estudio posterior se determinó que la adsorción y las velocidades de reacción, dependerían más de potenciales electrostáticos, potencial de ionización y la afinidad protónica de los fenoles que de impedimentos estéricos y se verían reflejados en el valor de las constantes cinéticas [19].

Se ha propuesto que la HDO de fenol (y compuestos similares) se lleva a cabo principalmente por dos rutas: la hidrogenólisis mediante el rompimiento del enlace σ de C-O (DDO) y la hidrogenación mediante la saturación de los enlaces π C=C del anillo aromático (HYD) como se muestra en la Figura 1. 1. En un estudio realizado por Senol y col., [27] los catalizadores sulfuros de CoMo/Al₂O₃ han mostrado preferencia hacia la ruta DDO sobre la ruta de HYD en fenol.

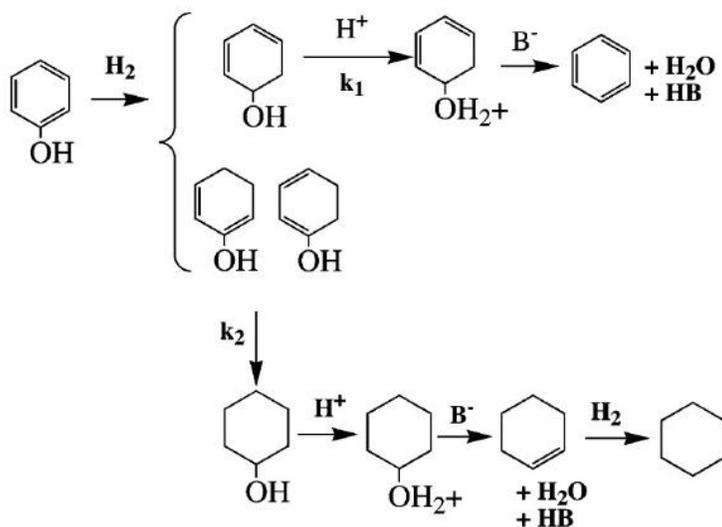


Figura 1. 1. Rutas de hidrodeseoxigenación para fenol [19].

A presión atmosférica, la hidrogenación es termodinámicamente más favorable a temperaturas menores de los 600 K y al aumentar la temperatura la ΔG_{rxn} tiende a aumentar desfavoreciendo la producción de ciclohexeno y ciclohexano. Por su parte, la producción de benceno (desoxigenación) es independiente de la temperatura como se observa en la Figura 1. 2 [39].

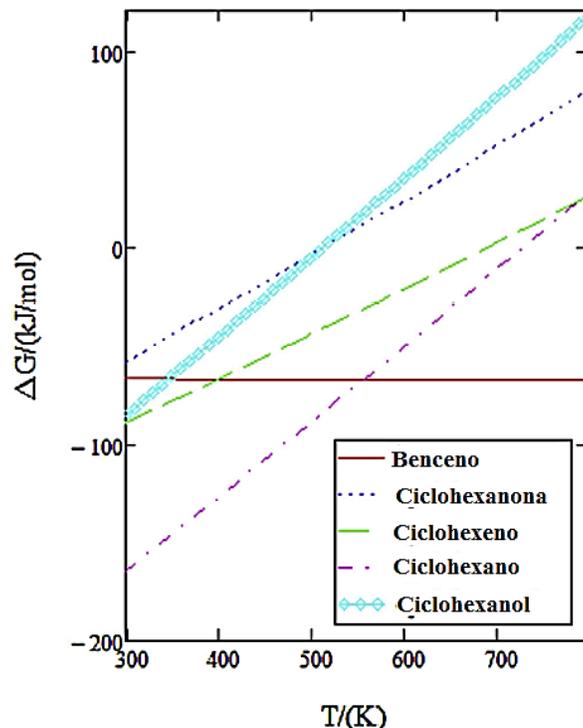


Figura 1. 2. Dependencia de la energía libre de Gibbs de reacción a 1 atm para la reacción de HDO de fenol para los productos observados. Modificada de [39].

Diferentes trabajos mencionan que la reacción de fenol a presiones mayores de 10 atm y temperaturas mayores de 473 K favorecerá la desoxigenación y se plantea que las rutas mostradas en la Figura 1. 1, pueden ocurrir en al menos dos sitios diferentes [22, 40, 41]. Ambas rutas ocurren en vacantes de azufre, que están localizadas en los bordes metálicos y sulfurados de los catalizadores promovidos y dependerían del grado de sulfuración de la fase metálica y por ende de la cantidad de vacantes disponibles [27, 37, 38].

Igualmente, Massoth y col. [19] propusieron un mecanismo de reacción para esta molécula como se explica a continuación. El primer paso involucra la hidrogenación parcial de un doble enlace del anillo aromático, ya que así se facilita el rompimiento C-OH (menor energía que $C_{AR}-OH$, 339 y 468 kJ/mol respectivamente) y permite que las reacciones subsecuentes procedan por cualquiera de las dos rutas. En la ruta de DDO el oxígeno del grupo -OH del compuesto oxigenado se adsorbe en el borde de la fase sulfuro. Esto requiere una vacante (ácido de Lewis) en el catalizador para aceptar un par de electrones. Después de la adsorción η^1 , el H^+ del catalizador, que consiste en un sitio ácido Brønsted, ataca al centro de oxígeno para generar especies $-OH_2^+$. Luego, una base de Lewis (como SH) contribuye a la eliminación del hidrógeno β del anillo y rompe el enlace σ C-O lo que genera un

nuevo doble enlace y elimina agua como se esquematiza en la Figura 1. 3 [26, 28, 42]. La vacante se recupera por la formación de agua de los grupos OH^- y H^+ desorbidos.

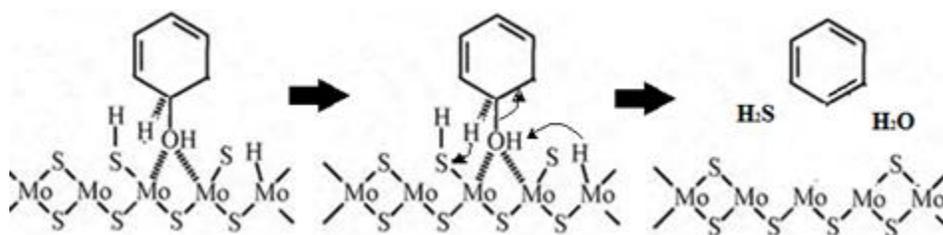


Figura 1. 3. Esquema reaccionante para la DDO de fenol.

Cabe mencionar que la selectividad hacia la ruta de DDO se incrementa por la presencia de Co en los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ respecto a los no promovidos. Ya que se ha visto que el Co tiene preferencia para ubicarse en el borde de S de las láminas de MoS₂, esto sugiere que el borde CoMoS (ver Figura A. 2 y Figura A. 3) es el responsable de estas reacciones de hidrogenólisis como varios autores han propuesto [23, 26, 27]. Por su parte, la hidrogenación involucra una adsorción plana η^5 de la molécula de fenol en el borde de Mo sin promover como se observa en la Figura 1. 4 [19, 26].

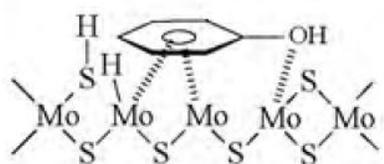


Figura 1. 4. Esquema propuesto de la adsorción de fenol siguiendo la ruta de hidrogenación [26].

El ciclo parcialmente hidrogenado (primer paso) se adsorbe y debilita los enlaces π C=C, los cuales se hidrogenan primero con el hidrógeno presente en los grupos S-H y Mo-H, lo que forma ciclohexanol. Esta reacción es limitante, aunque el ciclohexanol es difícil de observar ya que las reacciones subsecuentes de este intermediario son rápidas. El ataque posterior por una base Brønsted elimina el H₂O de la molécula y forma ciclohexeno en la eliminación del hidrógeno β . Posteriormente el ciclohexeno vuelve a adsorberse en los sitios coordinadamente insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) y se satura a ciclohexano como se muestra en la Figura 1. 5 [19, 26].

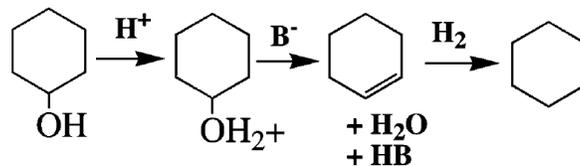


Figura 1. 5. Esquema de hidrogenación de ciclohexanol y ciclohexeno para dar ciclohexano [19].

En un estudio más reciente de la HDO de 2-etilfenol a 613 K y 7 MPa, Romero y col. [26] encontraron que el 2-etil fenol también sigue las dos rutas ya mencionadas además de una tercera ruta que produce compuestos oxigenados generados por reacciones de isomerización y desproporción. Esta tercera ruta se le ha atribuido a la acidez del soporte de alúmina [24, 25]. Análogamente al fenol, se propuso que el 2-etil fenol se adsorbe mediante el oxígeno en una vacante para la DDO en el borde de azufre, mientras que la HYD se lleva a cabo por la adsorción plana del anillo aromático en el borde metálico, es decir en el borde de Mo. La selectividad hacia la ruta de HYD fue más notable cuando el níquel se usó como promotor. Así mismo, los catalizadores de NiMo y CoMo mostraron actividades de 23.1 y 19 mmol/g h respectivamente. Por lo tanto, se propuso que este efecto se debe a que la adsorción plana en sitios metálicos desnudos puede ser más sencilla debido a los impedimentos estéricos de la molécula. Esto sugiere que este tipo de sitios existen en mayor cantidad en los bordes promovidos por Ni. Por consiguiente, es posible que el efecto promotor sea consecuencia de que la fase NiMoS presenta mayor cantidad de sitios metálicos que la fase CoMoS [26]. Estos mecanismos llevados a cabo en dos sitios activos han sido generalmente aceptados, aunque es necesario correlacionarlos con propiedades del catalizador y la fase activa tales como selectividad, dispersión y grado de sulfuración y así plantear la forma de optimizar estos materiales.

1.4. DESACTIVACIÓN E INHIBICIÓN

En paralelo a lo anterior, dos problemas a superar para el mejoramiento de los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ de HDO han sido la inhibición y la desactivación. Las causas propuestas se relacionan con el efecto del agua producida, la falta de azufre y el depósito de coque en los sitios activos. El efecto del agua y la presencia de moléculas azufradas producen inhibición de los sitios ya que existe competencia con las moléculas oxigenadas [23, 27, 28, 42, 43]. El estudio de sus efectos es interesante para el diseño de nuevos catalizadores. Por otro lado, Popov y col., [25, 44] postularon que el depósito de coque es uno de los principales problemas, provocado por la interacción de los fenatos y aromáticos adsorbidos en la superficie del catalizador. La formación de coque se le ha atribuido a la

acidez Lewis del soporte de alúmina [24, 33, 44]. Por todo ello, investigar sobre los mecanismos de inhibición y desactivación también aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores.

1.4.1. Efecto del agua

Al remover el azufre con hidrógeno en los procesos de hidrodesulfuración, se produce H_2S , el cual mantiene la presencia de CUS en el catalizador; en el caso de la HDO de bio-aceites, uno de sus subproductos es agua y adicionalmente se encuentra presente en los aceites de pirólisis (20-50 % p/p) [10, 42]. Así, la presencia de grandes cantidades de agua en las condiciones de operación puede causar que cambie γ -alúmina a boehmita, la cual tiene mayor afinidad con el átomo promotor de Co produciendo aluminatos inactivos [12, 14]. Adicionalmente, un exceso de agua presente da lugar a la disminución de la fracción de sulfuro de Mo. Esto tiene como consecuencia cambios estructurales y decremento en las láminas de MoS_2 (Mo-O, 0.19 nm; Mo-S, 0.23 nm). Badawi y col., [23] observaron que en catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$, el átomo promotor provoca que la inhibición de la ruta HYD baje 8 % ante la presencia del agua; de igual forma disminuye los intercambios irreversibles $S \rightarrow O$ en la fase activa. Como consecuencia, el tamaño en las láminas de la fase activa se conserva en comparación a los no promovidos. Por lo tanto, a pesar que el agua presenta efectos que podrían modificar la actividad, su presencia no es el principal factor de inhibición para el sistema $CoMo/Al_2O_3$. No obstante, es necesario tomar en cuenta la estabilidad ante este compuesto al diseñar nuevos catalizadores.

1.4.2. Inhibición por compuestos azufrados

Como se acaba de mencionar, en varios procesos de HDT, los catalizadores se mantienen sulfurados debido a la producción de H_2S en la remoción del azufre, así como la presencia constante de compuestos azufrados. En contraste, en la HDO de bio-aceites, es necesario tener una fuente apropiada de azufre (H_2S) para mantener sulfurados los catalizadores. En los estudios de HDO de moléculas modelo, se requiere agregar un agente sulfurante para mantener al catalizador en su estado activo sulfurado ya que el catalizador a pesar de tener alta actividad inicial, se desactiva rápidamente. Como agentes sulfurantes principalmente se han probado H_2S y CS_2 . No obstante, no ha quedado claro el papel que juega el azufre ya que estos agentes sulfurantes pueden interactuar y competir por los sitios activos del catalizador [28, 37, 45, 46]. Para entender mejor el rol del azufre, Viljava y col. [28] usando catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$, reportaron que los agentes sulfurantes CS_2 o H_2S en

concentraciones superiores del 5 % p/p, inhiben la HDO de fenol hasta en un 80 %. Adicionalmente la selectividad hacia la ruta de HYD aumentó en un 60 %. Para explicar este efecto propusieron que el H₂S se adsorbe preferentemente en los sitios activos de la hidrogenólisis (CUS) por la mayor densidad electrónica, comparado con los sitios hidrogenantes que no se vieron afectados en este catalizador. La estabilidad de la fase sulfuro se podría ver modificada por la presencia de H₂S y H₂O como lo explicaron teóricamente Badawi y col., [47] mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). En ese trabajo, se concluyó que la estabilidad de los bordes de los cristales de MoS₂ dependen de la relación H₂S/H₂O y que es necesario introducir H₂S al inicio de la alimentación con el fin de evitar la oxigenación del catalizador. Además, la adición del agente sulfurante no evita la desactivación de la HDO por deposición de coque ya que los sitios de hidrogenólisis como de hidrogenación se desactivaron a la misma velocidad por el efecto del agua.

1.4.3. Desactivación por coque

En la literatura se menciona que la formación de coque sería la principal causa por la que los catalizadores se desactivan en la HDO. La formación de coque depende de la composición de las cargas de bio-aceites, las condiciones de operación y la estructura y características del soporte del catalizado. Por ende, el coque polimerizado se deposita en los poros y los bloquea, así como en los sitios activos de la fase metálica [9, 14, 33]. Por ejemplo, se ha visto que la formación de coque fue más rápida a altas temperaturas, pero pudo ser removido a altas presiones de hidrógeno por saturación del carbón. Es por eso que se han propuesto procesos con multi-etapas, evitando formación de coque y previniendo la polimerización del aceite de la pirólisis [17].

La formación de coque se ha relacionado con los sitios ácidos Lewis del soporte y aumenta con la acidez de éste. Debido a la acidez de la alúmina, los alquenos y aromáticos poseen mayor potencial para formar coque. Esto se origina por la fuerte interacción que hay entre los enlaces C=C y el oxígeno de los compuestos con los sitios ácidos de la superficie del catalizador. De manera similar, los componentes fenólicos podrían adsorberse en estos sitios ácidos del soporte y estorbar la accesibilidad de los sitios activos [25]. Generalmente, se ha aceptado que los compuestos oxigenados con dos átomos de oxígeno en un anillo aromático tendrían mayor tendencia a formar coque por reacciones de polimerización en la superficie [48]. Así, la cantidad adecuada y fuerza de acidez Lewis en el catalizador es importante en la actividad de HDO limitando la formación de coque [49].

1.5. SOPORTES

El soporte de un material provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como resistencia mecánica al catalizador y estabilización de la fase activa. Como consecuencia se tiene una disminución en el costo del catalizador. Las diferencias en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte se relacionaron a interacciones metal-soporte que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos, ventajosa, dado que permitiría obtener dispersiones altas de fase activa de tipo sulfuro, así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación [50, 51]. Sin embargo, esta interacción puede resultar demasiado fuerte y como resultado, puede modificar las características de la fase activa por reacciones en estado sólido entre el metal y el soporte. Por consecuencia se forman especies catalíticamente menos activas. En general, las interacciones fuertes entre el metal y el soporte provocarán un retardo en su sulfuración y formarán fases con baja actividad [52]. Adicionalmente, como se mencionó, la desactivación se ha atribuido a la naturaleza ácida de la alúmina. Por consiguiente, es necesario mejorar el soporte evitando que disminuya significativamente la dispersión de la fase activa como ocurre con materiales como MgO y carbón, así como moderar la acidez para evitar envenenamiento por coque [27, 53].

1.5.1. *Efecto del soporte en HDO*

Debido a que los catalizadores usados en HDO son similares a los usados en HDS, en la literatura se puede encontrar mucha información. Sin embargo, en HDO debido a la composición de las cargas, a la formación de agua en la reacción y la presencia del agente sulfurante, los mecanismos cambian y es necesario entender la química de las moléculas oxigenadas en función de las características del soporte y la fase activa. Varios factores deben ser considerados en los efectos del soporte en HDO tales como tolerancia al agua, acidez superficial e interacción metal-soporte [8, 12, 17].

La alúmina se ha usado como soporte en catalizadores de HDT debido a sus propiedades texturales, acidez y dispersión de la fase activa. Sin embargo, en las pruebas realizadas en reacciones de HDO, la acidez Lewis de la alúmina ha dado lugar a reacciones de isomerización de los reactantes. Esto es relativamente inconveniente, ya que se pueden producir compuestos más refractarios o en otro caso polimerizarse en la superficie y formar coque [26, 28]. Así mismo por la presencia de agua, la γ -alúmina puede modificar su fase a boehmita y dar lugar a cambios en la estructura de la fase

activa. En consecuencia, se ha tratado de evitar esto evaluando y comparando soportes alternativos [24, 53, 54].

1.5.2. Otros soportes

Ya que la desactivación ha sido uno de los principales problemas a superar sin comprometer la actividad y selectividad en el desarrollo de catalizadores para HDO, se ha estudiado sobre el efecto que otros soportes pueden tener en la reacción y han propuesto óxidos inorgánicos y carbón activado para lograr estos objetivos.

El carbón activado ha sido propuesto como una opción por ser hidrofóbico y evitar la desactivación por agua. En la HDO de guayacol usando catalizadores de CoMo/C, varios autores [17, 55, 56] reportaron poca formación de coque, conservando conversiones superiores al 70 % en la hidrogenación de grupos carbonilos. Por otro lado, se ha usado Ru/C y se ha observado su potencial en reacciones de HDO de aceites de pirólisis. Sin embargo, este catalizador resulta costoso industrialmente y presenta envenenamiento rápido por azufre [33]. Por otra parte, se probaron catalizadores de NiW/C en la HDO de fenol a 1.5 MPa y 573 K, con mayor selectividad (~70 %) hacia la ruta de hidrogenación y conversiones del 95 % [57]. También en este trabajo se concluyó que las causas por las cuales los catalizadores de carbón pueden desactivarse es la disminución de la dispersión de la fase activa y la formación de coque, siendo esta última la menos probable ya que no es ácido. Una desventaja de este soporte son sus microporos que podrían ser obstruidos fácilmente con el metal depositado o ser muy pequeños para moléculas como la lignocelulosa en las cargas reales.

Como una propuesta de soporte básico, Yang y col. [53], probaron CoMo/MgO en la HDO de fenol a 5 MPa y 623 K. En este estudio se concluyó que este catalizador lleva a cabo la HDO, y que a 723 K la adición de fósforo aumentó la actividad 3 veces respecto al CoMo/MgO. Además, evitó la formación de coque, debido a la basicidad del soporte con o sin fósforo. Igualmente, la reacción procede por ambas vías, siendo la hidrogenólisis del fenol la ruta dominante en un 30 % respecto a la hidrogenación, aunque sólo se favorece a temperaturas mayores de 623 K. A pesar de estos resultados, no han sido considerados debido a las áreas superficiales bajas ($< 60 \text{ m}^2/\text{g}$) que presentaron.

Respecto a investigaciones en catalizadores CoMo/SiO₂, donde este soporte se reconoce como inerte, presentaron 5 veces menor actividad que catalizadores soportados en alúmina. No obstante, han sido considerados ya que han ayudado a entender la desactivación por formación de coque [58]. El oxígeno de las moléculas modelo sólo interactuó mediante puentes de hidrógeno con el SiO₂, mientras que en el soporte de Al₂O₃ se encontraron especies de fenatos interactuando fuertemente con él. Se encontró que el fenol tiene un coeficiente de adsorción 7 veces mayor en la alúmina que en la sílice. Por lo tanto, se concluyó que esto daría lugar a menor producción de coque que en los soportados en alúmina [44, 59, 60].

Otros óxidos metálicos como la zirconia y la titania también han sido investigados en HDO. Bui y col., [24] analizaron el uso de estos dos soportes en la HDO de guayacol a 573 K y 4 MPa y se compararon con catalizadores soportados en alúmina. Sus resultados mostraron que los catalizadores de CoMo/ZrO₂ produjeron una actividad 6 veces mayor respecto a los soportados en alúmina y mostraron selectividad hacia la hidrogenólisis (55 %), produciendo principalmente benceno y alcanos. Además, este catalizador mostró poca desactivación por coque, aunque no explicaron la relación de las propiedades del catalizador con el desempeño de la reacción.

Por su parte, ha sido interesante estudiar a la titania en HDO debido a que provoca mayor sulfurabilidad de la fase activa que los soportados en alúmina. Respecto a su desempeño en HDO, los catalizadores de CoMo/TiO₂ desplegaron una actividad 2 veces mayor en la HDO de guayacol que los soportados en alúmina [24]. En este mismo estudio se concluyó que la acidez Brønsted de la titania podría ser la responsable de favorecer rutas de hidrogenación y desmetilación, así como la hidrogenación parcial del benceno. Por un lado, este efecto podría ser benéfico para hidrogenar alquenos, produciendo mayor número de alcanos útiles para mantener el número de cetano (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Mas esto conllevaría a un mayor consumo de hidrógeno, el cual es escaso. Por lo tanto, es necesario controlar el consumo de hidrógeno. A pesar de ser considerado un soporte potencial, en la literatura no se encuentra mucha información sobre sus efectos en reacciones de HDO. Adicionalmente, los estudios no han explicado en su totalidad la relación entre las funcionalidades ácidas y la morfología, con la actividad, la selectividad y la formación de coque. Por lo que es interesante continuar analizando estos fenómenos. Adicionalmente, en HDO no se han probado como soportes los óxidos metálicos mixtos los cuales han mostrado buen desempeño en reacciones de HDT.

1.5.3. Óxido binario Al_2O_3 - TiO_2

Se ha propuesto el uso de Al_2O_3 - TiO_2 con el fin de modificar las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos puros para mejorar la dispersión y actividad de fase activa soportada y mantener áreas superficiales relativamente altas. Además se favorece la selectividad de los catalizadores soportados en titania hacia productos hidrogenados los cuales son necesarios para mantener un índice de cetano en los combustibles [61]. Entonces, se esperaría que en reacciones de HDO se mantenga este efecto.

Existen diferentes métodos para la síntesis de los óxidos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 los cuales, han mostrado que al soportar un metal se presentan diferentes interacciones metal-soporte, y la fuerza de este fenómeno disminuye con el contenido del TiO_2 [62-65]. Estos óxidos binarios se han sintetizado por coprecipitación, impregnación y sol-gel y han exhibido resultados potenciales en reacciones de HDT. Así mismo se determinó que el método de incorporación del Ti en la preparación del soporte es importante para la actividad catalítica ya que la interacción metal-soporte es diferente debido al grado de mezclado de la titania en la alúmina. Adicionalmente, los cambios en las interacciones metal-soporte, dependiendo el método de síntesis, tienen efecto en la promoción de la fase activa y puede ser determinante ante cambios causados por las condiciones de temperatura y sulfuración durante el pre-tratamiento (activación) [65-68].

Se reportó que en catalizadores sintetizados mediante coprecipitación existen cambios electrónicos durante la sulfuración en el soporte TiO_2 - Al_2O_3 comparados con catalizadores soportados en Al_2O_3 . Se propuso que la titania presenta una reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} y los electrones pueden transferirse a la fase activa de Mo [65, 69]. Lo que da como resultado una actividad 3 veces mayor que los catalizadores soportados en alúmina. Por otro lado, este método de síntesis de soporte provoca que las fases de Al_2O_3 y TiO_2 , se encuentren segregadas. Esto causa que el área superficial de estos materiales sea baja ($\sim 60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y por lo tanto la carga metálica esté limitada. Con base en esto, el método de síntesis de impregnación de TiO_2 sobre Al_2O_3 , tuvo como objetivo mejorar los parámetros texturales que ponen en desventaja a la coprecipitación [66]. Así, se pudo obtener un área superficial superior, sin embargo, este método de síntesis no superó los $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Aun así, los catalizadores de NiW soportados en óxido mixto mostraron actividad 2 veces mayor en la HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) cuando se tiene 14 % de TiO_2 en el soporte en comparación con la alúmina. De la misma manera que en el caso anterior, se propuso la transferencia de electrones de los iones de Ti hacia la fase activa. Así mismo, se relacionó el incremento en el grado de sulfuración

con la presencia de especies en coordinación octaédrica de Ni y W debido a su fácil reducción. No obstante, el grado de promoción y los cambios en la fase NiWS no han quedado claros en estos sistemas [65, 66, 69, 70].

Por otro lado, se reconoció que, por medio del control de diversos parámetros de síntesis, la vía sol-gel permitiría mejorar la textura y propiedades fisicoquímicas de sistemas mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [71-73]. El método de síntesis vía sol-gel ha probado ser un buen método para lograr la síntesis de óxidos mixtos con alto grado de mezclado a nivel atómico de los cationes que lo componen. Los sistemas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados por sol-gel, presentaron notables mejoras respecto a la coprecipitación e impregnación en sus propiedades texturales ($\sim 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [73, 74]. Este efecto fue especialmente notable para formulaciones con composición cercanas a la equimolar ($\text{Al/Ti}=2$). También se encontró que existe un dominio de temperatura en el cual la titania es totalmente soluble y estable en la estructura de la alúmina ($< 973 \text{ K}$) [73]. En otro trabajo [75], se encontró que el $\text{pH}=4$ de la solución de impregnación, da lugar a especies de politungstatos que se adsorben electrostáticamente sobre la superficie del soporte lo que aumenta el grado de sulfuración de la fase activa. En caso contrario, al impregnar con un $\text{pH}=9$, se generan especies de monotungstato que se aglomeran debido a la interacción de las cargas electrostáticas del soporte, lo que se ocasiona baja actividad catalítica. En las pruebas catalíticas de HDS de DBT, usando NiW como fase activa, se encontró un aumento de la actividad catalítica del 30 % en concentraciones de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ cercanas a la equimolar ($\text{Al/Ti}=2$) respecto a los soportados en la alúmina [68]. Así, se propuso que este aumento en la actividad está correlacionado con una disminución en las interacciones metal-soporte. Esto causa un incremento en la cantidad de especies octaédricas de Ni, y la menor migración de este metal a la red del soporte de alúmina. Consecuentemente, la mayor disponibilidad de Ni para la promoción de la fase WS₂, dio lugar a la formación de 10 % más fase NiWS respecto a los soportados en alúmina que resultó en una actividad 70 % superior en la HDS de DBT.

Con base en esto, en este trabajo se usará la técnica de sol-gel para sintetizar el óxido mixto alúmina-titania, ya que en trabajos preliminares del equipo de investigación de la UAM-I [67, 68, 76-79] se encontró que su efecto en la actividad catalítica con otros métodos de síntesis es superior por las propiedades texturales y estructurales que brinda al catalizador. Por lo tanto, resulta interesante probar este tipo de soportes y entender la influencia de las especies activas en el desempeño de la reacción, su selectividad y su resistencia ante el agente sulfurante.

CAPÍTULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

“Hay dos resultados posibles: si se confirma la hipótesis, entonces se logró un descubrimiento. Si resulta lo contrario a la hipótesis, entonces se logró un descubrimiento”.

-Enrico Fermi

2.1. HIPÓTESIS

La presencia de la titania en los catalizadores de CoMoS/Al₂O₃-TiO₂ dará lugar a una menor interacción metal-soporte, de tal forma que se formarán especies de Co y Mo en coordinación octaédrica que causarán una mayor promoción y la sulfurabilidad de la fase activa. Así, la actividad de la HDO de fenol y la selectividad hacia la hidrogenólisis aumentarán comparación con CoMoS/Al₂O₃.

2.2. OBJETIVO GENERAL

Investigar el efecto de la titania en la coordinación de las especies de Co y Mo soportadas en los catalizadores de CoMo/Al₂O₃-TiO₂ y correlacionar la influencia de estas en la dispersión, sulfurabilidad y promoción con la selectividad y la actividad de la HDO del fenol.

2.3. OBJETIVOS PARTICULARES

- Elucidar el efecto de la adición de titania en el soporte de alúmina en las especies sulfuro de CoMo soportadas y su influencia en la capacidad de ruptura del enlace C-O y en la hidrogenación.
- Determinar el efecto de inhibición por la concentración del agente sulfurante en los catalizadores de soporte de óxido binario.
- Correlacionar la coordinación de las especies óxido de Co y Mo con la dispersión y el grado de sulfurabilidad en los catalizadores sintetizados, así como con la actividad y selectividad en la HDO del fenol.
- Estudiar los efectos de la carga de Mo en los catalizadores soportados en Al₂O₃-TiO₂.
- Determinar el efecto de la carga de Co en la promoción en los catalizadores promovidos soportados en CoMo/Al₂O₃-TiO₂.
- Establecer la influencia de las especies de Co y Mo en la acidez de los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

“El experimento científico es la más rica de todas las formas de experiencia humana: añade a la observación el control de ciertos factores con base a supuestos teóricos y, cuando es preciso, supone medición”.

-Mario Bunge

3.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

3.1.1. Síntesis de soportes

La preparación de los soportes de alúmina y alúmina-titania se llevó a cabo por el método de sol-gel descrito por Montoya, Escobar y Núñez [63, 67, 76]. Como reactivos se usaron 2-propanol, (C_3H_8O , Baker 99.9%), ácido nítrico (HNO_3 , Baker 65.5%), tri-sec-butóxido de aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$, Aldrich 97%), butóxido de titanio ($C_{16}H_{36}TiO_4$, Aldrich 97%) y agua desionizada, siendo los alcóxidos precursores para los óxidos de aluminio y titanio. Se prepararon en las siguientes proporciones molares:

Alcohol/Alcóxidos=65, Agua/Alcóxidos=20, Ácido/Alcóxidos=0.2, Aluminio/Titanio= ∞ , Aluminio/Titanio=2, Aluminio/Titanio=1, Aluminio/Titanio=0.

Se mezclaron los precursores alcóxidos en 2-propanol manteniendo la temperatura entre 278 y 273 K. Después, se preparó una solución acuosa de ácido nítrico para efectuar la hidrólisis. La adición de ésta se realizó por goteo lento y agitación constante para evitar la hidrólisis descontrolada y precipitación de los hidróxidos. Posteriormente se dejó madurar el gel por 24 h, al término de este periodo se vació en un cristizador y se mantuvo a 338 K en baño maría para la evaporación de los líquidos. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 773 K por 3 h bajo atmósfera de aire. Los soportes obtenidos se tamizaron entre 80 y 100 mallas (0.177-0.149 mm). Este procedimiento se usó para los tres soportes, variando la cantidad de alcóxido de aluminio y titanio según la relación correspondiente al soporte deseado. Así entonces, se obtuvieron los soportes y su nomenclatura se estableció como sigue: Al_2O_3 , alúmina-titania en relación molar Al/Ti=2, llamado AT2, alúmina-titania en relación molar Al/Ti=1, llamado AT1 y TiO_2 . Estos dos últimos fueron usados como referencia.

3.1.2. Síntesis de catalizadores

3.1.2.1. Efecto de la concentración de titanio en catalizadores de $CoMo/Al_2O_3-TiO_2$

Los catalizadores se prepararon por la técnica de llenado de poro (impregnación incipiente) usando la relación atómica de $Co/(Co + Mo)=0.3$, una densidad de 2.8 átomos de Mo/nm² en los soportes de alúmina, AT2, AT1 y titania [34, 80]. Para esto se usó molibdato de amonio hidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Aldrich 99.9%) como precursor de Mo y nitrato de cobalto II hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich 99%) como precursor de Co. Para llevar a cabo la impregnación de Mo, se saturaron los poros de los soportes con una solución de molibdato de amonio y se dejaron reposar a condiciones ambiente

de presión y temperatura por 12 h. Posteriormente se calcinaron por 5 h a 673 K con una rampa de calentamiento de 3 K/min. Los catalizadores con el Mo soportado, se impregnaron con el promotor con la solución de nitrato de cobalto y de igual manera se dejaron madurar por 12 h y se secaron a 393 K por 12 h con una rampa de calentamiento de 4 K/min. Posteriormente se elevó la temperatura a 673 K y se calcinaron por 5 h con una rampa de calentamiento de 3 K/min.

3.1.2.2. Efecto de la concentración de Mo y Co en catalizadores de Mo/AT2 y Co/AT2

Los catalizadores de Mo sin promover se prepararon por la técnica de llenado de poro (impregnación incipiente) variando la cantidad de Mo en 0, 5, 10, 15 y 20 % p/p (0, 0.95, 2, 3.24 y 4.7 átomos de Mo/nm²). Para esto se usó molibdato de amonio hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O, Aldrich 99.9%) como precursor de Mo. El catalizador de Co/AT2 también se preparó por la técnica de llenado de poro con una carga de 3 % p/p. Para esto se usó nitrato de cobalto II hexahidratado ((Co(NO₃)₂ • 6H₂O, Aldrich 99.9 %) como precursor de Co. En todos los catalizadores, después de la saturación de los poros con la respectiva solución se dejaron reposar a condiciones ambiente de presión y temperatura por 12 h. Posteriormente se calcinaron por 5 h a 673 K con una rampa de calentamiento de 3 K/min.

3.1.2.3. Efecto de la cantidad de Co en la promoción de catalizadores CoMo/AT2

Los catalizadores bimetalicos de 10 y 15 % p/p de Mo se prepararon por la técnica de llenado de poro (impregnación incipiente) como se describe en la sección 3.1.2.1 variando la relación Co/(Co + Mo) en 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 1.

3.2. DESEMPEÑO DE LA REACCIÓN

3.2.1. Activación de los catalizadores

Los catalizadores se activaron *ex situ* en un reactor de vidrio de lecho fijo con una mezcla de 15 % mol H₂S/H₂ (Praxair) con un flujo de 4 L/h. La rampa de calentamiento fue de 3 K/min hasta 673 K, donde permaneció por 2 h. Posteriormente, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente, a esa temperatura se eliminó el exceso de H₂S con un flujo de N₂. Para evitar la oxidación del catalizador activado, se vaciaron directamente en el solvente (dodecano) de la mezcla de reacción.

3.2.2. Evaluación catalítica en la HDO de fenol

La HDO del fenol (C_6H_5OH , Aldrich 99.9%) se llevó a cabo en un reactor de alta presión batch PARR 5500. Con el fin de minimizar limitaciones de difusión interna, todos los catalizadores que se usaron en reacción se tamizaron entre 80 y 100 mallas (0.180-0.150 mm). El catalizador sulfurado se introdujo en el reactor por lotes conteniendo una solución de fenol en dodecano ($C_{12}H_{26}$, Aldrich, 99.99%) con una concentración de 500 ppm de oxígeno (2937 ppm de fenol, 236×10^{-5} mol de fenol).

El reactor se calentó a una velocidad de 5.5 K/min hasta 593 K y se presurizó a 5.5 MPa con hidrógeno (Praxair). Respecto a la velocidad de agitación, ésta se mantuvo alrededor de 1000 rpm para minimizar efectos difusionales externos y mantener el régimen cinético. El tiempo de reacción comprendió de 300 min y el muestreo se llevó a cabo en 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 300 min con el objetivo de obtener velocidades iniciales y la evolución de los productos. Con este mismo procedimiento se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de benceno y HDO de ciclohexanona con el fin de encontrar más información de las funcionalidades del catalizador a partir del mecanismo de reacción. Los cálculos de velocidad de reacción y selectividad se describen en el Apéndice D.

3.2.3. Efecto de la concentración del agente sulfurante

Como agente sulfurante se agregó disulfuro de carbono (CS_2 , Aldrich 98%). Se realizaron reacciones con variaciones en la concentración del disulfuro de carbono en 0 ppm, 100 ppm y 200 ppm. La metodología se siguió como se describe en la sección 3.2.2. Las reacciones para determinar el efecto de la variación de cantidad de Mo y el efecto de la variación de la cantidad de Co de los catalizadores sintetizados en las secciones 3.1.2.2 y 3.1.2.3, respectivamente, se realizaron con 100 ppm de CS_2 .

3.2.4. Análisis de productos de reacción

Los productos resultantes se analizaron usando un cromatógrafo de gases AGILENT TECHNOLOGIES 7890 A, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna AGILENT J&W GC COLUMNS CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 μm . Con este equipo se detectaron los cambios en la concentración de los productos: benceno (BEN), ciclohexanol/ciclohexanona (CHONA) ciclohexano (CHANO) y ciclohexeno (CHENO). La conversión total de HDO se calculó a partir de la aparición de productos y se consideró la producción de benceno como la selectividad a la ruta de desoxigenación directa (DDO) mientras que la producción de CHONA, CHANO y CHENO representaron la ruta de hidrogenación (HYD).

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Fisisorción de N_2

Las propiedades texturales de los soportes se determinaron por fisisorción de N_2 con un equipo QUANTACHROME AUTOSORB iQ. Antes de los experimentos las muestras se desgasificaron ($<10^{-2}$ Pa) a 393 K. El área superficial se obtuvo de la isoterma de adsorción ($0.1 < P/P_0 < 0.3$) usando el método de multi puntos de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen total de poro (V_p) se determinó por la adsorción de N_2 a $P/P_0=0.99$. La distribución de poro se obtuvo de la isoterma de adsorción por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y el diámetro de poro correspondiente al máximo en la distribución de BJH.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X de los polvos se obtuvo en aire a temperatura ambiente usando un difractómetro BRUKER D-8 ADVANCE con geometría Bragg-Brentano θ - θ , radiación Cu $K\alpha$, filtro Ni 0.5 % Cu- $K\beta$ en el rayo secundario y un detector de tira de silicio unidimensional sensible a la posición (Bruker, Lynxeye). La intensidad de la difracción como función del ángulo 2θ se midió entre 4 y 80° , con un paso de 0.02° por 0.5 s por punto.

3.3.3. Punto isoeléctrico (PIE)

La determinación del punto isoeléctrico (PIE) de los materiales se realizó en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO ZS. Para ello se hicieron soluciones coloidales agregando 0.05 g de soporte a 1 L de disolución acuosa de 0.01 M de KNO_3 . Estos análisis se realizaron con el objetivo de obtener información acerca de la carga superficial de los soportes y así determinar el pH en el cual se encuentra el PIE.

3.3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS UV-Vis) se llevaron a cabo en el rango de 200 a 1000 nm a temperatura ambiente con un espectrómetro PERKIN ELMER LAMBDA 35 equipado con una esfera de integración (LABSPHERE RSA-PE-20). Las muestras se tamizaron hasta obtener 100 mesh (< 0.150 mm) y secadas a 393 K por dos horas. Los espectros se realizaron en el modo de

reflectancia considerando un grosor infinito (R_{∞}) usando la reflectancia de MgO como referencia. El intervalo de adquisición de datos fue de 0.5 nm con una velocidad de escaneo de 240 nm/min.

3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) se hizo en un sistema AMI-80 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (100 mg) se cargó en la celda de U de cuarzo y preparada in situ a 523 K por una hora bajo flujo de 35 ml/min de He. Posteriormente, el análisis se llevó a cabo con un flujo constante de 50 ml/min de una mezcla de H₂/Ar al 10 vol%. La temperatura se elevó con una rampa de 15 K/min desde temperatura ambiente hasta 1173 K. Para evitar interferencias en las mediciones se usó una trampa de humedad.

3.3.6. Desorción a temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃)

La acidez de los catalizadores calcinados se determinó por la medición de la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃). Estos experimentos se llevaron a cabo en un sistema AMI-80. La celda U de cuarzo se cargó con 100 mg de muestra y se realizó el pre tratamiento bajo un flujo de 35 ml/min de He a 523 K por 1 h. Posteriormente, la muestra se enfrió a 423 K y se saturó con una mezcla de NH₃/He al 5 vol% a 35 ml/min por 30 min. Posteriormente, se equilibró el catalizador con un flujo de He a 423 K por 30 min, el amoníaco se desorbió usando calentamiento lineal de 15 K/min hasta 773 K. Para analizar estos resultados se establecieron tres segmentos de temperatura para identificar la fuerza ácida: 423-523 K para sitios débiles; 523-673 K para sitios medios y 673-773 K para sitios ácidos fuertes.

3.3.7. Evaluación catalítica de la conversión de isopropanol para la determinación de sitios ácidos y básicos

La deshidratación de isopropanol (IPA) ha sido utilizada en diferentes trabajos reportados en la literatura [81-83] para probar la determinación de acidez de diversos catalizadores heterogéneos. La deshidratación de alcoholes se lleva a cabo mediante diferentes rutas de reacción dependiendo el tipo de sitio. En presencia de sitios ácidos el IPA se transforma a propeno mediante una reacción tipo E1 (acidez fuerte). Por otro lado, mediante una reacción E1 con base conjugada (E1Cb), los sitios básicos se deshidrogenan (base fuerte) y se produce acetona (ACE). Como tercera ruta, si existen sitios ácidos y básicos el IPA se transforma, mediante una reacción E2, en diisopropil éter (DIPE) [84].

Estos experimentos se realizaron en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) con las condiciones que se explican a continuación. Se usó un reactor de lecho empacado operado a presión atmosférica y 453 K. La alimentación al reactor consistió de un flujo de He saturado con isopropanol, con una velocidad espacial ($WHSV_{IPA}$) fue de 0.1 h^{-1} . Los productos de reacción se analizaron en línea usando dos cromatógrafos de gases AGILENT 6850 equipados con detectores FID y TCD. Las condiciones de operación estándar para evaluar los catalizadores fueron: $WHSV_{IPA}=0.1 \text{ h}^{-1}$; $w_{cat}=0.15 \text{ g}$; $v_{He}=15 \text{ ml/min}$; $y_{IPA}=0.009 \text{ mol/mol}$; $T_{pret}=T_{rxn}=453 \text{ K}$.

3.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se aplicó a los catalizadores en estado sulfuro. Se usó un espectrómetro VG ESCALAB 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X de Mg K α ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$) propiedad del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid.

El procedimiento de sulfuración de los catalizadores de CoMo es el mismo que el usado en la activación antes de la reacción y se almacenaron en n-heptano para evitar su exposición al aire. Para llevar a cabo el análisis, se colocaron en un sujetador de cobre el cual va montado en un porta muestras en la cámara de pre tratamiento del espectrómetro, de esta manera, se desgasificó a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h antes de ser transferido a la cámara de análisis. El catalizador se desgasificó a 10^{-5} mbar y se llevó a la cámara de análisis de bombardeo de iones, donde la presión residual se mantuvo debajo de $7 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ durante la adquisición de datos. Las energías de enlace fueron referenciadas con el pico de Al 2p (74.5 eV) en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para considerar los efectos de las cargas. Las áreas de los picos fueron analizadas después del ajuste de los espectros experimentales con las curvas Gaussianas/Lorentzianas y de la eliminación del fondo (función Shirley). Las proporciones atómicas superficiales se calcularon desde las relaciones del área del pico normalizado por los factores de sensibilidad atómica correspondientes [85].

3.3.9. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Las imágenes se obtuvieron por un equipo TITAN 80-300 operado a 300 kV con una señal de rayos Schottky. La resolución y el límite de resolución fueron superiores a 0.085

nm. Los catalizadores en polvo fino se dispersaron en etanol con un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Después, una gota de la suspensión se colocó en la rejilla de Cu recubierta de carbón. El porta muestras fue introducido en la cámara del microscopio y se aplicó ultra alto vacío ($>10^{-7}$ Pa). Las imágenes digitales de la superficie de las muestras fueron obtenidas usando una cámara de CCD. La imagen digital fue procesada usando el software Digital Micrograph 3.7 (Gatan Inc.). Para mayor representación de la muestra se consideraron por lo menos diez imágenes representativas para cada muestra. Ahora bien, para obtener información estadística más confiable se midió la longitud de al menos 600 partículas. Así mismo, la distribución de tamaño de partícula se evaluó mediante un conteo en las micrografías tomadas de la misma muestra. El promedio de tamaño de partícula se estimó tomando en cuenta el análisis estadístico de la distribución de tamaño de partícula. La longitud media de las láminas y promedio de apilamiento de las láminas de MoS_2 , se calcularon de acuerdo con las ecuaciones de distribución siguientes [86]:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i l_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \mathbf{3.1}$$

Donde l_i es la longitud de las láminas de la partícula i , n_i es el número de partículas con longitud l_i .
El número promedio de apilamiento:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \mathbf{3.2}$$

Donde N_i es el número de apilamiento por partícula i , y n_i es el número de partículas con N_i apilamientos.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

“Los científicos de hoy piensan en profundizar y no en esclarecer. Uno debe ser sensato para pensar con claridad, pero uno puede pensar con profundidad aun siendo un demente”.

-Nikola Tesla

4.1. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTE

4.1.1. Fisisorción de N_2

En la Figura 4. 1 se exponen la comparación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los diferentes soportes sintetizados por sol-gel.

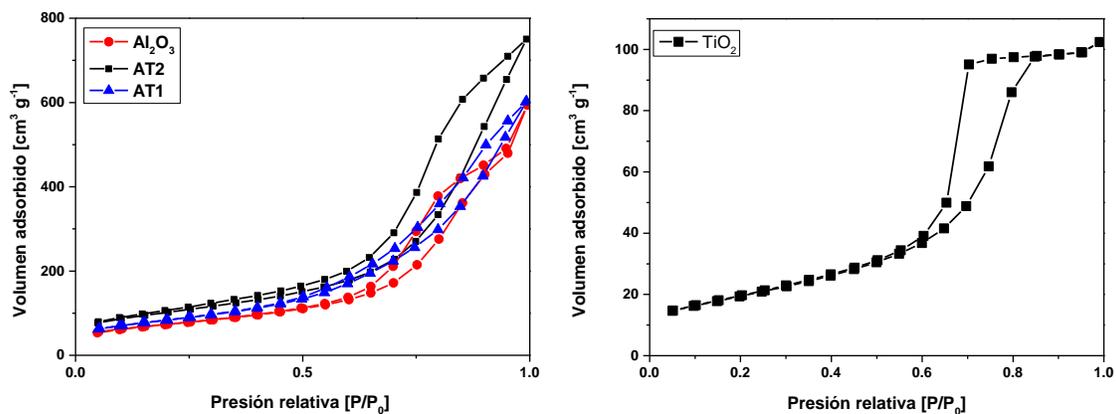


Figura 4. 1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de soportes sintetizados por sol-gel calcinados a 773 K.

Las isothermas expuestas en la Figura 4. 1 muestran isothermas tipo IVa con una histéresis H3, para los soportes de Al_2O_3 , AT2 y AT1, típico de sólidos mesoporosos con poros en forma de botella. Por otro lado el soporte de TiO_2 mostró una isoterma tipo IVa con histéresis H1, esto indica que son sólidos mesoporosos en forma de grieta [87]. La Figura 4. 2 muestra las distribuciones de diámetros de poro en los soportes sintetizados.

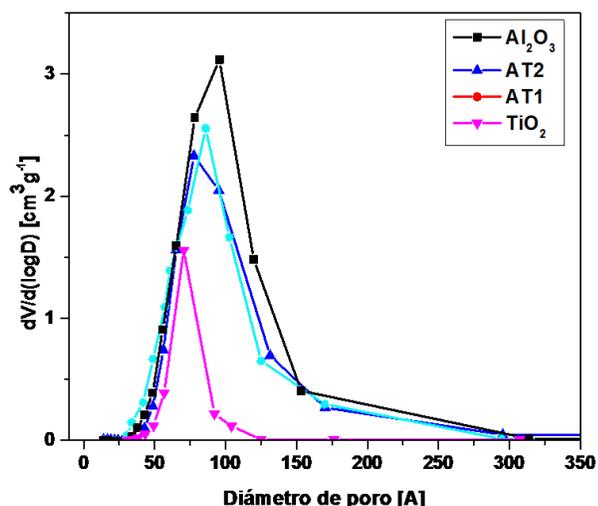


Figura 4. 2. Distribución de tamaño de poro para los soportes sintetizados por sol-gel y calcinados a 773 K.

Este tipo perfil de distribución muestra que los soportes con contenido de alúmina tuvieron un dominio de tamaño de poro de 40 hasta 300 Å con máximos en 9.5 Å para el soporte de Al₂O₃, 77 Å para AT2, 86 Å para AT1. En el caso del soporte de TiO₂, este dominio de diámetro de poro fue menor, abarcando de 40 a 125 Å con máximo en 70 Å. En la Tabla 4. 1 se resumen las propiedades texturales de las muestras.

Tabla 4. 1. Propiedades texturales de los soportes calcinados a 773 K.

Soporte	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _p [cm ³ g ⁻¹]	Diámetro de poro [Å]
Al ₂ O ₃	259	0.95	95
AT2	359	1.1	77
AT1	390	0.90	86
TiO ₂	80	0.32	70

En la Tabla 4. 1 se observa que los soportes de óxido mixto presentaron mayor área superficial que la alúmina. La alúmina presentó un área superficial 28 % menor que el soporte AT2 y 33 % menor que el soporte AT1. El soporte de TiO₂ mostró la menor área superficial, 6 veces menor que el óxido mixto AT2. Por otro lado, el volumen de poro es aproximadamente de 1 cm³/g en los tres soportes con contenido de alúmina, esto se debe a la formación de las estructuras en el proceso sol-gel [79]. Respecto al diámetro de poro, los soportes con contenido de titania son menores respecto al de alúmina. Sin embargo, son lo suficientemente grandes para que moléculas como el fenol o

guayacol y sus productos puedan transitar a través de ellos [9]. Esta variación en el diámetro de poro se relaciona con la técnica de preparación del soporte, específicamente en la etapa de secado y calcinación del sol-gel, ya que en estas etapas es cuando las estructuras de los poros se forman [73, 74]. Las propiedades texturales encontradas para los óxidos mixtos muestran que estos soportes pueden ser usados en los procesos de hidrotatamiento.

4.1.2. Determinación del punto de carga cero

En la Tabla 4. 2 se muestran los puntos isoeléctricos de soluciones coloidales de los soportes calcinados a 500°C de Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ y TiO₂. Se puede observar que los puntos isoeléctricos (PIE, $\zeta=0$) disminuyen conforme aumenta la cantidad de titanía en el soporte. Esto indicaría que a menores valores de pH en los PIE, las cargas superficiales predominantes son positivas y a mayores valores de pH las cargas superficiales predominantes son negativas [88].

Tabla 4. 2. Punto isoeléctrico de los soportes sintetizados por sol-gel y calcinados a 773 K.

Soporte	Punto isoeléctrico [pH]
Al ₂ O ₃	8.5
AT2	7.6
AT1	7.1
TiO ₂	5.9

Debido a que las especies Mo presentes en la solución de heptamolibdato de amonio cambian dependiendo el pH y la concentración, esto se puede relacionar con el contenido que se depositará en la superficie del soporte dependiendo de su PIE [88]. En la literatura se reportan diferentes especies de Mo existentes en medio acuoso variando la concentración y pH de la solución [89, 90]. Con base en esto se calculó teóricamente la variación de las especies de Mo de las soluciones hechas en este trabajo usando el software MEDUSA del Instituto Real de Tecnología de Suecia y se exponen en la Figura 4. 3.

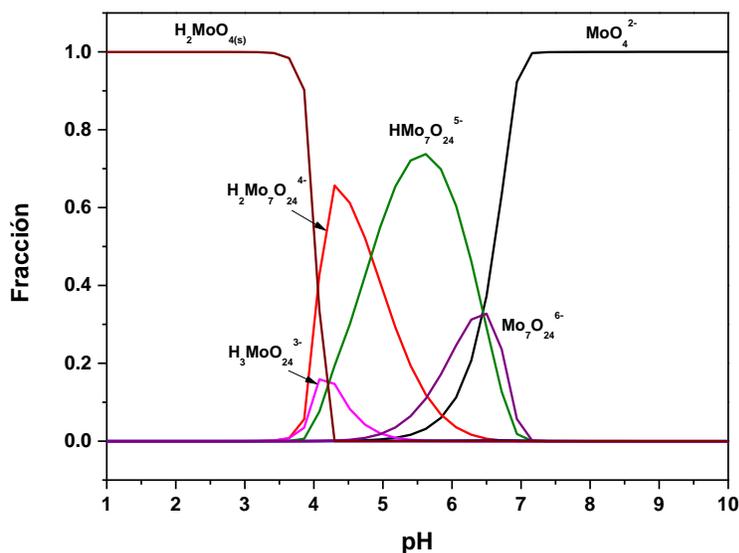


Figura 4. 3. Variación de fracción de especies de Mo respecto al pH de solución de heptamolibdato de amonio 1.3 M a 20 °C.

Al impregnar los soportes al pH natural de la solución de Mo, el cual es alrededor de 5.2, las especies de polimolibdatos predominan. Considerando que los PIE de los soportes se encuentran valores de pH mayores que el pH natural de la solución, es decir, existiría mayor cantidad de cargas positivas en la superficie del soporte, entonces las especies de polimolibdatos aniónicas se posicionarían en estas cargas positivas mediante interacciones electrostáticas. Ahora bien, el PIE del soporte de alúmina es mayor que el de los demás soportes, por lo tanto, en este soporte hay mayor cantidad de cargas positivas al pH de impregnación y las especies de Mo tendrían mayor interacción electrostática con el soporte. Por otro lado, en los soportes de óxidos mixtos y TiO_2 , existe mayor cantidad de cargas negativas en su superficie, es decir que las cargas aniónicas de las especies de Mo se repelen y podrían dar lugar a especies de mayor tamaño desde el momento del secado hasta la calcinación y como consecuencia, especies óxido más grandes en comparación con las soportadas en alúmina.

4.1.3. Difracción de rayos-x (DRX)

En la Figura 4. 4 se exponen los difractogramas de los soportes sintetizados de Al_2O_3 , AT2 y AT1 calcinados a 773 K.

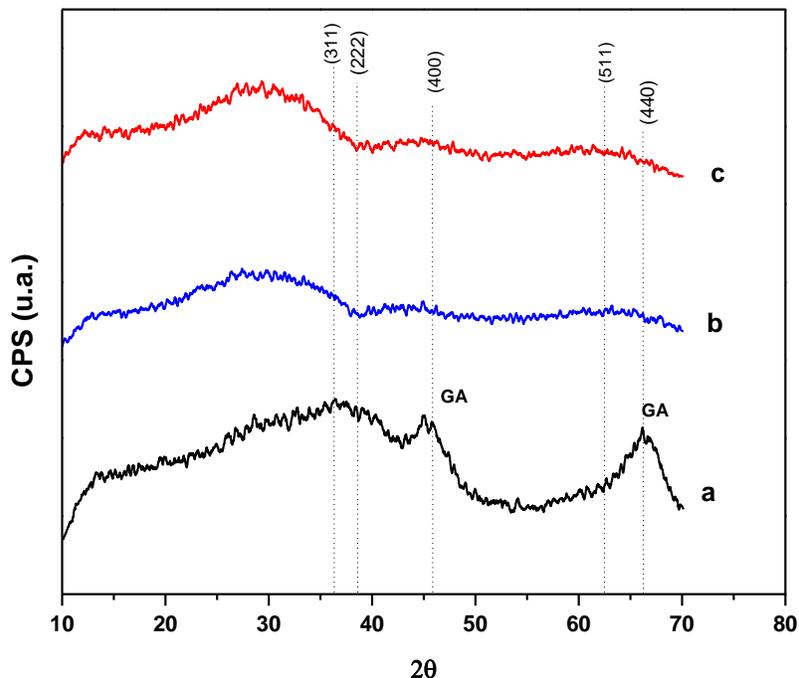


Figura 4. 4. Difractograma de rayos X de los soportes calcinados a 773 K. a) Al_2O_3 , b) AT2, c) AT1.

En el soporte de alúmina, se pueden apreciar un pico amplio a 37° y picos en aproximadamente 45.5° y 66° , que coinciden con el patrón cristalino de γ -alúmina (GA) en forma pseudo-espinela (γ -alúmina, tarjetas JCPDS 10-425 y JCPDS 29-63). Debido a la anchura de los picos mencionados, se puede sugerir que la alúmina se encontró en forma microcristalina, con cristales menores a los 3 nm. Por otro lado, en el soporte AT2 calcinado a 773 K no se mostraron picos definidos, por lo tanto, es posible referirse a este soporte como amorfo, o bien, una mezcla microcristalina de alúmina y titania, donde el efecto de la presencia de Ti^{4+} no es apreciable. Así, las partículas de TiO_2 del soporte serían de un tamaño de 2 - 4 nm [67]. De manera similar, el soporte AT1 mostró una estructura microcristalina entre la alúmina y la titania. No obstante, en estos dos últimos difractogramas se puede ver un pico ancho y difuso ubicado entre 20° y 37° . En esta zona se ubicaría un pico característico del patrón correspondiente a la anatasa o rutilo (25.3° , 27.4° , 36° JCPDS-21-1272 y JCPDS-84-1286). Esto sugiere que la titania presente en estos dos soportes está dispersa sobre la alúmina [73].

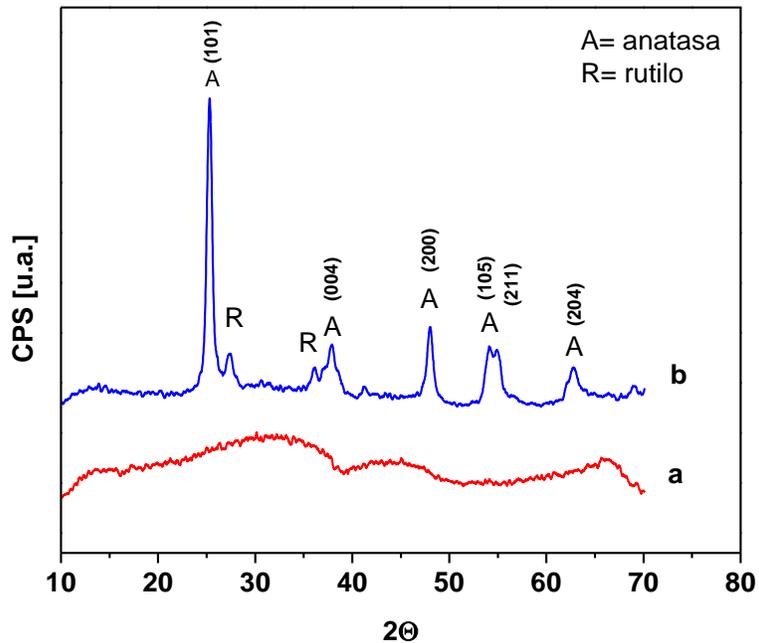


Figura 4. 5. Difractograma de rayos X de los soportes AT2 y AT1 calcinados a 973 K. a) AT2, b) AT1.

En la Figura 4. 5 se muestran los difractogramas de rayos X para los soportes de AT2 y AT1 calcinados a 973 K. El soporte de AT2 presentó amorficidad después del tratamiento a mayor temperatura. No obstante, es posible ver dos picos anchos, uno entre 40 y 50° y el otro cercano a 67°, los cuales corresponden a la forma pseudo-espinela desordenada microcristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que dio indicios de segregación; es decir, presenta mayor orden estructural que su similar calcinado a 773 K. Esto es de esperarse ya que la alúmina está en mayor proporción que la titania. No es posible ver la estructura cristalina de anatasa o rutilo ya que estas continuarían dispersas en el soporte de alúmina [67, 79, 91]. En el caso del soporte de AT1 se pueden identificar fácilmente las fases cristalizadas de anatasa y rutilo segregadas en partículas mayores a los 3 nm. Por lo tanto, al aumentar la cantidad de titania en el soporte y calcinarlo a 973 K se lleva a cabo el ordenamiento de las estructuras cristalinas de ambos óxidos. En términos de mezclado de las fases de ambos óxidos, debido al alto contenido de titania, el soporte AT1 mostró una menor estabilidad térmica que el soporte de AT2, ya que a los 973 K se segregan los óxidos que componen el soporte. El soporte de AT2 mostró un menor orden estructural que el soporte de AT1 tanto a la temperatura de calcinación de 773 K como a 973 K.

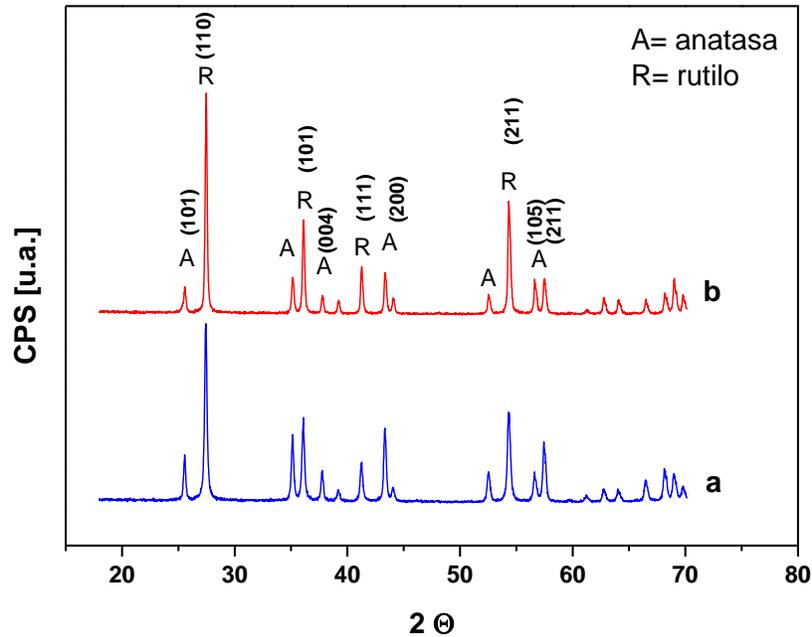


Figura 4. 6. Difractogramas de rayos X de los soportes AT2 y AT1 calcinados a 1173 K. a) AT2, b) AT1.

Al calcar ambas muestras de soporte de óxido mixto AT2 y AT1 a 1173 K como se muestra en la Figura 4. 6, se pueden ver los picos característicos de las fases cristalinas de anatasa y rutilo [91]. La fase rutilo se encuentra en mayor proporción que anatasa en ambas muestras y se encuentran segregadas y separadas de la matriz de alúmina. La alúmina por su parte, mostró cristalización de α - Al_2O_3 en ambos soportes. Adicionalmente, se puede observar que la fase rutilo mostró cristales más grandes que la anatasa en el soporte de AT1 respecto al de AT2 ya que los picos son más delgados. Esto es debido a que los cristales de titanía presentes en AT1 comenzaron su proceso de nucleación, cristalización primaria (formación de anatasa) y secundaria (de anatasa a rutilo) y crecimiento de grano desde los 973 K; es decir, antes que en el soporte de AT2 el cual es térmicamente más estable. Ya que el rutilo no tiene interacción con las fases de alúmina, al ir calentando las muestras a temperaturas mayores de 973 K, los cristales de rutilo crecen más rápido en la muestra AT1 que en AT2 [92]. A 1173 K los cristales de rutilo presentes en AT1 son más grandes que en AT2 y no tienen interacción con los cristales formados de α - Al_2O_3 por lo tanto la condición de obtener materiales con nano partículas dispersas que la síntesis de sol-gel brinda se pierde desde los 973 K en la muestra AT1.

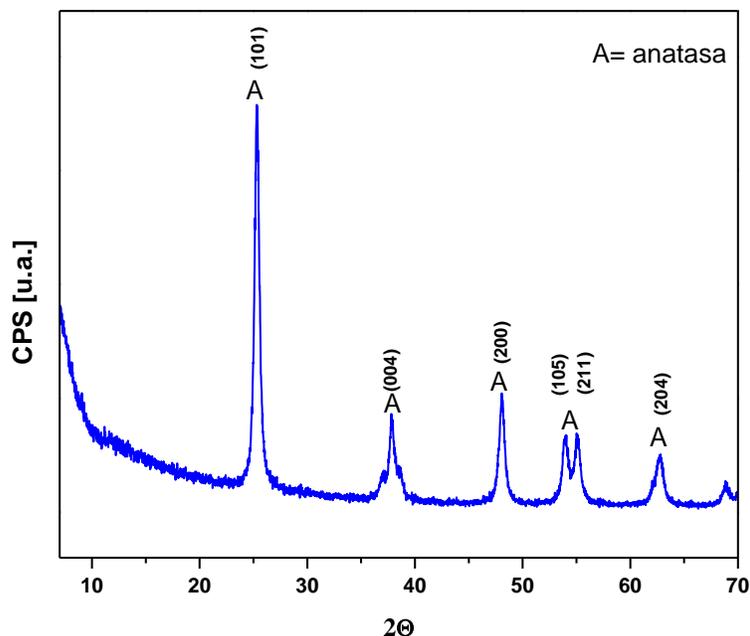


Figura 4. 7. Difractograma de rayos X del soporte de TiO₂ calcinado a 773 K.

En la Figura 4. 7 se presenta el difractograma del soporte de titania. En este soporte de titania se pueden ver picos definidos en 25.3°, 38.1°, 48°, 54.7° y 62.8° que son característicos de cristales de titania en fase anatasa (JCPDS-ICDD 21-1272). Se puede observar que no se presentó la fase rutilo. Esto indicaría que la síntesis se llevó a cabo según lo descrito anteriormente [91]. A temperaturas mayores de los 773 K, el tamaño de cristal aumenta y la fase anatasa se transforma a rutilo rápidamente como se ha explicado anteriormente por [79, 91]. En contraste con el soporte AT2, los soportes AT1 y TiO₂ mostraron mayor sensibilidad térmica lo cual podría ser una desventaja ante posibles cambios en la temperatura de reacción.

4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TITANIA EN EL SOPORTE EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL

4.2.1. Efecto de la composición del soporte en la actividad catalítica sin agente sulfurante

Las velocidades iniciales de reacción para la HDO del fenol se presentan en la Tabla 4. 3. Cuando la velocidad inicial de reacción se calculó por gramo de catalizador los catalizadores de CoMo/AT2 y CoMo/AT1 presentaron una actividad 2.6 veces mayor que el catalizador CoMo/Al₂O₃. Por su parte, el catalizador CoMo/TiO₂ presentó la mayor actividad que fue 3.2 veces mayor al catalizador soportado en alúmina.

Tabla 4. 3. Velocidades iniciales de reacción en la HDO de fenol para los catalizadores sulfurados de CoMo a 5.5 MPa y 593 K.

Catalizador	Velocidad inicial de reacción [x 10 ⁸ mol _{fenol} ·(g _{cat} ·s) ⁻¹]	Velocidad inicial de reacción [x 10 ⁷ mol _{fenol} ·(g _{Mo} ·s) ⁻¹]
CoMo/Al ₂ O ₃	31 ± 3	27 ± 2
CoMo/AT2	80 ± 8	50 ± 5
CoMo/AT1	80 ± 8	46 ± 5
CoMo/TiO ₂	98 ± 9	275 ± 27

Sin embargo, debido a que se impregnaron con una carga de 2.8 átomos/nm², estos catalizadores tienen diferentes cargas de Mo. Por lo tanto, las velocidades iniciales se normalizaron para compararlas por la masa de Mo impregnada. Mediante esta comparación se puede observar en la Tabla 4. 3 que el catalizador CoMo/AT2 mostró una velocidad inicial 1.85 veces mayor que su similar soportado en alúmina. En el caso del catalizador CoMo/AT1, la velocidad inicial por gramo de Mo fue 1.70 veces superior que el catalizador CoMo/Al₂O₃, pero sólo 1.08 veces menor que el soportado en AT2. Finalmente, el catalizador soportado en TiO₂, mostró una velocidad inicial 10 veces mayor respecto al de referencia soportado en Al₂O₃ y 5.5 veces mayor que CoMo/AT2.

En la literatura se han identificado dos rutas que describen la HDO del fenol: desoxigenación directa (DDO) que produce directamente benceno e hidrogenación (HYD) que da lugar a ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano [9, 19, 27]. Estos productos se detectaron en

todos los catalizadores evaluados. No obstante, el intermediario ciclohexanona/ciclohexanol no se detectó. En la Tabla 4. 4 se expone la selectividad a bajas conversiones.

Tabla 4. 4. Rendimiento de productos de la HDO de fenol a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores sulfurados de CoMo al 20 % de conversión.

Catalizador	Rendimiento de los productos [%]		
	Benceno	Ciclohexeno	Ciclohexano
CoMo/Al ₂ O ₃	12.0 ± 1	3.5 ± 0.3	4.5 ± 0.4
CoMo/AT2	14.5 ± 1	3.1 ± 0.3	2.4 ± 0.2
CoMo/AT1	14.2 ± 1	3.5 ± 0.3	2.3 ± 0.2
CoMo/TiO ₂	11.4 ± 1	5.8 ± 0.5	2.8 ± 0.2

Se puede observar que ambos catalizadores soportados en Al₂O₃-TiO₂ mostraron selectividades similares. En estos catalizadores se obtuvo una producción de benceno 1.2 veces mayor que los catalizadores soportados en Al₂O₃ y TiO₂. En la producción de ciclohexeno los catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/AT2 y CoMo/AT1 presentaron una producción similar, mientras que el catalizador CoMo/TiO₂ mostró aproximadamente 1.6 veces mayor producción de este compuesto respecto a los otros tres catalizadores. La producción de ciclohexano en el catalizador CoMo/Al₂O₃ fue de 1.7 veces superior que los catalizadores con contenido de titania. Este comportamiento indica que la capacidad para romper el enlace C-O (funcionalidad de hidrogenólisis) es mayor en los catalizadores soportados en AT2 y AT1, por lo tanto, se puede sugerir que hay menor consumo de hidrógeno. Por su parte, el catalizador soportado en alúmina muestra una capacidad superior para hidrogenar el ciclohexeno (funcionalidad hidrogenante) que los demás catalizadores. Particularmente el catalizador CoMo/TiO₂, mostró menor rendimiento hacia la funcionalidad de hidrogenólisis para formar benceno que los soportados en óxido mixto. Sin embargo, presenta la capacidad para formar ciclohexeno a partir del intermediario ciclohexanol/ciclohexanona. Adicionalmente su funcionalidad de hidrogenación de ciclohexeno es menor que la de los demás catalizadores. Esto se comprueba en la Figura 4. 8.

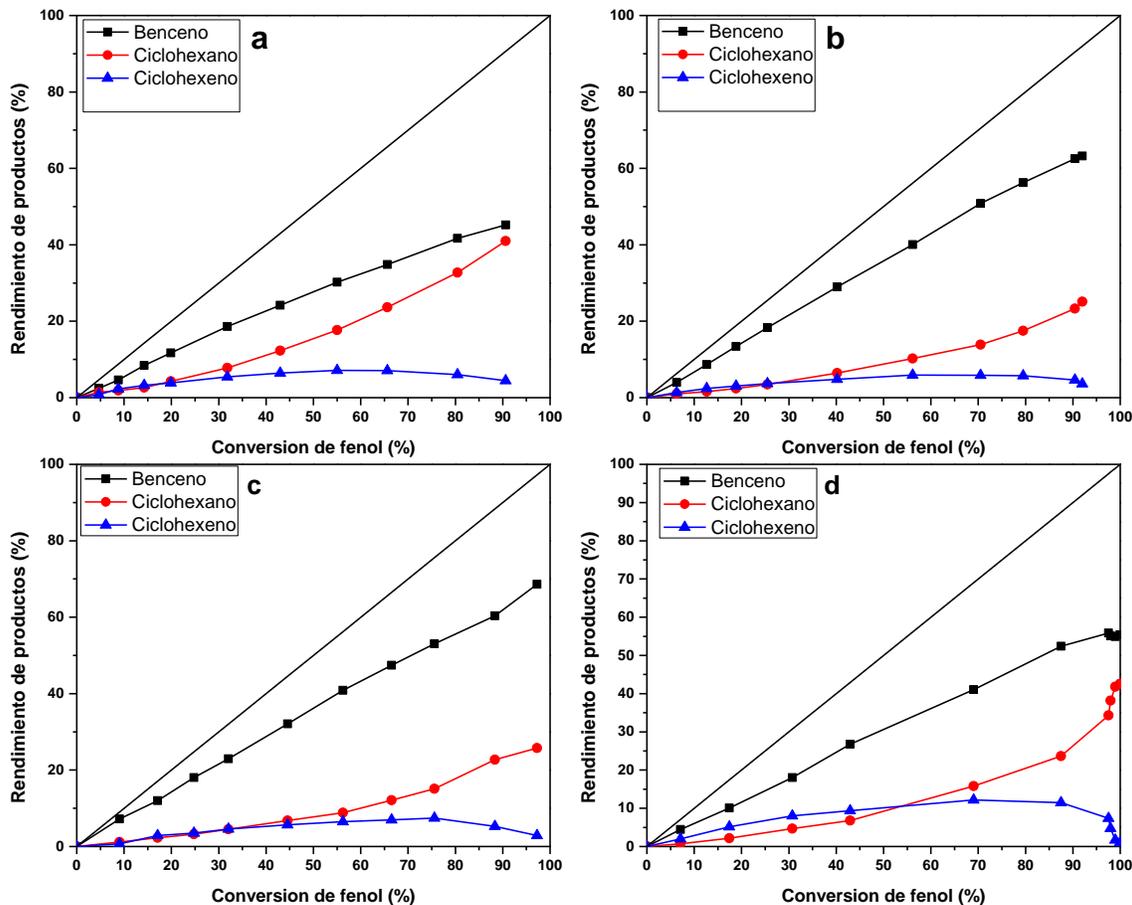


Figura 4. 8. Rendimiento de reacciones en función de la conversión de fenol a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores de CoMo sulfurados. a) CoMo/Al₂O₃, b) CoMo/AT₂, c) CoMo/AT₁, d) CoMo/TiO₂. Productos: (■) Benceno, (●) Ciclohexano, y (▲) Ciclohexeno.

La Figura 4. 8 muestra los rendimientos de los productos como función de la conversión del fenol. A conversiones cercanas a cero, en todas las muestras se observó un rendimiento superior hacia benceno y en menor medida, rendimiento hacia ciclohexeno y ciclohexano. Al 20% de conversión la ruta de DDO se vio promovida 1.20 veces en los catalizadores de CoMo/AT₂ y CoMo/AT₁ comparado con el catalizador CoMo/Al₂O₃, es decir, la producción de benceno se incrementó usando el soporte de óxido mixto. Por otro lado, la ruta de hidrogenación no se vio favorecida en los catalizadores soportados en AT₂ y AT₁ ya que mostró 1.30 veces menos producción de hidrocarburos alicíclicos que el catalizador soportado en alúmina. Cabe señalar que la producción de ciclohexano superó a la de ciclohexeno en aproximadamente el 20 % de conversión en CoMo/Al₂O₃, mientras que en CoMo/AT₂ y CoMo/AT₁ se encuentra prácticamente igual y se mantiene así hasta casi el 30 % de conversión. Por su parte, el catalizador de CoMo/TiO₂, mostró una producción de benceno similar al

catalizador soportado en alúmina, no obstante, en la ruta de HYD se produjo 1.55 veces más ciclohexeno y 1.40 veces menos ciclohexano que el catalizador de CoMo/Al₂O₃. Es decir, la funcionalidad de hidrogenación para consumir ciclohexeno disminuyó con el incremento en la cantidad de titania en el soporte.

Al 50 % de conversión se observa en todos los catalizadores que el benceno continuó siendo el producto principal lo que está de acuerdo con lo mencionado en la literatura [42]. La ruta de hidrogenólisis (producción de benceno) fue 1.3 y 1.1 veces superior en ambos catalizadores soportados en Al₂O₃-TiO₂ en comparación con CoMo/Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ respectivamente. El ciclohexeno mantuvo un rendimiento alto en el catalizador de CoMo/TiO₂, siendo entre 1.4 y 1.3 veces mayor que en los demás catalizadores. De hecho, a esta conversión en todos los catalizadores la producción de ciclohexano superó a la de ciclohexeno excepto para el catalizador soportado en titania. Esto confirmaría lo propuesto anteriormente para este catalizador: la funcionalidad de hidrogenólisis del intermediario ciclohexanol/ciclohexanona es mayor que en los demás catalizadores con contenido de alúmina, sin embargo, su capacidad para hidrogenar el ciclohexeno no es tan alta como para convertirlo a ciclohexano rápidamente. Por último, se puede observar un aumento en la producción de ciclohexano para todos los catalizadores. El catalizador CoMo/Al₂O₃ tuvo una producción de este compuesto aproximadamente 1.4 veces mayor respecto a los otros catalizadores.

A conversiones altas (≥ 70 %), el benceno siguió siendo el producto principal para todos los catalizadores, siendo significativamente mayor en los catalizadores soportados en AT2 y AT1. Al 70 % de conversión, la cantidad de benceno fue 1.37 veces superior en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos respecto al soportado en alúmina y 1.20 veces mayor que el soportado en titania. Es decir, estos catalizadores mantuvieron su funcionalidad de hidrogenólisis a altas conversiones. Respecto a la ruta de hidrogenación, la producción de ciclohexano fue significativamente mayor en el catalizador soportado en alúmina ya que es del doble comparado con los demás catalizadores. El ciclohexeno, por su parte, mostró una disminución en su rendimiento debido a su condición de intermediario, exponiendo casi su total consumo en los catalizadores con contenido de alúmina. No obstante, en el catalizador soportado en titania, su rendimiento continuó siendo 1.40 veces mayor y su declive se observó hasta conversiones superiores al 80 %.

Este comportamiento indica que las funcionalidades de hidrogenólisis en todos los catalizadores es mayor que la de hidrogenación. No obstante, esta capacidad de ruptura del enlace C_{AR}-O es mayor en los soportados en óxidos mixtos, lo que sugiere un menor consumo de hidrógeno

lo cual es beneficioso para las refinerías. Por otro lado, a pesar que la funcionalidad de hidrogenación de los compuestos alicíclicos es menor que la de hidrogenólisis del fenol al introducir titanía al soporte de alúmina, al tener un soporte compuesto únicamente por titanía la capacidad de hidrogenación del ciclohexeno disminuye.

Sin perder el objetivo de estudiar los óxidos mixtos en la HDO de fenol, el catalizador soportado en AT2 se seleccionó para continuar los experimentos de reacciones de los intermediarios ya que mostró mayor actividad por gramo de Mo y selectividad similar comparado con CoMo/AT1. Para comprender mejor las funcionalidades de hidrogenación e hidrogenólisis para la producción de ciclohexeno y ciclohexano, se llevaron a cabo reacciones con ciclohexanona y benceno. Las velocidades iniciales de reacción por masa de Mo de estos dos compuestos se presentan en la Tabla 4. 5.

Tabla 4. 5. Velocidad de reacción inicial de la hidrogenación de benceno y la HDO de ciclohexanona a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores sulfurados de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2.

Velocidad inicial de reacción		
Catalizador	Hidrogenación de benceno [x10 ⁷ mol _{BEN} ·(g _{Mo} ·s) ⁻¹]	Hidrodesoxigenación de ciclohexanona [x10 ⁵ mol _{CHONA} ·(g _{Mo} ·s) ⁻¹]
CoMo/Al ₂ O ₃	1.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1
CoMo/AT2	0.6 ± 0.06	2.7 ± 0.2

Para ambos catalizadores, las reacciones de ciclohexanona mostraron una actividad de dos órdenes de magnitud mayor a la actividad que las reacciones de benceno. Los productos del benceno fueron ciclohexeno y ciclohexano, sin embargo, su producción no fue significativa comparada con las reacciones de ciclohexanona como se muestra en la Figura 4. 9. Esto es de esperarse ya que a las condiciones de reacción la hidrogenación de benceno se ve limitada termodinámicamente [18, 41, 93].

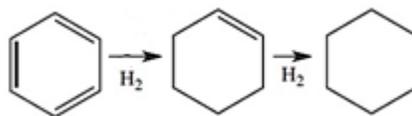


Figura 4. 9. Esquema de reacción de la hidrogenación de benceno.

El catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró una velocidad inicial de reacción en la hidrogenación de benceno dos veces mayor que la obtenida para el $\text{CoMo}/\text{AT2}$. Los rendimientos de las reacciones de hidrogenación de benceno se exponen en la Figura 4. 10.

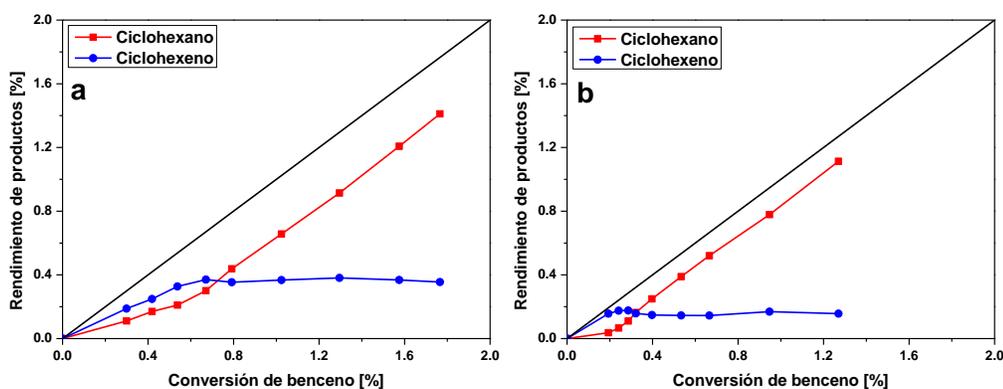


Figura 4. 10. Rendimiento de reacciones en función de la conversión de benceno a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores de CoMo sulfurados. a) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CoMo}/\text{AT2}$. Productos: (■) Ciclohexano y (●) Ciclohexeno.

Se puede observar en la Figura 4. 10 que el ciclohexeno se produce primero que el ciclohexano en ambos catalizadores. No obstante, la producción de ciclohexano es 1.23 veces mayor en el catalizador soportado en AT2 que en el soportado en alúmina al 1.2% de conversión. Esto significa que el ciclohexeno se transforma en ciclohexano primero en $\text{CoMo}/\text{AT2}$ que en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Así mismo, esto también indica que el benceno podría transformarse a ciclohexano directamente [41]. Con base en la Figura 4. 10 se puede afirmar que la reacción de hidrogenación de benceno se puede llevar a cabo y que la capacidad de hidrogenación de los enlaces π es mayor para $\text{CoMo}/\text{AT2}$ que en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, es decir, que los sitios que se encargan de este tipo de reacciones juegan un mayor papel en el catalizador soportado en alúmina. No obstante, la densidad de sitios metálicos encargados de la hidrogenación sería mayor en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que en $\text{CoMo}/\text{AT2}$, mientras que en éste último serían más activos.

En la reacción de HDO de ciclohexanona, el catalizador CoMo/AT2 incrementó la velocidad inicial de reacción 34 % en comparación con el catalizador de CoMo/Al₂O₃. En las reacciones de ciclohexanona la ruptura del enlace π C=O y la hidrogenación subsecuente dan lugar a ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano sucesivamente como se muestra en la Figura 4. 11.

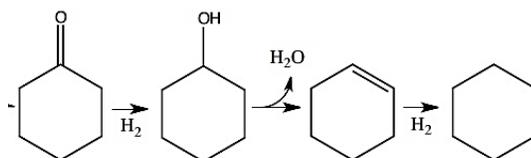


Figura 4. 11. Esquema de reacción de HDO de ciclohexanona.

Los rendimientos de esta reacción se exponen en la **Figura 4. 12**. En esta figura se puede ver que la funcionalidad de hidrogenólisis aumenta al introducir titanía en el soporte ya que a 20 % de conversión el rendimiento del ciclohexanol disminuyó 60 % y la producción de ciclohexeno fue 10 % mayor en el catalizador de CoMo/AT2 respecto a CoMo/Al₂O₃.

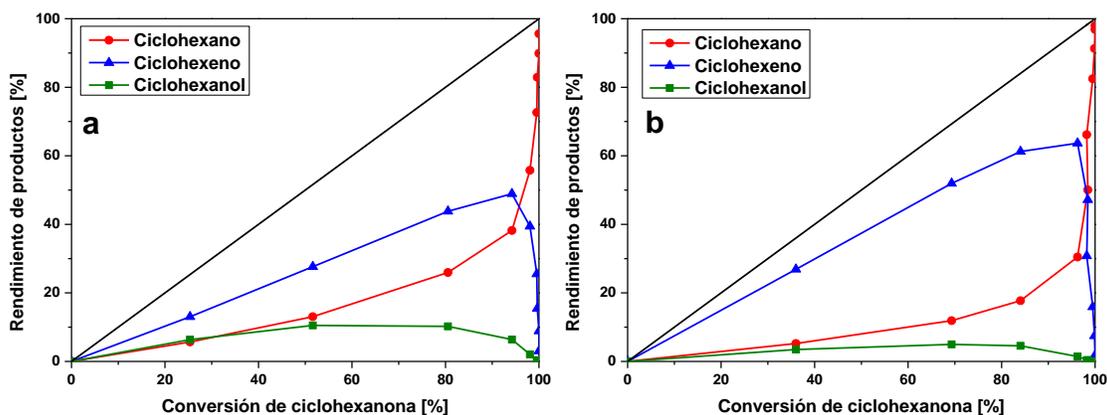


Figura 4. 12. Rendimiento de reacciones en función de la conversión de ciclohexanona a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores de CoMo sulfurados. a) CoMo/Al₂O₃, b) CoMo/AT2. Productos: (■) Ciclohexanol, (●) Ciclohexano, y (▲) Ciclohexeno.

La transformación de ciclohexanona a ciclohexanol y subsecuentemente a ciclohexeno es promovida en el catalizador soportado en óxido mixto comparado con el soportado en alúmina. Por lo tanto, los sitios encargados de hidrogenólisis participan más en el catalizador con contenido de titanía. Por su parte, la producción de ciclohexano al 20 % de conversión, fue del doble en el catalizador soportado en alúmina comparado con el soportado en AT2. Esto significa que también en esta reacción la hidrogenación de ciclohexeno se lleva a cabo preferentemente en el catalizador sin

contenido de titania que en el de óxido mixto. A conversiones mayores de 70 %, el rendimiento de ciclohexeno fue 1.24 veces superior en el catalizador soportado en AT2 debido a que este catalizador presenta menor densidad de sitios hidrogenantes que el soportado en alúmina. Complementando con los resultados de la hidrogenación de benceno, se puede sugerir que en el catalizador con contenido de titania, existe mayor cantidad de sitios encargados de la hidrogenólisis y que los sitios metálicos son más activos y más escasos que en el catalizador soportado en alúmina. Esto confirma las diferencias en la funcionalidad hidrogenante de ambos catalizadores vista anteriormente en la HDO de fenol y la hidrogenación de benceno. En resumen, los rendimientos de reacción de HDO de ciclohexanona mostraron que la producción de ciclohexanol y ciclohexano fue mayor en CoMo/Al₂O₃, mientras tanto la producción de ciclohexeno fue mayor para el catalizador soportado en AT2. A conversiones cercanas al 100 % es posible ver un máximo en la producción de ciclohexeno para después disminuir notoriamente en ambos catalizadores. Por su parte, el rendimiento del ciclohexano aumenta exponencialmente a altas conversiones debido a la hidrogenación del ciclohexeno.

Con base en estas reacciones de los intermediarios, se puede concluir que en la reacción de HDO de fenol los productos alicíclicos se generaron a partir de los intermediarios oxigenados y no por hidrogenación de benceno. Así mismo, se generaron más sitios encargados de la hidrogenólisis al agregar titania al soporte de alúmina.

4.2.2. Efecto del agente sulfurante

La presencia del CS₂ como agente sulfurante durante la HDO del fenol dio lugar a una disminución en la velocidad inicial de reacción en ambos catalizadores como se muestra en la Tabla 4. 6.

Tabla 4. 6. Velocidad inicial de reacción en la HDO de fenol a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores sulfurados de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2 en función de la concentración del agente sulfurante (CS₂).

Catalizador	Velocidad inicial de reacción [$\times 10^7 \text{ mol}_{\text{fenol}} \cdot (\text{g}_{\text{MoS}})^{-1}$]		
	0 ppm S	100 ppm S	200 ppm S
CoMo/Al ₂ O ₃	27 ± 2	12 ± 1	9 ± 0.9
CoMo/AT2	50 ± 5	25 ± 2	23 ± 2

La velocidad de reacción disminuyó 0.45 y 0.50 veces para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{AT2}$ respectivamente cuando se añadieron 100 ppm de azufre a la mezcla reaccionante. Así mismo, cuando la concentración de azufre se fue de 200 ppm, tomando a la velocidad sin CS_2 como referencia, la velocidad inicial de reacción disminuyó 0.33 y 0.46 veces para los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{AT2}$ respectivamente. Esta disminución en la velocidad de reacción se debe a un efecto inhibitorio de la reacción, derivado de la competencia por sitios entre los reactivos y el H_2S generado in situ. Este compuesto se genera por la descomposición del CS_2 en la atmosfera reductora [42]. La Figura 4. 13 muestra los rendimientos de los productos en función de la concentración de azufre en la HDO del fenol.

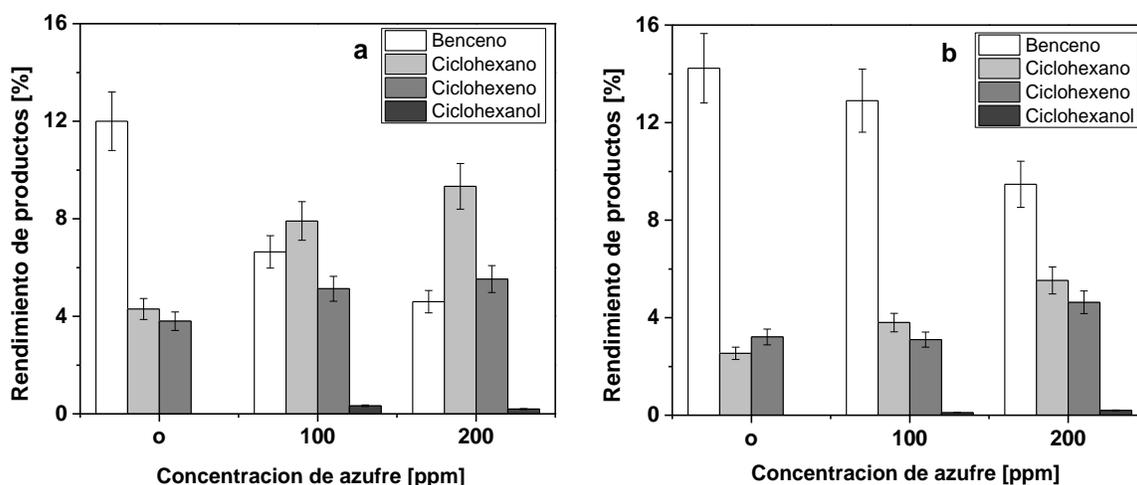


Figura 4. 13. Efecto de la concentración de azufre (CS_2) en los rendimientos de los productos de la HDO de fenol a 20 % de conversión para los catalizadores de CoMo soportados a 5.5 MPa y 593 K. a) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CoMo}/\text{AT2}$.

En presencia de CS_2 , los productos principales fueron benceno, ciclohexeno y ciclohexano. Ya que la reacción se llevó a cabo a menor velocidad en presencia del agente sulfurante, el ciclohexanol pudo ser observado como se muestra en la Figura 4. 13. El decremento en la velocidad inicial en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ provocó la disminución de hasta 0.6 veces en la producción del benceno mientras que los rendimientos del ciclohexeno y ciclohexano se incrementaron hasta 2.3 y 1.3 veces respectivamente. Para el catalizador soportado en AT2, la ruta de DDO se inhibió en menor medida comparado con el catalizador soportado en alúmina, por lo que esta ruta se mantuvo como principal en el catalizador de $\text{CoMo}/\text{AT2}$. Así, en este catalizador el rendimiento del benceno disminuyó hasta 0.20 veces mientras que los rendimientos del ciclohexeno y ciclohexano incrementaron hasta 1.3 y 1.4 veces respectivamente. De acuerdo con lo publicado en la literatura, al añadir el agente sulfurante,

la ruta de DDO se inhibe significativamente en los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la competición del azufre con el oxígeno por los mismos sitios activos; mientras que la ruta de HYD se incrementa o no se ve afectada [27, 28, 32]. Esto es debido a que en el catalizador soportado en AT2, los sitios DDO son más abundantes y la competición por estos es menor que en el catalizador soportado en alúmina. Por otro lado, los sitios encargados de la HYD, son menos abundantes en $\text{CoMo}/\text{AT2}$ que en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto, esta ruta se ve ligeramente promovida. No obstante, la velocidad inicial disminuye ya que estos últimos sitios no son tan abundantes y existe competencia por los sitios de hidrogenólisis.

El efecto del agente sulfurante en la ruta de hidrogenación puede analizarse mejor por la relación molar entre el ciclohexano con ciclohexeno como se muestra en la Figura 4. 14.

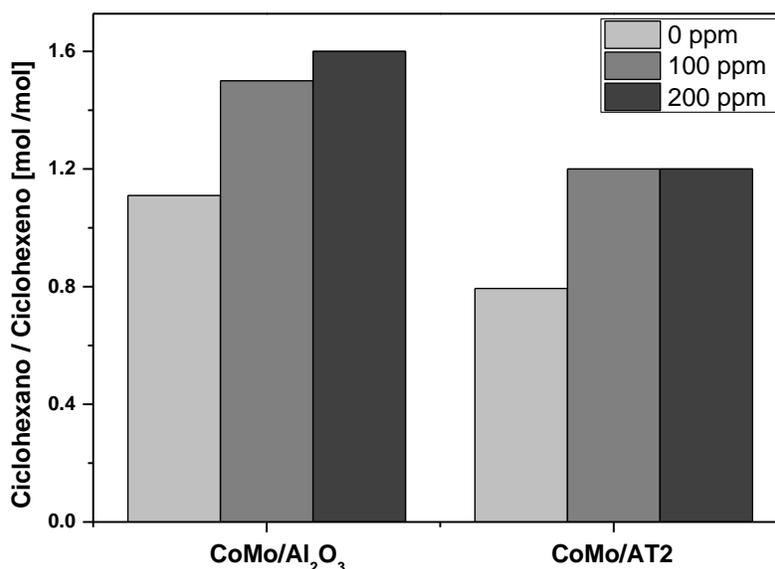


Figura 4. 14. Efecto de la concentración de azufre (CS_2) en la relación molar de ciclohexano/ciclohexeno al 20 % de conversión.

En la Figura 4. 14, se observó que al introducir el agente sulfurante al 20 % conversión, la relación molar entre los hidrocarburos alicíclicos incrementó hasta 1.5 y 1.20 veces en los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{AT2}$ respectivamente. Este resultado indicaría que la hidrogenación de ciclohexeno no se afectó significativamente por la presencia del azufre y que la producción de ciclohexano pudo llevarse a cabo. Además, ya que la relación ciclohexano/ciclohexeno es menor en el catalizador soportado en AT2, se puede sugerir que la transformación de ciclohexanol a ciclohexeno fue más rápida $\text{CoMo}/\text{AT2}$ que en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Para ambos catalizadores, el hecho de haber observado el ciclohexanol indicaría que los enlaces π del fenol pueden ser hidrogenados fácilmente [19]. No obstante, la transformación a ciclohexeno no fue tan rápida como el primer paso, lo que significa que la ruptura del enlace σ C-O, también se inhibe por la presencia del agente sulfurante debido a la competencia por los sitios activos entre el ciclohexanol y el H_2S [27, 28, 37].

La adsorción del azufre y oxígeno del H_2S y fenol (o ciclohexanol) respectivamente, se lleva preferencialmente en los bordes de azufre (CUS, vacancias de azufre) debido a su carácter electrofílico (sitio ácido de Lewis), mientras que en los bordes metálicos de Mo se realiza la HYD cómo se muestra en la Figura 4. 15. Así, una mayor participación de los bordes de Mo en la reacción de HDO de fenol (o ciclohexanol/ciclohexanona) da lugar a mayor selectividad por la ruta de hidrogenación.

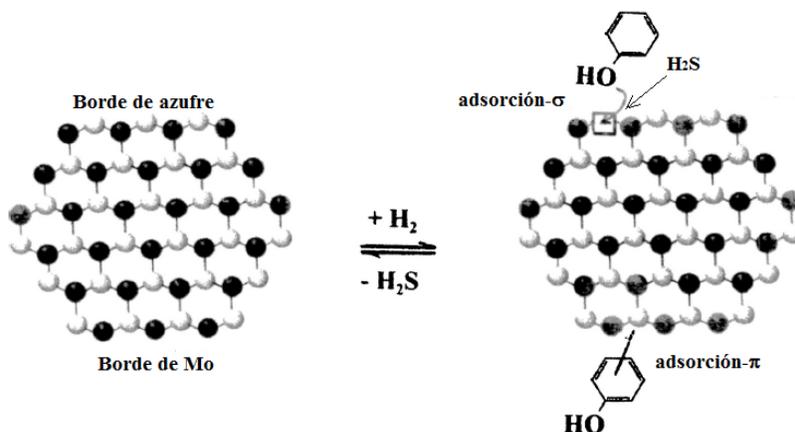


Figura 4. 15. Esquema de las formas de adsorción y competición del fenol con H_2S . Modificado de [10].

La conversión de fenol a ciclohexanol se lleva a cabo por la hidrogenación de un enlace π del anillo aromático para después formar ciclohexeno y ciclohexano por el ataque subsecuente de sitios ácidos Brønsted (ver Figura 4. 16) [19]. En este sentido, el H_2S puede participar como una fuente de hidrógeno en los sitios ácidos Brønsted ya que la adsorción disociativa incrementa este tipo de acidez [10, 37, 94, 95].

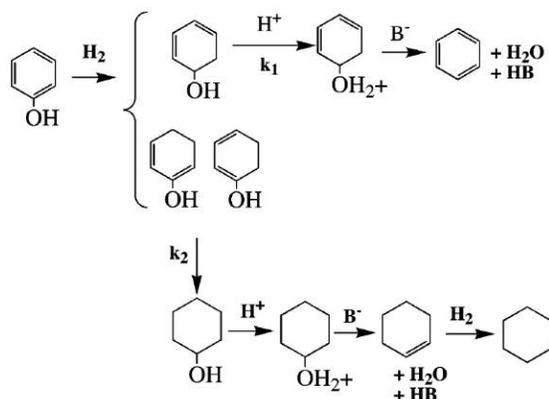


Figura 4. 16. Rutas de hidredesoxigenación para fenol [19].

Por otro lado, en la literatura [27] se ha propuesto que en presencia de H_2S , que actúa como un nucleófilo, el ciclohexanol puede transformarse en ciclohexeno mediante reacciones ácidas $\text{S}_{\text{N}}1$ y $\text{S}_{\text{N}}2$ que forman ciclohexanotiol el cual reacciona rápidamente como se muestra en la Figura 4. 17, por lo cual no pudo ser observado.

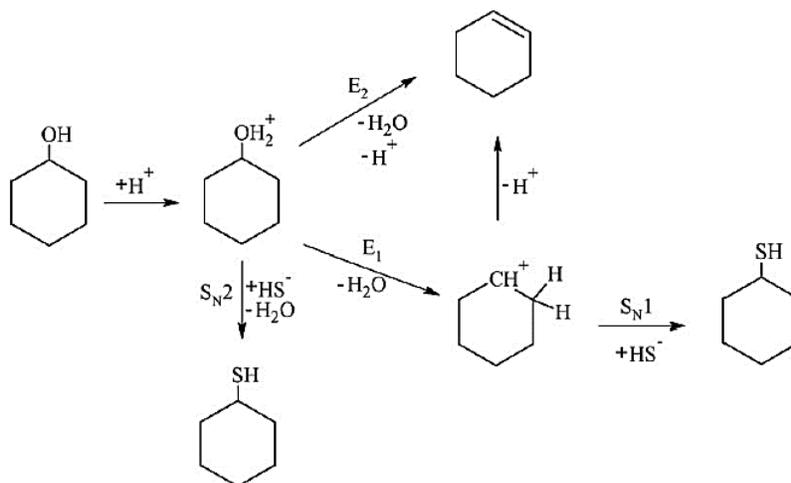


Figura 4. 17. Esquema de reacciones de sustitución y eliminación para la formación de ciclohexanotiol y ciclohexeno respectivamente [27].

Con base en esto, el H_2S añadido provocó que la transformación de ciclohexanol a ciclohexeno se lleve a cabo por reacciones E_2 , $\text{S}_{\text{N}}1$ y $\text{S}_{\text{N}}2$ en el catalizador soportado en alúmina comparado con el soportado en AT2 que, debido a la menor cantidad de sitios metálicos, genera menor cantidad de ciclohexanol se transforma en ciclohexeno preferentemente por una reacción E_2 y en menor medida por la generación del tiol. Posteriormente, el H_2S aumentó la acidez Brønsted del

catalizador CoMo/Al₂O₃, de tal forma que la transformación de ciclohexeno a ciclohexano fue superior que en CoMo/AT2. La relación ciclohexano/ciclohexeno de este último catalizador, indica que la acidez Brønsted generada por el H₂S no aumentó al mismo grado que en catalizador soportado en alúmina. Por lo tanto, hay menor generación de ciclohexano.

4.2.3. Caracterización de catalizadores

4.2.3.1. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (DRS-UV vis)

4.2.3.1.1. Efecto de la titania en el soporte

Con el fin de lograr un mejor análisis y comparación, a pesar de no ser los catalizadores más activos, las muestras soportadas en AT1 y TiO₂ fueron incluidas en esta técnica de caracterización como referencia. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis para los soportes calcinados a 773 K se muestran en la Figura 4. 18.

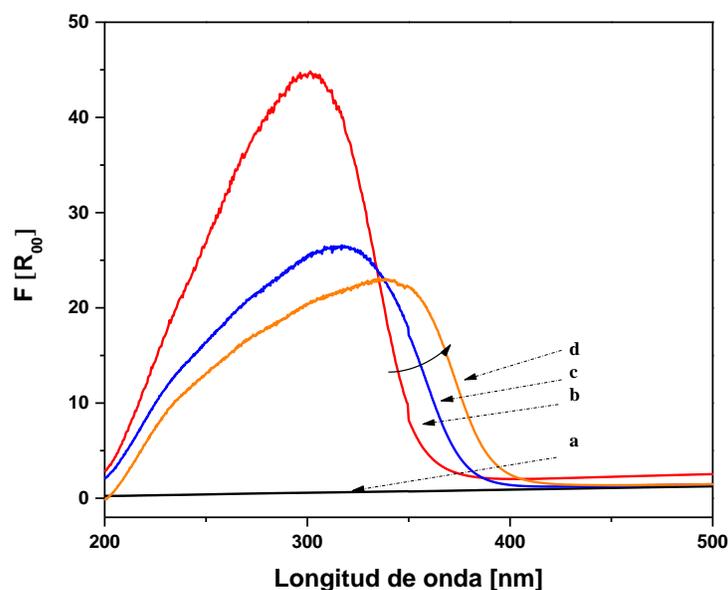


Figura 4. 18. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para los soportes calcinados a 773 K. a) Al₂O₃, b) AT2, c) AT1, d) TiO₂.

El soporte de alúmina, debido a su carácter aislante presenta bandas entre 150 y 200 nm que se asocian con la transferencia de carga O²⁻→Al³⁺ y corresponden a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción [96]. Las bandas características de la alúmina no se aprecian en la escala establecida en la Figura 4. 18, no obstante, es conveniente mencionarlas como referencia. Por su parte, las muestras de soportes con contenido de titania, tanto de óxido mixto como

de titania pura, exponen bandas bien definidas entre los 200 y los 400 nm en el espectro de reflectancia difusa debido a su carácter semiconductor. Estas bandas se ven desplazadas hacia el visible con el incremento de titania en los soportes de AT2 y AT1 hasta el soporte de titania pura; centradas en 300 nm en AT2, 325 nm en AT1 y 350 nm en TiO_2 y con bordes de absorción cerca de 350, 375 y 400 nm respectivamente. De acuerdo con la literatura, corresponden a la transferencia de carga metal ligando (TCML) del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ y se deben a la excitación de electrones desde la banda de valencia (carácter del O 2p) a la banda de conducción (carácter del Ti 3d) de complejos de titanio de baja coordinación [69, 97]. En el caso de los soportes de óxido mixto, la presencia de la titania en la estructura de la alúmina, disminuyó la energía de borde debido a la combinación del carácter de las bandas de conducción [66, 70, 98, 99]. Este incremento en el carácter semiconductor relativo a la presencia de la titania se comprueba en la Figura 4. 19, la cual expone las energías de borde de los soportes.

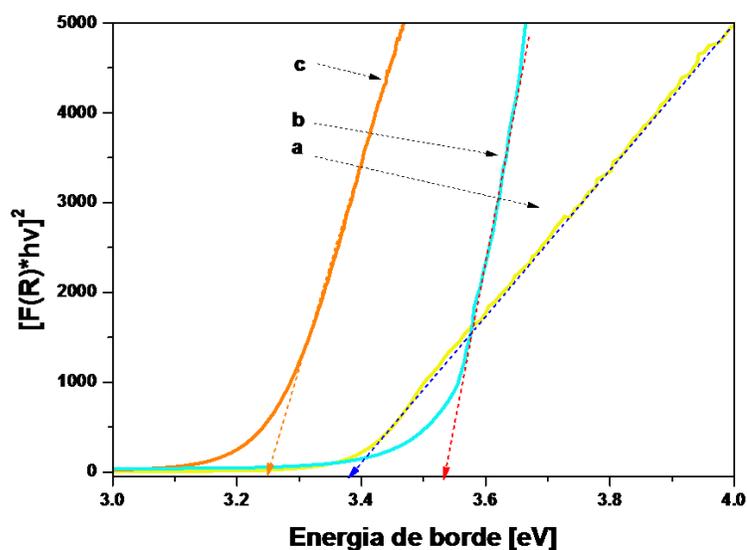


Figura 4. 19. Energía de borde de los soportes calcinados a 773 K. a) AT2, b) AT1, c) TiO_2 .

Las energías de borde de los soportes, que se muestran en la Figura 4. 19, fueron 3.25 ± 0.02 , 3.36 ± 0.02 y 3.53 ± 0.02 eV para las muestras de TiO_2 , AT1 y AT2 respectivamente. Por su parte, la energía de borde de la alúmina se encuentra fuera de escala de la Figura 4. 19 ya que fue de 5.0 eV por su carácter aislante. De acuerdo con la literatura, la anatasa estequiométrica muestra una energía de borde aproximadamente de 3 eV [100], la diferencia con el resultado obtenido aquí puede deberse al método de síntesis y la estructura resultante de esta. Por ejemplo, en los soportes sintetizados por sol-gel existe mayor homogeneidad de las fases de la titania con la alúmina en comparación con los

sintetizados por co-precipitación [66]. Por lo tanto, este acomodo influye directamente en las energías de borde de los soportes.

4.2.3.1.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores en estado óxido

La Figura 4. 20 muestra los espectros UV-vis para catalizadores de Mo calcinados a 673 K relacionados con los soportes de AT2 y TiO_2 . Es posible identificar una sola banda de absorción debida a las transiciones de transferencia de carga metal-ligando (TCML) de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$; $\text{O } 2p \rightarrow \text{Mo } 4d$, ubicada entre los 200 nm y los 400 nm [54, 101].

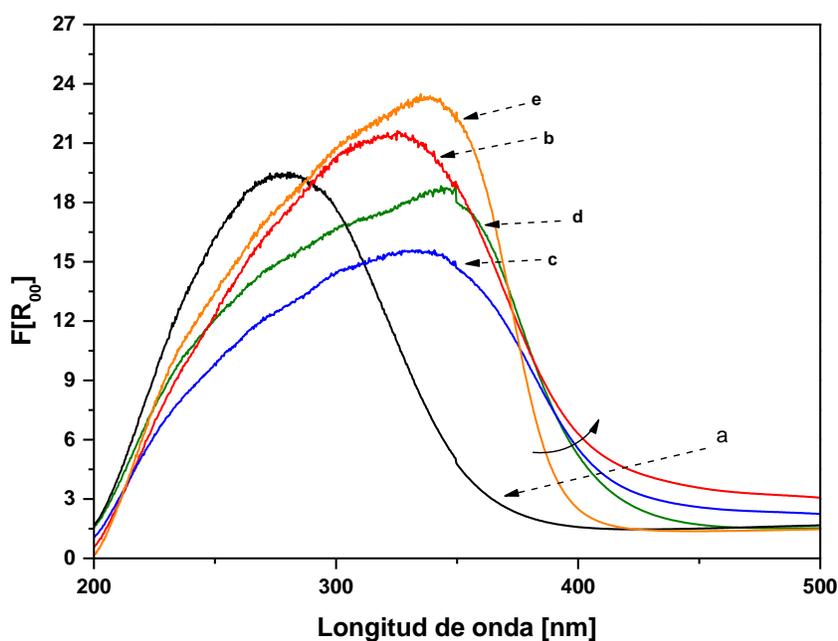


Figura 4. 20. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores no promovidos calcinados a 673 K. a) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) Mo/AT_2 , c) Mo/AT_1 , d) Mo/TiO_2 , e) TiO_2 .

Dentro de esta banda, la región que se le ha atribuido a enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ de especies tetraédricas (Mo^{Th} ; MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$) de Mo se encuentra entre los 200 – 300 nm (transiciones $1t_1 \rightarrow 2e$; ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$), mientras que la región de 300 – 360 nm ha sido asignada al enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ en coordinación octaédrica (Mo^{Oh} ; heptamolibdatos, octamolibdatos) [54, 102-105]. Se puede observar que el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ expone la presencia de especies tetraédricas. Por otro lado, es importante mencionar que estas bandas de absorción del Mo presentes en los catalizadores con contenido de

titania (incluida como referencia) se traslapan con la banda de absorción de esta última debido a la contribución de los niveles Mo 4d en la banda de conducción de la titania, lo que dificulta su identificación [98]. No obstante, por encima de los 360 nm se observan corrimientos de las bandas de absorción a mayores longitudes de onda respecto a la referencia del soporte de titania que indicarían *a priori* una disminución de energía de borde que estaría asociada con la concentración de especies Mo^{Oh} . Para diferenciar las contribuciones de las LMCT de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ de los catalizadores con contenido de titania, se calcularon las energías de borde con el método propuesto por Weber [106] ($[\text{F}(\text{R}\infty) \times \text{h}\nu]^2$ vs $\text{h}\nu$) de los catalizadores calcinados y se presentan en la Figura 4. 21.

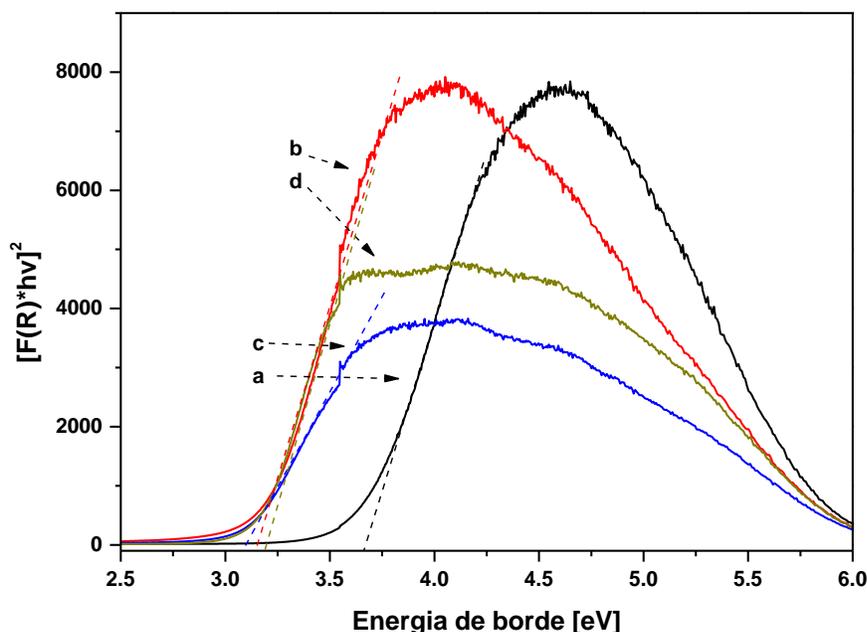


Figura 4. 21. Energía de borde de los catalizadores de los catalizadores no promovidos calcinados a 673 K. a) Mo/Al₂O₃, b) Mo/AT2, c) Mo/AT1, d) Mo/TiO₂.

Las energías de borde resultantes para los catalizadores calcinados de Mo/Al₂O₃, Mo/AT2, Mo/AT1, Mo/TiO₂ fueron de 3.63 ± 0.03 , 3.14 ± 0.03 , 3.08 ± 0.03 y 3.18 ± 0.03 eV respectivamente. Estos decrementos en la energía de borde, respecto al catalizador Mo/Al₂O₃, se han correlacionado con el tamaño de las especies MoO_x debido a los cambios en las interacciones metal-soporte producidos por la presencia de la titania en el soporte [101]. Ahora bien, en la literatura [106] se ha mencionado que las especies MoTh tales como Mo₂O₇²⁻ y MoO₄²⁻ poseen energías de borde mayores a 3.5 eV, aproximadamente de 3.8 y 4.3 eV respectivamente. Por otro lado, las especies octaédricas tales como MoO₃ y Mo₇O₂₄⁶⁻ muestran energías de borde aproximadamente de 3.00 y 3.4 eV,

respectivamente. Ahora bien, la muestra de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó una energía de borde cercana a 3.8 eV, por lo tanto, en este catalizador, las especies Mo^{Th} serían más abundantes que las Mo^{Oh} . Por su parte, en los catalizadores con contenido de titania, pareciera que las especies octaédricas son más abundantes que en el catalizador soportado en alúmina. No obstante, en estos catalizadores con contenido de titania la interpretación es complicada debido al traslape de las bandas de conducción de la titania y del molibdeno. Por lo tanto, para diferenciar la existencia de las especies de Mo^{Oh} con el soporte de la titania, se realizó una comparación con las energías de borde obtenidas para los soportes (ver Figura 4. 19). Así entonces, se observó un desplazamiento a menores energías de borde debido a las especies de Mo soportadas.

En el caso del catalizador soportado en alúmina no es complicado observar la modificación del material por las especies de Mo, ya que la energía de borde disminuyó de 5.00 a 3.63 eV. Por su parte, en los catalizadores con contenido de titania se vieron los siguientes decrementos: 3.53 eV en AT2 a 3.14 eV en Mo/AT2, 3.35 eV en AT1 a 3.08 eV en Mo/AT1 y de 3.26 eV en TiO_2 a 3.18 eV en Mo/ TiO_2 . Es necesario considerar que las energías de borde estos materiales no pueden ser menores que las energías de los soportes puros ya que la energía de la titania traslapa las señales en los espectros de UV-vis. Sin embargo, si las especies de Mo estuvieran en su mayoría en coordinación tetraédrica, las energías de borde los catalizadores de Mo serían cercanas a los valores de los soportes puros. Con base en esto, se podría decir que las especies de Mo presentes en los soportes con contenido de Ti, se encontrarían en su mayoría en coordinación octaédrica y en el catalizador soportado en alúmina, serían en su mayoría de coordinación tetraédrica.

Para obtener más información sobre las especies soportadas, se correlacionaron con el número de átomos de Mo cercanos siguiendo la ecuación propuesta por Weber [106] $N_{\text{Mo}}=16 - 3.8 \times E_b$ y los resultados se exponen en la Figura 4. 22.

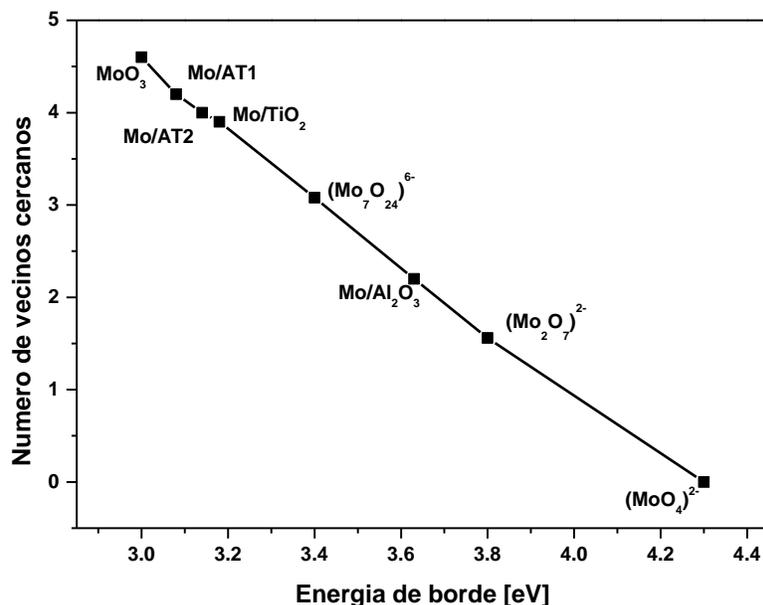


Figura 4. 22. Correlación entre la energía de borde y el número de vecinos cercanos de los catalizadores de Mo soportado calcinados a 673 K.

De acuerdo con la Figura 4. 22 se aprecia una disminución en el tamaño de la estructura conforme aumenta la energía de borde. Así, el catalizador soportado en alúmina presentó mayor energía de borde y por tanto tiene menor número de vecinos cercanos debido a la mayor concentración de especies tetraédricas de Mo presentes (~2). Por otro lado, los catalizadores soportados en AT2, AT1 y TiO₂, muestran mayor número de vecinos cercanos confirmando la coordinación octaédrica y partículas más grandes de las especies de Mo-O (~4). Comparando con los patrones descritos en la literatura [106], los cuales también están incluidos en la Figura 4. 22, en los catalizadores de Mo soportados en AT2, AT1 y TiO₂ se aprecia que se acercan a las especies de MoO₃. Sin embargo, ya que no puede descartarse el traslape producido por la titania del soporte para estas energías de borde, en una aproximación, las especies octaédricas presentes en estos catalizadores serían más parecidas a [Mo₇O₂₄]⁶⁻ que a MoO₃.

Esta configuración puede ser asociada como resultado de las interacciones de los molibdatos en solución con las cargas superficiales. Ya que el punto isoeléctrico de la alúmina es mayor que en los óxidos mixtos y la titania, es decir, tiene mayor número de cargas positivas, los aniones de Mo se anclan con mayor fuerza en esta. Por lo tanto, tienen mayor interacción y se dispersan más [107-109]. En caso contrario, al disminuir el número de cargas positivas superficiales, los aniones de Mo se

repelen y no se anclan adecuadamente, de tal forma que durante el proceso de calcinación tienden a aglomerarse y formar partículas de MoO_x más grandes. Las especies de Mo más grandes son más fáciles de reducir y esto podría dar lugar a mayor sulfuración de la fase activa y por ende, a una mayor actividad [34, 110-112]. Esto está de acuerdo con lo propuesto anteriormente en la sección 4.1.2.

4.2.3.1.3. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores de CoMo soportados

Los espectros para los sistemas CoMo calcinados sobre los diferentes soportes se exponen en la Figura 4. 23.

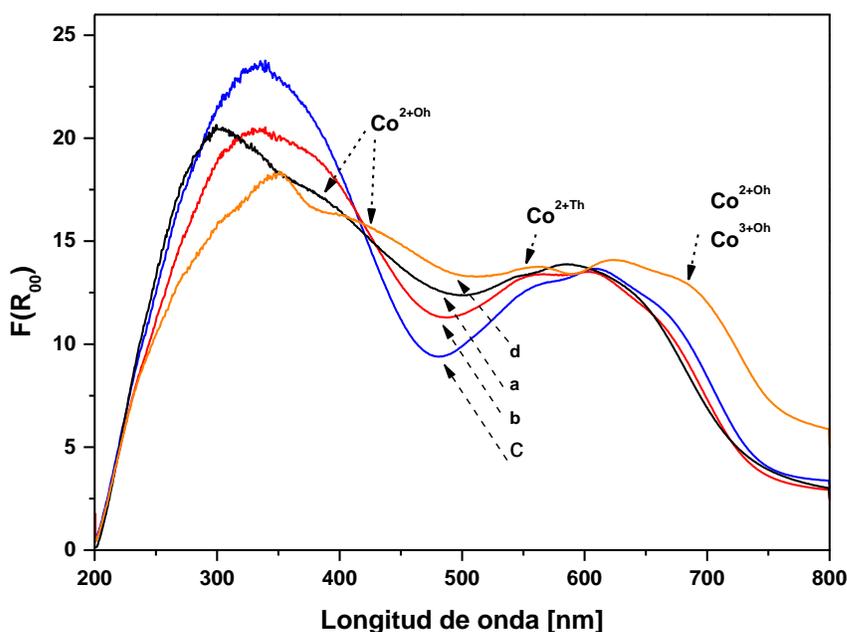


Figura 4. 23. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores promovidos calcinados a 673 K. a) CoMo/ Al_2O_3 , b) CoMo/AT2, c) CoMo/AT1, d) CoMo/ TiO_2 , e) TiO_2

La banda localizada de 200-360 nm se asignó a la transferencia de carga metal-ligando (TCML) para $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, como se expuso en la sección 4.2.3.1.2. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la TCML para $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ se traslapó en los posibles cambios en la coordinación de las especies de Mo presentes en los soportes con contenido de titanio. A pesar de esto, las bandas de transición electrónica para las especies de Co^{2+} en la región del visible se pueden observar en todas las muestras, como se observa en la Figura 4. 23. Para el catalizador de CoMo/ Al_2O_3 el hombro ubicado cerca de los 400 nm puede ser asignado a especies de Co^{2+} en coordinación octaédrica (Co^{Oh} ; $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$) [113]. Sin embargo en los catalizadores con contenido de titanio esta última señal también se podría ver traslapada por la TCML del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [98, 114, 115]. En el

catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el triplete localizado en la región de transiciones d-d de 500-650 nm ha sido asociado con especies de Co^{2+} en coordinación tetraédrica (Co^{Th}) en forma de CoAl_2O_4 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$) [116, 117]. Para mejorar el análisis se realizó un acercamiento a la zona del espectro visible en la cual corresponden las transiciones metal-ligando como se observa en la Figura 4. 24.

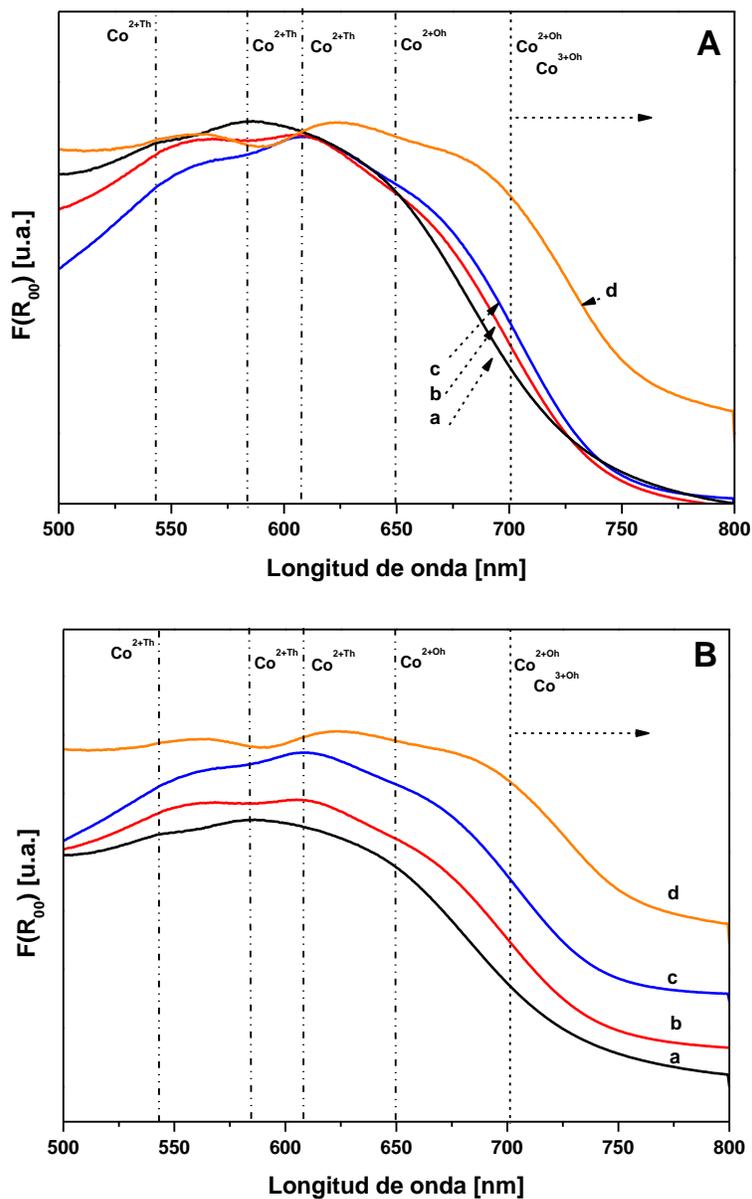


Figura 4. 24. Acercamiento de 500 – 800 nm de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores promovidos calcinados a 673 K A) traslapados B) separados. a) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CoMo}/\text{AT}2$, c) $\text{CoMo}/\text{AT}1$, d) CoMo/TiO_2 .

Específicamente, las señales identificadas en 540, 580 y 614 nm (transiciones $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P)) se han asociado con especies Co^{2+} en coordinación tetraédrica [117-119]. En esta región, los catalizadores soportados en AT2 y AT1 mostraron un decremento en la intensidad de absorción y un ligero desplazamiento a mayores longitudes de onda en la banda relacionada con el Co^{Th} . Este comportamiento podría sugerir una disminución en las especies Co^{Th} , en forma de $CoAl_2O_4$ en estos catalizadores comparado con la muestra $CoMo/Al_2O_3$. Sin embargo, las especies Co^{Th} podrían seguir existiendo en otro tipo de complejo. Con base en lo anterior, si consideramos que las especies $CoAl_2O_4$ deberían disminuir en los catalizadores soportados en AT2 y AT1 debido a la presencia de la titanía y no deberían de existir en el catalizador de TiO_2 , las señales ubicadas de 500 – 700 nm de estos catalizadores podrían asociarse también con especies de Co, las cuales han sido atribuidas con transiciones d-d ($^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ y $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (P)), presentes complejos de Co octaédricos [120, 121]. Las señales identificadas en los catalizadores con contenido de titanía cercanas a 650 y 700 nm han sido relacionadas con iones Co^{2+} y Co^{3+} en coordinación octaédrica que podrían estar en forma de Co_3O_4 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$) [113, 116, 117, 119]. Así, es posible sugerir que las especies Co^{Oh} son más abundantes en los catalizadores soportados en AT2, AT1 y TiO_2 .

4.2.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores de $CoMo/AT1$ y $CoMo/TiO_2$ no fueron incluidos en ésta y las siguientes técnicas de caracterización debido a que el objetivo de este trabajo se enfoca en el estudio del óxido mixto $Al_2O_3-TiO_2$ en las reacciones de HDO. Con base en esto, el catalizador soportado en AT2 fue el más activo por gramo de Mo. Los perfiles de la reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores de $CoMo$ soportados en Al_2O_3 y AT2 se muestran en la Figura 4. 25.

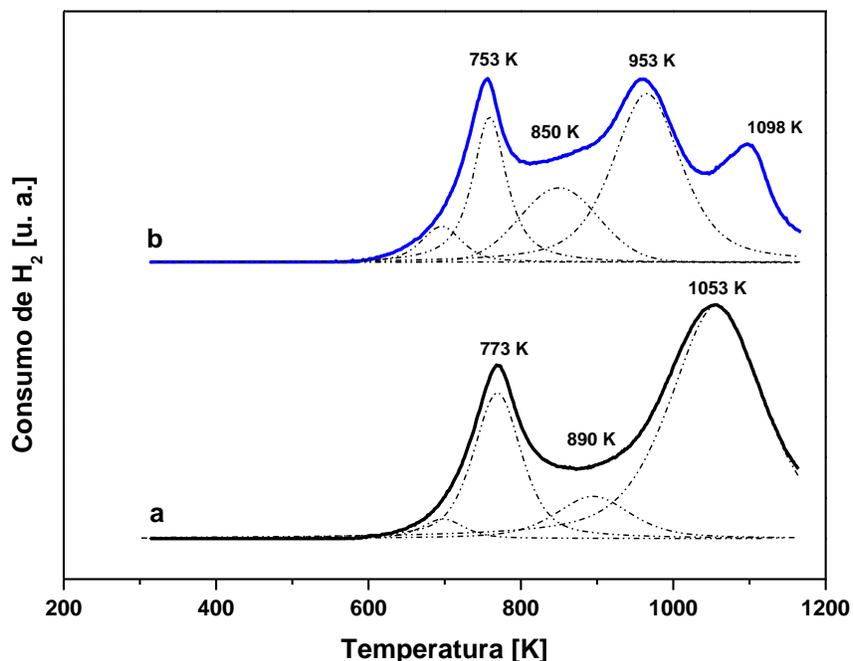


Figura 4. 25. Perfiles de TPR para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2 calcinados a 673 K. a) CoMo/Al₂O₃, b) CoMo/AT2.

Ambos perfiles de TPR expuestos en la **Figura 4. 25** muestran dos picos principales derivados de la reducción de las especies MoO_x dispersas. En el catalizador de CoMo/Al₂O₃, el pico de baja temperatura (~773 K), ha sido asociado con una primera reducción del molibdeno Mo⁶⁺→Mo⁴⁺ de especies octaédricas fáciles de reducir. Un segundo pico más ancho a mayor temperatura (1053 K) se ha asignado a la reducción de Mo⁶⁺→Mo⁴⁺ de especies tetraédricas que interactúan fuertemente con el soporte y a la reducción Mo⁴⁺→Mo⁰ [114, 122]. Este resultado indica que las especies MoTh son más difíciles de reducir y son más abundantes que las especies Mo^{Oh} en el catalizador soportado en alúmina. Por su parte, ya que el Co se incorpora fácilmente al soporte de alúmina debido a la alta temperatura de calcinación y bajo contenido en peso, el pico ancho de alta temperatura podría involucrar la reducción del Co²⁺ como sucede en CoAl₂O₄ [123]. Particularmente en la muestra CoMo/AT2, se puede encontrar un pico a más de 1000 K, este es asignado a la reducción de la titania del soporte Ti⁴⁺→Ti³⁺ que debido a su interacción con la alúmina se reduce a mayor temperatura que la titania pura [105].

Con la presencia de la titania en el soporte, ambos picos de reducción se desplazaron a menores temperaturas (753 K y 953 K). Así mismo, el pico encontrado a partir de la descomposición ubicado a 890 K en la muestra CoMo/Al₂O₃ presentó el mismo desplazamiento a una menor

temperatura (850 K). La reducción de este pico se puede asociar con una mezcla de especies Mo^{Oh} y Mo^{Th} , mientras que las bandas localizadas a mayores temperaturas se han asignado a especies metálicas con interacciones metal-soporte fuertes [119, 122, 124].

El análisis cuantitativo de los perfiles de TPR se presentan en la Tabla 4. 7. Debido a la complejidad de la descomposición matemática se consideró lo siguiente: la suma de las áreas por debajo de los 800 K se asignó a especies de Co y Mo con menor interacción metal-soporte, es decir octaédricas. De la misma forma, la suma de las áreas por arriba de 800 K, el Co y Mo soportado son difíciles de reducir, por lo tanto, se asignó como especies en coordinación tetraédricas. En la muestra CoMo/AT2, el pico que aparece 1098 K, no se consideró en esta suma ya que se interpretó como la reducción de la titania en el soporte.

Tabla 4. 7. Consumo de hidrógeno y relación de las especies octaédricas y tetraédricas de Co y Mo obtenidas a partir de los perfiles de TPR de los catalizadores de CoMo calcinados a 673 K.

Catalizador	$(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Oh}}$	$(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Th}}$	Th/Oh
	$[\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$	
	>800 K	<800 K	
CoMo/ Al_2O_3	14512	61933	4.2 ± 0.4
CoMo/AT2	14631	44587	3.0 ± 0.3

El consumo de hidrógeno de los picos de baja temperatura fue el mismo para ambas muestras. No obstante, el catalizador soportado en alúmina consumió 1.4 veces más hidrógeno que su igual soportado en óxido mixto en la señal detectada a más de 800 K. Así, la relación entre las especies tetraédricas y octaédricas que se exponen en la Tabla 4. 7 indica proporcionalmente un mayor contenido de especies metálicas fácilmente reducibles están presentes en el catalizador con contenido de titania. De acuerdo con los análisis de la caracterización por reflectancia difusa en la región UV-Vis de los catalizadores de Mo y CoMo, tal incremento está relacionado con la presencia de especies octaédricas. En resumen, cuando la titania se introduce al soporte, las interacciones metal-soporte disminuyen y dan lugar al incremento de especies Mo y Co en coordinación octaédrica que se reducen a menor temperatura que las especies coordinadas tetraédricamente. Esto también señala que las especies de Mo, se encuentran más dispersas en el soporte de alúmina que en AT2.

4.2.3.3. Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución

Las imágenes obtenidas mediante la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) que se presentan en la Figura 4. 26 muestran cristalitas características de MoS₂, dispersos homogéneamente sobre el soporte. Ambas muestras de catalizadores exhibieron láminas de MoS₂ paralelas orientadas a los bordes con distancia interplanar de 0.62 nm [125]. Se puede observar que las láminas presentes en CoMo/AT₂ son más largas y tienen mayor apilamiento que las presentes en CoMo/Al₂O₃.

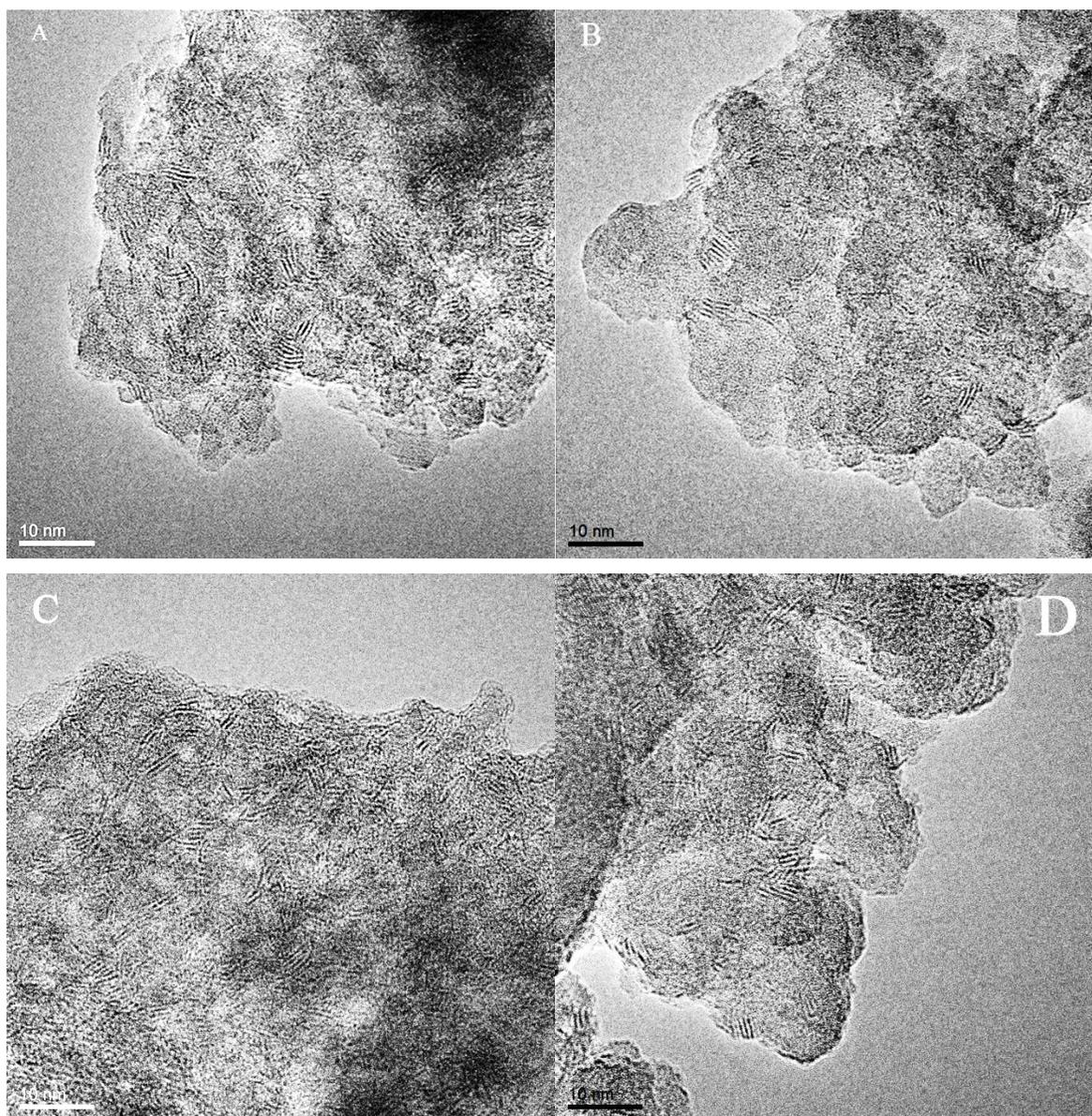


Figura 4. 26. Imágenes de HRTEM para los catalizadores de soportados de CoMo sulfurados A) y C) CoMo/Al₂O₃, B) y D) CoMo/AT₂.

La distribución de la longitud de las láminas de MoS₂ y el número de apilamiento se presentan en la Figura 4. 27.

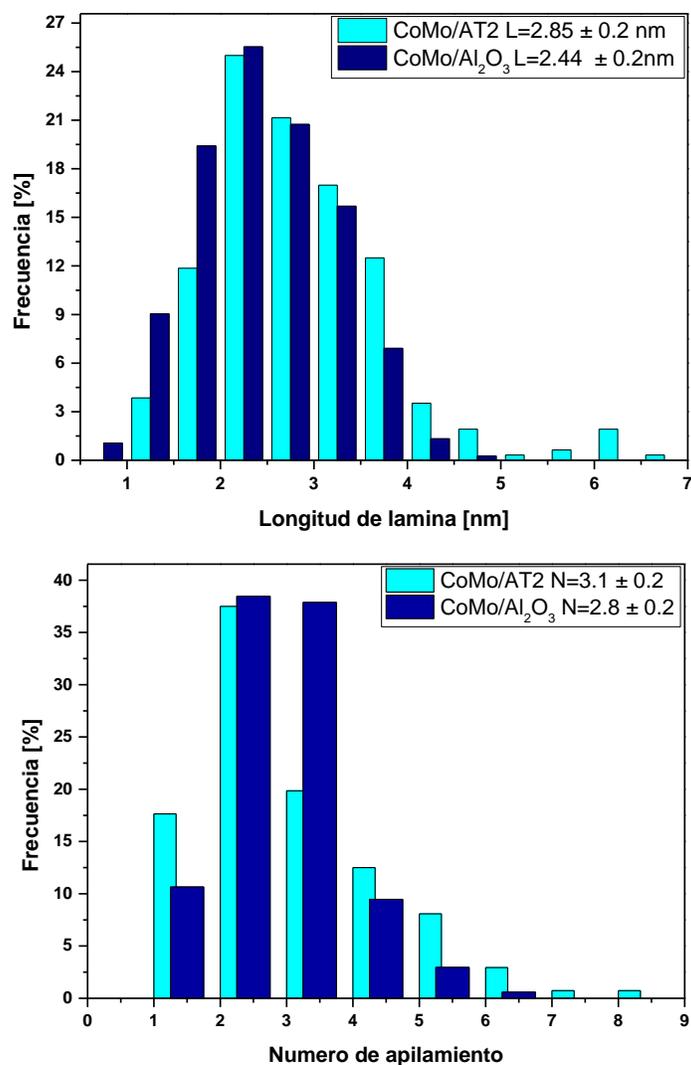


Figura 4. 27. Distribución de las láminas de MoS₂ de los catalizadores soportados de CoMo sulfurados (A) longitud de lámina y (B) número de apilamiento.

El catalizador de CoMo/AT2 mostró una mayor distribución de tamaño de láminas que van desde 1.5 hasta 6.7 nm en comparación con el catalizador de CoMo/Al₂O₃ que mostró láminas de 0.5 hasta 4.5 nm, con un promedio de longitud de 2.8 y 2.4 nm respectivamente, pero siendo 2.5 nm la más frecuente para ambos catalizadores. El promedio de apilamiento de las láminas fue similar para ambos catalizadores, ~3 láminas. No obstante, los apilamientos más frecuentes en el catalizador CoMo/Al₂O₃ fueron de dos y tres láminas, mientras que en CoMo/AT2, el más abundante fue de dos

láminas. A pesar de esto, el catalizador soportado en AT2 presentó mayor dominio de apilamientos que van desde una hasta ocho láminas en contraste con el catalizador soportado en alúmina que su mayor apilamiento fue de seis láminas. Los apilamientos mayores a tres láminas fueron más frecuentes en el catalizador soportado en AT2 en comparación al catalizador sin titanía. De acuerdo con estos resultados, puede sugerirse que el catalizador soportado en AT2 mostró menor dispersión que el soportado en alúmina.

En la Tabla 4. 8 se exponen los valores del molibdeno presente en los bordes (Mo_e) y el molibdeno total (Mo_T) calculados a partir del modelo geométrico hexagonal de Kasztelan [126]. Los cálculos se exponen en el apéndice F. Donde L_{MoS_2} es la longitud promedio de las láminas, n es número de enlaces Mo-Mo, Mo_e son los átomos de Mo en el borde y Mo_T son los átomos de Mo totales.

Tabla 4. 8. Número de átomos de Mo totales y de borde para los catalizadores de CoMo soportado sulfurados a 673 K.

Catalizador	L_{MoS_2} [Å]	n	Mo_e	Mo_T	Mo_e/Mo_T
CoMo/ Al_2O_3	24	3.8	23	56	0.41
CoMo/AT2	28	4.4	27	74	0.36

Como se puede observar en la Tabla 4. 8, la cantidad de átomos de Mo presentes en el borde del catalizador de CoMo/ Al_2O_3 es de aproximadamente 23, mientras que en el catalizador CoMo/AT2 es de 27 (17 % mayor). Por lo tanto, los átomos totales en la lámina se incrementaron 1.3 veces en el catalizador con contenido de titanía respecto al soportado en alúmina. Es necesario recordar que el catalizador de AT2 presentó un área mayor y por lo tanto presentaría mayor carga de Mo en la superficie del catalizador. Con base en esto, la relación entre los átomos del borde y los totales, demuestra que proporcionalmente hay 17 % menos átomos en los bordes en este catalizador. Esto indica que al introducir titanía al soporte, las láminas de MoS_2 crecen más y tienen un apilamiento mayor y dan lugar a la disminución de la cantidad de átomos de Mo en los bordes. Sin embargo, como se vio en los resultados de reacción, estos átomos de Mo en los bordes se promueven más por el Co que contrarresta la pérdida de dispersión.

Los cambios de dispersión se relacionaron con la disminución en la fuerza de interacción metal-soporte debido a la presencia del TiO_2 en el soporte, como se propuso en las técnicas de caracterización del catalizador en la fase óxido. Tanto los análisis de TPR como los de DRS UV-vis,

mostraron que la fuerza de interacción metal-soporte disminuyó en el catalizador soportado en AT2 y por lo tanto más especies de Mo^{Oh} están presentes en este catalizador y se promueven en mayor grado por el Co^{Oh} a pesar de la disminución de la dispersión de las láminas de MoS_2 en los catalizadores sulfurados.

4.2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en catalizadores sulfurados de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{AT2}$. La Figura 4. 28 presenta la región de 220 a 245 eV en donde se ubican las energías de los electrones en los niveles de Mo. Además, se ubica en esta misma región la energía de los electrones del nivel 2s de los átomos de azufre.

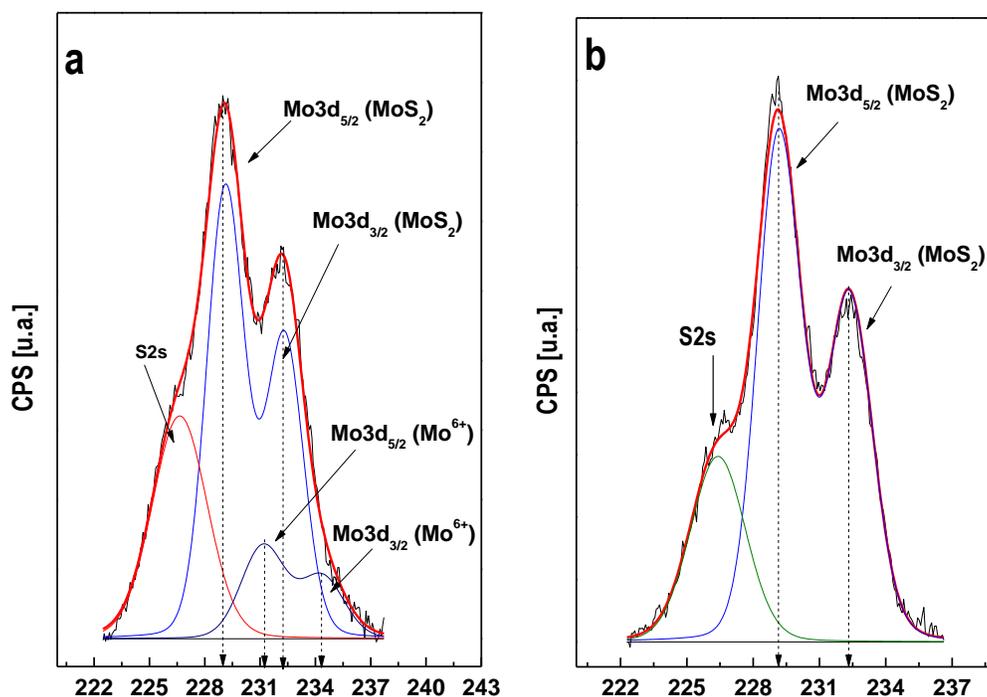


Figura 4. 28. Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 673 K de a) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y b) $\text{CoMo}/\text{AT2}$.

De la Figura 4. 28 se puede observar que el Mo en ambos catalizadores presentó señales a 228.1 y 232.27 eV correspondientes a las energías en los niveles $\text{Mo3d}_{5/2}$ y $\text{Mo3d}_{3/2}$ respectivamente, las cuales se han atribuido al Mo^{4+} en estado sulfuro (MoS_2) [127]. Así mismo en ambos catalizadores se puede observar una señal a 225.5 eV que corresponde al S2s. En el catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se

observan las señales a 231.3 y 234.33 eV que se asocian con $\text{Mo}3d_{5/2}$ y $\text{Mo}3d_{3/2}$ respectivamente y que corresponden al Mo^{6+} presente en Mo en estado óxido [85, 127, 128]. Estas señales no se vieron en el catalizador de CoMo/AT2, por lo tanto, este catalizador presentaría mayor grado de sulfuración que su similar soportado en alúmina. Los espectros de XPS para el Co se muestran en la Figura 4. 29.

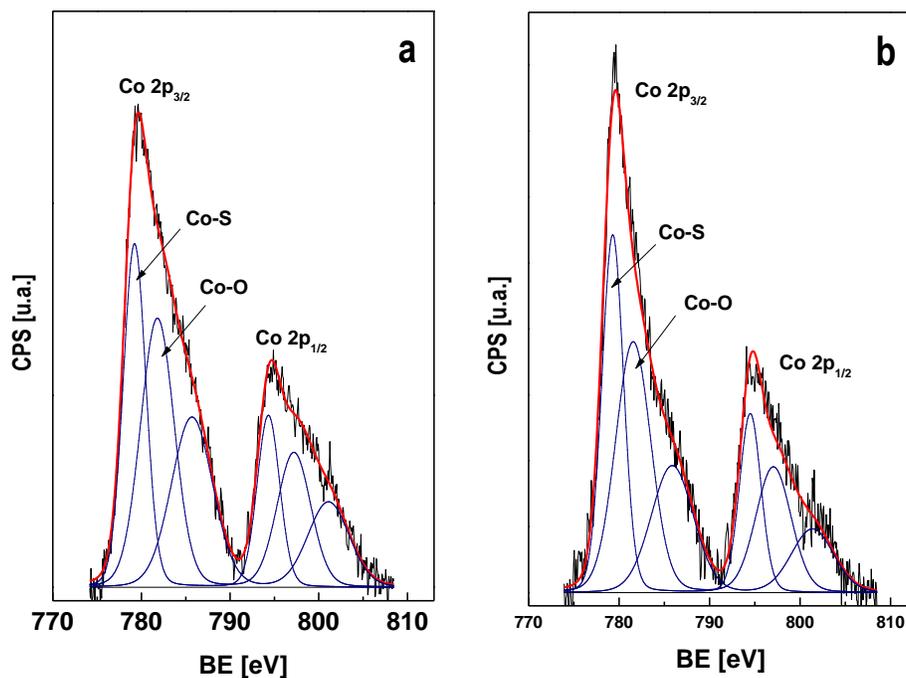


Figura 4. 29. Espectros de XPS de Co presente en los catalizadores sulfurados a 673 K de a) CoMo/Al₂O₃ y b) CoMo/AT2.

La Figura 4. 29 muestra que el Co en ambos catalizadores presentó señales en 779.2 y 781.8 eV correspondientes a las energías en el nivel $\text{Co}2p_{3/2}$ que corresponden al Co en estado sulfuro (Co_9S_8 y CoMoS) y al Co en estado óxido, respectivamente [129-131]. En la Tabla 4. 9 se muestran las posiciones de las energías de enlace y sus proporciones de las muestras analizadas.

Tabla 4. 9. Energías de enlace (eV) de los catalizadores de CoMo soportados sulfurados a 673 K.

Catalizador	Al2p	Ti2p _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Co2p _{3/2}	S2p
CoMo/Al ₂ O ₃	74.5	-	229.1 (87 %)	779.2 (30 %)	162.2
			231.3 (13 %)	781.8 (70 %)	
CoMo/AT2	74.5	459.2	229.1 (100 %)	779.3 (32 %)	162.0
				781.6 (68 %)	

A partir de los valores expuestos en la Tabla 4. 9 se observa que la señal presentada por el aluminio en ambas muestras corresponde a su forma óxido Al_2O_3 . Así mismo, el titanio presente en el caso del óxido mixto, también se encuentra en estado óxido [108]. En el caso de la fase activa, la muestra soportada en AT2 mostró una sulfuración del Mo 13 % mayor comparada el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por su parte, el Co expuso una sulfuración cercana al 30 % (781.3 eV; Co^{2+} como CoO) en ambos catalizadores, esto es de esperarse ya que es bien sabido que no se alcanza una sulfuración total del Co [85, 101, 128, 132]. Por su parte, el azufre presente en ambos catalizadores presentó la señal atribuida al azufre S^{2-} que se ha asociado con el Mo y Co en forma de MoS_2 y Co_9S_8 [129, 133].

En la Tabla 4. 10 se muestran las relaciones atómicas de los elementos presentes en los catalizadores sulfurados.

Tabla 4. 10. Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores de CoMo soportados sulfurados a 673 K.

Catalizador	Al/Ti	Mo/Co	S/Mo	S/Co	S/(Co+Mo)	Co/(Co+Mo)
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	2.4	1.7	4.0	1.2	0.29
$\text{CoMo}/\text{AT2}$	1.94	2.0	2.3	4.6	1.5	0.32

Los análisis por XPS muestran que la relación atómica Mo/Co disminuyó 0.83 veces en el catalizador soportado en AT2 respecto al catalizador soportado en alúmina. Conjuntamente, las relaciones atómicas S/Mo y S/Co son 1.3 y 1.2 veces mayores en el catalizador $\text{CoMo}/\text{AT2}$ comparado con $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Así mismo, en el catalizador $\text{CoMo}/\text{AT2}$ las relaciones de S/(Co+Mo) y Co/(Co + Mo) son mayores 1.3 y 1.1 veces respectivamente. Con base en los valores nominales de las relaciones atómicas entre el Co y el Mo (Mo/Co=2.3 y Co/(Co+Mo)=0.3), estos resultados señalan que el Co interacciona menos con el soporte de tal forma que se forman menor cantidad de aluminatos, por lo tanto, hay más Co disponible en la superficie del catalizador. Así, cuando la titania está presente en el soporte, el Co interacciona más con el Mo, lo que resulta en un mayor grado de sulfuración y promoción de la fase MoS_2 .

Se ha reportado en trabajos previos que el TiO_2 incorporado al óxido mixto Al_2O_3 - TiO_2 juega un papel importante en la promoción de la fase activa. Así, se le ha atribuido a la un mayor grado de sulfuración por decremento de la interacción metal soporte y a la disminución de la energía del enlace Mo-S debido a la transferencia de electrones del Ti al Mo, compensando así las pérdidas en la dispersión [50, 68, 69, 98, 134, 135]. Aunado a esto, el incremento en la cantidad de las especies Co^{Oh}

en la superficie del catalizador aumentó la disponibilidad del metal promotor para decorar los bordes de azufre de las láminas de MoS₂, y dio lugar a una mayor formación de fase CoMoS lo que resultó en una actividad de la HDO del fenol superior. La ruta de hidrogenólisis (ruta DDO) procede mediante la adsorción η_1 en el borde de S, mientras que la hidrogenación del anillo aromático (ruta HYD) procede preferencialmente por la adsorción plana η_5 en los bordes de Mo de las láminas de MoS₂ [19, 26, 136]. Por lo tanto, una mayor promoción del borde de S en el catalizador de CoMo/AT2, genera una mayor cantidad de sitios activos para la hidrogenólisis comparado con los bordes de Mo que han sido asociados para la hidrogenación. En este sentido, el borde de S es el responsable para el rompimiento del enlace σ C-O del fenol y del ciclohexanol pero no para la hidrogenación del enlace π C=C presente en el ciclohexeno. Consistente con lo descrito, la conversión del benceno mediante hidrogenación fue dos veces mayor para CoMo/Al₂O₃ comparado con el catalizador de CoMo/AT2.

Se ha reportado que los sitios coordinadamente insaturados (CUS) presentes en los bordes de azufre se comportan como sitios ácidos de Lewis y son los responsables para la ruta de DDO. Adicionalmente, el ataque de sitios ácidos y básicos de Bronsted (grupos SH- y S- respectivamente) son esenciales para completar el rompimiento del enlace C-O [19, 37, 137]. Por otra parte, se ha propuesto que la ruta de HYD también tomaría lugar en los CUS [27]. Sin embargo, estas reacciones de reducción necesitan un mayor número de sitios saturados (grupos SH-, sitios ácidos de Bronsted) que los de la ruta DDO para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación [26, 27, 43]. Ya que el catalizador CoMo/AT2 presenta mayor selectividad hacia la ruta de DDO, se propone que mayor número de sitios ácidos de Lewis están presentes en el borde de S, debido a la mayor promoción del Co comparado con el catalizador soportado en alúmina. De manera alterna, el H₂S da lugar a la creación de sitios ácidos Bronsted sobre el soporte de alúmina [138]. Es posible que este tipo de acidez tenga contribución en la ruta de HYD en los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ [95, 139, 140]. No obstante es necesario considerar que la disponibilidad de los sitios activos puede contribuir a la actividad de los sitios sin importar su fuerza ácida [27]. Este argumento es consistente con la mayor inhibición de la ruta de DDO que de la ruta de HYD en el catalizador de CoMo/Al₂O₃ cuando el CS₂ se introduce en la reacción de HDO. El H₂S generado a partir del CS₂ compite con la ruta de DDO del fenol por las vacantes de azufre, mientras que la HYD se lleva a cabo de manera similar en ambos catalizadores probados.

4.2.4. Conclusiones

El uso del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=2$) como soporte disminuye las interacciones metal soporte lo que provoca el incremento de las especies óxido en coordinación octaédrica de Mo, las cuales se encuentran menos dispersas, pero son más fáciles de reducir. Por lo tanto, la menor interacción metal-soporte aumenta las especies octaédricas de cobalto que dan lugar a mayor promoción de los bordes de azufre de las láminas de MoS_2 durante la sulfuración, lo que contrarresta la disminución de la dispersión. Así, la mayor sulfuración y promoción aumenta la fracción de sitios activos CoMoS por lo tanto la actividad de hidroxilación de fenol también aumenta. Además, la mayor promoción por el Co forma sitios para la hidrogenólisis, lo que produce mayor benceno. Con base en esto, en la reacción de HDO de fenol los productos alicíclicos se generan principalmente por los intermediarios oxigenados (ciclohexanona y ciclohexanol) y en menor medida por la hidrogenación de benceno. Adicionalmente, la mayor cantidad de Co^{Oh} no sólo promueve a la fase MoS_2 , sino que también disminuye la competencia entre el fenol y el H_2S generado del agente sulfurante por los sitios activos. Por lo tanto, la inhibición de la actividad catalítica por el agente sulfurante es menor incluso al aumentar la concentración de este último. Finalmente, la ruta de hidrogenólisis no disminuye al mismo grado que en el catalizador soportado en alúmina. Esto hace que el catalizador soportado en óxido mixto tenga un mejor desempeño global y tenga potencial para realizar la HDO de moléculas más complejas. Además, debido a la selectividad hacia la formación de aromáticos, este catalizador puede ser útil en la producción de gasolinas.

4.3. EFECTO DE LA CARGA DE Mo Y Co EN EL CATALIZADOR DE Al₂O₃-TiO₂

4.3.1. Efecto de la concentración de Mo en catalizadores de Mo/AT2

Con base en los resultados de la sección anterior, se concluyó que la adición de titanía en el soporte aumentó la actividad de la HDO de fenol y la selectividad hacia la ruta de DDO debido a cambios en la dispersión y coordinación de las especies en estado óxido. Por lo tanto, es interesante estudiar estos últimos parámetros en el catalizador soportado en AT2 para entender mejor este sistema. Así, esta sección está enfocada a estudiar los efectos de la carga de Mo soportado en AT2 en el desempeño de la reacción ya que se encontró que los catalizadores soportados en este material son más activos que los soportados en Al₂O₃ y su uso puede ser potencial para otras moléculas más complejas.

Los resultados de la reacción de HDO de fenol en catalizadores no promovidos se exponen en la Figura 4. 30.

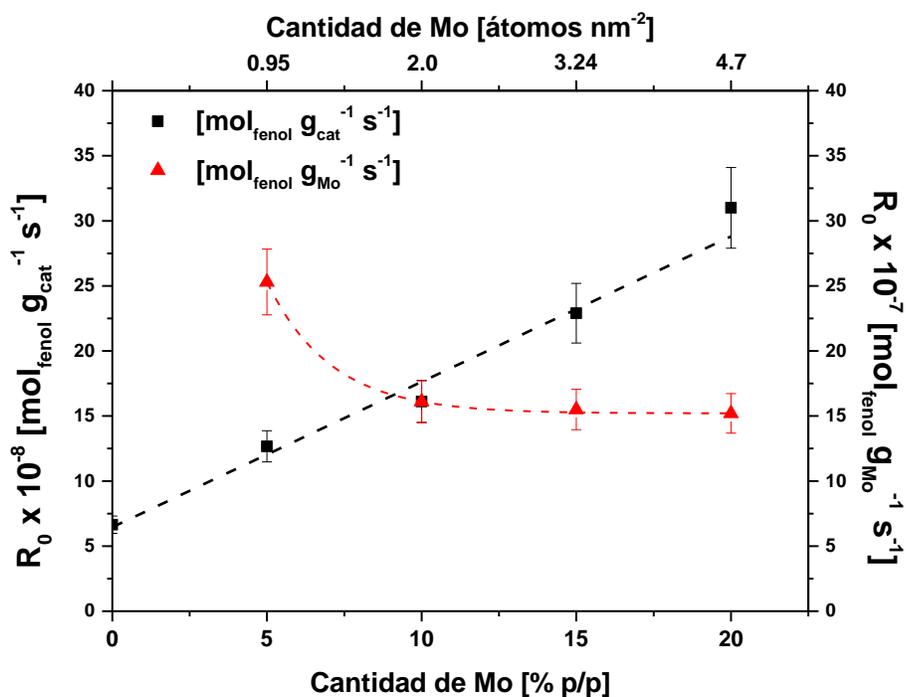


Figura 4. 30. Velocidades iniciales de reacción en la HDO de fenol para los catalizadores sulfurados de Mo/AT2 respecto a la variación de cantidad de Mo a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S, (■) por gramo de catalizador, (▲) por gramo de Mo.

En la Figura 4. 30 se aprecia que el soporte por sí mismo es activo. Así mismo, cuando la actividad es evaluada por gramo de catalizador, se observa un aumento lineal en la velocidad inicial

que va desde el doble (en el catalizador de 5 % p/p Mo), hasta 5 veces más activo (en el catalizador de 20 % p/p Mo). Ahora bien, paralelamente, al evaluar la actividad catalítica por gramo de Mo, se ve un decrecimiento exponencial en la actividad respecto a la carga de Mo. Conjuntamente ambos perfiles indican que la dispersión de las especies de Mo disminuye al aumentar la cantidad de Mo hasta aparentar ser constante. Por lo tanto, se puede esperar que a cargas mayores de 20 % p/p Mo, ambos perfiles tengan un comportamiento horizontal constante.

Al 5 % p/p de Mo, las especies formadas de MoS_2 se encuentran bien dispersas y presentan sitios más activos que en los demás catalizadores ya que casi todo el Mo que se sulfuró se encuentra disponible para formar los sitios activos. La literatura menciona que las especies soportadas interactúan fuertemente con el soporte y pueden formar estructuras parecidas a $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; las cuales contienen iones de molibdato Mo^{6+} coordinados tetraédricamente que son difíciles de sulfurar [138, 141]. No obstante, en este catalizador, la titania del soporte evita que se formen este tipo de estructuras. Así, la menor interacción metal-soporte de la titania del soporte AT2 causa que las especies de Mo se puedan dispersar y sulfurar [134, 135].

Por otro lado, la línea recta en la Figura 4. 30, que va en aumento con la cantidad de Mo, indica que la monocapa aún no se forma hasta 20 % p/p Mo. Esto es debido a que la menor interacción metal-soporte da lugar a estructuras de Mo^{6+} que se polimerizan y se coordinan octaédricamente [107]. Como consecuencia, la dispersión disminuye, pero la facilidad para sulfurar el Mo aumenta [34, 141]. Sin embargo, al formarse especies más grandes, mayor cantidad de Mo queda en el centro de los cristales de MoS_2 y es desaprovechado. Por lo tanto, existe una compensación por la cantidad de sitios lábiles que se forman por la mayor sulfuración a pesar de la pérdida de dispersión. Consecuentemente, se puede suponer que a cargas mayores del 20 % p/p, la monocapa se saturaría y formaría estructuras tipo clúster que no se sulfuran en su totalidad, por lo tanto, la actividad se mantendría constante o disminuiría [134].

Con la finalidad de obtener más información acerca del Mo soportado y los cambios en la actividad y selectividad, es necesario analizar el comportamiento de la evolución de los productos como se expone en la Figura 4. 31.

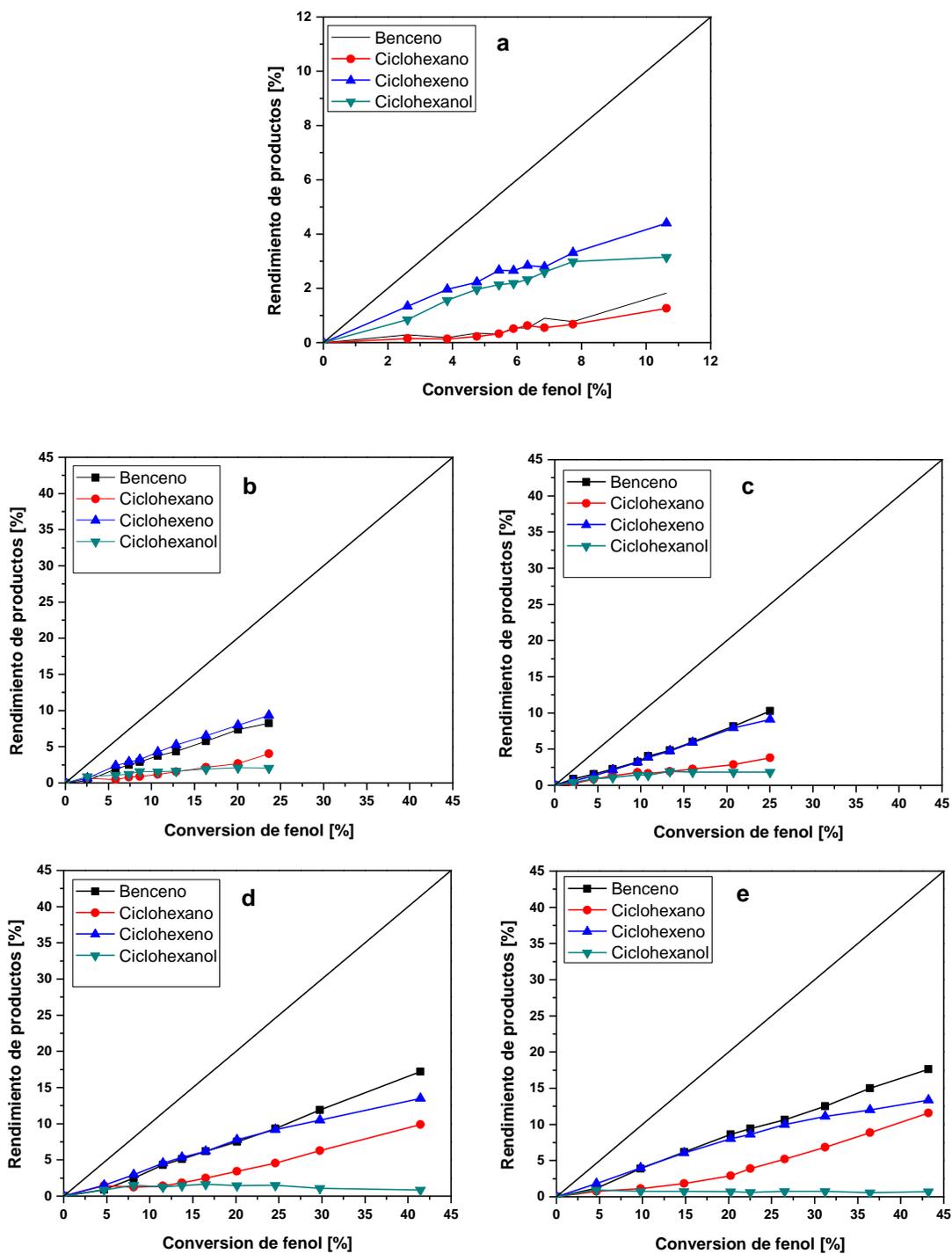


Figura 4. 31. Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S para los catalizadores de Mo sulfurados. a) AT2, b) 5 %p/p, c) 10 %p/p, d) 15 %p/p, e) 20 %p/p. Productos: (■) Benceno, (●) Ciclohexano, (▲) Ciclohexeno, (▼) Ciclohexanol.

Se puede observar en la Figura 4. 31 que el rendimiento de los productos de la reacción de únicamente el soporte de AT2, muestra preferencia hacia la ruta de hidrogenación. Si bien su actividad es muy baja, queda claro que el soporte de óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es activo con preferencia hacia la producción de ciclohexeno y el intermediario oxigenado, mientras que producción de ciclohexano y benceno ocurrió en menor medida.

Por otro lado, al introducir Mo al catalizador se puede observar que en todos los catalizadores la selectividad es similar entre sí, siendo los principales productos el benceno y el ciclohexeno. Así mismo, se puede observar que la producción ciclohexanol y ciclohexano fue menor respecto a los otros dos productos. Al aumentar la carga de Mo en el catalizador la producción de benceno también se incrementa. Respecto a la ruta de HYD, puede ver que el intermediario oxigenado disminuye mientras que la capacidad para hidrogenar el enlace π del ciclohexeno se promueve con la carga de Mo.

Considerando que el soporte puede formar principalmente el intermediario oxigenado y posteriormente ciclohexeno, significa que en el soporte se puede llevar a cabo el primer paso del mecanismo propuesto por Massoth y col. [19], el cual menciona que ocurre la hidrogenación del anillo aromático para formar ciclohexanol y consecutivamente la molécula sufre un ataque ácido de Brønsted por parte de los grupos SH presentes en el soporte para formar una especie protonada de ciclohexanol ($-\text{OH}_2^+$). La presencia de grupos básicos Brønsted (HS^- nucleófilo) en el soporte se confirma debido a que el intermediario reacciona con ellos para eliminar el H_2O de la molécula y formar ciclohexeno. Adicionalmente, el ciclohexeno puede ser formado a partir de la reacción de la eliminación de H_2S del intermediario ciclohexanotiol, el cual se forma por reacciones ácidas catalizadas $\text{S}_{\text{N}1}$ y $\text{S}_{\text{N}2}$ debido a la presencia de grupos HS^- en el soporte [27]. Sin embargo, este compuesto no fue detectado posiblemente por su rápida generación y consumo. La reacción de hidrogenación de ciclohexeno no es favorecida posiblemente por la poca densidad de sitios activos y la competencia que hay por ellos entre el ciclohexanol y ciclohexanotiol. De manera similar, la hidrogenólisis del fenol no es significativa debido a la baja densidad de sitios ácidos Lewis. Por lo tanto, se puede confirmar que tanto la hidrogenólisis como la hidrogenación de ciclohexeno se llevan a cabo en la fase activa de MoS_2 ya que ésta produce sitios ácidos Lewis y sitios metálicos.

Al cargar el catalizador con Mo, la actividad aumentó significativamente, así como la generación de los productos. En todos los catalizadores los productos principales fueron benceno y ciclohexeno, por lo que se puede decir que la fase activa proporciona los sitios para llevar a cabo la

hidrogenólisis de los enlaces σ C-O tanto del fenol como del ciclohexanol. En otras palabras, se tienen los mismos tipos de sitios en todos los catalizadores y aumentan con la cantidad de carga de Mo. Esto ocurre a pesar que el agente sulfurante podría estar compitiendo por los sitios ácidos Lewis, responsables de la hidrogenólisis del borde de S [36, 94, 142]. Por lo tanto, al aumentar la capacidad de romper el enlace σ C-O, el consumo de ciclohexanol también se incrementa dando lugar a mayor producción de ciclohexeno. Sin embargo, el ciclohexeno también se consume para producir ciclohexano el cual aumenta con la conversión y con la carga de Mo. Si se consideran las reacciones que se llevan a cabo en el soporte sin carga de Mo, a 5 % p/p de Mo, podría haber contribuciones por parte del soporte para la producción de ciclohexanol que reacciona rápidamente en la fase activa de MoS₂ para producir ciclohexeno. Debido a que, en el soporte la producción de ciclohexano y benceno es mínima, en cargas mayores del 5 % p/p de Mo, la generación de ambos productos depende principalmente de los sitios que proporciona la fase MoS₂.

La velocidad inicial de la reacción de HDO de fenol en el catalizador de Co/AT2 comparado con el soporte se presenta en la Tabla 4. 11.

Tabla 4. 11. Velocidad de reacción inicial de la HDO de fenol a 5.5 MPa y 593 K para el soporte de AT2 y el catalizador sulfurado de Co/AT2.

Catalizador	[x10 ⁸ mol·(g _{cat} ·s) ⁻¹]
AT2	6.6 ± 0.6
Co/AT2	9.1 ± 0.9

El catalizador de Co/AT2, presentó una actividad 1.3 mayor respecto al soporte de AT2. Esto indica que el Co sulfurado forma sitios activos, de tal forma que aumentan la actividad. No obstante, esta actividad es 0.3 veces menor a la actividad del catalizador Mo/AT2 al 5 % p/p. Con base en esto, en la Figura 4. 32 se expone el rendimiento de los productos para el catalizador de Co/AT2.

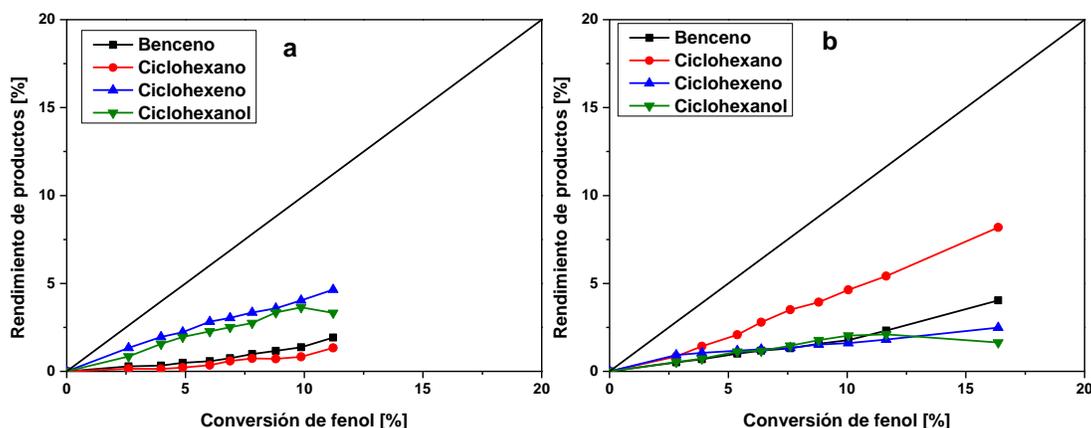


Figura 4. 32. Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S para a) soporte de AT2 y b) catalizador de Co/AT2 sulfurado. Productos: (■) Benceno, (●) Ciclohexano, (▲) Ciclohexeno, (▼) Ciclohexanol.

Como se expone en la Figura 4. 32, en el catalizador de Co/AT2, el principal producto a lo largo de la reacción es el ciclohexano. Por su parte, los demás productos muestran rendimientos similares, hasta el 15 % de conversión en donde se observa que el ciclohexanol disminuye su rendimiento, mientras que del benceno y del ciclohexeno aumentan. Esto quiere decir que en la fase Co_9S_8 los sitios con la capacidad de romper el enlace σ de $\text{C}_{\text{AR}}\text{-OH}$ son escasos. No obstante, la mayor producción de ciclohexano infiere que el ciclohexanol tendría que transformarse en ciclohexeno para después hidrogenarse y formar ciclohexano. Esto se puede explicar considerando que primero se lleva a cabo la hidrogenación parcial del anillo aromático para dar lugar a este intermediario el cual es más fácil de romper el enlace σ ya que el enlace C-OH tiene menor energía de enlace que $\text{C}_{\text{AR}}\text{-OH}$ (339 y 468 kJ/mol respectivamente) [19]. Ahora bien, debido también al poco contenido de Co en el catalizador ($\sim 3\%$ p/p) el soporte no está completamente cubierto por este metal. Por lo tanto, en este caso, el soporte también jugaría un papel. Si se toma en cuenta que el soporte por si solo mostró selectividad a la producción de ciclohexanol y ciclohexeno, es posible que estos productos también se hayan generado en el soporte del catalizador Co/AT2. Cómo se propuso anteriormente el soporte puede proveer de sitios ácidos y básicos de Brønsted para llevar a cabo la formación del ciclohexeno. Por otro lado, la fase activa Co_9S_8 , provee mayor cantidad de sitios metálicos para poder llevar a cabo la hidrogenación del ciclohexeno. En otras palabras, el sulfuro de Co soportado mostró una funcionalidad hidrogenante mientras que el soporte pudo contribuir a la producción del intermediario y del ciclohexeno.

4.3.2. Efecto de la cantidad de Co en la promoción de catalizadores CoMo/AT2

La cantidad de Co en la promoción es un factor importante a considerar en la optimización de catalizadores. La variación de la concentración de Co se expone en la Figura 4. 33.

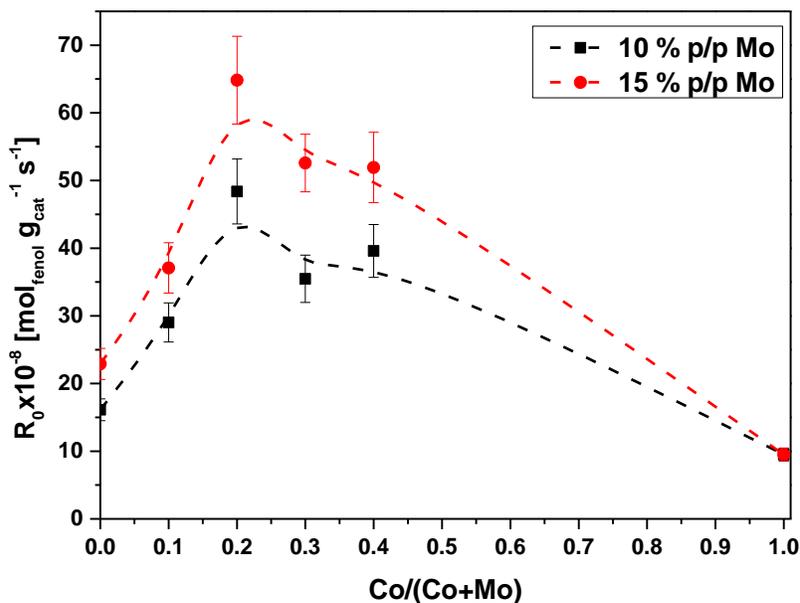


Figura 4. 33. Velocidades iniciales de reacción de la HDO de fenol respecto a la variación de concentración de Co en los catalizadores promovidos CoMo/AT2 a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S.

Como se puede observar en la Figura 4. 33 al incrementar la cantidad de Co en los catalizadores la velocidad inicial de reacción muestra un máximo con una relación $Co/(Co + Mo)=0.2$ en ambas series. A esta relación atómica, el factor de promoción es de 2.8 respecto al catalizador sin promover.

Se encontró que la velocidad inicial de la serie con 15 % p/p de Mo es 1.3 veces mayor que la de 10 % p/p de Mo en el máximo. Así mismo, se observa el efecto promotor del Co, ya que al agregarlo en una proporción de $Co/(Co + Mo)=0.1$, la velocidad inicial de la reacción aumentó 1.80 y 1.60 veces para 10 % p/p y 15 % p/p de Mo, respectivamente.

Por otro lado, con una relación de $Co/(Co + Mo)=0.3$ la promoción disminuyó 0.7 veces para el catalizador 10 % p/p de Mo y 0.8 veces para el catalizador de 15 % p/p de Mo respecto al máximo.

Finalmente, al aumentar la cantidad de Co en una relación $Co/(Co + Mo) = 0.4$, se apreció, que respecto al máximo, la velocidad inicial es 0.8 veces menor para ambas series.

Debido a que el factor de promoción del Mo por el Co es el mismo para las dos series (Figura 4. 33), así como la selectividad, no hay diferencias significativas en el rendimiento de productos entre las series. Con base en esto en la Figura 4. 34 se exponen los rendimientos de productos de los catalizadores de 15 % p/p de Mo en función de la variación de la relación $Co/(Co+Mo)$.

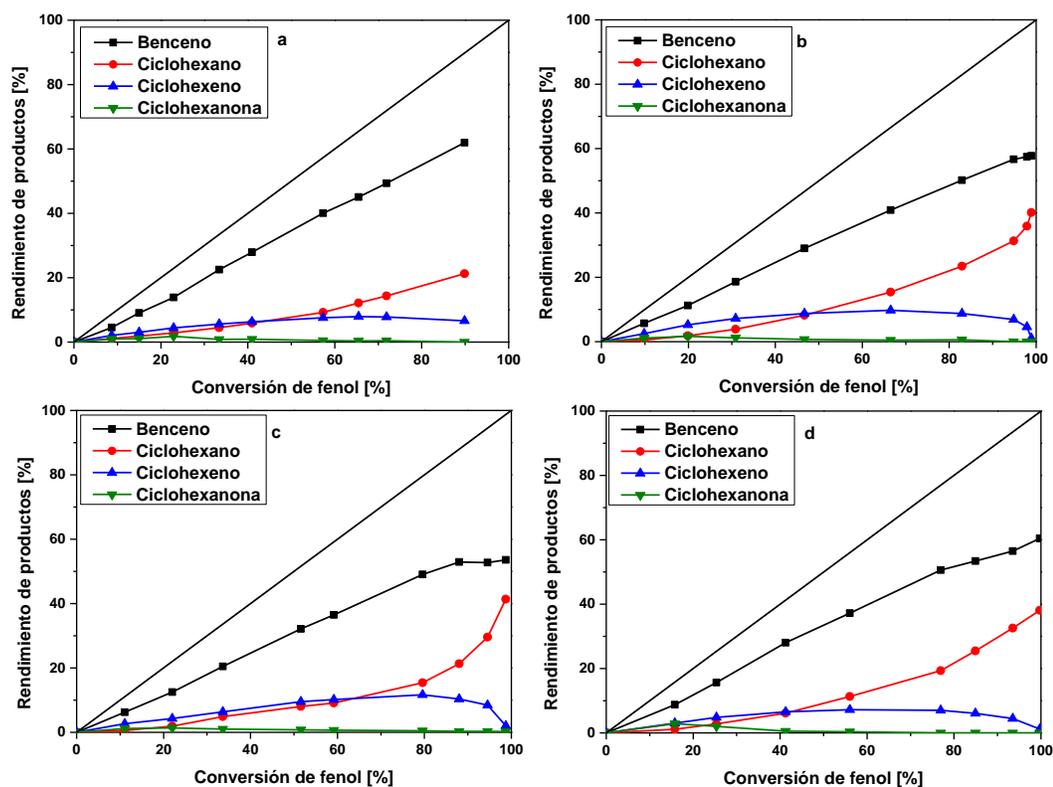


Figura 4. 34. Rendimiento de productos de fenol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm S en función de la cantidad de Co para los catalizadores de CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo sulfurados. $Co/(Co + Mo)$ a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3 y d) 0.4. Productos: (■) Benceno, (●) Cyclohexano, (▲) Cyclohexeno, (▼) Cyclohexanona.

En la Figura 4. 34 se observa que el benceno es el principal producto de reacción independientemente de la cantidad de Co y que la selectividad es similar. A conversión menor del 20 %, la selectividad es prácticamente igual para todos los catalizadores. Las diferencias son más visibles a conversión mayor del 50 % en donde se puede ver que la cantidad de ciclohexano aumenta su rendimiento en todos los catalizadores excepto en el que tiene una relación 0.3 el cual muestra 1.3

veces más ciclohexeno que los demás catalizadores. Así mismo, es posible ver en alta conversión que al aumentar la cantidad de Co la producción de ciclohexano es 1.1 veces superior en el catalizador de con relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.4$ respecto a los demás catalizadores.

Tomando en cuenta que la fase activa Co_9S_8 provee carácter hidrogenante al catalizador es de esperarse que al incrementar la cantidad de Co en el catalizador la ruta de HYD aumente como se observa en la Figura 4. 34. Es decir, que a una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.4$, el Co no sólo promueve la ruta de DDO en los bordes de la fase activa de MoS_2 como se explicó en la sección 4.2.1 sino que también contribuye a la hidrogenación debido a la formación de clústers de Co_9S_8 que aportan a la generación de ciclohexano. Esto puede explicar la disminución en la actividad cuando se tiene una relación $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.3$ o 0.4 respecto a la proporción $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$.

Como se observa en la Tabla 4. 12, la relación de las rutas DDO y HYD disminuyó con el aumento de Co en la carga.

Tabla 4. 12. Relación de las rutas de desoxigenación directa (DDO) e hidrogenación (HYD) al 20 % de conversión para el catalizador de CoMo con 15 % p/p de Mo en función de la variación de la cantidad de Co sulfurado a 673 K.

$\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$	DDO/HYD
0.1	1.75 ± 0.1
0.2	1.60 ± 0.1
0.3	1.36 ± 0.1
0.4	1.27 ± 0.1

Debido a que el Co dio lugar a la formación de la fase activa CoMoS , y generó sitios con capacidad para la hidrogenólisis, estos catalizadores tanto a 10 % p/p y 15 % p/p de Mo mostraron al benceno como su producto principal. Al estar el Co en bajas concentraciones ($\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$; entre 0.7 y 1 % p/p de Co), promueve los sitios activos responsables de la hidrogenólisis ya se posiciona en los bordes de S de las láminas de MoS_2 [10, 137]. No obstante, esta promoción podría ser insuficiente de tal forma que la actividad es menor. Cuando se presentó una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ (1.5 – 2.5 % p/p de Co), que mostró ser un máximo en la promoción, el Co generaría en mayor cantidad la fase CoMoS , lo que significa mayor sulfuración de la fase activa y resulta en un incremento en la actividad. Ya que algunas láminas de MoS_2 quedan sin promover y se presenta mayor cantidad de Co_9S_8 en comparación con el catalizador anterior, da lugar al ligero aumento en la HYD. Cuando la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) > 0.2$ (3 – 6 % p/p de Co), se forma mayor cantidad de Co_9S_8 ,

que tiene menor actividad que MoS_2 y CoMoS , pero aporta suficiente carácter metálico para producir ciclohexano. Así mismo, es posible que algunas láminas de MoS_2 no se promovieron adecuadamente por las interacciones del Co con el soporte, es decir, que el Co en exceso puede tener mayor interacción con el soporte que con el Mo y se dispersa o forma aluminatos.

4.3.3. Caracterización de catalizadores

4.3.3.1. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores en estado óxido

Los espectros UV-vis para los catalizadores de Mo/AT2 en función de la cantidad de Mo se muestran en la Figura 4. 35. Las bandas de absorción que muestran estos catalizadores se deben a las transiciones de transferencia de carga metal-ligando de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ y que se ubica entre los 200 y los 450 nm. Así mismo, se incluyó al soporte de AT2 como referencia, el cual mostró una banda entre los 200 y los 400 nm y centrada en 300 nm que corresponden a la transferencia de carga metal ligando del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [54, 97].

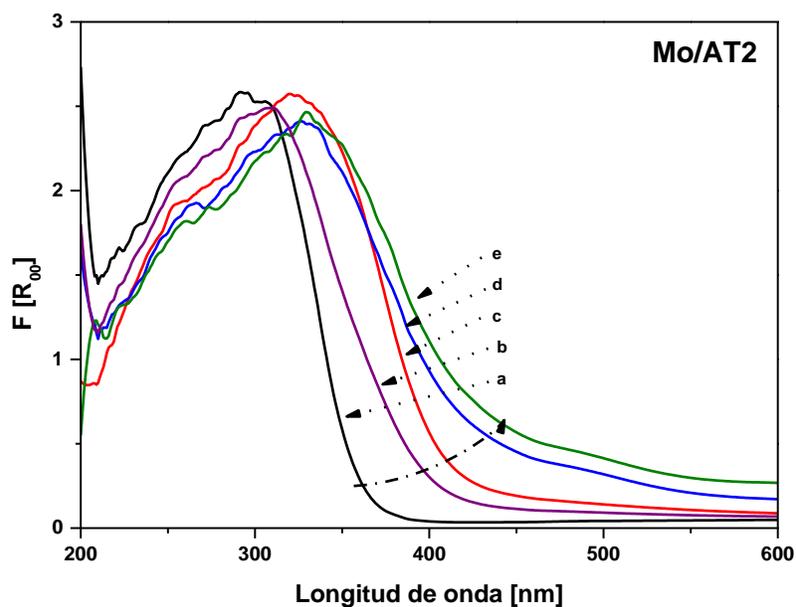


Figura 4. 35. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de Mo no promovidos soportados en AT2 en función de la cantidad de Mo calcinados a 673 K. a) 0 % p/p Mo, b) 5 % p/p Mo, c) 10 % p/p Mo, d) 15 % p/p Mo, e) 20 % p/p Mo.

Los perfiles de absorción que se exponen en la Figura 4. 35 muestran un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda con el incremento de carga de Mo en el catalizador. Es importante

mencionar que la transferencia de carga metal ligando del $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ pueden traslapar a las bandas de transferencia de carga metal-ligando de $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. No obstante, con base en el espectro del soporte usado como referencia, es notorio el desplazamiento a mayores longitudes de onda. Esto indicaría que al aumentar la carga de Mo en el catalizador se forma mayor cantidad de especies octaédricas las cuales tienen bandas en la región de 300 a 350 nm [102, 104]. Las energías de borde de los catalizadores no promovidos soportados en AT2 calculadas mediante la ecuación de Weber [106] se exponen en la Figura 4. 36.

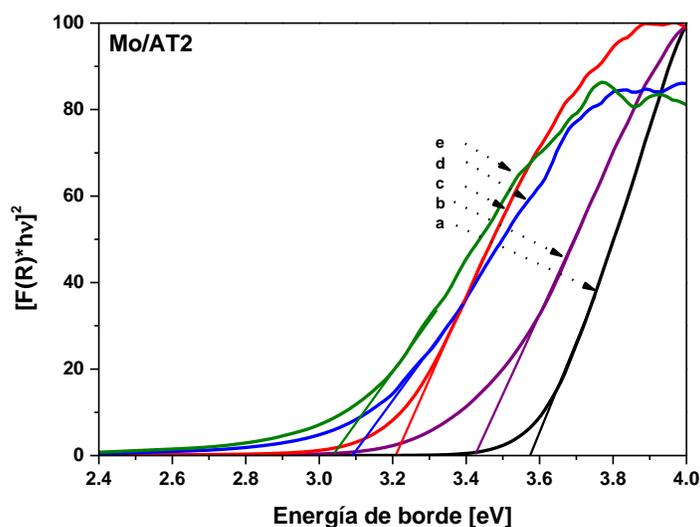


Figura 4. 36. Energía de borde de los catalizadores no promovidos soportados en AT2 en función de la carga de Mo calcinados a 673 K. a) 0 % p/p Mo, b) 5 % p/p Mo, c) 10 % p/p Mo, d) 15 % p/p Mo, e) 20 % p/p Mo.

Se puede apreciar en la Figura 4. 36 un desplazamiento a menores energías de borde conforme aumenta la carga de Mo en los catalizadores soportados en AT2. Para el soporte de AT2 la energía de borde fue de 3.53 eV, al ser impregnado con el 5 % p/p de Mo la energía de borde cambió a 3.42 eV. Posteriormente, al aumentar la cantidad de Mo, la energía disminuyó a 3.20 eV para 10 % p/p de Mo, 3.08 eV para 15 % p/p de Mo y finalmente 3.03 eV para 20 % p/p de Mo. Por lo tanto, las especies Mo^{Oh} tienden a formarse con el incremento la concentración de Mo. Mediante el cálculo de vecinos cercanos es posible observar el aumento de vecinos respecto a la carga de Mo como se muestra en la Figura 4. 37.

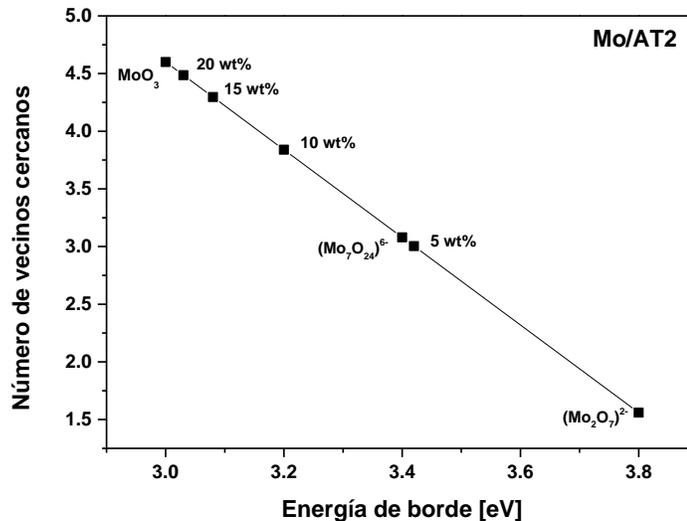


Figura 4. 37. Correlación entre la energía de borde y el número de vecinos cercanos de los catalizadores no promovidos soportados en AT2 en función de la cantidad de Mo calcinados a 673 K.

En la Figura 4. 37 se observa que el catalizador con 5 % p/p de Mo presenta el número de vecinos correspondientes a especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Al aumentar la cantidad de metal en el catalizador, parece que las especies de Mo tienden a formar coordinaciones parecidas al MoO_3 . No obstante, es necesario recordar que la titania enmascara las bandas. Considerando esto, es posible que se tengan más especies Mo^{Th} de las que podrían observar mediante esta técnica. A pesar de esto, se puede afirmar que las especies Mo^{Oh} aumentan al incrementar el contenido de Mo ya que se observa disminución en la energía de borde con el mismo contenido de titania en todos los soportes.

Las especies octaédricas tienden a formarse desde la impregnación de heptamolibdato de amonio ya que pH natural de las soluciones de impregnación disminuye con el aumento de carga de Mo (pH=4.8). Así, las interacciones electrostáticas entre el soporte y las especies iónicas de Mo, tienden a formar especies de Mo en estado óxido más grandes que en los catalizadores soportados en alúmina. Ahora bien, la poca carga de metal en el catalizador de 5 % p/p, causa que el Mo se disperse a tal grado que las especies grandes de molibdatos quedan separadas unas de las otras y tendrían mayor interacción con el soporte (las partes de alúmina) dando lugar a mayor cantidad de especies Mo^{Th} que en los demás catalizadores. Al aumentar la carga de metal, el Mo^{Oh} , crece ya que las interacciones con la Ti son menores que con el Al. De tal forma que las especies crecen, disminuye la dispersión y no forman la monocapa [108]. Por lo tanto, los resultados obtenidos del estudio de la carga de Mo en el soporte de AT2 confirmarían lo expuesto anteriormente en la sección 4.2.

El espectro de reflectancia difusa para el catalizador de Co soportado en AT2 se muestra en la Figura 4. 38.

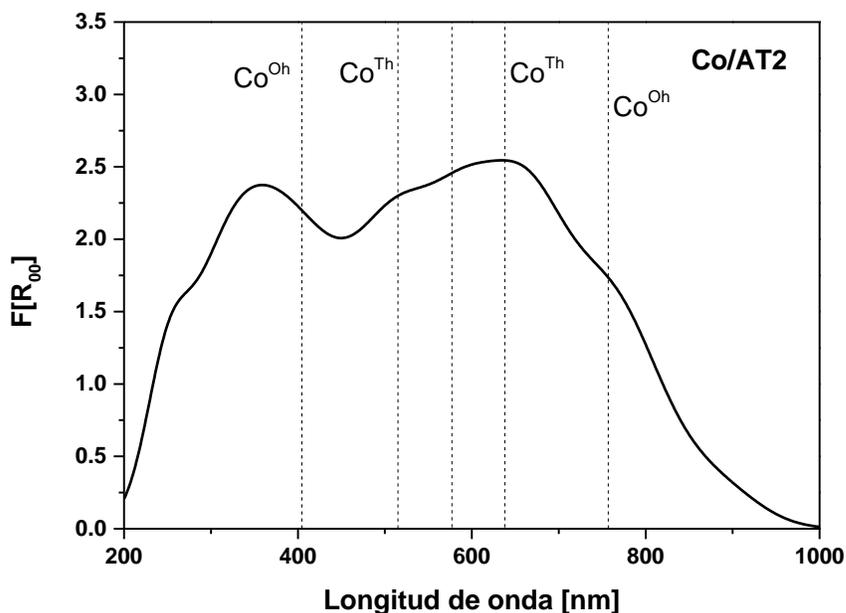


Figura 4. 38. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para el catalizador Co/AT2 calcinado a 673 K.

En la Figura 4. 38 se observa la banda de transferencia $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ característica de la titania presente en el soporte y se encuentra centrada en 354 nm. Esta banda podría contribuir a la propia de Co^{2+} en coordinación octaédrica ubicada cerca de los 400 nm [113]. Las bandas de transición ubicadas en el visible entre los 500 y los 650 nm corresponden a especies de Co^{Th} [117]. Finalmente la banda cercana a los 750 nm se ha asignado a especies Co^{3+} y Co^{2+} en coordinación octaédrica en forma de Co_3O_4 [116]. Con base en esto, se observa que las señales de Co^{Th} son mayores respecto a las de Co^{Oh} , es decir, la mayor parte del Co está en coordinación tetraédrica. Debido a la ausencia del Mo y a la baja concentración de Co presente en el catalizador ($\sim 2\%$ p/p de Co), este se encontraría disperso en partículas pequeñas, las cuales interaccionaron fuertemente con la alúmina del soporte y podría una parte del Co soportado migró a la red del soporte a pesar de la presencia de la titania. Esto es posible ya que la titania del soporte se encuentra dispersa en el soporte como se observó en la sección 4.1.3 [67]. Por lo tanto, esto podría explicar la baja actividad de este catalizador ya que el Co que interacciona con el soporte da lugar a $CoAl_2O_4$, el cual no se sulfuraría. Así mismo, el Co presente en el complejo Co_3O_4 da lugar a la formación de Co_9S_8 el cual es activo [34].

Las señales de la DRS-UV vis de los catalizadores promovidos con 15 % p/p en Mo en función de la cantidad de Co se exponen en la Figura 4. 39.

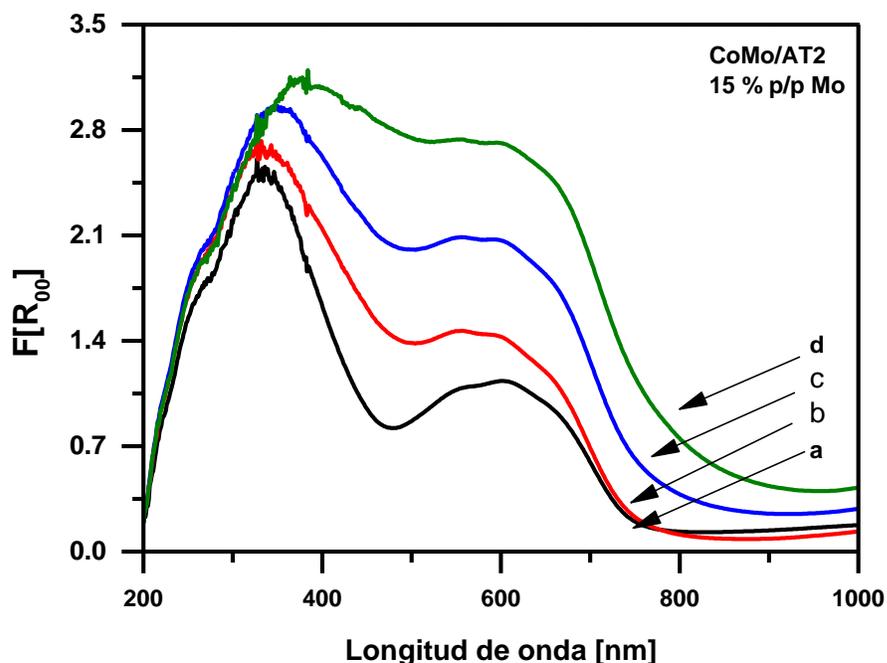


Figura 4. 39. Espectros de reflectancia difusa de UV-vis de los catalizadores oxidados de CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo en función de la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) =$ a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4.

Como se puede apreciar en la Figura 4. 39, las bandas ubicadas entre 200 y 400 nm corresponderían a la transferencia de carga metal ligando $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ que traslapan a las bandas de transferencia de carga metal ligando de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, por lo tanto, se vuelve complicado interpretar esa señal (ver sección 4.2.3.1.3). En ambas series, el aumento en la cantidad de Co provocó un notorio desplazamiento a mayores longitudes de onda, así como un incremento en la intensidad de las bandas que puede estar asociado con el incremento de las especies octaédricas y tetraédricas debido al aumento en la carga. Ahora bien, entre los 400 y 450 nm se ubica una banda relacionada con Co^{2+} en coordinación octaédrica [143]. Posteriormente, las bandas ubicadas en 540, 580 y 614 nm se han asociado a especies tetraédricas de Co^{2+} [98, 114] y finalmente la banda ubicada entre los 650 y 750 nm está relacionada con Co en coordinación octaédrica Co_3O_4 [113, 116].

Para lograr una comparación adecuada entre ambas series y la cantidad de especies Co^{Oh} y Co^{Th} , se realizó la descomposición gaussiana de los picos representativos de cada señal indicados en la literatura [113, 116, 119]. Como ejemplo se muestra en la Figura 4. 40 el catalizador CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo y $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$ ya que fue el catalizador más activo.

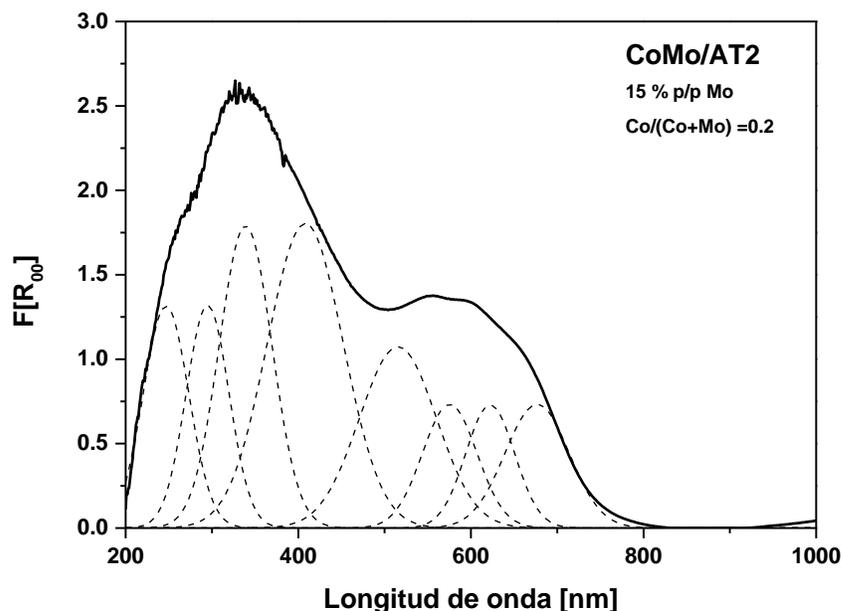


Figura 4. 40. Descomposición gaussiana del espectro de reflectancia difusa de UV-vis del catalizador CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo y $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$ calcinado a 673 K.

Como se puede observar en la Figura 4. 40 las señales características de Co^{Oh} y Co^{Th} se ubican en el rango del visible. Debido a la relativa intensidad de las muestras en el análisis de reflectancia difusa de UV-vis (ver Figura 4. 39) es posible calcular la proporción de Co^{Oh} y Co^{Th} mediante el área de cada pico de la descomposición la relación $F(R_{\infty})_{\text{Oh}}/(F(R_{\infty})_{\text{Oh}} + F(R_{\infty})_{\text{Th}})$ [114]. Para esto se consideró que los picos cercanos a 400 nm y a 700 nm representan las especies Co^{Oh} , mientras que los picos ubicados entre los 500 y los 650 nm representan al Co^{Th} . Esta relación entre coordinaciones de cobalto se correlacionó con la velocidad inicial de reacción como se muestra en Figura 4. 41.

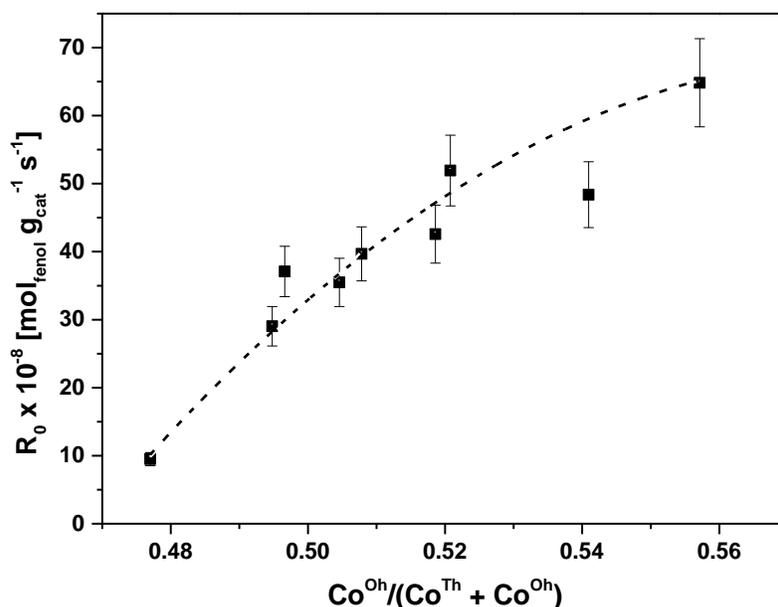


Figura 4. 41. Correlación de la velocidad inicial de reacción de la HDO de fenol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm de S con la fracción de cobalto octaédrico de los catalizadores de 10 % p/p Mo y 15 % p/p Mo.

Los resultados expuestos en la Figura 4. 41 muestran que al incrementar el contenido de Co octaédrico la velocidad de reacción también aumenta. Esto es debido a que el Co^{Oh} usualmente está presente como Co_3O_4 el cual se transforma en Co_9S_8 y además daría lugar a la fase CoMoS por su cercanía con los bordes de MoS_2 . Esto podría indicar que, a bajas cargas de Co, éste se dispersa y forma especies Co^{Th} que interaccionan fuertemente con el soporte de tal forma que se dificulta su sulfuración y algunas podrían migrar de la superficie a la matriz del soporte para formar aluminatos de cobalto. Cuando el Co está en una relación ($\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$), interacciona más con la fase óxido el Mo que con el soporte, así en la sulfuración da lugar a la fase CoMoS durante la sulfuración y consecutivamente la formación de sitios necesarios para llevar a cabo la HDO de fenol. Si bien una parte migra al soporte, su fracción es menor que cuando hay bajas concentraciones de Co. Así mismo, una fracción de Co formaría Co_9S_8 . En el caso donde hay mayor cantidad de Co ($\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.3, 0.4$), una parte interacciona con la fase MoS_2 para formar la fase CoMoS . No obstante, debido a que en este caso hay más Co en la carga, una mayor fracción que en el caso anterior migra hacia el soporte de tal forma que deja de ser activo. Así mismo, la mayor fracción del Co, forma Co_9S_8 de tal forma que la ruta HYD aumenta ligeramente en comparación con los dos casos anteriores.

4.3.3.2. Reducción a temperatura programada

Los perfiles de reducción de los catalizadores de Mo no promovido soportado en AT2 en estado óxido se muestran en la Figura 4. 42.

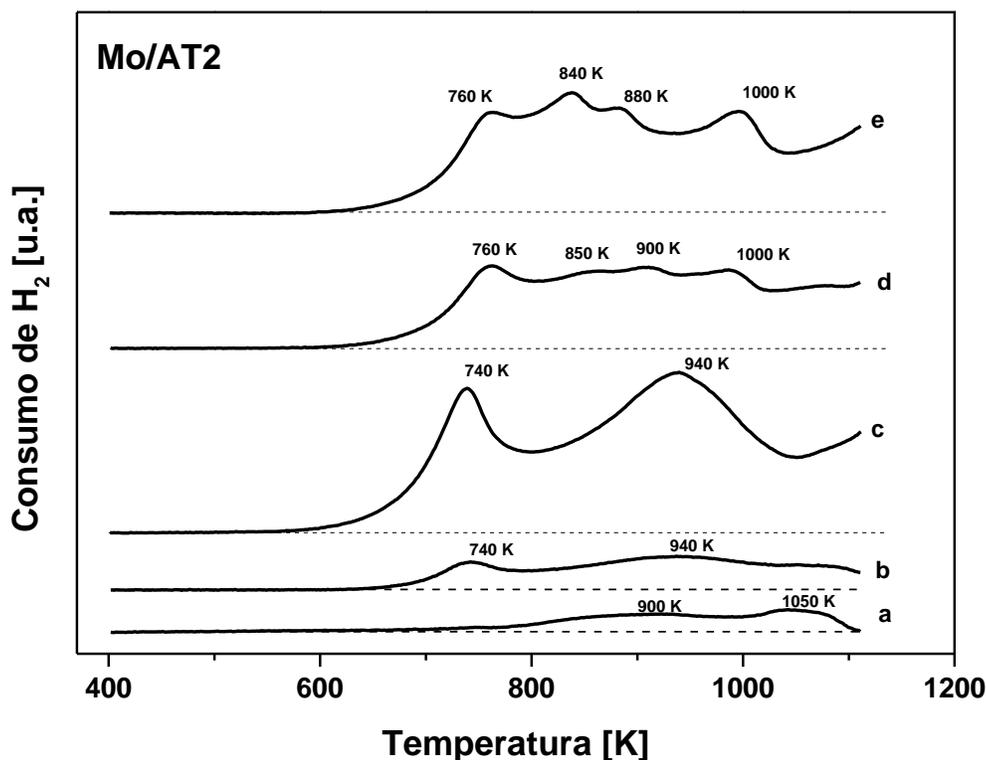


Figura 4. 42. Perfiles de TPR para los catalizadores de Mo/AT2 en función de su contenido de Mo calcinados a 673 K. a) 0 % p/p Mo, b) 5 % p/p Mo, c) 10 % p/p Mo, d) 15 % p/p Mo, e) 20 % p/p Mo.

El perfil de TPR del soporte de Al₂O₃-TiO₂ puro, mostró dos picos de reducción a partir de los 800 K. Esta reducción se debe a la transformación de iones Ti⁴⁺ → Ti³⁺. Por un lado, la señal centrada a 900 K corresponde a iones de Ti⁴⁺ superficiales. El segundo pico, centrado en 1050 K, correspondería a iones de Ti⁴⁺ del seno del soporte [67, 105]. Esto indica que dentro de las señales es necesario considerar la contribución de la reducción del soporte. No obstante, la literatura [105] menciona que aproximadamente sólo el 24 % de la anatasa se reduce en soportes de TiO₂ puro, por consiguiente, debido a la alta dispersión de la titania en el soporte, se esperaría que menos de esta cantidad se reduzca. Esto sugiere que el soporte se puede sulfurar y dar lugar a sitios activos.

Como se puede observar en la Figura 4. 42, todos los catalizadores, con excepción del soporte, muestran picos de reducción que corresponden a $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ y de $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$, en baja (400 – 800 K) y alta (800 -1100 K) temperatura respectivamente [122, 144, 145]. En el caso del catalizador con 5 % p/p de Mo, se observa un pico centrado a 740 K el cual corresponde a especies de Mo con facilidad de reducirse, posiblemente en coordinación octaédrica. Posteriormente, a los 940 K se ve otra señal que es la correspondiente al Mo que interacciona fuertemente con el soporte. Cuando la carga de Mo aumenta a 10 % p/p, se observa un incremento en el consumo e hidrógeno debido a la mayor cantidad de Mo presente. En este perfil también se observan dos señales bien definidas a 740 K y 940 K. En el catalizador de 15 % p/p de Mo, su perfil muestra mayor complejidad al exponer cuatro bandas de reducción. La primera banda (780 K) corresponde a Mo^{Oh} , este pico se desplazó ligeramente a mayor temperatura respecto a los dos catalizadores anteriores debido al incremento en la carga. Este pico es seguido de al menos tres señales ubicadas entre los 800 y los 1000 K las cuales pueden asignarse a una mezcla de ambas coordinaciones con mayor cantidad de especies Mo^{Th} . Así mismo, estas señales también pueden deberse a Mo^{Th} que interaccionan menos con el soporte en comparación con las especies Mo^{Th} presentes en los catalizadores con menos de 15 % p/p de Mo. El pico ubicado a 1000 K, puede asignarse a especies Mo^{Th} del seno que interaccionan fuertemente con el soporte. El perfil del catalizador con 20 % p/p es similar al catalizador anterior, pero con picos más definidos y en menor temperatura. Por lo tanto, se forman mayor cantidad de especies octaédricas de Mo al aumentar la cantidad de Mo en la carga. Adicionalmente, en los catalizadores con carga mayor o igual a 15 % p/p de Mo, la dispersión de Mo^{Th} podría haber disminuido de tal forma que estas especies se reducen más fácilmente que en los catalizadores con menos de 15 % p/p de Mo.

Para un análisis más profundo de estas señales se calculó la cantidad de Mo octaédrico y tetraédrico de cada muestra. Cabe mencionar que a pesar que la descomposición de los perfiles de TPR es compleja, esto provee información aproximada de las especies soportadas. Los resultados se exponen en la Tabla 4. 13.

Tabla 4. 13. Consumo de hidrógeno y proporción de Mo octaédrico y tetraédrico de los catalizadores de Mo/AT2 en función del contenido de Mo calcinados a 673 K.

Muestra	Consumo de H ₂ [$\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$]	Mo ^{Oh} [%]	Mo Th [%]
AT2	5716	-	-
5 % p/p Mo	8474	20	80
10 % p/p Mo	39776	25	75
15 % p/p Mo	52478	29	71
20 % p/p Mo	63343	32	68

Con base en los resultados de la Tabla 4. 13, se aprecia que el consumo de hidrógeno se incrementó con el aumento de la carga de Mo. Esto es lógico ya que requiere más hidrógeno para consumir el Mo superficial y del seno del catalizador. De la misma forma, las especies Mo^{Oh} también aumentaron hasta 60 % respecto al catalizador de 5 % p/p en Mo. Esto es debido a que, al impregnar con poca carga de Mo, éste se dispersa más en el soporte formando especies relativamente pequeñas. Al aumentar la cantidad de Mo, las estructuras octaédricas crecen debido a la cercanía que hay entre ellas. Es importante mencionar que las especies tetraédricas siempre son mayores que las octaédricas debido a la interacción que existe entre la alúmina del soporte y el Mo. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por DRS-UV vis.

Para encontrar información acerca de la reducción del Co y su contribución en los catalizadores promovidos, se realizó el TPR del catalizador de Co/AT2. El perfil de reducción se muestra en la Figura 4. 43.

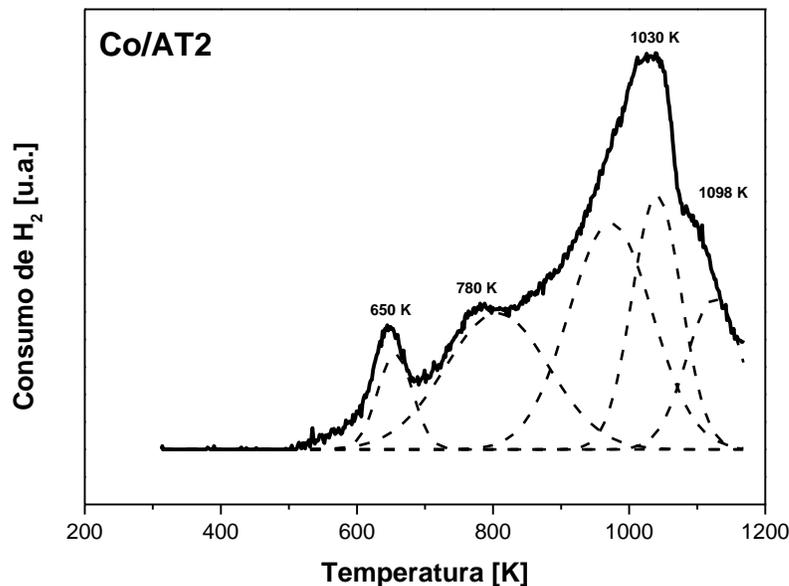


Figura 4. 43. Perfil de TPR para el catalizador de Co/AT2 calcinado a 673 K.

El perfil de reducción del catalizador de Co mostró cuatro señales de reducción ubicadas en 650, 780, 1030 y 1098 K. Mediante descomposición gaussiana se encontraron dos señales en el pico centrado a 1030 K. La primera señal (650 K), está asignada con la reducción de cristales de Co_3O_4 a CoO , es decir, las especies octaédricas de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ [146, 147]. La señal ubicada en 780 K corresponde a iones superficiales de Co^{3+} dispersos. Así mismo, la señal resultante de la descomposición ubicada en 923 K, se atribuye a iones superficiales $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ [145]. El pico ubicado en 1040 K, corresponde a la reducción de cristales de aluminatos de cobalto CoAl_2O_4 [145, 147]. Finalmente, el pico cercano a los 1090K son asignados a la reducción de $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{T}^{3+}$ del soporte [145, 148]. Es posible observar que la cantidad de especies difíciles de reducir (Co^{Th}) es mayor que las especies con menor interacción con el soporte (Co^{Oh}). Esto confirma lo visto en los análisis de DRS-UV vis, ya que la interacción que tiene el soporte con el Co es fuerte, éste último forma especies tetraédricas difíciles de reducir y por lo tanto su sulfuración sería incompleta dando como resultado en actividades menores que los catalizadores de Mo o CoMo.

Como se ha visto anteriormente en la literatura [34], las interacciones que tiene el Co con el soporte disminuyen cuando el Mo está presente. Este comportamiento se observa en la Figura 4. 44. La descomposición gaussiana incluida en el catalizador $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})= 0.1$ sirve como ejemplo de las descomposiciones llevadas a cabo en cada muestra.

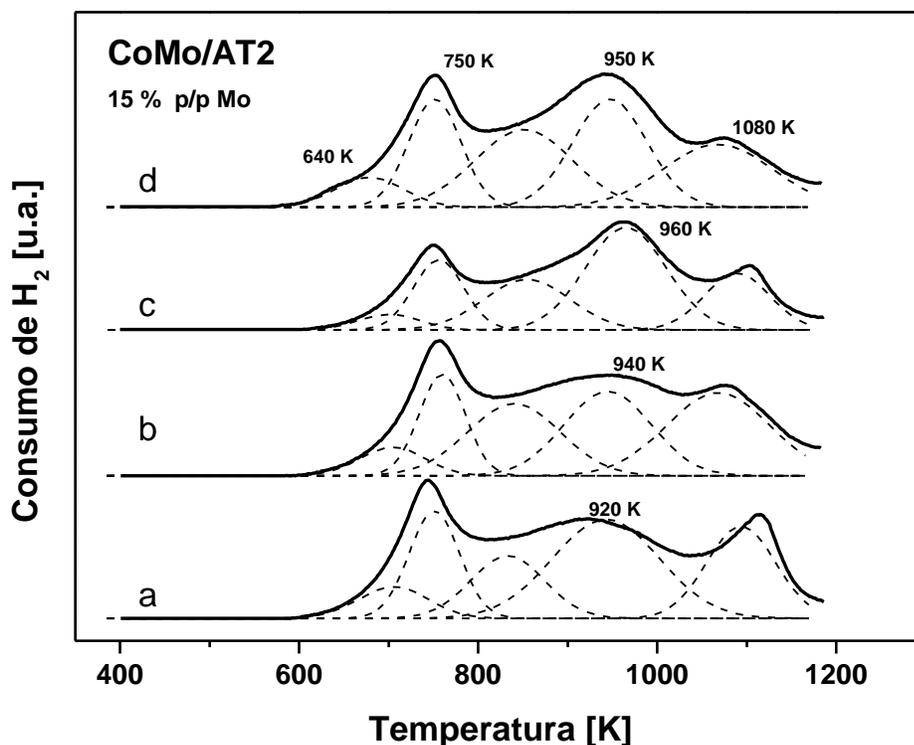


Figura 4. 44. Perfiles de TPR para los catalizadores de CoMo/AT2 con 15 % p/p de Mo en función de la relación Co/(Co + Mo) calcinados a 673 K. Co/(Co + Mo)= a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4.

De manera general los perfiles de TPR expuestos en la Figura 4. 44 son similares entre si y muestran tres picos de reducción: alrededor de los 750 K, otro alrededor de los 950 K y finalmente uno arriba de los 1000 K. Mediante la descomposición de estos picos se encontraron cinco picos adicionales. El primer pico ubicado a menos de 700 K, corresponde a la reducción del Co^{Oh} $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ como se observó en la Figura 4. 43 [147]. El segundo pico, ubicado alrededor de 700 K, corresponde a la reducción de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ [122, 145]. Posteriormente, el tercer pico que está cercano a 850 K, puede asignarse a la reducción de una mezcla de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ y $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ [124]. El pico que se encuentra alrededor de los 940 K, se debe al Mo que interacciona fuertemente con el soporte y que es más difícil de reducir $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ [114]. Así mismo, este podría contener contribuciones de CoAl_4O_3 [123]. Por último, el pico de alta temperatura (> 1000 K) pertenece a la reducción del soporte [105, 145].

Se puede apreciar que no hubo desplazamientos de temperatura en las señales. Sin embargo, en la muestra con $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.4$ se observa un hombro a 640 K, el cual corresponde a Co que

se reduce. Este hombro es más visible en esta muestra debido al mayor contenido de Co en esta muestra e indicaría la segregación del Co_3O_4 . El segundo pico principal, mostró un ligero aumento en la temperatura conforme aumentó el contenido de Co. Esto podría ser debido a las contribuciones del Co^{Th} que está interactuando fuertemente con el soporte. La muestra $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$, que mostró el segundo pico en 930 K, podría indicar que, debido a la baja concentración de Co, este interacciona más con el Mo y daría lugar a una cantidad de especies Co^{Oh} significativa. Es decir, este pico corresponde más a Mo interaccionando fuerte con el soporte y tiene pocas contribuciones por Co. Como se mencionó en los análisis de DRS-UV vis, la cantidad de Co no es suficiente para promover todas las láminas y no presenta la misma promoción que las demás muestras. En el caso de una relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) > 0.2$, las especies Co^{Th} serían más abundantes y eso explicaría el desplazamiento a mayores temperaturas de reducción.

A partir de esto se realizó el análisis cuantitativo de las posibles especies octaédricas y tetraédricas de Co y Mo. Los resultados se exponen en la Tabla 4. 14. Cada columna de las coordinaciones de Mo y Co, corresponden a cada pico de la descomposición de la Figura 4. 44 como se describieron anteriormente.

Tabla 4. 14. Proporciones relativas de Mo y Co octaédrico y tetraédrico de los catalizadores de CoMo/AT2 en función del contenido de Co calcinados a 673 K.

Muestra	Co/(Co+Mo)	Co^{Oh}	Mo^{Oh}	$(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Oh,Th}}$	$(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Th}}$	Ti^{4+}
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
		~700 K	~750 K	~800 K	~950 K	>1000 K
CoMo	0.1	6.8	20.1	25.4	27.2	20.6
15 % p/p	0.2	7.7	20.8	20.1	32.5	19.1
Mo	0.3	7.2	19.9	15.7	36.6	20.6
	0.4	7.4	21.8	13.2	38.4	19.2

Como se observa en la Tabla 4. 14, las especies Co^{Oh} presentan un máximo en el catalizador de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ mientras que la menor cantidad se presenta en el catalizador de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$. En los catalizadores con $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$ y 0.4 , se presentan cantidades similares. Posteriormente, la cantidad de Mo^{Oh} oscila entre el 19 y el 21 %. El porcentaje del pico cercano a los 800 K, disminuye con el incremento de Co en la carga. Aunado a esto, el porcentaje de la mezcla $(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Th}}$ aumentó con el contenido de Co. Esto indica que, al incrementar la cantidad de Co en la

carga, éste interacciona más con el soporte y la cantidad de Co^{Th} o aluminatos aumenta. En el caso de baja concentración de Co, esta señal corresponde más al Mo^{Th} que al Co soportado.

4.3.3. *Discusión*

El incremento en la cantidad de Mo en el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dio lugar al incremento en la cantidad de Mo^{Oh} de manera lineal. Es posible que después de 20 % p/p de Mo estructuras más grandes de óxido y posteriormente de sulfuro se forman lo que resultará que la velocidad de reacción se mantenga constante. Esto también sugiere que, a las cargas estudiadas, el Mo aun no forma la monocapa [34].

Los análisis de caracterización por DRS UV-vis y TPR de estos catalizadores confirmaron el incremento en las especies Mo^{Oh} con el aumento en la carga de metal en los catalizadores [102, 145]. Sin embargo, a pesar que mediante DRS UV-vis, pareciera que no hay especies Mo^{Th} , estas no pueden ser descartadas ya que las bandas de la TiO_2 del soporte traslapan las señales del Mo. La existencia de estas especies tetraédricas se confirmó mediante TPR. En estos análisis se también se observó el incremento de Mo^{Oh} con la carga de Mo. Esto también sugiere una disminución en la dispersión que sería demostrado mediante HRTEM en un trabajo posterior. No obstante, es posible obtener información de la fase activa mediante la selectividad de la reacción. Las pruebas de reacción demostraron que el soporte de AT2 es activo con una selectividad hacia productos de una hidrogenación incompleta ya que los principales productos fueron ciclohexanol y ciclohexeno. Por lo tanto, el soporte por si solo tiene poca capacidad para generar benceno, así como seguir hidrogenando el ciclohexeno para producir ciclohexano. Al introducir el Mo, incluso a bajas concentraciones, la selectividad cambia ya que la producción de benceno aumentó significativamente, así como la de ciclohexano. No obstante, por la similitud de los rendimientos de reacción de los catalizadores no promovidos se puede sugerir que el aumento de la generación de los productos se debe a la mayor cantidad de Mo disponible.

Por consiguiente, el soporte que no queda cubierto por el Mo aporta a la producción del intermediario oxigenado y ciclohexeno mientras que la fase MoS_2 sin promover aporta sitios para la hidrogenólisis del fenol y la hidrogenación del ciclohexeno. Los sitios ácidos Lewis son más fuertes en el MoS_2 que en el soporte ya que tienen mayor carácter electrofílico para adsorber el oxígeno del fenol de tal forma que el enlace $\text{C}_{\text{AR}}\text{-OH}$ (que es más fuerte que el C-OH) pueda romperse y formar benceno. Las especies Mo^{Oh} presentes en mayor carga de Mo, se sulfuran con mayor facilidad dando

lugar a mayor cantidad de este tipo de sitios y por consiguiente el aumento en la ruta de hidrogenólisis. Las especies Mo^{Th} no cambian la ruta de reacción, sino que simplemente tardan más en sulfurarse o se sulfuran de manera incompleta pero no cambian el tipo de sitios de las láminas de MoS_2 . Cabe mencionar que las pruebas de reacción se realizaron con la presencia de agente sulfurante (CS_2), el cual se ha visto compite por sitios electrofílicos. Bajo esta afirmación los sitios que dan lugar a la formación de benceno están en competencia con el H_2S generado del CS_2 . Si se considera que los sitios del borde de S de la lámina de MoS_2 tiene carácter electrofílico y son los responsables de llevar a cabo las reacciones de DDO mientras que los sitios metálicos realizan la hidrogenación del anillo [142], entonces al aumentar el contenido de Mo^{Oh} en el catalizador se forman más sitios en el borde de S. Esto se deduce a partir de que el benceno, a pesar de estar en competencia con el H_2S , continúa siendo uno de los productos principales. Así mismo, el rompimiento del enlace C-O del intermediario oxigenado también se puede llevar a cabo en este tipo de sitios. Ya que el Mo^{Oh} se reduce más fácilmente que el Mo^{Th} , al incrementar el contenido de Mo en la carga, provoca la formación de mayor cantidad de bordes de S.

El catalizador Co/AT2 mostró menor actividad que los catalizadores de Mo/AT2, pero mayor actividad que el soporte AT2 y tuvo una selectividad hacia la ruta de HYD. De acuerdo con los resultados de DRS-UV vis y TPR, este catalizador mostró mayor cantidad de Co^{Th} que de Co^{Oh} . Esto se debe a la interacción que existe entre el Co y la alúmina del soporte. No obstante, el Co^{Oh} se sulfura y forma Co_9S_8 el cual forma sitios metálicos que dan lugar a la HYD. La producción de benceno se ve inhibida por la presencia del H_2S en el reactor. Así mismo, la cantidad de estos sitios sería menor que los encargados de la HYD. Debido a que el Co no cubre totalmente la superficie del soporte, éste último reacciona como se vio anteriormente formando el intermediario oxigenado y ciclohexeno. Los sitios metálicos del Co hidrogenan los enlaces π del ciclohexeno.

Al promover los catalizadores de Mo/AT2 con Co, la velocidad inicial de reacción aumentó significativamente, así como la selectividad hacia la ruta de DDO. Esto se debe al efecto de promoción que el Co provee al Mo durante la sulfuración que genera la fase CoMoS II, la cual es altamente activa y que se ha estudiado ampliamente en la literatura [10, 34, 142, 149]. En las series de catalizadores CoMo con carga 10 % p/p Mo y 15 % p/p Mo, en las cuales se varió la relación atómica Co/(Co + Mo) se observó un aumento en la actividad con el incremento de Mo. Así mismo, en estos resultados se vio una variación de la velocidad de reacción respecto al contenido de Co tipo volcán y paralela, teniendo un máximo cuando $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ para ambas series. Para entender mejor este comportamiento y el aporte de la promoción del Co se realizó la HDO de fenol para Co/AT2 como

referencia. Se observó que la ruta de HYD aumentó con el contenido de Co en la carga. Esto se debe a la cantidad de Co^{Oh} y Co^{Th} presente en los catalizadores. Así mismo, la cantidad de especies octaédricas y tetraédricas de Mo y Co juegan un papel importante en la reacción.

En el catalizador con $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$, la producción de benceno fue mayor en comparación a las demás cargas de Co. Esto se debe a que el Co interactúa fácilmente con el Mo durante la sulfuración y forma la fase CoMoS. Así mismo, durante este proceso el Co promueve los bordes de S y esto da lugar a sitios que llevan a cabo la hidrogenólisis. Ahora bien, debido a que el Co en este catalizador es relativamente escaso, aproximadamente la mitad está en coordinación octaédrica y es capaz de promover las láminas de MoS_2 . Otra fracción del Co soportado queda dispersa y da lugar a la fase Co_9S_8 . Finalmente, menos de la mitad del Co se encuentra en coordinación tetraédrica e interacciona con el soporte y forma aluminatos como se observó en los análisis de DRS UV-vis. En este caso, la ruta de HYD sería causada principalmente por los sitios metálicos de las fases MoS_2 , CoMoS y Co_9S_8 . La cantidad de Co^{Th} es relativamente baja ya que casi todo el Co pudo promover al Mo.

A la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$, que mostró mayor actividad y mayor cantidad de Co^{Oh} tanto en DRS-UV vis y TPR, indicaría un óptimo en la cantidad de Co para interactuar directamente con el Mo durante el proceso de sulfuración. De tal forma que la mayoría del Co^{Oh} (54 – 56 %) presente en el catalizador está disponible para promover y formar la fase CoMoS II al momento de la sulfuración como muestran los resultados de DRS UV-vis y TPR. El aumento en la ruta de HYD se debe al incremento de la fase Co_9S_8 dispersa respecto al caso $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$. Así, respecto al caso anterior, una menor cantidad de Co está en coordinación tetraédrica explicando así el incremento en la promoción.

En los casos de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$ y 0.4 , se encontró que la actividad disminuyó respecto al caso anterior, con un aumento en la ruta de HYD. Esto puede estar relacionado con la fracción de Co^{Oh} presente. En estos dos casos entre el 50 y el 52 % del Co presente se encuentra en coordinación octaédrica. Esto significa que básicamente la mitad del Co está disponible para promover al Mo y formar la fase CoMoS en el proceso de sulfuración. No obstante, el exceso de Co tiende a formar también Co_9S_8 lo que explica el aumento en la ruta de HYD. Finalmente, ya que una fracción mayor de Co en estos dos catalizadores respecto a $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$, se encuentra en coordinación tetraédrica por el exceso forma especies que interactúan con el soporte formando óxido de cobalto

difícil de reducir y aluminatos. Esto se corrobora con los resultados de TPR en donde la señal correspondiente a especies Mo^{Th} y Co^{Th} se incrementa respecto a la relación de $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ óptima.

4.3.4. Conclusiones

En los catalizadores no promovidos, el aumento de la cantidad de especies Mo^{Oh} respecto al contenido de Mo en la carga da lugar a una menor dispersión, lo que hace que a menos del 20 % p/p aún no se forme la monocapa. Así mismo, los sitios generados en los catalizadores con bajo contenido de Mo, son más activos que los formados a altas concentraciones de Mo. No obstante, las pérdidas de dispersión se ven compensadas, por la mayor facilidad de reducción de las especies Mo^{Oh} y la generación de mayor cantidad de sitios activos. Así, el tipo de sitios formados en las láminas de MoS_2 , en su mayoría sitios con selectividad hacia la DDO (borde de S) no cambian con el contenido de Mo, ni con la coordinación del precursor en estado óxido en el catalizador, sino que sólo se vuelven más abundantes. Por su parte, el catalizador Co/AT2 forma especies Co^{Oh} que dan lugar a la formación de Co_9S_8 . Esta fase sulfuro tiene selectividad hacia la hidrogenación debido a los sitios de carácter metálico. El Co^{Th} puede sulfurarse parcialmente o interactuar con la alúmina del soporte y formar aluminatos inactivos.

Entonces, al adicionar Co a los catalizadores de Mo incrementa la actividad significativamente que resulta en un comportamiento tipo volcán respecto a la cantidad de Co con un máximo en la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$ la cual tiene un índice de promoción de 2.6 respecto al catalizador sin Co. El aumento en la cantidad de Co, da lugar a mayor cantidad de la fase Co_9S_8 que provoca que la ruta de HYD sea superior en la HDO de fenol.

La relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.1$ mostró mayor selectividad a la ruta de DDO debido la menor formación de Co^{Th} respecto a Co^{Oh} . Durante la sulfuración, el Co^{Oh} formado no promueve todas las láminas, de tal forma que la fase MoS_2 es más abundante que a mayores valores de esta relación atómica. Posteriormente, la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ mostró un máximo en la actividad debido a que el Co se encuentra principalmente como Co^{Oh} que durante la sulfuración interactúa con el Mo y genera la fase CoMoS II. El Co^{Oh} que no forma parte en la fase CoMoS y se encuentra segregado, da lugar a Co_9S_8 de tal forma que la selectividad hacia HYD se incrementa respecto al caso con menor contenido de Co.

En las relaciones $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) > 0.2$ el exceso de Co no solo promueve al Mo (Co^{Oh}), sino que también tiene una mayor fracción de Co^{Th} , de tal manera que el Co migra al soporte. Por otro lado, el Co^{Oh} en exceso que no promueve al Mo durante la sulfuración, sino que genera Co_9S_8 que provoca que la selectividad hacia la HYD sea superior.

4.4. ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES

Es necesario considerar que la acidez de los catalizadores en estado óxido cambiará al realizarse la sulfuración y posteriormente en el ambiente reductor de reacción. No obstante, estos análisis pueden ser interpretados y asociarse con la dispersión de las fases precursoras de la fase activa. De tal forma que proporcionan más evidencia sobre las especies soportadas. Así mismo estos análisis brindan información ante la formación de coque en el catalizador por la acidez del soporte durante la reacción.

4.4.1. Acidez por desorción térmica de amoníaco (TPD-NH₃)

La desorción a temperatura programada de amoníaco de los soportes y catalizadores se muestra en la Tabla 4. 15. Dependiendo la temperatura de desorción, se pueden asignar tres tipos de sitios ácidos: débiles, 423-523 K; medios 523-673 K y fuertes de 673-773 K [150]. Estos resultados indicaron que el soporte de alúmina exhibió 57 % más de sitios ácidos totales que el soporte AT2. La introducción de titania a la alúmina incrementó ligeramente el número de sitios débiles, mientras que los sitios medios se mantuvieron iguales. Por otro lado, los sitios ácidos fuertes disminuyeron 44 %.

Tabla 4. 15. Concentración de sitios ácidos para los soportes de Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=2; AT2) y catalizadores calcinados de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2.

Muestra	Concentración de sitios ácidos [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]			
	Acidez Total	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes
Al ₂ O ₃	150 ± 2	3 ± 0.2	21 ± 0.2	126 ± 0.6
AT2	95 ± 2	4 ± 0.2	21 ± 0.2	70 ± 0.8
CoMo/Al ₂ O ₃	65 ± 2	5 ± 0.2	16 ± 0.8	44 ± 0.2
CoMo/AT2	55 ± 2	5 ± 0.2	15 ± 0.8	35 ± 0.2

La impregnación de la fase activa disminuyó la cantidad de sitios ácidos totales en ambos catalizadores respecto a sus soportes puros. El catalizador CoMo/Al₂O₃ mostró 0.44 veces menos sitios ácidos totales con un ligero incremento en los sitios débiles. Aun así, los sitios ácidos fuertes se mantuvieron en mayor concentración que los sitios medios o débiles. En el caso del catalizador CoMo/AT2, la cantidad de sitios ácidos disminuyó 0.58 veces al agregar la fase activa. Los sitios

débiles prácticamente se mantuvieron sin cambios mientras que los sitios medios y fuertes disminuyeron 0.72 y 0.50 veces respectivamente. La disminución de los sitios ácidos fuertes indica que el Co y el Mo cubren estos sitios en el soporte y la fase activa en estado óxido no contribuye significativamente a la acidez total. Por otro lado, el catalizador CoMo/Al₂O₃ mantuvo una cantidad considerable de sitios ácidos fuertes que pueden dar lugar a la formación de coque. Una tendencia similar se encontró anteriormente con los catalizadores de NiW/Al₂O₃ y NiW/AT2 en un trabajo anterior [68].

4.4.2. Deshidratación de isopropanol

Para encontrar más información acerca de las propiedades acido-base de los catalizadores en estado oxidado se llevó a cabo la reacción de deshidratación de isopropanol (IPA). La conversión de IPA calculada a 180 min de reacción para cada muestra se expone en la Tabla 4. 16.

Tabla 4. 16. Conversión de IPA calculada con respecto a productos para los soportes de Al₂O₃ y AT2 y catalizadores Mo y CoMo soportados. WHSV_{IPA} = 0.1 h⁻¹; w_{cat}=0.15 g; V_{He}=15 cm³; y_{ipa}=0.009 mol/mol; T_{pret}=T_{rxn}=453 K.

Muestra	Conversión de IPA [%]
Al ₂ O ₃	9.4 ± 0.9
AT2	6.3 ± 0.6
Mo/Al ₂ O ₃	54.7 ± 0.5
Mo/AT2	50.0 ± 0.5
CoMo/Al ₂ O ₃	18.7 ± 0.2
CoMo/AT2	31.2 ± 0.3

Se observa en la Tabla 4. 16 que la conversión de IPA disminuyó 0.7 veces al introducir TiO₂ al soporte de alúmina. Por su parte, los catalizadores de Mo/Al₂O₃ y Mo/AT2 un aumento de 5.8 y 7.9 veces, respectivamente relativo a su soporte. Al agregar Co al catalizador, la conversión de IPA disminuyó respecto a los catalizadores no promovidos. El catalizador de promovido soportado en AT2, mostró una conversión 1.66 veces mayor que su similar soportado en alúmina.

En la Tabla 4. 17 se expone la selectividad de los productos: para sitios ácidos se produce propeno (PP) y diisopropil éter (DIPE) mientras que para sitios básicos se produce acetona (ACE).

Tabla 4. 17. Flujo molar de propeno (PP), diisopropil éter (DIPE) y acetona (ACE) a los 180 min de reacción para los soportes de Al₂O₃ y AT2 y catalizadores de CoMo promovidos y sin promover WHSV_{IPA}= 0.1 h⁻¹; w_{cat}=0.15 g; V_{He}=15 cm³; y_{ipa}=0.009 mol/mol; T_{pret}=T_{rxn}=453 K.

Muestra	Flujo molar [$\mu\text{mol min}^{-1}$]		
	PP	DIPE	ACE
Al ₂ O ₃	0.36	0.03	0
AT2	0.20	0.01	0
Mo/Al ₂ O ₃	1.92	0.06	0.13
Mo/AT2	1.94	0.04	0.16
CoMo/Al ₂ O ₃	0.66	0.02	0.07
CoMo/AT2	1.30	0.02	0.15

La Tabla 4. 17 muestra el flujo de productos para cada muestra después de la estabilización de los perfiles de producción (ver **apéndice G**). Para todas las muestras el principal producto fue el propeno. Es necesario recordar [84, 151-153] que la conversión a propeno se lleva a cabo en sitios ácidos mediante un mecanismo E1 con la formación de ion carbenio, por eliminación de un grupo OH (acidez fuerte). La producción de acetona se realiza por un mecanismo E1 con una base conjugada con la deshidratación y formación de un carbanión (basicidad fuerte). Finalmente, el DIPE, se produce mediante un mecanismo E2 que involucra sitios ácidos y posteriormente sitios básicos, con la eliminación del grupo OH y un protón. Por lo tanto, la mayor producción de propeno, en comparación a la acetona y al DIPE, indica la mayor densidad de sitios ácidos en las muestras.

Es posible observar que el soporte de alúmina produjo 1.8 veces más propeno que el soporte de AT2. La generación de DIPE, fue 3 veces mayor en el soporte de alúmina mientras que la producción de ACE fue nula en ambos soportes. Este resultado indica que el soporte de Al₂O₃ tiene mayor cantidad de sitios ácidos que el soporte AT2 como se encontró en los análisis de TPD-NH₃ y está de acuerdo con lo mencionado en la literatura [68, 82]. Adicionalmente, la mayor producción de DIPE en el soporte de Al₂O₃, señala la mayor participación de sitios ácidos Lewis que en AT2 [107]. Según la hipótesis de Tanabe [154], la generación de acidez se debe a un exceso de cargas negativas o positivas en el óxido binario; así, la acidez Lewis aparece en presencia de cargas positivas y la

acidez Brønsted en presencia de cargas negativas. Por lo tanto, esto propone que la acidez de un óxido binario aumenta la acidez por la adición de un catión en un óxido. Así mismo, esta hipótesis postula que un óxido binario siempre muestra solo un tipo de acidez (exceso de alguna de las dos cargas) o ninguna (equilibrio entre cargas). Sin embargo, la mayoría de los óxidos binarios muestran simultáneamente ambos tipos de acidez. Así mismo, se ignora la estructura del material, las impurezas, los defectos estructurales, los defectos no estequiométricos y se limita a micro regiones. Por lo tanto, esta hipótesis no es universalmente aplicable a todos los sistemas de óxido binario. Debido a que la estructura de un sólido es compleja, podrían existir regiones más homogéneas que otras. De acuerdo con los resultados de DRX de la Figura 4. 4, ambos soportes muestran amorficidad, es decir, hay un orden a corto alcance y desorden a largo alcance. Por lo tanto, está formado por un conjunto grande de micro regiones en las cuales se cumpliría la hipótesis de Tanabe. No obstante, en conjunto podría no predecir la acidez del sólido [155]. Con base en estos resultados se sugiere que el soporte de Al_2O_3 generará más coque que el soporte de AT2 debido a la mayor acidez que posee.

Al agregar el Mo, la producción de propeno aumentó 5.3 veces para el $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 9.7 veces para $\text{Mo}/\text{AT2}$, respecto a su respectivo soporte. La obtención de propeno fue la misma entre estos dos catalizadores. Comparado con los soportes solos, la producción de DIPE, se incrementó el doble en $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 4 veces más en $\text{Mo}/\text{AT2}$. Paralelamente, el flujo DIPE fue 1.5 veces superior en el catalizador soportado en alúmina comparado con el soportado en AT2. Esto es debido a que el MoO_3 es más activo tanto para la deshidratación, como para la deshidrogenación que Al_2O_3 o TiO_2 [156]. La literatura [151, 152] menciona que la acidez necesaria para deshidratar un alcohol y formar un alqueno está relacionada con sitios de los grupos $\text{Mo}=\text{O}$ superficiales; de tal forma que los sitios dioxo, $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$, son responsables de esta reacción mientras que grupos monoxo $\text{Mo}=\text{O}$ son prácticamente inactivos. Con base en esto, ambos catalizadores presentan sitios dioxo $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$. Así, los enlaces C-O se insertan en los iones de Mo por su carácter electrofílico [153, 157]. Entre mayor sea el número de oxígenos enlazados al ion de Mo, mayor será la cantidad de propeno generada debido a que la acidez de un catión depende de su estado de oxidación: entre más grande sea su estado de oxidación, se comporta como un ácido ya que el enlace con el oxígeno es más covalente [153, 157, 158]. Ya que las especies tanto octaédricas como tetraédricas de óxido de Mo soportados presentan iones Mo^{6+} [159] es de esperarse que la acidez del catalizador aumente respecto al soporte. Así mismo, es posible que los sitios ácidos tengan contribuciones por el soporte [107].

Por otro lado, en estas muestras, se detectó la producción de acetona, por lo tanto, el Mo soportado no sólo genera sitios ácidos, sino que también sitios básicos como se ha mencionado

anteriormente [156]. Comparando a los dos catalizadores no promovidos se observó que la producción de acetona fue de 1.2 veces más en el catalizador Mo/AT2, respecto al soportado en alúmina. Ya que las especies tetraédricas de Mo tienen un estado de oxidación Mo^{6+} , esto puede indicar la presencia de MoO_2 (Mo^{4+}), el cual está en coordinación octaédrica, es decir, la titania favorece la generación de este tipo de sitios en la fase activa.

Ambos catalizadores promovidos mostraron un decremento en la producción de propeno respecto a los no promovidos. El catalizador Mo/ Al_2O_3 , produjo 2.9 veces más propeno que su relativo promovido mientras que Mo/AT2 tuvo una producción de propeno 1.5 veces superior respecto a CoMo/AT2. Por su parte, este último catalizador generó el doble de propeno que su igual soportado en alúmina. Así mismo, al impregnar con Co, la cantidad de DIPE disminuyó 3 veces y la mitad respecto a los no promovidos y ambos catalizadores de CoMo generaron lo mismo de este compuesto. Por otro lado, los sitios básicos disminuyeron la mitad en los catalizadores soportados en alúmina, mientras que en los catalizadores soportados en óxido mixto se mantuvo igual. Así entonces, la cantidad de ACE en CoMo/AT2 fue del doble respecto a CoMo/ Al_2O_3 . Esto podría significar que el Co cubre sitios ácidos del óxido de Mo. Así mismo, en el catalizador soportado en alúmina, el Co no contribuye a la basicidad, sino que también la disminuye. No obstante, la titania del soporte mantiene el número de sitios básicos incluso con la presencia del Co. Pareciera que el catalizador soportado en AT2 es más ácido por la mayor producción de propeno, sin embargo, proporcionalmente se observa lo contrario como se expone en la Tabla 4. 18.

Para obtener más información acerca de la cantidad de sitios ácidos y básicos se comparó la relación entre sitios ácidos (cantidad de PP y DIPE) y sitios básicos (cantidad de ACE) de los catalizadores promovidos y sin promover de ambas series como se muestra en la Tabla 4. 18.

Tabla 4. 18. Relación de sitios ácidos y básicos de los catalizadores promovidos y sin promover en estado óxido soportados en Al_2O_3 y AT2.

Catalizador	Sitios ácidos / Sitios básicos
Mo/ Al_2O_3	15.2 ± 0.1
Mo/AT2	12.3 ± 0.1
CoMo/ Al_2O_3	9.7 ± 0.9
CoMo/AT2	8.8 ± 0.8

En la Tabla 4. 18 se puede observar que los catalizadores no promovidos muestran mayor cantidad de sitios ácidos que los promovidos. Particularmente, el catalizador Mo/Al₂O₃ mostró una relación 1.23 veces mayor que el catalizador Mo/AT2. Así, estos dos catalizadores presentaron relaciones 1.56 y 1.39 veces mayores para sus similares promovidos respectivamente.

En este sentido la relación entre sitios ácidos y básicos de los catalizadores CoMo exhibió una disminución del 10 % en el catalizador soportado en AT2 respecto al de alúmina, es decir, proporcionalmente el catalizador CoMo/Al₂O₃ tiene mayor cantidad de sitios ácidos que CoMo/AT2. Esto indica que la acidez en el catalizador soportado en alúmina sigue siendo mayor inclusive con el Co impregnado. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en TPD-NH₃. Si se considera que el Co del catalizador soportado en alúmina se encuentra más disperso e interactúa con mayor fuerza que en el catalizador con contenido de titania, entonces puede migrar hacia la red de alúmina y la acidez podría aumentar por este fenómeno. En este sentido, en los análisis de TPD-NH₃, al aumentar la temperatura también lo hace la migración del Co al soporte, de tal forma que sitios ácidos fuertes pueden generarse. En caso contrario, la menor interacción que hay entre el soporte de AT2 y el Co, forman especies más grandes que no migran al soporte ya que la titania lo limita. Al aumentar la temperatura en el TPD-NH₃, los sitios ácidos fuertes no se activan al mismo grado que en el catalizador soportado en alúmina. Con base en esto, introducir TiO₂ al soporte se generan sitios básicos en catalizadores promovidos y sin promover.

4.4.3. Conclusiones

De manera general el número de sitios ácidos de los catalizadores disminuye con la introducción de TiO₂ al soporte de alúmina. Así mismo la presencia de la titania da lugar a la formación de sitios básicos. Esto no sigue la hipótesis propuesta por Tanabe ya que esta teoría se basa en microrregiones y no en la acidez global. Al soportar el Mo, la acidez de las especies de óxido de Mo, crean nuevos sitios ácidos y básicos en ambos catalizadores. Sin embargo, las especies de óxido de Mo, tanto tetraédricas como octaédricas, poseen iones Mo⁶⁺. Por lo tanto, la coordinación del Mo, no determina cambios significativos en la acidez de los catalizadores no promovidos sino el aporte del soporte. Por otro lado, la acidez disminuye al agregar Co a los catalizadores de Mo debido a que cubre sitios ácidos del óxido de Mo. Algunos sitios ácidos se podrían activar con el cambio de temperatura de los análisis de TPD-NH₃ debido a cambios en la estructura de los metales soportados. Por lo tanto, los catalizadores soportados en AT2 generarán menor cantidad de coque durante la HDO de fenol, de tal forma que la desactivación será menor y amplía la vida útil del catalizador.

CONCLUSIONES GENERALES

“En la ciencia suele ocurrir que un científico diga: "Es un buen argumento, yo estaba equivocado", que cambie de opinión y desde ese momento no se vuelva a mencionar la antigua posición. Realmente sucede. Aunque no con la frecuencia que debería suceder, ya que los científicos son humanos y el cambio a veces es doloroso, pero ocurre cada día. No recuerdo la última vez que algo así pasó en política o religión”.

-Carl Sagan

La presencia de la titania en el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en proporción $\text{Al/Ti}=2$, disminuye la interacción metal-soporte que influye en la dispersión y sulfuración de la fase activa. Desde la impregnación del catalizador, las interacciones electrostáticas entre las especies iónicas de polimolibdatos de la solución y las cargas del soporte forman especies más grandes en comparación con las soportadas en alúmina. Consecuentemente se genera una mayor fracción de especies en estado óxido de Co y Mo con coordinación octaédrica. Estas especies, son más fáciles de reducir respecto a las tetraédricas presentes en mayor fracción en el catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. Así mismo, las especies más grandes causan que durante la sulfuración haya menor dispersión de la fase activa debido al tamaño y apilamiento superior de las láminas de MoS_2 . No obstante, esto se contrarresta con el mayor grado de sulfuración y formación de la fase CoMoS II .

Paralelamente, un efecto similar se observa en los catalizadores no promovidos soportados en AT2. La poca interacción metal-soporte provoca que al aumentar la carga de Mo se formen especies más grandes de Mo. Así, la dispersión de la fase activa disminuye con el aumento en el contenido de Mo, de tal forma que a bajas cargas metálicas se obtienen sitios más activos, mientras que a cargas superiores de 10 % p/p, los sitios pierden actividad, pero son más numerosos.

La mayor fracción de Co^{Oh} está relacionada con la actividad catalítica. Durante la sulfuración el Co^{Oh} interactúa con el Mo y forma la fase CoMoS II . Adicionalmente, el mayor contenido de Co octaédrico da lugar a una mayor promoción de Co en los bordes de azufre de la fase activa en estado sulfuro. Esto da como resultado mayor actividad catalítica y mayor capacidad de hidrogenólisis (selectividad hacia DDO). De esta forma, durante la reacción de HDO de fenol los productos alicíclicos se generan a partir de los intermediarios oxigenados y no por hidrogenación de benceno. El Co^{Oh} que no forma CoMoS y está segregado, da lugar a la formación de Co_9S_8 , la cual tiene selectividad hacia la hidrogenación debido a los sitios de carácter metálico. El Co^{Th} puede sulfurarse parcialmente o interaccionar con la alúmina del soporte y formar aluminatos inactivos. Así mismo, debido a la mayor promoción y sulfuración de la fase MoS_2 en el óxido mixto AT2, la competencia del fenol con el H_2S por los sitios activos se reduce en comparación al catalizador soportado en alúmina. Con base en esto, se encontró que en CoMo/AT2 , la relación $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$ presenta un máximo en la actividad debido a que el Co se encuentra principalmente como Co^{Oh} .

Adicionalmente, la coordinación del Mo de las especies óxido soportadas no determina cambios significativos en la acidez de estos catalizadores, sino el estado de oxidación del Mo. Por otro lado, la titania provoca que los catalizadores en estado óxido no promovidos aumenten el

contenido de sitios básicos. Así mismo, las especies de Co disminuyen la acidez de los catalizadores debido a que cubre los sitios de Mo y alúmina. Por último, la acidez del soporte disminuye al introducir titania, lo que posiblemente resulte en menos formación de coque polimérico y por ende menor desactivación.

PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

“El presente es de ustedes, pero el futuro, por el que tanto he trabajado, me pertenece”.

-Nikola Tesla

El hecho de que la ciencia nunca termina, es decir, siempre aparecen nuevas interrogantes ante variables que no habían sido consideradas, o que no pudieron ser contestadas, no le resta valor a la investigación científica. En este sentido, la misma delimitación de los objetivos suele restringir en mayor o menor medida los alcances de un trabajo. No obstante, la optimización de la producción de combustibles derivados de la biomasa lignocelulósica, debe continuar ante los problemas actuales y futuros. Finalmente, nuestro trabajo como investigadores siempre debe estar enfocado a traer beneficios para la humanidad, si no la investigación fundamental, así como la investigación de campo no tendrían sentido.

Así, este trabajo contribuyó información acerca de la influencia de la titania en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la coordinación de los precursores en estado óxido sobre el desempeño de reacción y la selectividad de la HDO de fenol. Ya que estos materiales no habían sido estudiados en reacciones de hidroxilación de fenoles hasta ahora, parece interesante investigar más en ellos. Así, este trabajo plantea nuevas ideas para estudios futuros como el efecto de la carga de Mo en la sulfuración y la dispersión de la fase sulfuro y el efecto del agua en la reacción. Así mismo, el estudio a cargas menores de 5 % p/p de Mo, llaman la atención para investigar a fondo la dispersión y su influencia en los sitios activos que se forman. Adicionalmente, es posible realizar un estudio cinético usando estos materiales. De igual manera, la cinética de la desactivación y la relación de las propiedades del material con la formación de coque parecen también trabajos atractivos. En este sentido, se puede proponer el uso de moléculas fenólicas más complejas (guayacol, catecol, anisol, etc.) para llegar a corroborar el efecto de los sitios activos y mecanismos de reacción, así como responder nuevas cuestiones emergentes. Ya que estos materiales son catalizadores potenciales para reacciones de HDO, es interesante profundizar más en sus características para su optimización. En otra rama, se puede explorar el uso de otras fases activas como NiMo o NiW sobre AT2 para la HDO. Consecuentemente, estos pueden involucrar los nuevos métodos de síntesis con el uso de agentes quelantes propuestos para estos sistemas.

Finalmente, después de realizar su optimización, estos catalizadores parecen ser una alternativa potencial en la HDO de aceites de pirólisis obtenidos de la lignocelulosa. Así, el propósito de nuevos materiales obtenidos a partir de estos será lograr superar y afrontar las próximas crisis ambientales y energéticas que la sociedad eventualmente enfrentará.

REFERENCIAS

- [1] Oil-price.net, Oil-price, USA, 2017.
- [2] C. Krauss, Oil Prices: What's Behind the Volatility? Simple Economics, https://www.nytimes.com/interactive/2016/business/energy-environment/oil-prices.html?_r=0, The New York Times New York 2016.
- [3] H.M. Garrido, Las cinco causas y diez efectos de la crisis del petróleo: ¿quién gana, quién pierde y cómo nos afecta?, in: <http://www.20minutos.es/noticia/2653191/0/causas-efectos/crisis-petroleo-barato/perjudicados-beneficiados/> (Ed.), 20 Minutos España, 2016.
- [4] J. Mauldin, Here's the Real Problem With Oil in: <http://www.forbes.com/sites/johnmauldin/2016/02/12/heres-the-real-problem-with-oil/#2d74f67d834f> (Ed.), Forbes, USA, 2016.
- [5] P. Pardo, El problema del petróleo barato in: <http://www.elmundo.es/economia/2016/04/19/57152aa6e5fdea155e8b4595.html> (Ed.), El Mundo España, 2016.
- [6] A. Gómez Tamez, México después del petróleo in: <http://www.elfinanciero.com.mx/opinion/mexico-despues-del-petroleo.html> (Ed.), El Financiero, Mexico 2017.
- [7] J.-P. Lange, Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 1 (2007) 39-48.
- [8] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, Applied Catalysis A: General, 397 (2011) 1-12.
- [9] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, Applied Catalysis A: General, 199 (2000) 147-190.
- [10] E. Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production, Catalysis Today, 217 (2013) 13-56.
- [11] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technology, 83 (2002) 37-46.
- [12] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, Bioresource Technology, 124 (2012) 470-477.
- [13] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, Chemical Engineering & Technology, 34 (2011) 29-41.
- [14] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, Energy & Fuels, 21 (2007) 1792-1815.

- [15] R.P. Anex, A. Aden, F.K. Kazi, J. Fortman, R.M. Swanson, M.M. Wright, J.A. Satrio, R.C. Brown, D.E. Daugaard, A. Platon, G. Kothandaraman, D.D. Hsu, A. Dutta, Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways, *Fuel*, 89, Supplement 1 (2010) S29-S35.
- [16] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 87-92.
- [17] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catalysis for Sustainable Energy*, (2013) 28-52.
- [18] M.J. Girgis, B.C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 2021-2058.
- [19] F.E. Massoth, P. Politzer, M.C. Concha, J.S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 14283-14291.
- [20] S. Boulloussa-Eiras, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stöcker, L. Hannevold, E.A. Blekkan, Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts, *Catalysis Today*, 223 (2014) 44-53.
- [21] M.M. Ahmad, M. Fitrir, R. Nordin, M. Tazli Azizan, Upgrading of Bio-Oil into High-Value Hydrocarbons via Hydrodeoxygenation, *American Journal of Applied Sciences*, 7 (2010) 746-755.
- [22] H. Wang, J. Male, Y. Wang, Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1047-1070.
- [23] M. Badawi, J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 155-164.
- [24] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 246-255.
- [25] A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts, *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 176-186.
- [26] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 213-223.

- [27] O.İ. Şenol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277 (2007) 107-112.
- [28] T.R. Viljava, R.S. Komulainen, A.O.I. Krause, Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation, *Catalysis Today*, 60 (2000) 83-92.
- [29] C. Zhao, Y. Kou, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 3987-3990.
- [30] C. Zhao, Y. Kou, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY[registered sign] Ni and Nafion/SiO₂ catalysts, *Chemical Communications*, 46 (2010) 412-414.
- [31] S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils, *Fuel*, 117, Part B (2014) 1061-1073.
- [32] O.İ. Şenol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, 100 (2005) 331-335.
- [33] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10324-10334.
- [34] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, First ed., Springer, Berlin, 1996.
- [35] A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 96 (1993) 229-239.
- [36] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 239-245.
- [37] E.-M. Ryymin, M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, 389 (2010) 114-121.
- [38] B.S. Gevert, J.E. Otterstedt, F.E. Massoth, Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols, *Applied Catalysis*, 31 (1987) 119-131.
- [39] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin, B.G. Frederick, Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 477 (2014) 64-74.

- [40] E.-J. Shin, M.A. Keane, Gas-Phase Hydrogenation/Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 883-892.
- [41] G.J. Janz, Thermodynamics of the Hydrogenation of Benzene, *The Journal of Chemical Physics*, 22 (1954) 751-752.
- [42] M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A. Gutierrez, A.O.I. Krause, Chapter 11 Hydrotreating for Bio-Oil Upgrading, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, The Royal Society of Chemistry 2010, pp. 288-306.
- [43] O.İ. Şenol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268 (2007) 1-8.
- [44] A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 15661-15670.
- [45] T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Hydrotreating of compounds containing both oxygen and sulfur: effect of para-hydroxyl substituent on the reactions of mercapto and methylmercapto groups, *Applied Catalysis A: General*, 145 (1996) 237-251.
- [46] V. T.-R, S. Komulainen, T. Selvam, A.O.I. Krause, Stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts: Effect of HDO cycles on HDS, in: G.F.F. B. Delmon, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1999, pp. 145-152.
- [47] M. Badawi, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions, *Comptes Rendus Chimie*, 12 (2009) 754-761.
- [48] E. Laurent, B. Delmon, Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation, *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 281-291.
- [49] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*, 407 (2011) 1-19.
- [50] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E.W. Qian, T. Kabe, Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 163-173.
- [51] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1-68.
- [52] M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, The Effect of Support Interaction on the Sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts, *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 151-163.

- [53] Y. Yang, A. Gilbert, C. Xu, Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2009) 242-249.
- [54] P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse, Preparation of High-Surface-Area Mo/ZrO₂ Catalysts by a Molten Salt Method: Application to Hydrodesulfurization, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 17-24.
- [55] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature, *Catalysis Today*, 65 (2001) 257-264.
- [56] G. de la Puente, A. Gil, J.J. Pis, P. Grange, Effects of Support Surface Chemistry in Hydrodeoxygenation Reactions over CoMo/Activated Carbon Sulfided Catalysts, *Langmuir*, 15 (1999) 5800-5806.
- [57] S. Echeandia, P.L. Arias, V.L. Barrio, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 1-12.
- [58] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 288-298.
- [59] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 81-90.
- [60] A. Popov, E. Kondratieva, J.-P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation, *Catalysis Today*, 172 (2011) 132-135.
- [61] E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo supported on Al₂O₃–TiO₂ for some model compounds and gas oils, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 325-330.
- [62] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts, *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 59-67.
- [63] J. Escobar, J. Antonio De Los Reyes, T. Viveros, Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol–gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 151-163.
- [64] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 86 (2003) 5-16.

- [65] J. Ramírez, A.d. Gutiérrez-Alejandre, Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides, *Catalysis Today*, 43 (1998) 123-133.
- [66] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, I.J.-d. Val, M. Peñuelas-Galaz, P. Sánchez-Neri, P. Torres-Mancera, Activity of NiW catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 879-884.
- [67] S. Núñez, J. Escobar, A. Vázquez, J.A.d.l. Reyes, M. Hernández-Barrera, 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al₂O₃-TiO₂-supported noble metal catalysts, *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 237-247.
- [68] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyes, A. Guevara-Lara, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M. Vrinat, C. Geantet, Deep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes Over NiW Sulfide Catalysts Supported on Sol-Gel Titania-Alumina, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 241-251.
- [69] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences, *Catalysis Today*, 98 (2004) 19-30.
- [70] A. Gutiérrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramírez, Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 (1998) 265-275.
- [71] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [72] J. Escobar, J.A. De Los Reyes, T. Viveros, Sol-Gel Al₂O₃ structure modification by Ti and Zr addition. A NMR study, in: D.E.D.V.P.G.P.A.J.J.A.M.P.R. E. Gaigneaux, G. Poncelet (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier2000, pp. 547-554.
- [73] J.A. Montoya, P. del Angel, T. Viveros, The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel AlO-TiO mixed oxides, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 944-950.
- [74] J. Escobar, J.A. De los Reyes, T. Viveros, Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-Gel Al₂O₃-TiO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 666-672.
- [75] J.A. Tavizón-Pozos, Evaluación Catalítica y Caracterización de Sistemas NiW/Al₂O₃-TiO₂ para Hidrodesulfuración Profunda, *Ciencias Básicas e Ingeniería*, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico D. F., 2011.
- [76] J.A. Montoya, Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-Base de Oxidos Metalicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂, *Ciencias Básicas e Ingeniería*, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico D.F., 1996.

- [77] C.E. Santolalla-Vargas, Modificación Superficial Mediante la Adición de Ácido Cítrico en Catalizadores NiWS Soportados en Alúmina-Titania (AT2) para la Hidrodesulfuración de 4,6-Dimetildibenzotiofeno, Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico D. F., 2012.
- [78] S. Nuñez-Correa, Evaluación Catalítica de Sistemas Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno, 4,6-Dimetildibenzotiofeno e Hidrogenación de Bifenilo: Efecto del soporte y de la relación Pd:Pt, Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico D.F., 2010.
- [79] J. Escobar, Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico City, 2001, pp. 234.
- [80] N.K. Nag, D. Fraenkel, J.A. Moulijn, B.C. Gates, Characterization of hydroprocessing catalysts by resolved temperature-programmed desorption, reduction and sulfiding, *Journal of Catalysis*, 66 (1980) 162-170.
- [81] S. Roy, G. Mpourmpakis, D.-Y. Hong, D.G. Vlachos, A. Bhan, R.J. Gorte, Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1846-1853.
- [82] J. Escobar, J.A. De Los Reyes, T. Viveros, M. Valle-Orta, M.C. Barrera, Compensation in the isopropyl alcohol dehydration over sol-gel Al₂O₃-TiO₂ oxides: Effect of calcining temperature, *Fuel*, 149 (2015) 109-117.
- [83] R.J. Gorte, What do we know about the acidity of solid acids?, *Catalysis Letters*, 62 (1999) 1-13.
- [84] J.C. Védrine, Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 9387-9423.
- [85] T.K.T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, M. Vrinat, Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method, *Applied Catalysis A: General*, 487 (2014) 210-218.
- [86] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment, *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 751-760.
- [87] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.

- [88] G. Lozano-Hernandez, E.M. Lozada-Ascencio, A. Guevara-Lara, Efecto de la Composición del Soporte sobre las Estructuras Superficiales de Óxidos de Níquel y Molibdeno Soportados en Óxidos Mixtos TiO₂-Al₂O₃, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (2006) 311-320.
- [89] R.H. Busey, O.L. Keller, Structure of the Aqueous Pertechnate Ion by Raman and Infrared Spectroscopy. Raman and Infrared Spectra of Crystalline KTcO₄, KReO₄, Na₂MoO₄, Na₂WO₄, Na₂MoO₄·2H₂O, and Na₂WO₄·2H₂O, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 215-225.
- [90] J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson, Hydrolysis of Molybdenum(VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polymolybdates, *Inorganic Chemistry*, 3 (1964) 735-746.
- [91] J.A. Montoya, Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-Base de Oxidos Metalicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂, *Ciencias Basicas e Ingenieria*, Universidad Autonoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico City, 1996, pp. 331.
- [92] T. Woignier, P. Lespade, J. Phalippou, R. Rogier, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂TiO₅ ceramic materials by the sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 325-329.
- [93] S.I. Sandler, *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2006.
- [94] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422.
- [95] C. Petit, F. Maugé, J.-C. Lavalley, Acidity induced by H₂S adsorption on unpromoted and promoted sulfided catalysts, in: B.D. G.F. Froment, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1997, pp. 157-166.
- [96] R.H. French, ChemInform Abstract: Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to AlON and AlN, *ChemInform*, 21 (1990) no-no.
- [97] J.B. Torrance, The relation between conductivity, optical absorption, and ionicity in oxides and organic compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, 96 (1992) 59-66.
- [98] E. Olguin, M. Vrinat, L. Ceden˜o, J. Ramirez, M. Borque, A. López-Agudo, The use of TiO₂—Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 165 (1997) 1-13.
- [99] W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K.H. Chung, J. Liu, Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts, *Catalysis Today*, 131 (2008) 314-321.

- [100] A.d. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramírez, G. Ramis, G. Busca, Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites, *Applied Catalysis A: General*, 216 (2001) 181-194.
- [101] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda, Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Catalysis Today*, 259, Part 1 (2016) 140-149.
- [102] C.C. Williams, J.G. Ekerdt, J.M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide, *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 8791-8797.
- [103] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, Polyoxometallates as models for oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 400-414.
- [104] G. Xiong, C. Li, Z. Feng, P. Ying, Q. Xin, J. Liu, Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on γ -Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 186 (1999) 234-237.
- [105] P. Platanitis, G.D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, J.L.G. Fierro, A. Lycourghiotis, Preparation of un-promoted molybdenum HDS catalysts supported on titania by equilibrium deposition filtration: Optimization of the preparative parameters and investigation of the promoting action of titania, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 412 (2016) 1-12.
- [106] R.S. Weber, Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470-474.
- [107] H. Hu, I.E. Wachs, Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 10911-10922.
- [108] B.M. Reddy, B. Chowdhury, E.P. Reddy, A. Fernández, An XPS study of dispersion and chemical state of MoO₃ on Al₂O₃-TiO₂ binary oxide support, *Applied Catalysis A: General*, 213 (2001) 279-288.
- [109] B.M. Reddy, B. Chowdhury, P.G. Smirniotis, An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂-ZrO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-ZrO₂, and SiO₂-TiO₂-ZrO₂ mixed oxides, *Applied Catalysis A: General*, 211 (2001) 19-30.
- [110] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, J.M. Palacios, A. López Agudo, Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 224 (2002) 97-110.

- [111] C.E. Santolalla-Vargas, V.A. Suárez Toriello, J.A. de los Reyes, D.K. Cromwell, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ -Al₂O₃ HDS catalysts, *Materials Chemistry and Physics*, 166 (2015) 105-115.
- [112] V.A. Suárez-Toriello, C.E. Santolalla-Vargas, J.A. de los Reyes, A. Vázquez-Zavala, M. Vrinat, C. Geantet, Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404–405 (2015) 36-46.
- [113] M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet, C. Leclercq, CoMo/Al₂O₃ and CoMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support, in: G.F.F. B. Delmon, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1999, pp. 153-160.
- [114] C. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (2003) 146-153.
- [115] D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, M. Giurginca, A. Meghea, J. Vakros, G.A. Voyiatzis, C. Kordulis, The effect of potassium addition on the state of the components in the oxide precursor of the (Ni)(Mo)/ γ -Al₂O₃ water-gas shift catalysts: FT-IR, diffuse reflectance and Raman spectroscopic studies, *Vibrational Spectroscopy*, 44 (2007) 343-350.
- [116] J. Vakros, C. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, Hydrodesulfurization catalyst bodies with various Co and Mo profiles, *Applied Catalysis A: General*, 399 (2011) 211-220.
- [117] L.G.A. van de Water, G.L. Bezemer, J.A. Bergwerff, M. Versluijs-Helder, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, Spatially resolved UV–vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer–Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 287-298.
- [118] H. Matralis, C. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, Fluorinated hydrotreatment catalysts effect of the deposition order of F⁻ ions on F-CoMo/ γ -AL₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 116 (1994) 221-236.
- [119] C. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, C. Kordulis, Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 159-166.
- [120] J.E. Herrera, D.E. Resasco, Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 354-364.

- [121] J. Vakros, K. Bourikas, S. Perlepes, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Adsorption of Cobalt Ions on the “Electrolytic Solution/ γ -Alumina” Interface Studied by Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), *Langmuir*, 20 (2004) 10542-10550.
- [122] J. Vakros, A. Lycourghiotis, G.A. Voyiatzis, A. Siokou, C. Kordulis, CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 496-507.
- [123] J. Ji, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, G. Tong, W. Yuan, Towards an efficient CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 12490-12498.
- [124] C. Guo, Y. Wu, X. Wang, B. Yang, Effect of the support calcination temperature on selective hydrodesulfurization of TiO₂ nanotubes supported CoMo catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 517-523.
- [125] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, Morphology Study of MoS₂- and WS₂-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy, *Journal of Catalysis*, 147 (1994) 123-132.
- [126] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis*, 13 (1984) 127-159.
- [127] A.M. Venezia, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, *Catalysis Today*, 77 (2003) 359-370.
- [128] A. Gandubert, D., C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, Quantification de surface de catalyseurs sulfures de type CoMoP par spectroscopie de photoélectrons X – Relation entre activité et sites promus – Partie I : Influence du rapport Co/Mo, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 62 (2007) 79-89.
- [129] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study, *Catalysis Today*, 130 (2008) 149-159.
- [130] A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, E. Payen, X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts. Relation between activity and promoted sites. Part II: Influence of the sulfidation temperature, *Surface and Interface Analysis*, 38 (2006) 206-209.
- [131] K. Artyushkova, S. Levendosky, P. Atanassov, J. Fulghum, XPS Structural Studies of Nanocomposite Non-platinum Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Topics in Catalysis*, 46 (2007) 263-275.

- [132] Y. Yang, S. Xu, Z. Li, J. Wang, Z. Zhao, Z. Xu, Oil removal of spent hydrotreating catalyst CoMo/Al₂O₃ via a facile method with enhanced metal recovery, *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 723-731.
- [133] W. Chen, F. Maugé, J. van Gestel, H. Nie, D. Li, X. Long, Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts, *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 47-62.
- [134] A. Ishihara, Sulfidation State and Sulfur Behavior on Mo-based HDS Catalysts Supported on TiO₂ Using ³⁵S Tracer Methods, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51 (2008) 73-82.
- [135] K.Y.S. Ng, E. Gulari, Molybdena on titania: I. Preparation and characterization by Raman and Fourier Transform Infrared spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 92 (1985) 340-354.
- [136] M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 263 (2004) 131-143.
- [137] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 220-233.
- [138] V.H.J. de Beer, M.J.M. van der Aalst, C.J. Machiels, G.C.A. Schuit, The CoOMoO₃γ-AL₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis*, 43 (1976) 78-89.
- [139] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, FTIR Studies of Mo/Al₂O₃-Based Catalysts: II. Evidence for the Presence of SH Groups and Their Role in Acidity and Activity, *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 641-651.
- [140] A. Travert, F. Maugé, IR study of hydrotreating catalysts in working conditions: Comparison of the acidity present on the sulfided phase and on the alumina support, in: G.F.F. B. Delmon, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1999, pp. 269-277.
- [141] C.P. Li, D.M. Hercules, A surface spectroscopic study of sulfided molybdena-alumina catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 456-464.
- [142] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects, *Catalysis Today*, 130 (2008) 86-96.
- [143] J. Vakros, C. Papadopoulou, G.A. Voyiatzis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurisation activity of the CoMo/γ-alumina catalysts, *Catalysis Today*, 127 (2007) 85-91.

- [144] Z.O. Malaibari, E. Croiset, A. Amin, W. Epling, Effect of interactions between Ni and Mo on catalytic properties of a bimetallic Ni-Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 490 (2015) 80-92.
- [145] P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of CoO · MoO₃/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 381-395.
- [146] T. Jermwongratanachai, G. Jacobs, W.D. Shafer, V.R.R. Pendyala, W. Ma, M.K. Gnanamani, S. Hopps, G.A. Thomas, B. Kitiyanan, S. Khalid, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir), *Catalysis Today*, 228 (2014) 15-21.
- [147] G. Jacobs, Y. Ji, B.H. Davis, D. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles, *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 177-191.
- [148] M.J. Parnian, A.A. Khodadadi, A. Taheri Najafabadi, Y. Mortazavi, Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 221-231.
- [149] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, The morphology of MoS₂, WS₂, Co–Mo–S, Ni–Mo–S and Ni–W–S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM, *Catalysis Today*, 123 (2007) 31-36.
- [150] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda, Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 1-14.
- [151] R. Rousseau, D.A. Dixon, B.D. Kay, Z. Dohnalek, Dehydration, dehydrogenation, and condensation of alcohols on supported oxide catalysts based on cyclic (WO₃)₃ and (MoO₃)₃ clusters, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 7664-7680.
- [152] Z. Fang, Z. Li, M.S. Kelley, B.D. Kay, S. Li, J.M. Hennigan, R. Rousseau, Z. Dohnálek, D.A. Dixon, Oxidation, Reduction, and Condensation of Alcohols over (MO₃)₃ (M = Mo, W) Nanoclusters, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 22620-22634.
- [153] V.B. Goncharov, Reactions of Neutral and Charged Molybdenum Oxide Clusters with Low-Molecular-Weight Alcohols in a Gas Phase Studied by Ion Cyclotron Resonance, *Kinetics and Catalysis*, 44 (2003) 499-512.
- [154] T. Kozo, S. Takashi, S. Katsue, K. Tadamitsu, K. Jun, A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47 (1974) 1064-1066.

- [155] Y. Shen, A new hypothesis of micro-region acid sites regarding the surface acidity of binary oxides, *RSC Advances*, 2 (2012) 5957-5960.
- [156] A. Gervasini, A. Auroux, Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol, *Journal of Catalysis*, 131 (1991) 190-198.
- [157] J.C. Védrine, I. Fechete, Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 1203-1225.
- [158] J.L.G. Fierro, *Metal Oxides Chemistry and Applications*, CRC, Madrid, Spain, 2006.
- [159] Z. Zhang, Q. Zhang, L. Jia, W. Wang, T. Zhang, Y. Han, N. Tsubaki, Y. Tan, Effects of tetrahedral molybdenum oxide species and MoO_x domains on the selective oxidation of dimethyl ether under mild conditions, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 2975-2983.
- [160] A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) 306-318.
- [161] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co · Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co · Mo · S phase, *Journal of Catalysis*, 68 (1981) 433-452.
- [162] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, DFT Calculations of Unpromoted and Promoted MoS₂-Based Hydrodesulfurization Catalysts, *Journal of Catalysis*, 187 (1999) 109-122.
- [163] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsoe, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93 (1984).
- [164] F. Bataille, J. Mijoin, J.L. Lemberton, G. Perot, G. Berhault, M. Lacroix, F. Maugé, S. Kasztelan, M. Breysse, Selective promoting effect on alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization pathways, in: F.V.M.S.M. Avelino Corma, G.F. José Luis (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier2000, pp. 2831-2836.
- [165] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot, HYDROGEN ACTIVATION BY TRANSITION METAL SULFIDES, *Catalysis Reviews*, 44 (2002) 651-735.
- [166] Y. Huang, A. White, A. Walpole, D.L. Trimm, Control of porosity and surface area in alumina, *Applied Catalysis*, 56 (1989) 177-186.
- [167] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice 2nd ed ed.*, McGraw-Hill Florida, 1991.
- [168] O. Maresca, A. Allouche, J.P. Aycard, M. Rajzmann, S. Clemendot, F. Hutschka, Quantum study of the active sites of the γ -alumina surface: chemisorption and adsorption of water, hydrogen

sulfide and carbon monoxide on aluminum and oxygen sites, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 505 (2000) 81-94.

[169] C. Morterra, G. Magnacca, *Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Molecules and Surface Species on Metal Oxides* A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today*, 27 (1996) 497-532.

[170] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites*, *Catalysis Reviews*, 17 (1978) 31-70.

[171] S. Hoffmann, S.T. Norberg, M. Yoshimura, *Structural models for intergrowth structures in the phase system Al₂O₃-TiO₂*, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2897-2906.

[172] S. Liu, W. Tao, J. Li, Z. Yang, F. Liu, *Study on the formation process of Al₂O₃-TiO₂ composite powders*, *Powder Technology*, 155 (2005) 187-192.

[173] K. Tanabe, *Chapter 4 - Acid and Base Centres: Their Structure and Acid-Base Properties*, *Solid Acids and Bases*, Academic Press 1970, pp. 45-101.

[174] C. Martin, I. Martin, V. Rives, S. Damyanova, A. Spojakina, *Catalytic activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ systems in thiophene hydrodesulfurization*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 54 (1995) 203-208.

[175] C. Lahousse, F. Mauge, J. Bachelier, J.-C. Lavalley, *Acidic and basic properties of titania-alumina mixed oxides; active sites for propan-2-ol dehydration*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 2907-2912.

[176] T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J.M. Domínguez, *New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization: Effect of the alumination method*, *Catalysis Today*, 98 (2004) 141-150.

[177] K. Tanabe, *Chapter 2 - Determination of Acidic Properties on Solid Surfaces*, *Solid Acids and Bases*, Academic Press 1970, pp. 5-33.

[178] E.O. Odebunmi, D.F. Ollis, *Catalytic hydrodeoxygenation: I. Conversions of o-, p-, and m-cresols*, *Journal of Catalysis*, 80 (1983) 56-64.

[179] J.N. Díaz de León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, *Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363-364 (2012) 311-321.

[180] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, *Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γ c, γ T, and δ -alumina*, *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 165-175.

[181] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts*, *Catalysis Letters*, 26 (1994) 25-35.

APÉNDICE A

A.1. Sulfuro de molibdeno

Para obtener los sulfuros de Mo y Co en el catalizador, es necesario hacer reaccionar los precursores de estos elementos con compuestos azufrados; como el ácido sulfhídrico (H_2S). Este procedimiento es muy importante ya que la estructura de los catalizadores depende de la temperatura a la cual se realiza la sulfuración e influye directamente en la actividad y estabilidad [55]. Ha sido generalmente aceptado que los sitios activos de los catalizadores CoMo y NiMo sulfurados son vacantes de azufre coordinadamente insaturadas (CUS, coordinatively unsaturated sites) que se localizan en los bordes de los nanoclusters de MoS_2 . Así, estas vacantes de azufre juegan un papel importante en la eliminación del heteroátomo de la molécula [149]. Después de varias décadas, se ha aceptado que se forma una fase mixta superficial de estequiometría $CoMoS$, la cual es la principal causante de la actividad catalítica. Esto ha sido estudiado y se han propuesto modelos de la posición de las fases activas y el soporte [136, 160].

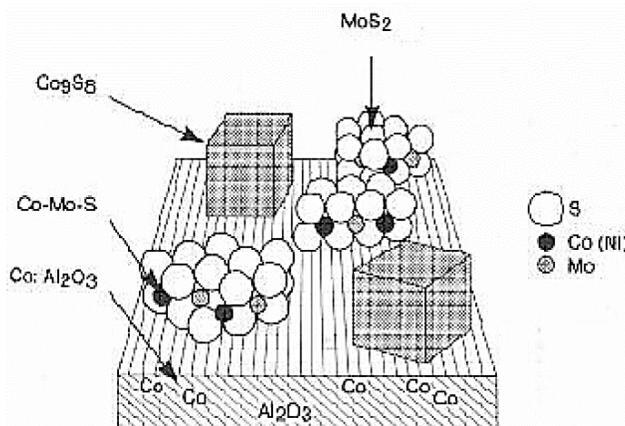


Figura A. 1. Esquema de la fase sulfuro $CoMoS$ soportada en γ -alúmina [34]

De manera esquemática, la Figura A. 1 introduce el concepto del modelo de fase mixta que contiene el Co (o Ni) y el Mo (fase $Co(Ni)-Mo-S$) a partir de evidencias experimentales basadas en estudios IR de NO adsorbido y estudios MES (Espectroscopía de emisión Mössbauer) [161]. Así mismo, en este modelo se propone interacciones que dan lugar a diferentes fases. La fase MoS_2 se deposita como láminas, no tiene promotor de Co y es activa. En su estructura cada Mo está coordinado con seis átomos de azufre y cada átomo de azufre está coordinado con tres de Mo como se observa en la Figura A. 2. El borde de Mo expone átomos de Mo que están coordinados con cuatro átomos de

azufre, mientras que el borde de S cada átomo de azufre está coordinado con dos de Mo. En presencia de hidrógeno, éste reacciona con los azufres superficiales del borde de Mo formando H_2S y creando las vacantes en el borde. En el borde de S, el átomo de azufre se enlaza más fuerte al Mo y es energéticamente desfavorable para crear las vacantes en este borde. Esto provoca que el borde de S sea menos activo en esta fase [162].

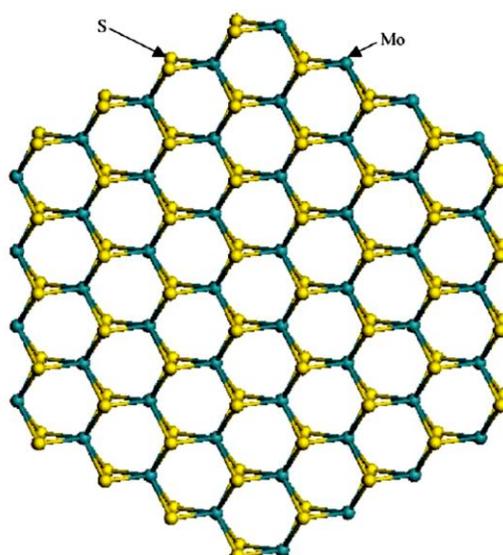


Figura A. 2. Cristalito hexagonal de MoS_2 exponiendo el borde de S y el borde de Mo [136]

A.2. Fase sulfurada CoMoS

La fase responsable de la mayor actividad catalítica es la fase “CoMoS”, la cual puede tener dos tipos de fases activas morfológicas (tipo I y tipo II) [163], siendo la fase tipo II más activa. Se ha sugerido que el átomo promotor de Co se posiciona en el borde de S sustituyendo los átomos de Mo de este borde, como se esquematiza en la Figura A. 3 [137, 142, 160]. La sustitución de Mo por Co, cambiaría por lo tanto los enlaces con el azufre y disminuiría la energía de enlace del azufre en los bordes, incrementando la habilidad del azufre para enlazar protones. Este átomo de azufre podría dejar la estructura y se formaría una vacante aniónica de azufre, es decir, un sitio coordinadamente insaturado (CUS) que consistiría en un sitio ácido Lewis [160, 164, 165]. Adicionalmente, el hidrógeno presente en la reacción podría enlazarse con el azufre de los bordes formando especies S-H, que tendrían funcionalidad de ácido de Brønsted así como interacciones con especies de láminas vecinas mediante puentes de hidrógeno [136].

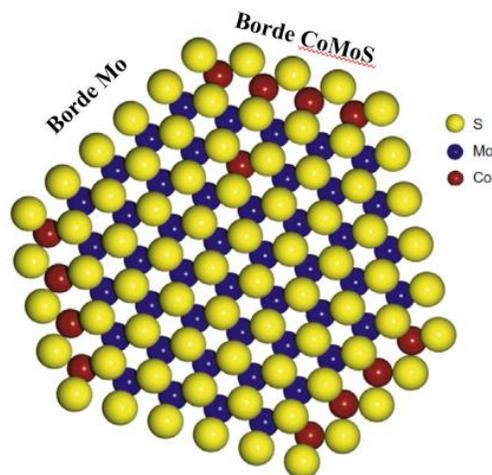


Figura A. 3. Esquema de la fase CoMoS mostrando los bordes de Mo y S promovido (adaptado de [160]).

Interacciones fuertes de la fase activa con el soporte evitan el apilamiento de las nanopartículas de la fase sulfuro lo que daría mayor actividad. Sin embargo, mayor interacción de la fase CoMoS tipo I puede disminuir la reactividad, en cambio la fase CoMoS tipo II es altamente activa debido a la menor interacción que hay entre la fase activa y el soporte. Esto último se debe a que al estar totalmente sulfurada la fase tipo II, forma un apilamiento de láminas relativamente grande que deja al descubierto los sitios activos. Por otro lado, en el tipo I algunos enlaces Mo-O-Al hacen que la fase CoMoS no se encuentre totalmente sulfurada, esto hace que el apilamiento sea menor y los sitios activos no queden tan expuestos como en el tipo II [137, 142, 160]. Similarmente a la fase de sulfuro de molibdeno, se encuentra la fase Co_9S_8 , la cual se segrega, es fácilmente sulfurable a bajas temperaturas y su actividad es muy baja. Por último, se ha encontrado la fase CoAl_2O_4 donde los átomos de Co se alojan en la estructura de la alúmina y se coordinan con ésta, provocando que la actividad disminuya debido a que no están disponibles para la adsorción de reactantes.

APÉNDICE B

B.1. Alúmina

La γ -alúmina, se considera un buen soporte pues posee características que son benéficas para los procesos de HDT tales como bajo costo, área superficial y propiedades químicas. Las alúminas de alta área superficial ($200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$) se forman generalmente por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio y su estructura es función del precursor de aluminio. Los precursores de alúmina son: boehmita como óxido-hidróxido de aluminio y bayerita, gibbsita norstrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio como se muestra en la Figura B. 1.

Los métodos de preparación de estos precursores son variados, pero se pueden englobar de manera general como precipitaciones alcalinas de soluciones acuosas de aluminio, su maduración puede llevarse a cabo a temperaturas entre 313 y 353 K y es determinante en las propiedades del producto final. Dependiendo de la síntesis y de los reactivos utilizados, es posible manipular la conformación del precursor sintetizado. Una vez que son deshidratados los precipitados de hidróxidos de aluminio, se obtiene una extensa variedad de formas cristalinas de la alúmina, en relación directa con la cristalinidad del precursor y de la vía de deshidratación. Es frecuente la obtención de mezclas de fases debido a que los precursores de transformación se rigen más por consideraciones cinéticas, que por termodinámicas [166].

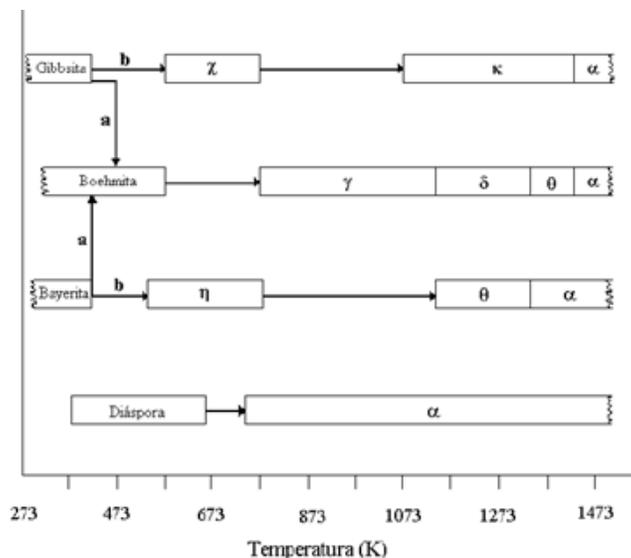


Figura B. 1. Esquema de secuencias de descomposición de hidróxidos de aluminio para la formación de estructuras de alúmina [166]

Las fases de alúmina más comúnmente utilizadas como soporte catalítico son las denominadas γ -alúmina y η -alúmina. Ambas poseen estructura espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado. La cantidad de coordinaciones tetraédricas del catión Al^{3+} en general es mayor en la η -alúmina, lo que le confiere un carácter más ácido [167]. Por su parte, la γ -alúmina representa un arreglo cristalino más estructurado comparado con la η -alúmina, donde es común encontrar fallas en el arreglo. Por ejemplo, la γ -alúmina tiene un arreglo cristalino tal que es de muy corto alcance por lo cual se dice que es amorfa. En la práctica, suelen encontrarse en forma de mezclas, dado que dependiendo de la ruta de síntesis y del o los precursores utilizados, pueden estar presentes varias formas. La γ -alúmina ha sido el soporte de todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, Mo(W), CoMo o NiMo en catalizadores de HDT, debido a su fuerte interacción con los clusters de MoS_2 , los cuales están relativamente dispersos en la superficie del catalizador y son aptos para formar la estructura CoMoS.

En los catalizadores de CoMo/ Al_2O_3 , se ha encontrado que los átomos de aluminio del soporte de la γ -alúmina, son sitios ácidos Lewis mientras que los oxígenos son sitios básicos [168]. Se ha publicado que el H_2S , usado en la activación de los catalizadores, puede reaccionar con átomos de aluminio, pero los oxígenos no son aptos para la adsorción de este compuesto [34]. Estudios espectroscópicos revelaron que el hidrógeno puede adsorberse en el Mo y el Co, formando enlaces de hidrógeno de distintos tipos, tales como Mo-SH, Mo-H y Co-H [165]. Adicionalmente, los grupos -OH (Brønsted) pueden estar presentes originalmente en el soporte de alúmina, debido a una sulfuración incompleta de los metales, o bien, como resultado de la formación de agua durante la HDO. La reacción del hidrógeno con la fase MoS_2 es necesaria para que ocurran las reacciones de HDO, no obstante la adsorción del hidrógeno puede causar la remoción excesiva del azufre dependiendo las condiciones y la presencia de H_2S [43].

B.2. Titania

El uso del óxido de titania en reacciones del proceso de HDT ha dado resultados prometedores, a pesar de su área superficial (40-150 m^2/g) y estabilidad térmica. Los óxidos de titanio y aluminio poseen concentraciones más o menos comparables de grupos hidroxilo superficiales, siendo la principal diferencia entre éstos la manera en que están distribuidos. La titania existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La anatasa y el rutilo tienen un arreglo tetragonal, mientras que la brookita forma un arreglo ortorrómbico. A diferentes temperaturas de calcinación se obtienen las

distintas fases del TiO_2 . La anatasa se identifica entre los 573 – 873 K y el rutilo a temperaturas mayores de 873 K. La unidad estructural para las tres fases es un octaedro de TiO_6 y la variedad de cada una de las estructuras cristalinas se debe en diferencias en el arreglo de este octaedro [169]. Sus propiedades superficiales provistas por sus cationes ($3+$ y $4+$) hacen que se comporte como un material dieléctrico. Los electrones d que posee como catión Ti^{4+} , provocan que presente alta reducibilidad y comportamiento semiconductor [170]. En la superficie de la titania, el Ti^{4+} se encuentra coordinado tetraédricamente y los grupos OH se distribuyen de manera uniforme creando una superficie homogénea. En el caso de la alúmina, los cationes Al^{3+} están coordinados tetraédricamente u octaédricamente y los grupos hidroxilo se localizan en filas paralelas. Este arreglo requiere una configuración especial de los aniones del metal durante la impregnación la cual conduce a la obtención de óxido del metal soportado (Mo) en forma cristalina durante la calcinación, aún a contenidos de metal correspondientes a monocapa [170].

B.3. Óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, desde el punto de vista termodinámico, Al_2O_3 y TiO_2 reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de 1453 K) en una atmósfera oxidante y en una concentración equimolar para formar la solución sólida $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, lo cual representa una reacción típica del estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto. A temperatura ambiente este compuesto es metaestable con una descomposición notable a alúmina y titania a temperaturas arriba de los 1023 K [171, 172]. Las propiedades electrónicas de los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ son un tema importante en la caracterización de estos materiales, considerando que el balance de carga entre el metal y el soporte es sensible a las propiedades semiconductoras del TiO_2 . El soporte propuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizado por sol gel ha mostrado estabilidad hasta los 773 K. Arriba de esta temperatura la estructura porosa comienza a colapsar y las fases de la alúmina y la titania se sinterizan y crecen. Esto da como resultado disminución de área superficial y ordenamiento de estructuras cristalinas de mayor alcance [73].

Respecto a la acidez, Tanabe y col., [173] mencionaron que sus propiedades varían con el método de preparación del óxido binario. Por ejemplo, se vio que mediante coprecipitación, a una composición de 10% de TiO_2 en la composición los sitios ácidos son máximos. Además, indicaron que en presencia de agua los sitios básicos podrían aparecer, esto en reacciones de HDO es un factor importante ya que se genera agua durante la reacción, pero no hay información de sus efectos. Por su parte, Martin y col., [174] ha encontrado que en catalizadores de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la adición de

TiO₂ redujo el número de los centros octaédricos de Al³⁺, dando lugar a un incremento en la acidez Brønsted de átomos de oxígeno terminales protonados, Mo=O, de la fase de polimolibdato. Así mismo, se vio un aumento en las especies octaédricas de Ni²⁺, los cuales disminuyeron la acidez Lewis. Lahousse y col., [175] estudiaron las propiedades ácido-base preparados por hidrólisis de alcóxidos de Al y Ti de diferentes composiciones y observaron que la acidez Brønsted y Lewis es máxima alrededor de 50-60%mol Al₂O₃. Lecrenay y col., [61] en la HDS de DBT asoció la participación de acidez Brønsted en la mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación que presentaron catalizadores de CoMo/Al₂O₃-TiO₂ respecto a sus similares soportados en alúmina. También se ha reportado que su densidad de sitios ácidos es un poco menor en relación a la de los óxidos puros, sugiriendo que en los óxidos mixtos no se generan nuevos sitios ácidos [176]. Por su parte, Montoya [76] realizó la determinación de la cantidad y fuerza ácida con adsorción-desorción de piridina en Al₂O₃, TiO₂ y Al₂O₃-TiO₂ con diferentes relaciones molares Al/Ti (2, 10 y 25) sintetizados por el método sol-gel. En este estudio se reportó se tienen sitios ácidos tipo Lewis tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos de Al₂O₃-TiO₂, este autor concluyó que ni la concentración, ni la forma en que se acomoda el Ti⁴⁺ en la microestructura de la alúmina modificaron el tipo de sitios, sin embargo, la acidez total disminuye con el aumento de contenido de titania. Así mismo, se obtuvo que la basicidad a pocas cantidades de TiO₂ disminuye y se incrementa cuando la mezcla es casi equimolar (Al/Ti=2). Los resultados anteriores consideran que durante la síntesis de los óxidos mixtos, cationes de Ti⁴⁺ pueden acomodarse en sitios vacantes de la alúmina que se generan al deshidroxilarse sin modificar su número de coordinación de 6 y sin formar enlaces -Al-O-Ti- que seguirían el modelo de la generación de acidez por diferencias en número de coordinación y estados de oxidación propuesto por Tanabe en 1970 [177]. En un trabajo más reciente, se encontró que el contenido de sitios ácidos fuertes disminuye con el aumento de contenido de titania en el soporte sintetizado por sol-gel, en catalizadores de NiWS/Al₂O₃-TiO₂. Mientras que sitios ácidos medios y débiles aumentan manteniendo la acidez del sistema a su similar soportado en alúmina [68, 75]. Esto podría proponer que la fase activa depositada en este óxido binario, disminuiría la fuerza ácida, sin embargo, la acidez total podría mantenerse.

APÉNDICE C

C.1. Calibración cromatográfica

Para lograr la separación de los reactivos (fenol) y productos que se obtendrán en la reacción (benceno, ciclohexano y ciclohexeno) se usaron los siguientes flujos de los gases: nitrógeno 30 ml/min, hidrógeno 45 ml/min, aire 476 ml/min. La rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo fue de 12.5 K/min desde 323 K hasta 573 K. Los tiempos de retención de los compuestos inyectados fueron los siguientes: benceno, 10.3 min; ciclohexano, 10.5 min; ciclohexeno, 10.8 min; fenol, 15.5 min. Para la calibración del cromatógrafo de gases ya descrito en el capítulo anterior y encontrar los coeficientes de respuesta relativos, se inyectaron soluciones de fenol, benceno, ciclohexano y ciclohexeno usando dodecano como solvente y estándar interno relativo al fenol. Las soluciones difirieron en la relación molar Fenol/Producto, estas son descritas en la Tabla C. 1.

Tabla C. 1. Relaciones molares Fenol/Producto de las soluciones usadas en la calibración.

Relación	Solución 1	Solución 2	Solución 3
Fenol/Benceno	0.6	2.6	0.2
Fenol/Ciclohexano	0.6	4	0.3
Fenol/Ciclohexeno	0.5	5.5	0.3

Con estas soluciones fue posible encontrar los coeficientes de respuesta relativos mostrados en la Tabla C. 2.

Tabla C. 2. Coeficientes de respuesta relativos de los productos de la reacción.

Sustancia	Coefficiente de respuesta relativo
Fenol	1
Benceno	0.81 ± 0.063
Ciclohexano	0.86 ± 0.043
Ciclohexeno	0.87 ± 0.054

Con esta información es posible llevar a cabo el análisis de composiciones y determinar la selectividad y actividad de la reacción.

APÉNDICE D

D.1. Cálculo de velocidad de reacción

Se ha observado que la HDO del fenol sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a su concentración. Así mismo, la ecuación que describe la velocidad de desaparición del reactivo por cualquier ruta (DDO o HYD) se puede expresar en función de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

$$r_{react} = k_{HYD}C_{react}C_{H_2} + k_{DDO}C_{react}C_{H_2}. \quad D.1$$

Donde r_{react} es la velocidad de consumo del fenol y C_{react} y C_{H_2} son las concentraciones de las especies adsorbidas. Factorizando las constantes y si se considera expresar en una sola constante global la ecuación D.1 se simplifica de la siguiente manera.

$$r_{react} = k_{HDO}C_{react}C_{H_2}. \quad D.2$$

Ahora bien, el modelo cinético para la HDO de fenol puede formularse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood [19, 38, 178]. Esto ocurre bajo la suposición de que la velocidad de reacción superficial es el paso controlante en la reacción y de que la constante de velocidad de hidrogenación individual del benceno (BEN) es muy baja y aún más en presencia de los compuestos presentes en la HDO del fenol.

$$r_{react} = \frac{k_{react}K_{react}C_{react}}{1+K_{H_2O}C_{H_2O}+K_{react}C_{react}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1+K_{H_2}C_{H_2}}. \quad D.3$$

Donde r_{react} es la velocidad de consumo del reactivo; k_{react} es la constante global de consumo del reactivo; K_{react} , K_{H_2O} y K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción del reactivo, H_2O y H_2 , y C_{react} , C_{H_2O} y C_{H_2} son sus concentraciones correspondientes.

La ecuación D.3 puede simplificarse asumiendo que no existe inhibición por el agua, el hidrógeno se encuentra en exceso y por lo tanto $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ y como el fenol están en concentraciones muy bajas $K_{react}C_{react} \ll 1$. Así, la simplificación daría lugar a un producto de la constante global de

consumo del reactivo por la constante de equilibrio del reactivo, este producto también se simplifica en una constante total.

$$r_{react} = k_T C_{react}. \quad D.4$$

Ahora bien, en un reactor por lotes:

$$r_{react} = -\frac{dC_{react}}{dt} = k_T C_{react}. \quad D.5$$

Conociendo la concentración al inicio de la reacción, al integrar la ecuación D.5 se obtiene:

$$-\ln(1 - X_{react}) = k_T t. \quad D.6$$

Donde X_{react} es la conversión del fenol, t es el tiempo de reacción y k_T la constante de velocidad de pseudo primer orden.

La velocidad de reacción inicial y la constante de velocidad se evaluaron a partir de los primeros puntos experimentales obtenidos a una hora de comenzada la reacción.

APÉNDICE E

E.1. Evaluación de la actividad catalítica mediante cromatografía

Los cromatogramas obtenidos sirven para calcular la cantidad de productos y reactivos en la reacción y a partir de ahí obtener la conversión de la reacción.

$$X_A = \frac{\Sigma A_B}{\Sigma(A_B + A_A)} \quad \mathbf{E.1}$$

Donde A_A corresponde al área bajo la curva del reactivo (fenol) y A_B es el área bajo la curva del producto B.

Así mismo, se calculó el rendimiento con la siguiente ecuación.

$$R_A = \frac{A_B \times 100}{\Sigma(A_{\text{productos}} + A_A)} \quad \mathbf{E.2}$$

Donde R_A es el rendimiento de la reacción. De manera similar, se calculó la selectividad del producto i de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{A_B \times 100}{\Sigma A_{\text{productos}}} \quad \mathbf{E.3}$$

APÉNDICE F

F.1 Cálculo de átomos de borde a partir de HRTEM

A partir de los resultados de HRTEM obtenidos y con base en el modelo geométrico propuesto por Kasztelan [126] es posible correlacionar la actividad catalítica con las características estructurales de la fase activa. Para lograr esto es posible calcular el número de átomos de Mo en los bordes (Mo_e) así como el número total de átomos de Mo (Mo_T) como se ha mencionado en la literatura [179, 180]. Con base en esto es necesario considerar que la longitud promedio de las láminas (L) es la mayor dimensión que los cristales hexagonales de MoS_2 pueden tener y que la distancia del enlace Mo-Mo (d_{Mo-Mo}) es 3.2 Å [180]. Así, se usaron las ecuaciones planteadas por Vrinat [181] que se dan a continuación para calcular el número de enlaces Mo-Mo (n).

$$n = \frac{L}{2d_{Mo-Mo}} \quad \text{F.1}$$

$$Mo_T = 3n^2 + 3n + 1, \quad \text{F.2}$$

$$Mo_e = 6n, \quad \text{F.3}$$

Con estos datos es posible calcular la relación Mo_e/Mo_T que representan los porcentajes de átomos de Mo que teóricamente podrían ser promovidos.

APÉNDICE G

G.1 Deshidratación de isopropanol

En la Figura G. 1 se exponen los resultados de la evolución de la formación de los productos: para sitios ácidos se produce propeno (PP) y diisopropil éter (DIPE) mientras que para sitios básicos se produce acetona (ACE).

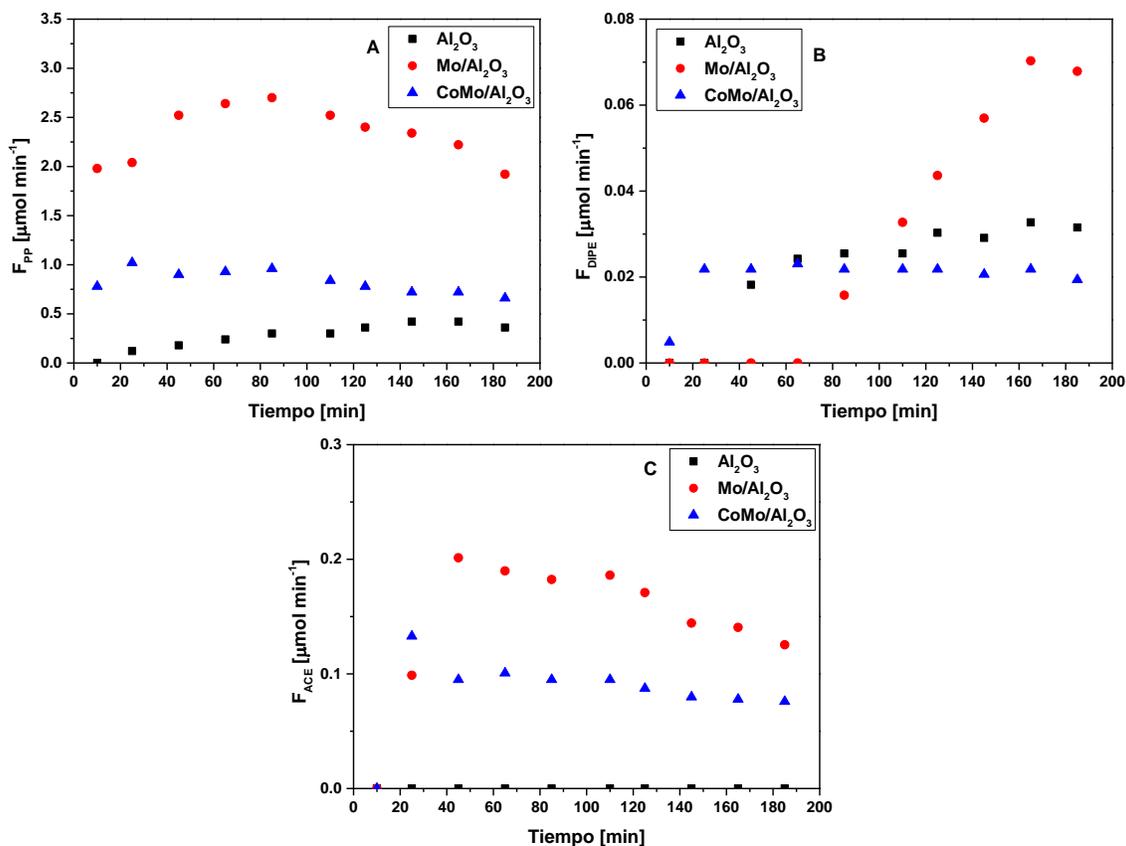


Figura G. 1. Flujo molar de A) propeno B) DIPE C) ACE en función del tiempo en reacción para los catalizadores soportados en Al_2O_3 $\text{WHSV}_{\text{IPA}}=0.1 \text{ h}^{-1}$; $w_{\text{cat}}=0.15 \text{ g}$; $v_{\text{He}}=15 \text{ cm}^3$; $y_{\text{ipa}}=0.009 \text{ mol/mol}$; $T_{\text{pret}}=T_{\text{rxn}}=453 \text{ K}$.

La Figura G. 1 muestra el perfil de producción de propeno, DIPE y acetona en función del tiempo en reacción. Para esta serie, en las tres muestras el principal producto fue el propeno y se puede observar que la producción de propeno aumentó 83 % en el catalizador de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y 5 veces en el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ respecto al soporte de Al_2O_3 . Así mismo la producción de DIPE fue mayor en el catalizador $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ siendo del doble en esta muestra respecto al soporte. Por su

parte el catalizador promovido mostró una disminución del 60 % respecto al soporte. La producción de acetona fue nula en el soporte, sin embargo, el catalizador no promovido mostró un aumento del 70 % respecto al catalizador promovido. No obstante, en comparación con la producción de propeno, el flujo molar de estos últimos dos productos es despreciable. Por lo tanto, se puede deducir que los materiales soportados en Al_2O_3 tienen sitios de carácter ácido y prácticamente nula cantidad de sitios de carácter básico. Si se supone que la producción de propeno es proporcional a la cantidad de sitios ácidos, estos resultados sugerirían que el $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró la mayor proporción de sitios ácidos. Así mismo, la adición de Co en el catalizador no promovido disminuyó la cantidad de estos sitios, esto puede ser debido a que el Co se posiciona en sitios ácidos presentes en las especies óxido de Mo. Así mismo, es posible que el catalizador no promovido sufriera desactivación inicial ya que mostró una disminución en la producción de propeno de 28 % a lo largo de la reacción debido a su alta acidez. Esto no se observó en el caso del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las condiciones de este estudio.

La evolución de los productos en la serie de AT2 se expone en la Figura G. 2. Al igual que en la serie de Al_2O_3 , se puede observar que el catalizador no promovido produjo la mayor cantidad de propeno.

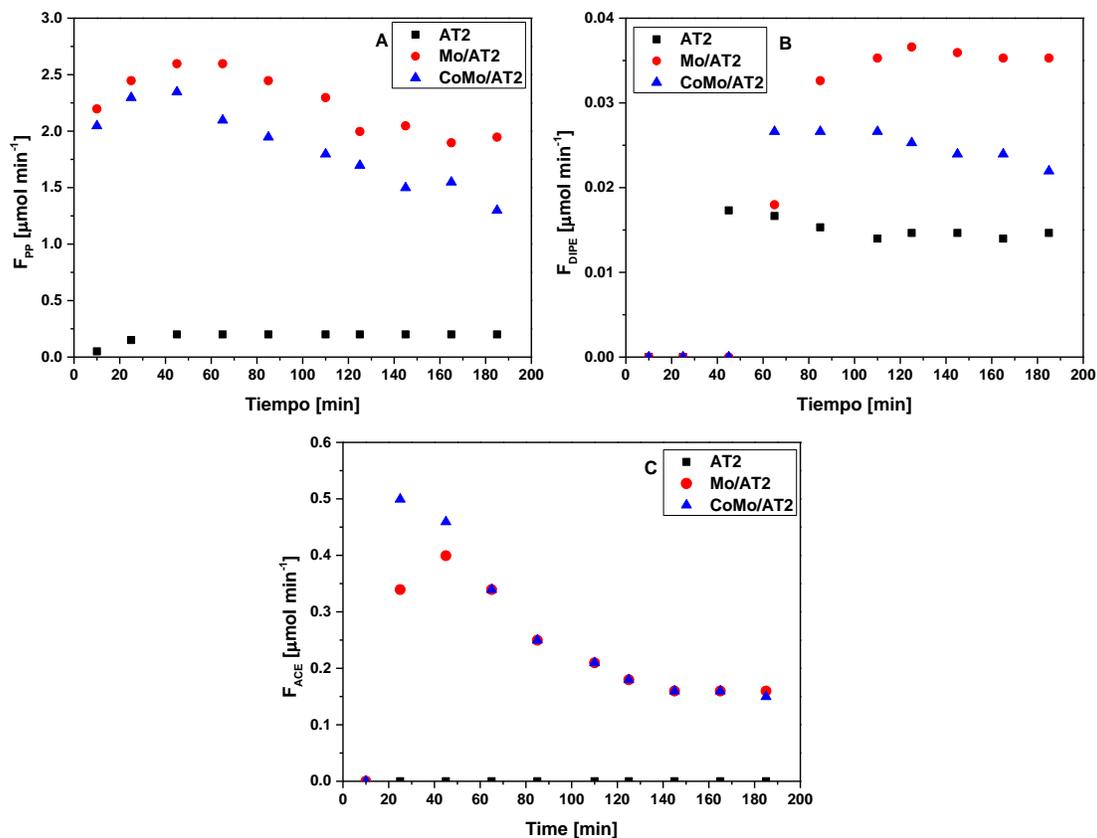


Figura G. 2. Flujo molar de A) propeno B) DIPE C) ACE en función del tiempo en reacción para los catalizadores soportados en AT2 $W_{SV_{IPA}}=0.1 \text{ h}^{-1}$; $w_{cat}=0.15 \text{ g}$; $v_{He}=15 \text{ cm}^3$; $y_{ipa}=0.009 \text{ mol/mol}$; $T_{pret}=T_{rxn}=453 \text{ K}$.

La producción de propeno fue 6.4 veces mayor en el catalizador de CoMo/AT2 y 9.7 veces mayor en la muestra de Mo/AT2 respecto al soporte de AT2. Así mismo, respecto al soporte de AT2, La producción de DIPE fue de 1.5 veces mayor en el catalizador promovido y 2.5 mayor en el catalizador sin promover. Respecto a los sitios básicos, se puede observar que al igual que el soporte de alúmina, el soporte de AT2 tiene nula cantidad de éstos. Sin embargo, tanto el catalizador promovido como el sin promover mostraron una disminución de estos sitios a lo largo de la reacción estabilizándose a un flujo de $0.15 \mu\text{mol min}^{-1}$ de ACE en ambas muestras. De manera similar a los expuesto en la serie de alúmina, tanto la producción de DIPE como de ACE es despreciable respecto a la producción de propeno. Por lo tanto, también se puede afirmar que existe una baja cantidad de sitios básicos en estos materiales y que el Mo/AT2 contiene la mayor cantidad de sitios ácidos. La adición de Co en el catalizador sin promover disminuyó la acidez. Así mismo, se puede observar que la producción de propeno disminuye en los catalizadores promovidos y sin promover, lo que podría sugerir la desactivación de éstos.

Para obtener más información acerca de la cantidad de sitios ácidos y básicos se comparó la relación sitios ácidos/sitios básicos de los catalizadores promovidos y sin promover de ambas series como se muestra en la Figura G. 3. Si los sitios ácidos son proporcionales a la producción de PP y DIPE mientras que los básicos a la producción de ACE, por lo tanto, la suma de los flujos molares de los primeros entre el flujo molar de la acetona proveería esta relación.

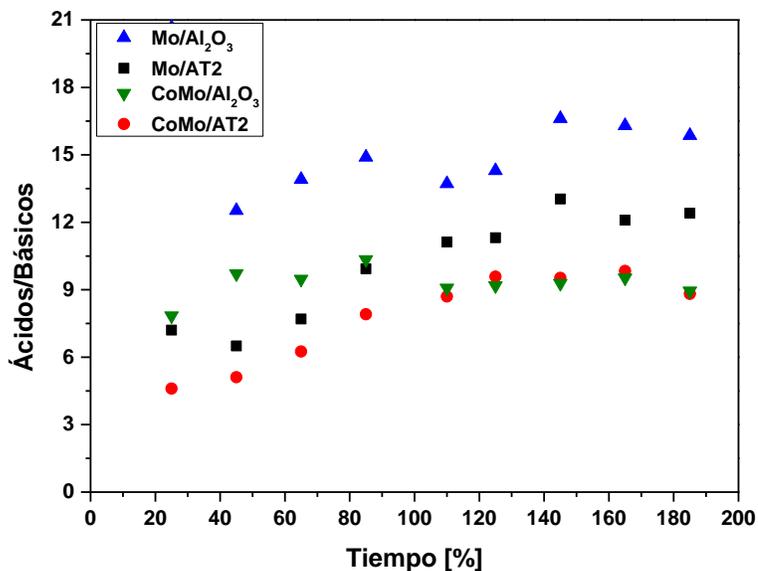


Figura G. 3. Relación de sitios ácidos y básicos de los catalizadores promovidos y sin promover en estado óxido soportados en Al₂O₃ y AT2 respecto al tiempo.

En la Figura G. 3 se puede observar que la cantidad de sitios ácidos y básicos cambia respecto al tiempo hasta estabilizarse a partir de los 110 min de reacción. A partir de este punto se observa que las muestra con más sitios básicos son los catalizadores CoMo de ambas series. Por su parte los catalizadores no promovidos muestran mayor cantidad de sitios ácidos, particularmente Mo/Al₂O₃ mostró una relación del doble respecto a ambos catalizadores promovidos y del 20 % mayor que el catalizador Mo/AT2. Por lo tanto, al tener TiO₂ en el soporte, se generan sitios básicos en catalizadores no promovidos. Así mismo, agregar Co al catalizador también da lugar a la formación de sitios básicos. Particularmente, ambos catalizadores soportados en AT2 el número de sitios básicos va disminuyendo respecto al tiempo de reacción, esto podría deberse a posible generación coque que se deposita en dichos sitios.

Debido a que la conversión de IPA calculada a partir de la desaparición de éste, a tiempos cortos de reacción (< 45 min), su conversión fue del 100 % en todas las muestras. Esto sugiere que el IPA se adsorbió en la superficie de los catalizadores. Por lo tanto, se calculó su conversión con la aparición de productos como se muestra en la Figura G. 4.

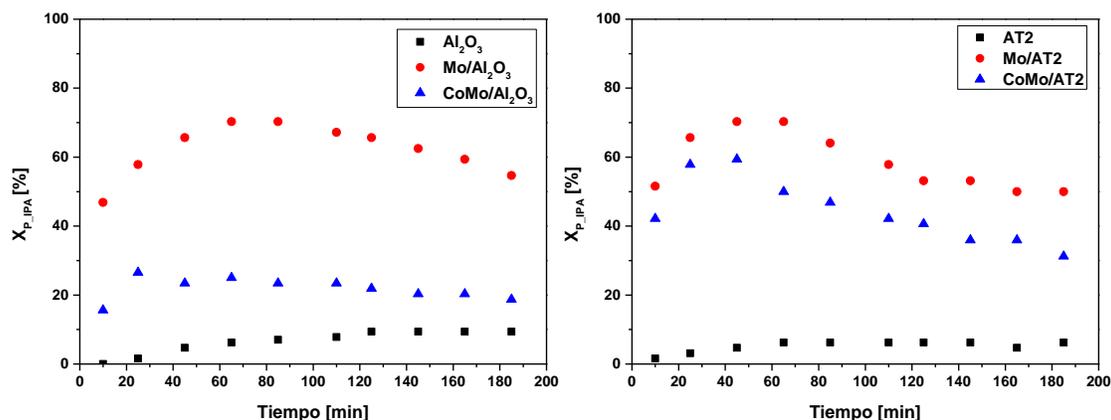


Figura G. 4. Conversión de IPA calculada con respecto a productos para los catalizadores soportados en Al₂O₃ y AT2. WHSV_{IPA}= 0.1 h⁻¹; w_{cat}=0.15 g; v_{He}=15 cm³; y_{ipa}=0.009 mol/mol; T_{pret}=T_{rxn}=453 K.

Los catalizadores de Mo no promovidos en ambas series mostraron la mayor conversión de IPA alcanzando aproximadamente 70 % a los 60 min de reacción. Ambos catalizadores mostraron una disminución en la conversión del 20 %. En el caso de los catalizadores de promovidos con Co, el catalizador soportado en AT2 mostró una conversión máxima del 60 % con una disminución del 50 % en la conversión a lo largo de la reacción. Por su parte CoMo/Al₂O₃ mostró una conversión máxima del 25 % la cual disminuyó 28 % al final de la reacción. Por último, el soporte Al₂O₃ mostró una conversión 30 % mayor que el soporte AT2 y ninguno de los dos mostró decremento en la conversión. Esto comportamiento indicaría que el soporte de Al₂O₃ tiene mayor cantidad de sitios ácidos que el soporte AT2 como se encontró en los análisis de TPD-NH₃ y como se mencionado en la literatura [82]. Así mismo, agregar Mo a ambos soportes estos muestran una acidez similar y mucho mayor que el soporte solo, por lo tanto, se genera una cantidad significativa de sitios ácidos en presencia de las especies de Mo en estado óxido sin importar su coordinación. Al agregar el átomo promotor de Co, éste bloquearía sitios ácidos para disminuir así la acidez y aumentar la basicidad del catalizador. Es posible que debido a que el Co entra con mayor facilidad a la matriz de alúmina que en el óxido mixto, éste genere dichos sitios básicos y disminuya la acidez.

Debido a que el propeno es el principal producto de reacción en comparación al DIPE, básicamente su generación indicaría la cantidad de sitios ácidos de las muestras como se muestra en la Figura G. 5.

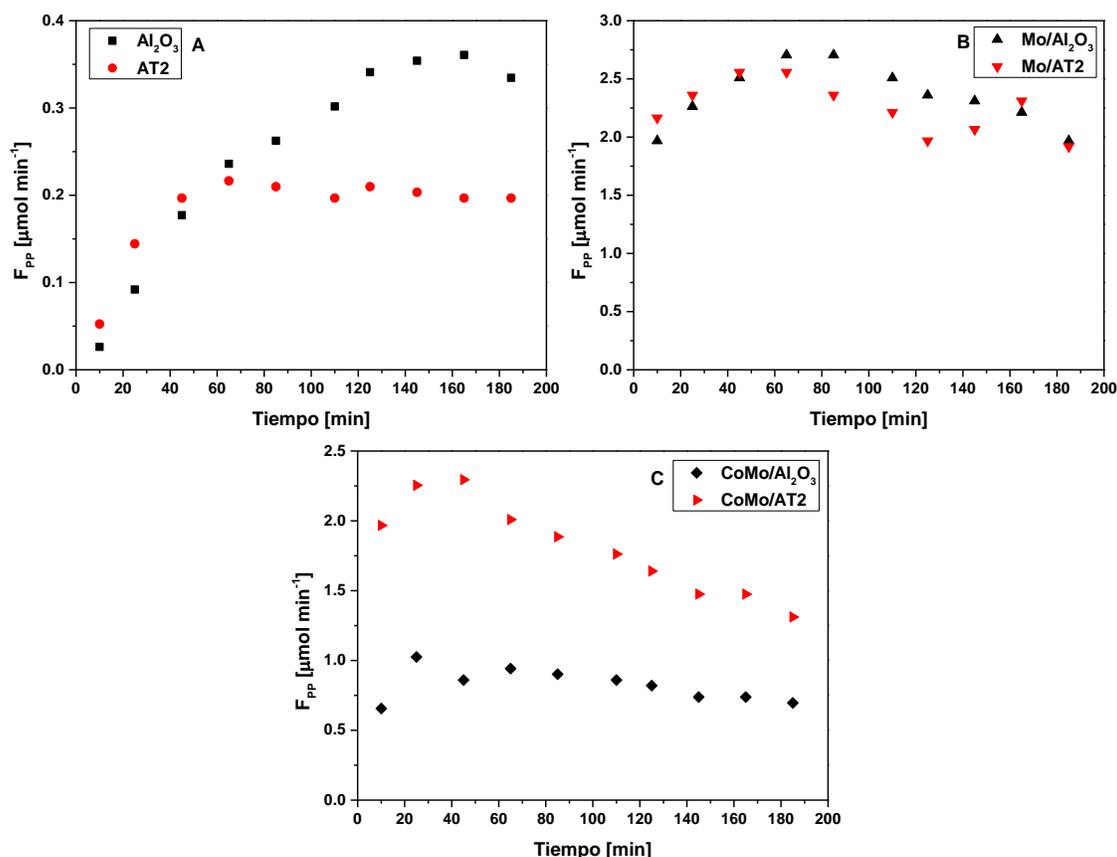


Figura G. 5. Flujo molar de propeno en función del tiempo en reacción para A) Al₂O₃ y AT2, B) Mo/Al₂O₃ y Mo/AT2, C) CoMo/Al₂O₃ y CoMo/AT2 como catalizadores WHSV_{IPA} = 0.1 h⁻¹; w_{cat} = 0.15 g; v_{He} = 15 cm³; y_{ipa} = 0.009 mol/mol; T_{pret} = T_{rxn} = 543 K.

La Figura G. 5 muestra la producción de propeno, en función del tiempo de reacción de forma comparativa, para las muestras equivalentes de ambas series. Esta Figura G. 5.A muestra que la producción de propeno en los soportes es muy pequeña comparada con los catalizadores promovidos y sin promover. No obstante, es posible observar que el soporte de alúmina produjo 30 % más propeno que el soporte de AT2. En la Figura G. 5.B se observa que al soportar Mo la producción de propeno se incrementa significativamente, y es prácticamente igual para ambos catalizadores, es decir que la contribución del soporte en la acidez de los catalizadores sin promover es despreciable y estos dos catalizadores tienen la mayor cantidad de los sitios ácidos. Al agregar Co

al catalizador como se observa en la Figura G. 5.C el catalizador CoMo/AT2 mostró 88 % mayor producción que el catalizador CoMo/Al₂O₃.

J. A. Tavizón-Pozos, V. A. Suárez-Toriello, P. del Ángel and J. A. de los Reyes*

Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Oxide

DOI 10.1515/ijcre-2016-0038

Abstract: In this work, the effect of the mixed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ oxide ($\text{Al/Ti}=2$, named AT2) support on the support-metal interaction in oxide state, its influence on MoS_2 dispersion and its impact on the hydrodeoxygenation of phenol reaction was studied. In contrast with $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts, the use of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ as support tuned favorably the support-metal interaction, increasing the availability of easily reducible CoO_x and MoO_x species with octahedral coordination, which are recognized as precursors of the active phase. The lower support-metal interaction strength caused a decrease in the dispersion of MoS_2 phase. Even so, the sulfided CoMo/AT2 catalyst reached 85% higher catalytic activity in the hydrodeoxygenation of phenol than $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. These increases were explained in terms of the formation of a higher amount of active CoMoS phase, and it is consistent with the increased availability of cobalt promoter for the decoration of MoS_2 edges. CoMo/AT2 catalyst was more resistant to inhibition by CS_2 than $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ in direct deoxygenation route and hydrodeoxygenation of phenol.

Keywords: hydrodeoxygenation, cobalt molybdenum, phenol, alumina-titania, sulfiding agent

1 Introduction

Interest in renewable and environmentally friendly energy resources, like biomass and its derivatives, has increased due to the inevitable decline in quality and availability of fossil resources. In particular, the pyrolysis

oil obtained from lignocellulosic biomass has been considered as a potential petroleum substitute for the production of transportation fuel. It is renewable, abundant, available and it does not compete with food production. Further, it has less nitrogen and sulfur contents but high oxygen amount (up to 40 wt-%) than the fossil fuels (Furimsky 2013, 13–56; Liu et al. 2014, 7594–7623). High concentration of oxygenated compound leads to undesirable properties to this pyrolysis oil that inhibits its direct use as a fuel. Thermal and chemical instability, high viscosity, immiscibility with hydrocarbon fuels, corrosiveness and tendency to polymerize are some of the most significant. Further, the heating value of oxygenated compounds is much less than those of hydrocarbons. Thus, pyrolysis oils must be upgraded by the elimination of oxygen content for use as a transportation fuel (Diebold 2000).

Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) is considered as an efficient alternative to removing oxygen-heteroatoms in bio-oils, and it is compatible with the current hydro-treating technology. This process consists of breaking the C–O bond of oxygenated molecules under high hydrogen pressure (7–20 MPa) and temperature (423–773 K), obtaining H_2O or/and CO_x as byproducts (Elliott 2007, 1792–1815; Furimsky 2013, 13–56). Moderate saturation of aromatic rings also occurs simultaneously with the hydrodeoxygenation reactions.

More than 60 varieties of oxygenated compounds have been identified in pyrolysis oils (Marsman et al. 2008, 17–25; de Wild et al. 2009, 461–469). Among them, o-methoxy-phenols, as guaiacols, are the most abundant species (Lu et al. 2010, 2096–2103), and they exhibit high resistance to the overall HDO and high coke-forming propensity (Furimsky 2013, 13–56). The transformation of guaiacol involves the consecutive formation of polyphenols, phenols and finally deoxygenated hydrocarbons. Particularly, the cleavage of the aromatic carbon and oxygen bond ($\text{C}_{\text{AR}}\text{-O}$) in phenol intermediates controls the rate of the overall HDO of guaiacols (Furimsky 2000, 147–190; Nimmanwudipong et al. 2011, 3417–3427; Furimsky 2013, 13–56; Laurent and Delmon 1994, 97–115). Therefore, phenolic compounds are preferred as

*Corresponding author: J. A. de los Reyes, Universidad

A. Metropolitana-Iztapalapa, Área de Ingeniería Química, Av. FFCC R. Atlxco, Ciudad de México 09340, México,

E-mail: jarh@xanum.uam.mx

J. A. Tavizón-Pozos, V. A. Suárez-Toriello, Universidad

A. Metropolitana-Iztapalapa, Área de Ingeniería Química, Av. FFCC R. Atlxco, Ciudad de México 09340, México

P. del Ángel, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central 152, Ciudad de México 07730, México

a model molecule to obtain direct information about catalytic efficiency in the cleaving of $C_{AR}-O$ bonds. The HDO of phenols occurs through two main routes: (i) the direct deoxygenation (DDO route) involving $C_{AR}-O$ bond cleavage by hydrogenolysis, and (ii) a pre-hydrogenation of the aromatic ring (HYD route) taking place before $C_{AR}-O$ bond rupture (Massoth et al. 2006, 14283–14291).

Conventional hydrotreating catalysts, sulfided CoMo and NiMo supported on Al_2O_3 , have been used efficiently to perform the HDO reactions (Bu et al. 2012, 470–477; Bui et al. 2009, 172–178; Furimsky 2000, 147–190; Furimsky 2013, 13–56; Hicks 2011, 2280–2287; Wildschut et al. 2009, 10324–10334; Zhang et al. 2007, 87–92). In these catalysts, the specific activity in hydrodeoxygenation is related to coordinately unsaturated sites (CUS) formed under reaction conditions. The CUS sites are located at the Co- or Ni-promoted edges of the MoS_2 crystallites, commonly called “CoMoS” and “NiMoS” phases (Topsøe, Clausen, and Massoth 1996).

As reported previously, CoMo/ Al_2O_3 catalysts showed higher stability and catalytic activity in HDO of phenol than NiMo/ Al_2O_3 (Romero, Richard, and Brunet 2010, 213–223; Badawi et al. 2011, 155–164). However, CoMo/ Al_2O_3 and NiMo/ Al_2O_3 catalysts presented significant deactivation under HDO conditions. The presence of water and oxygenated compounds inherent to HDO reaction induced oxidation of CoMoS and NiMoS structures (Furimsky 2000, 147–190; Badawi et al. 2011, 155–164; Viljava, Komulainen, and Krause 2000, 83–92) and recrystallization of the alumina support towards hydrated boehmite (Elliott 2007, 1792–1815). For this, the incorporation of sulfiding agents (CS_2 or H_2S) into HDO reaction have helped to *in-situ* re-sulfurize the metal phase and to reverse deactivation of sulfided catalysts (Ryymin et al. 2010, 114–121; Şenol et al. 2007, 107–112; Viljava et al. 1999, 145–152; Viljava and Krause 1996, 317–328; Viljava, Komulainen, and Krause 2000, 83–92). However, the presence of the sulfiding agent can inhibit the phenol adsorption on active sites in the sulfided catalysts. NiMo/ Al_2O_3 and CoMo/ Al_2O_3 catalysts showed differences in the inhibition degree, being NiMo catalyst more sensitive to the sulfiding agent than CoMo catalyst. In particular, H_2S affects the DDO route in CoMo catalysts, while both DDO and HYD routes were inhibited on NiMo catalysts (Şenol et al. 2007, 107–112). Moreover, medium and strong Lewis acid sites on alumina support provoked strong adsorption of phenolic compounds, forming coke and further deactivation of the catalysts (Popov et al. 2010, 15661–15670).

Several years ago, it has been reported that CoMo/ Al_2O_3 catalysts presented limited formation of the active CoMoS phase, due to strong support-metal interactions (SMI). The formation of strong Mo–O–Al linkages made molybdenum sulfidation difficult, meanwhile the high affinity of Co^{2+} ion to Al^{3+} vacant sites caused cobalt migration into support and decreased the availability of metal promoter as a consequence (Breyse, Portefaix, and Vrinat 1991, 489–505; Topsøe, Clausen, and Massoth 1996). The modifications of traditional alumina or the use of alternative supports have helped to tune the SMI and decrease acidity responsible for coke formation. TiO_2 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , and mixed oxides have been evaluated to avoid problems related to the use of alumina. SiO_2 is practically an inert support for the adsorption of oxy-compounds, which generally did not induce coke formation and catalyst deactivation (Popov et al. 2010, 15661–15670). However CoMo/ SiO_2 displayed significantly less catalytic activity than CoMo/ Al_2O_3 catalysts (Centeno, Laurent, and Delmon 1995, 288–298), similarly as CoMo/ MgO (Yang, Gilbert, and Xu 2009, 242–249). Besides, CoMo/ ZrO_2 and CoMo/ TiO_2 catalysts showed higher catalytic activity in HDO reactions than CoMo/ Al_2O_3 (Bui et al. 2011, 239–245; Bu et al. 2012, 470–477). In particular, CoMo/ TiO_2 catalyst generated low coke concentration, showing outstanding stability in the HDO of guaiacol (Bui et al. 2011, 239–245). Additionally, different studies agree that the use of TiO_2 as support in CoMo-based catalysts generates weaker SMI due to the low concentration of basic and neutral surface OH groups, associated with the appearance of strong Mo-support interactions in Al_2O_3 . This feature provided easier reducibility and sulfidation of metal phase, increasing the availability of metal promoter, and facilitated the formation of the active CoMoS phase, as compared with Al_2O_3 (Breyse et al. 2003, 5–16; Breyse et al. 2008, 3–13; Ramírez et al. 2004, 19–30). However, TiO_2 commonly presents low surface areas and low thermal stability that are not entirely useful for hydrotreating processes.

Improvements in the textural properties and conservation of the favorable properties of TiO_2 have been achieved with $Al_2O_3-TiO_2$ oxides. This material has been prepared by various synthesis techniques, such as co-precipitation (Ramírez et al. 1989, 211–223), impregnation (Gutiérrez-Alejandre et al. 2005, 879–884) and sol-gel methods (Escobar, de Los Reyes, and Viveros 2000, 547–554; Duan et al. 2009, 187–191; Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251). A mixed $Al_2O_3-TiO_2$ oxide (Al/Ti=2, called as AT2) synthesized by sol-gel stands out due to its high surface area ($\sim 350\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) without apparent

phase segregation, in comparison with other synthesis techniques. The improved textural properties in conjunction with moderated SMI induced by TiO_2 led to a high concentration of easy reducible and sulfided metals, increasing the amount of available active phase and favoring the catalytic activity in hydrotreating reactions (Escobar et al. 2016, 185–194; Núñez et al. 2011, 237–247; Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251).

This mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide ($\text{Al}/\text{Ti} = 2$; named AT2) synthesized by sol-gel technique displayed significant increases in catalytic activity in the hydrodesulfurization (HDS) with sulfided NiW-supported catalysts as compared with NiW/ Al_2O_3 (Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251). Since there are some similarities between W- and Mo-based systems, such as the same nature of the active sites involved in the HDS and HDO reactions, then these properties could lead one to consider CoMo/ Al_2O_3 - TiO_2 for HDO reactions. Therefore, the aim of this work was to study the influence of the mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide ($\text{Al}/\text{Ti} = 2$, AT2) support on the SMI in CoMo/AT2 catalyst and its effect on the hydrodeoxygenation of phenol reactions.

2 Experimental

2.1 Synthesis of supports

Both Al_2O_3 and mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide (labeled as AT2) supports were synthesized by a low-temperature (278 K) sol-gel technique as described elsewhere (Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251). For the AT2 material, aluminum tri-sec-butoxide [$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 99.99 %] and titanium isopropoxide [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$; 98 %] were used as organic precursors (molar ratio $\text{Al}/\text{Ti} = 2$), while only aluminum tri-sec-butoxide was used for Al_2O_3 support. 2-propanol [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99.5 %] was used as a solvent and nitric acid [HNO_3] as a hydrolysis catalyst. The nominal molar ratio used in both supports was $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}:\text{H}_2\text{O}:[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]:\text{HNO}_3 = 325:100:5:1$. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich. For each synthesized support, the appropriate amount of aluminum and titanium alkoxide was added to cold 2-propanol (~278 K) under vigorous stirring, and then the HNO_3 aqueous solution was added dropwise. The resulting gel was reposed for 24 h at 278 K (no stirring) and then, slowly dried at 333 K. Finally, dried gels were calcined at 773 K for three hours with a heating rate of $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2 Preparation of CoMo-supported catalysts

The CoMo catalysts were prepared using two different supports (Al_2O_3 and AT2) by successive wetness impregnation technique. The atomic surface density of Mo in each supported-CoMo catalyst was $2.8 \text{ Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$ while the molar $\text{Co}/(\text{Mo} + \text{Co})$ ratio was 0.3. An aqueous solution of ammonium heptamolybdate [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich] was used as a molybdenum precursor while cobalt nitrate solution [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich] was used for cobalt. Firstly, the molybdenum solution was impregnated on the Al_2O_3 or AT2 support. The freshly Mo-impregnated support was macerated at room conditions for 12 h, dried at 393 K and then calcined at 673 K for five hours ($3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Subsequently, the calcined Mo-support was impregnated with the cobalt solution and heat treatment was repeated. The calcined CoMo catalysts were activated for reaction by sulfidation at 673 K for two hours under $(15 \text{ mol}\cdot\%) \text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ flow.

2.3 Materials characterization

2.3.1 N_2 -physisorption

Textural properties of supports were determined by N_2 -physisorption (77 K) with a Quantachrome AutosorbiQ apparatus. The samples were degassed ($<10^{-2} \text{ Pa}$) at 393 K before the experiments. The surface area was obtained from the adsorption isotherm data ($0.1 < P/P_0 < 0.3$) using the multi-point Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The total pore volume (V_P) was determined by N_2 adsorption at $P/P_0 = 0.99$. The pore size distribution was obtained from adsorption isotherm by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method, and pore diameter (D_P) corresponds to the mean of the BJH-distribution.

2.3.2 Diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy

The diffuse reflectance UV-Vis (DR UV-Vis) spectra were recorded in the 200–1,000 nm range at room temperature with a Lambda 35 spectrometer equipped with an integration sphere (Labsphere RSA-PE-20). Samples were ground using an agate mortar and pestle, sieving at 100 mesh ($<150 \mu\text{m}$) and dried at 393 K for two hours. The spectra were recorded in the reflectance mode for infinitely thick samples (R_∞) using the reflectance of

MgO as a reference. The data acquisition interval was 0.5 nm, with a scan speed of 240 nm·min⁻¹.

2.3.3 Temperature-programmed experiments

Both temperature-programmed reduction (TPR) and temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃) experiments were carried out in AMI-80 apparatus provided with a thermal conductivity detector (TCD) interfaced to a data station. About 100 mg of a sample placed into a U-shaped quartz cell were used for each test and pretreated in situ at 523 K for one hour under He flow (35 mL·min⁻¹).

The TPR analyzes were performed under a stream of (10 vol.-%) H₂/Ar (50 mL·min⁻¹), with a heating rate of 15 K min⁻¹ from room temperature to 1,173 K. A moisture trap was used to avoid measurements interferences.

For TPD-NH₃ analyses, the samples were ammonia-saturated in a stream of (5 vol.-%) NH₃/He (35 mL·min⁻¹) at 423 K for half an hour after the pretreated step. The physically adsorbed NH₃ was removed by He flow (35 mL·min⁻¹) at 423 K for 15 min. The ammonia desorption was performed under He stream from 423 to 773 K using a heating rate of 15 K·min⁻¹. To analyze the results, three temperature segments were established to discriminate the acid strength: 423–523 K for weak; 523–673 K, for medium and 673–773 K, for strong acid sites.

2.3.4 High-resolution transmission electron microscopy

The sulfided catalysts were characterized by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The images were obtained in a TITAN 80–300 with Schottky type field emission gun operating at 300 kV. The point resolution and the information limit were superior to 0.085 nm. Before the analysis, the sulfided samples were finely grounded, ultrasonically dispersed in ethanol and then, supported on holey carbon-coated copper grids sample holders. The sample holder was introduced into the microscope chamber, and ultra-high vacuum (>10⁻⁷ Pa) was applied. Digital images of the samples surface were obtained using a CCD camera. The digital image processing was performed using the DigitalMicrograph 3.7 software (Gatan Inc.).

In the sulfide state, alumina-supported Mo catalysts exhibited MoS₂ slabs characteristic of its layered structure. The average number of layers per stack and the average stack length were calculated from an

examination of about 600 particles spread across at least ten high-resolution images per sample.

2.4 Catalytic activity evaluation

The hydrodeoxygenation of phenol reaction was used to test sulfide CoMo catalysts performance. Additionally, the hydrogenation of benzene and hydrodeoxygenation of cyclohexanone were used to obtain information about the reaction scheme of phenol HDO reaction using sulfided CoMo catalysts. Catalytic activity was considered as the initial reaction rate, and it is defined as reagent mol transformed per time of reaction and mass of a sulfided catalyst (mol·(g·s)⁻¹). The reactions were carried on in a high-pressure stirred tank reactor in batch configuration (Parr Instrument Co.) equipped with a gas entrainment turbine impeller driven mechanically, wall-baffles, gas inlet/outlet valves, liquid sample valve, pressure gauge, internal thermocouple and electric oven. The reaction mixture (100 mL) contained 2.35·10⁻⁵ mol·L⁻¹ of phenol (500 ppm of oxygen) or benzene or cyclohexanone, 0.1 g of sulfide catalyst, dodecane as solvent and CS₂ as sulfiding agent (0, 100 and 200 ppm of sulfur). The concentration of CS₂ was varied to study the effect of sulfiding agent on the phenol HDO. CS₂ was not added to cyclohexanone hydrodeoxygenation and benzene hydrogenation. The calcined CoMo catalysts were sulfided ex-situ with a mixture of (10 vol.-%)H₂S/H₂ at 673 K for two hours. The freshly sulfided CoMo catalyst was immersed in the reaction mixture and immediately, the reactor was pressurized to 1.4 MPa under N₂ atmosphere. Then, the reactor was heated to the reaction temperature (593 K), and it was kept constant during the all reaction time (isothermal mode) by an electronic temperature controller. N₂ was vented slowly without solvent loss, and then, H₂ was introduced up to reaction pressure (5.4 MPa). The reaction pressure was kept constant during the reaction by manual addition of H₂. To minimize internal/external diffusion limitations, the catalysts size particles were established between 150–180 μm and reaction was carried out with vigorous agitation (1,000 rpm). The reaction time was considered to start from the incorporation of H₂. Small aliquots were periodically collected (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 240 min; the sum was <5 % of initial volume). A gas chromatograph (Agilent 7820A) equipped with a CP Sil-5 CB capillary column (100 % dimethylpolysiloxane, 60 m × 0.32 mm) and a flame ionized detector (FID) were used for the quantification of the reagents and products concentrations. Appropriate calibration curves were obtained to estimate

chromatography response factors and then quantification of the products was performed. High purity standards for all the compounds were used to identify the reaction products.

3 Results and discussion

3.1 Textural properties

Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the Al_2O_3 and the mixed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti = 2, AT2) supports are shown in Figure 1. According to IUPAC classification (Thommes et al. 2015, 1051–1069), both synthesized supports presented a type IVa isotherm with an H2b hysteresis loop. This type suggests materials with a regular mesoporous network, composed by aggregates of spherical-shape particles. For both materials, microporosity was marginal, but the mixed oxide showed higher mesoporosity than Al_2O_3 , through its larger N_2 adsorption volume at saturation point ($P/P_0 \sim 1$). The pore texture characteristics for the synthesized supports are given in Table 1.

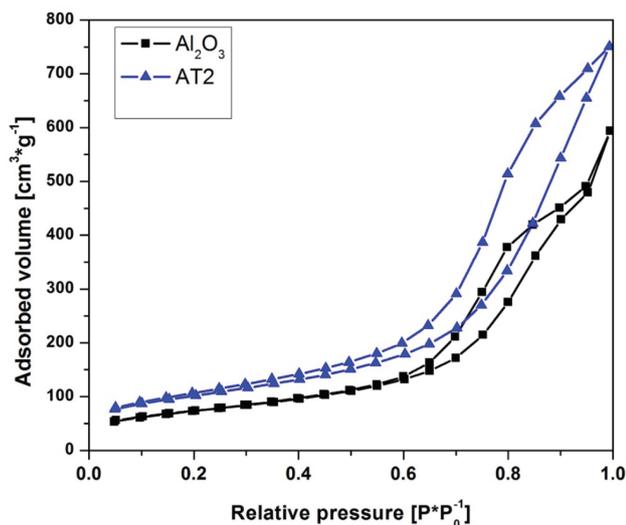


Figure 1: N_2 adsorption-desorption isotherms for (■) Al_2O_3 , and (▲) AT2 supports.

Table 1: Textural properties for Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti = 2; AT2) supports.

Supports	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	V_p [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	D_p [nm]
Al_2O_3	259 ± 31	0.9 ± 0.2	9 ± 1
AT2	359 ± 44	1.1 ± 0.2	8 ± 1

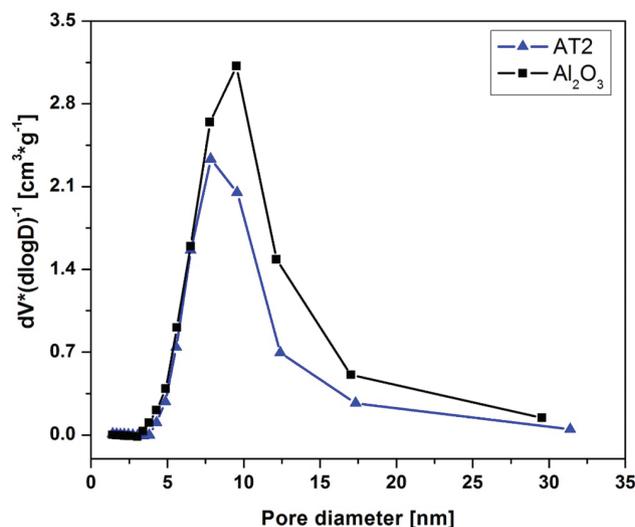


Figure 2: Pore diameter distribution for (■) Al_2O_3 , and (▲) AT2 supports.

For AT2 support, BET surface area (S_{BET}) was ~ 30 higher than Al_2O_3 , while the total pore volume (V_p) was similar in both materials. The pore size distribution (Figure 2) for both materials shows monomodal pore size into the mesoporous range, but slight differences in average pore diameter were found. These results were consistent with recent reports (Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251; Escobar et al. 2016, 185–194).

3.2 Geometry coordination for metal oxides in calcined catalysts

The diffuse reflectance UV-Vis (DR UV-Vis) spectra for the calcined Mo and CoMo supported catalysts are shown in Figures 3 and 4, respectively. The band located at 200–360 nm was assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCF) for $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. However, the LMCF for $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ overlapped the possible changes in coordination of Mo-supported species in Ti-content support. Regarding this, electronic transition bands for the Co^{2+} species were observed in both samples (Figure 4). For $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the triplet located in the region at 500–650 nm was assigned to Co^{2+} with tetrahedral coordination geometry (Co^{Th}) in CoAl_2O_4 . For $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst a shoulder near 400 nm could be assigned to Co^{2+} species with octahedral coordination geometry (Co^{Oh}) (Vrinat et al. 1999, 153–160), although on $\text{CoMo}/\text{AT2}$ catalyst this signal was overlapped by the LMCF for $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (Papadopoulou et al. 2003, 146–153; Olguín

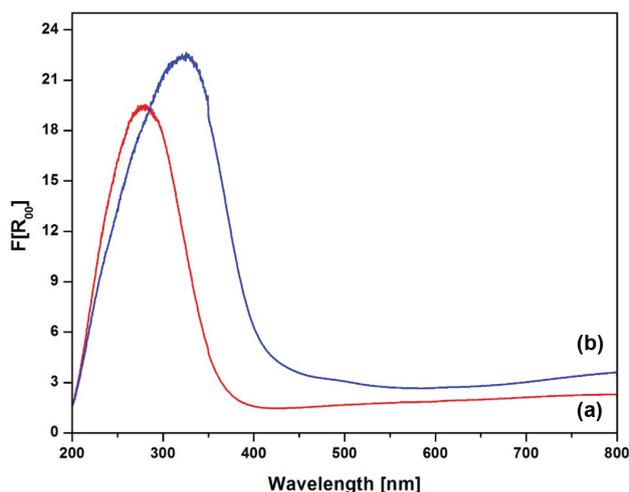


Figure 3: DR UV-Vis spectra for calcined Mo supported on (a) Al_2O_3 , and (b) AT2.

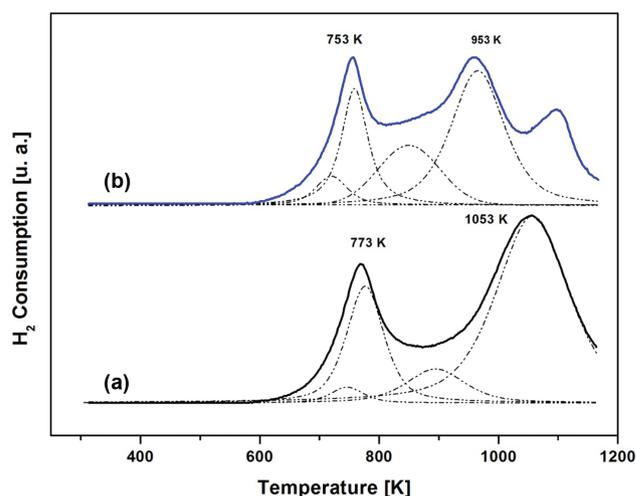


Figure 5: TPR profiles for calcined CoMo catalysts supported on (a) Al_2O_3 , and (b) AT2.

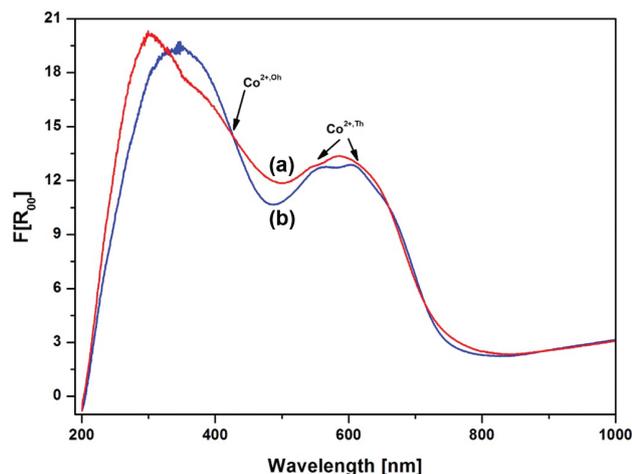


Figure 4: DR UV-Vis spectra for calcined CoMo catalysts supported on (a) Al_2O_3 , and (b) AT2.

et al. 1997, 1–13; Nikolova et al. 2007, 343–350). However, a decrease in absorption intensity and a shift to higher wavelength in the band related to Co^{Th} coordination were evidenced when AT2 was used as support. This behavior indicated a decreased amount of supported Co^{Th} species on AT2 as compared with Al_2O_3 . Thus, a preferential formation of Co^{Oh} could be suggested for AT2 support.

3.3 Metal reducibility

The TPR profiles of the CoMo supported catalysts are shown in Figure 5. Both profiles show two main

characteristic reduction peaks of well-dispersed MoO_x species (Papadopoulou et al. 2003, 146–153). In CoMo/ Al_2O_3 , the low-temperature peak (~ 773 K), was associated with the reduction of $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ in octahedral coordination (Mo^{Oh}). A wider high-temperature peak (1,053 K), assigned to Mo in tetrahedral coordination (Mo^{Th}) strongly bonded with the support (Vakros et al. 2010, 496–507). This result indicates that Mo^{Th} species are more hardly reducible and abundant than Mo^{Oh} species. Since Co is easily incorporated into alumina support due to high calcination temperature and low loading, the last broad high-temperature peak could include the reduction of Co^{2+} as CoAl_2O_4 spinel (Ji et al. 2014, 12490–12498).

With the presence of TiO_2 in the support, both peaks were shifted to lower temperatures (753 \rightarrow 953 K). Also, the peak at 853 K was accompanied by the decrease of the high-temperature band. The reduction band centered at 853 K was associated with CoMoO_4 species, while the bands located at higher temperatures with metal species (Guo et al. 2013, 517–523; Papadopoulou et al. 2004, 159–166; Vakros et al. 2010, 496–507). This effect suggests that a higher amount of easily reducible species of Co and Mo were found when AT2 used as support. According to the UV-Vis characterization of Mo and CoMo catalysts, such increase was related to the presence of octahedral species, mainly as CoMoO_4 . Summarizing, when introducing titania into the support decreased the metal-support interactions leading to an increase of Mo and Co in octahedral coordination. These were more easily reducible than tetrahedral coordination species.

3.4 Total acidity of catalysts

Thermo-programed desorption of ammonia for supports and catalysts are described in Table 2. Three types of acid sites were assigned depending on the desorption temperature: weak, 423–523 K; medium 523–673 K and strong 673–773 K. These results indicated that alumina exhibited 58 % more total acidity than the mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide. The introduction of Ti to Al_2O_3 (Al/Ti = 2) decreased the strong sites (44 %), whereas weak and medium acid sites were not altered. The impregnation of the active phase decreased the total acidity of both supports. $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ was 56 % less acidic, with a slightly increase in weak acid sites, than pure Al_2O_3 . However, despite a decrease in the total amount of acid sites, strong acid sites were still in a larger concentration than the medium and weak acid sites. The $\text{CoMo}/\text{AT2}$ catalyst was 42% less acid, with a decrease of medium (28%) and strong (50 %) acid sites than the mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide. The weak acid sites remained unchanged. The decline in strong acid sites could indicate that Co and Mo

covered the strong acid sites on the supports and the oxide active phase did not contribute significantly to the total acidity. Additionally, the slight increase of weak acid sites by the active metallic phase could provide the acidity necessary to carry out the HDO reactions. In contrast, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts kept a considerable amount of strong acid sites that could lead to the formation of coke. A similar trend for $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiW}/\text{AT2}$ catalysts was recently obtained by some of us (Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251).

3.5 MoS_2 dispersion

The HRTEM images (Figure 6) show typical MoS_2 crystallites dispersed homogeneously on the support surface. Both sulfided catalysts samples exhibited parallel oriented edges of MoS_2 slabs with interplanar distances of 0.62 nm (Payen et al. 1994, 123–32). The distribution of MoS_2 slabs length and number of stacking results are showed in Figure 7. $\text{CoMo}/\text{AT2}$ catalyst showed a wider distribution of slab length in comparison with $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (Figure 7(A)), with an average length of 2.85 and 2.44 nm, respectively. The average stacking number (Figure 7(B)) was similar for both catalysts, ~3. According to these results, the catalyst supported on AT2 showed ~17 % less dispersion than Al_2O_3 support. Changes in dispersion were consistent with a lower support-metal interaction strength caused by the presence of TiO_2 and evidenced during the characterization of catalysts in the oxide phase. TPR analysis of calcined CoMo catalysts showed that the SMI strength decreased on the AT2 support. Moreover, UV-vis characterization suggests

Table 2: Acid properties for Al_2O_3 and Al_2O_3 - TiO_2 (Al/Ti = 2; AT2) supports and calcined $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoMo}/\text{AT2}$ catalysts.

Sample	Acid sites concentration [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]			
	Total acidity	Weak sites	Medium sites	Strong sites
Al_2O_3	150 ± 2	3 ± 0.2	21 ± 0.2	126 ± 0.6
AT2	95 ± 2	4 ± 0.2	21 ± 0.2	70 ± 0.8
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	65 ± 2	5 ± 0.2	16 ± 0.8	44 ± 0.2
$\text{CoMo}/\text{AT2}$	55 ± 2	5 ± 0.2	15 ± 0.8	35 ± 0.2

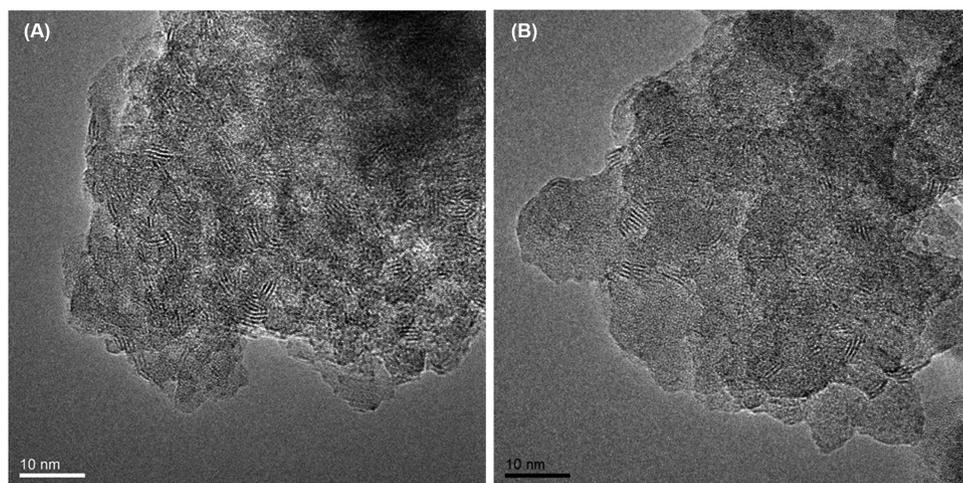


Figure 6: HRTEM images of sulfided CoMo catalysts supported on (A) Al_2O_3 , and (B) AT2.

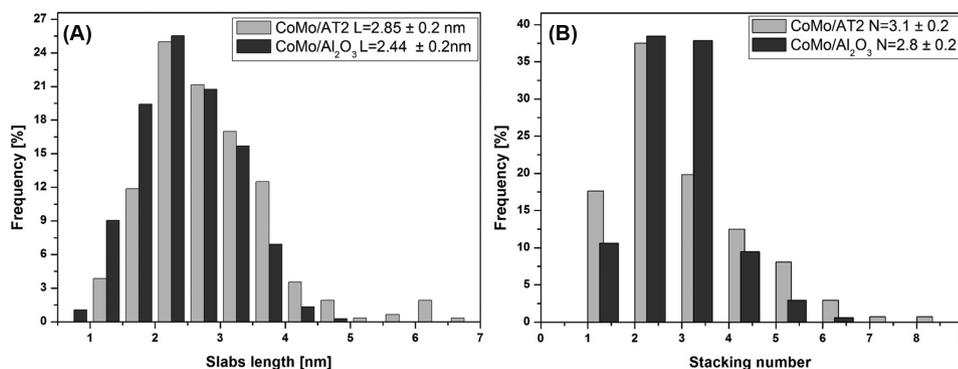


Figure 7: Distribution of MoS₂ crystallites for sulfided CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT2. (A) Slab length, and (B) stacking number.

that this effect was due to a higher amount of octahedral metallic species. Consequently, the moderate support-metal interaction strength found in calcined CoMo/AT2 catalyst led to a decrease in MoS₂ dispersion in the sulfided catalyst.

3.6 Catalytic evaluation

Initial reaction rates for the HDO of phenol are given in Table 3. The initial reaction rate for CoMo/AT2 catalyst was 85% higher than CoMo/Al₂O₃. In both cases, the principal HDO products were benzene, cyclohexene, and cyclohexane, while oxygenated intermediates as

cyclohexanone and cyclohexanol were not detected. Figure 8 shows the products yield profiles as a function of phenol conversion. Literature has mentioned that two pathways describe the phenol HDO reaction, direct deoxygenation (DDO) which produces benzene and hydrogenation (HYD) which yields cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexene and cyclohexane (Furimsky 2000, 147–190; Massoth et al. 2006, 14283–14291; Şenol et al. 2007, 107–112). At 20% of conversion, the DDO route was promoted 20% in CoMo/AT2 compared with CoMo/Al₂O₃, i. e. benzene production was increased using AT2 as support. On the other hand, hydrogenation was not favored for AT2 supported catalyst with 30% less alicyclic hydrocarbons production than CoMo/Al₂O₃.

Table 3: Initial reaction rates and products concentration (at 20% of conversion) in the HDO of phenol for sulfided CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT2 catalysts.

Catalyst	Initial reaction rate [$\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{g}_{\text{Mo}_2\text{S}_3} \cdot \text{s})^{-1}$]	Products concentration (at 20% conversion) [$\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]		
		Benzene	Cyclohexene	Cyclohexane
CoMo/Al ₂ O ₃	27 ± 4	27 ± 2	9 ± 1	10 ± 1
CoMo/AT2	50 ± 4	34 ± 3	8 ± 1	6 ± 1

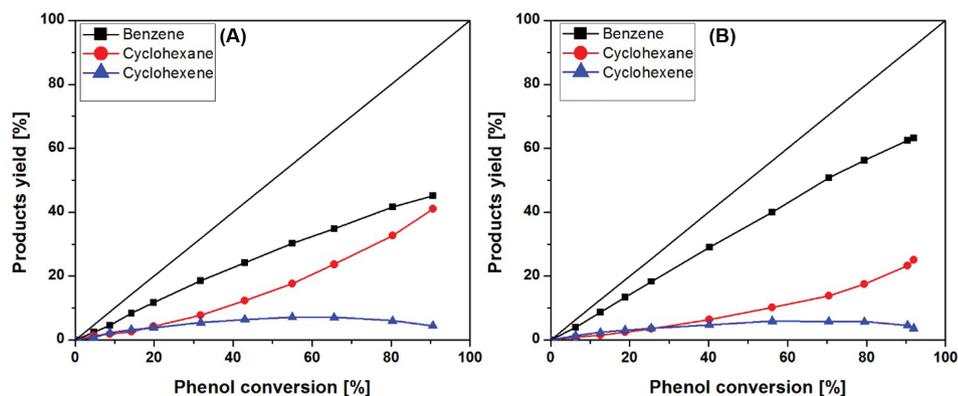


Figure 8: Products yield as a function of phenol conversion for sulfided CoMo catalysts supported on (A) Al₂O₃, and (B) AT2. Products: (■) Benzene, (●) Cyclohexane, and (▲) Cyclohexene.

Reactions with cyclohexanone and benzene were carried out to determine the hydrogenation and hydrogenolysis functions for these catalysts and their role as intermediates for cyclohexane and cyclohexene production. For both catalysts, cyclohexanone reactions showed higher activity than benzene reactions. In cyclohexanone reactions, the C=O π -bond rupture and subsequent hydrogenation led to cyclohexanol, cyclohexene, and cyclohexane formation successively. Main products of benzene reactions were cyclohexene and cyclohexane, although their production was not significant, as compared with cyclohexanone reactions. Thus, alicyclic products were generated mainly via the consumption of the oxygenated intermediates. The CoMo/AT2 increased the initial reaction rate of cyclohexanone by 34 %, in comparison with CoMo/Al₂O₃. Products yields showed that cyclohexanol and cyclohexane production were higher in CoMo/Al₂O₃. Meanwhile, cyclohexene production was higher for the catalyst supported on AT2.

The mixed oxide Al₂O₃-TiO₂ led to an increase in the MoS₂ particle size suggesting a decrease in the MoS₂-edge sites concentration and causing less catalytic activity. However, it has been reported in a previous work that incorporated TiO₂ in the mixed oxide Al₂O₃-TiO₂ played a significant role in the active phase promotion, compensating the decrease in the MoS₂-edge sites (Tavizón-Pozos et al. 2016, 241–251). In this regard, the increased amount of surface Co^{Oh} could increase the availability of metal promoter to decorate S-edges of MoS₂ slabs, leading to the greater formation of the mixed CoMoS phase and thus, increasing the catalytic activity of HDO. Hydrogenolysis (DDO route) proceeds via η_1 adsorption on the S-edge, while hydrogenation of aromatic ring (HYD route) proceed by a flat η_5 adsorption occurs preferentially on the Mo-edge of MoS₂ slabs (Massoth et al. 2006, 14283–14291; Romero, Richard, and Brunet 2010, 213–223; Sun, Adjaye, and Nelson 2004, 131–143). Therefore, further S-edges promotion in the sulfided CoMo/AT2 catalyst could generate a higher amount of active sites for hydrogenolysis, as compared with the Mo-edges which have been associated with hydrogenation. In this case, the S-edge was responsible for the C-O σ -bond cleavage of cyclohexanol but not for the hydrogenation of the π -bond, present in cyclohexene. Consistent with the above, the benzene conversion through hydrogenation was twice higher for CoMo/Al₂O₃ than for CoMo/AT2 catalyst.

It has been reported that coordinatively unsaturated sites (CUS) present at S-edge behave as Lewis acid sites and they are responsible for the DDO route. Additionally, the attack on Brønsted acid and basic sites (SH- and S- groups, respectively) is essential to complete the C-O

cleavage (Massoth et al. 2006, 14283–14291; Ryymin et al. 2010, 114–121). On the other hand, it has been proposed that HYD route would also take place on CUS. However, these reduction reactions would need a higher number of saturated sites (SH- groups, Brønsted acid sites) than DDO route to carry out hydrogenation reactions (Şenol et al. 2007, 107–112; Romero, Richard, and Brunet 2010, 213–223). Since CoMo/AT2 catalyst presents higher selectivity to DDO route than CoMo/Al₂O₃ catalyst, it could be proposed that more Lewis acid sites could be present at S-edge, due to its higher promotion by Co compared to alumina supported catalysts. Alternatively, H₂S would lead to the creation of Brønsted acid sites over alumina support. It is possible that this kind of acidity contributes to the HYD route over CoMo/Al₂O₃ catalyst (Topsøe and Topsøe 1993, 641–651; Petit, Maugé, and Lavalley 1997, 157–166; Travert and Maugé 1999, 269–277). Nevertheless it is necessary to consider that the availability of active sites may contribute to the activity of the sites, regardless the acidity strength (Şenol et al. 2007, 107–112). Further experiments are needed to shed light on this issue. Initial reaction rates values are shown in Table 4.

Table 4: Initial reaction rate in the benzene hydrogenation and HDO of cyclohexanone for sulfided CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT2 catalysts.

Catalyst	Initial reaction rate	
	Benzene hydrogenation [$\times 10^{-7}$ mol·(g _{Mo} ·s) ⁻¹]	Cyclohexanone hydrodeoxygenation [$\times 10^{-5}$ mol·(g _{Mo} ·s) ⁻¹]
CoMo/Al ₂ O ₃	1.2 ± 0.2	1.6 ± 0.1
CoMo/AT2	0.6 ± 0.1	2.7 ± 0.2

3.6.1 Effect of sulfur on the HDO of phenol

The presence of CS₂ during the HDO of phenol caused inhibition in the initial reaction rate for both catalysts as shown in Table 5. The reaction was inhibited 57 and 44 % for CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT2 respectively when 100 ppm of sulfur was added to the reactor. As well,

Table 5: Initial reaction rate in the HDS of phenol for sulfided CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT2 catalysts as a function of the sulfur concentration (as CS₂).

Catalyst	Initial reaction rate, [$\times 10^{-7}$ mol · (g _{Mo} ·s) ⁻¹]		
	0 ppm S	100 ppm S	200 ppm S
CoMo/Al ₂ O ₃	27 ± 4	12 ± 4	9 ± 4
CoMo/AT2	50 ± 4	25 ± 4	23 ± 4

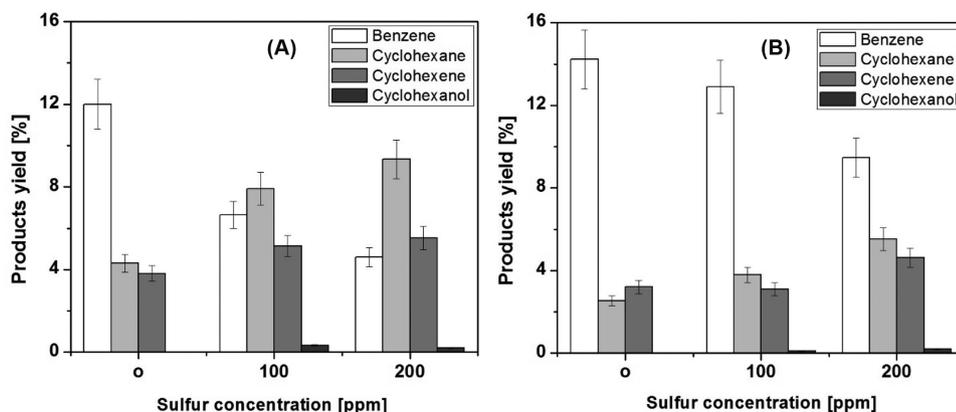


Figure 9: Effect of sulfur concentration (as CS₂) in the products yields (at 20% of conversion) for sulfided CoMo catalysts supported on (A) Al₂O₃, and (B) AT₂.

when increasing the concentration of sulfur to 200 ppm decreased the initial reaction rate 69% and 52% for CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT₂ respectively. Figure 9 showed the products yield in function of the CS₂ concentration in the HDO of phenol. In the absence of CS₂, benzene, cyclohexene and cyclohexane were the main products of the reaction. Since the reaction was slower in the presence of CS₂, cyclohexanol was observed. In agreement with the literature, adding a sulfiding agent strongly inhibited the DDO route in CoMo/Al₂O₃ catalysts (Şenol et al. 2007, 107–112). The inhibition in CoMo/Al₂O₃ caused a decrease of 40% of benzene yield while cyclohexene and cyclohexane yield increased 30 and 140% respectively.

By contrast with CoMo/Al₂O₃, the DDO route remained as the primary path of the reaction for the CoMo/AT₂ catalysts. In this catalyst, benzene yield decreased 20%, and cyclohexene and cyclohexane increased 30 and 40% respectively (Figure 10). The results indicate that the DDO route was inhibited for the CoMo/AT₂ catalysts but to a lower extent than CoMo/Al₂O₃ catalyst. However, the HYD

route could be better expressed by the molar ratio of cyclohexane respect to cyclohexene and with the cyclohexanol production.

For both catalysts, measuring cyclohexanol indicates that the π -bonds of phenol could be hydrogenated easily (Massoth et al. 2006, 14283–14291). However, its transformation to cyclohexene was not as fast as the first step, which means that the rupture of C-O σ bond was inhibited by the presence of the sulfiding agent as well as the benzene production. Furthermore, it was possible to observe at 20% of conversion that the molar ratio of alicyclic hydrocarbons increased 45 and 50% in CoMo/Al₂O₃ and CoMo/AT₂ catalysts respectively. This result indicates that cyclohexene hydrogenation was not significantly affected by the added sulfur, and cyclohexane production could be carried out. This result also confirms the first hydrogenation step for cyclohexanol. When titania was introduced in the support, the DDO path was inhibited to a lower extent than for the alumina supported catalyst. Thus, the transformation of cyclohexanol to cyclohexene was faster than on alumina. Since cyclohexene hydrogenation was not as fast as in Ti-free catalyst, the molar ratio of alicyclic hydrocarbons increased 10% less than in CoMo/AT₂.

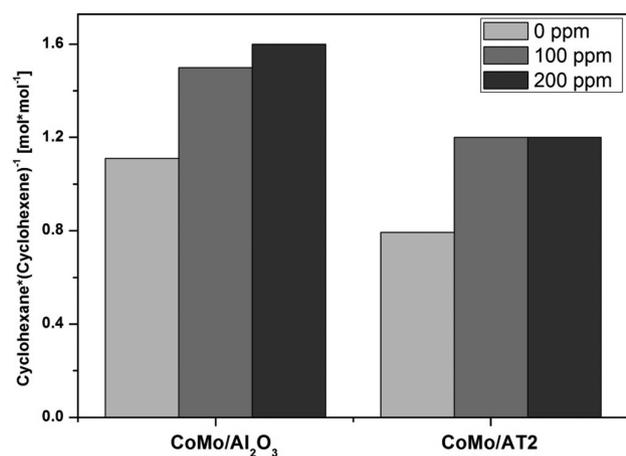


Figure 10: Effect of sulfur concentration (as CS₂) on the cyclohexane/cyclohexene molar ratios (at 20% of conversion).

Different studies have mentioned a competence for an S-vacancy by phenol and H₂S derived from CS₂ (Şenol et al. 2007, 107–112; Viljava, Komulainen, and Krause 2000, 83–92; Ryymin et al. 2010, 114–121). The S-vacancy inhibition is preferred on S-edges than on Mo-edges due to its electrophilic character (Lewis acid site). Thus, the most significant participation of Mo-edges in the HDO reaction led to higher HYD selectivity. The conversion of phenol to cyclohexanol proceeds via the hydrogenation of π bond of C=C and successive formation of cyclohexene and cyclohexane could be obtained by a subsequent attack on Brønsted acid sites (Massoth et al. 2006, 14283–14291). In this sense, H₂S represents Brønsted acid sites that could participate as a hydrogen source (Bataille et al. 2000, 409–422; Ryymin et al. 2010, 114–121; Furimsky 2013,

13–56). Also, as described above, the presence of H_2S would lead to the appearance of stronger SH- groups over the alumina support that would provide protons to keep HYD route (Petit, Maugé, and Lavalley 1997, 157–166). This mechanism would explain that the increment in the cyclohexane production could not only be carried out by cyclohexene hydrogenation but also from cyclohexanol by direct transformation. In other words, the increase in the selectivity of the HYD route could be due to both cyclohexanol pathways in both tested catalysts. However, the sites responsible for this route might not be numerous enough, resulting in a decrease in the overall HDO reaction rate.

In summary, these findings suggest higher Co-promotion of the S-edge of MoS_2 slabs in CoMo/AT2 catalyst than CoMo/ Al_2O_3 . This result was consistent with the CoMo/ Al_2O_3 catalyst showed more inhibition on the DDO route than in HYD route when CS_2 was added to the HDO reaction. CS_2 inhibits the DDO route to compete with oxygenated compounds by S-vacancies while HYD route would take place in a similar way in both CoMo/ Al_2O_3 and CoMo/AT catalysts.

4 Conclusions

The use of mixed Al_2O_3 - TiO_2 oxide (Al/Ti = 2, AT2) as support increased the catalytic activity significantly in the HDO of phenol. In comparison with CoMo/ Al_2O_3 , the use of AT2 as support caused an increase of easily metal species in oxide phase with an octahedral coordination, which is recognized as precursors of the MoS_2 phase and it Co-promotor. The increase in the octahedral cobalt species could result in the higher availability of promoter metal to the set of S-edges of MoS_2 slabs during sulfidation, increasing the fraction of active CoMoS sites and explaining the promoting activity in hydrodeoxygenation of phenol and less inhibition when CS_2 was present in HDO reaction.

Acknowledgments: We acknowledge financial support from CONACyT Grant 237857 (México). J.A. Tavizón-Pozos expressed his gratitude to CONACyT for scholarship funding (221991).

References

1. Badawi, M., Paul, J.F., Cristol, S., Payen, E., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., et al, 2011. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study. *Journal of Catalysis* 282 (1), 155–164.
2. Bataille, F., Lemberon, J.L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S., 2000. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *Journal of Catalysis* 191 (2), 409–422.
3. Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., 2003. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 86 (1–4), 5–16.
4. Breyse, M., Geantet, C., Afanasiev, P., Blanchard, J., Vrinat, M., 2008. Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 130 (1), 3–13.
5. Breyse, M., Portefaix, J.L., Vrinat, M., 1991. Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 10 (4), 489–505.
6. Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., et al, 2012. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology* 124, 470–477.
7. Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C., 2011. hydrodeoxygenation of guaiacol with como catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (3–4), 239–245.
8. Bui, V.N., Toussaint, G., Laurenti, D., Mirodatos, C., Geantet, C., 2009. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. *Catalysis Today* 143 (1–2), 172–178.
9. Centeno, A., Laurent, E., Delmon, B., 1995. Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl, and guaiacol-type molecules. *Journal of Catalysis* 154 (2), 288–298.
10. de Wild, P., Van der Laan, R., Kloekhorst, A., Heeres, E., 2009. Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (3), 461–469.
11. Diebold, J.P., 2000. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. National Renewable Energy Laboratory, Golden.
12. Duan, A., Li, R., Jiang, G., Gao, J., Zhao, Z., Wan, G., Zhang, D., Huang, W., Chung, K.H., 2009. Hydrodesulphurization performance of NiW/ TiO_2 - Al_2O_3 catalyst for ultra clean diesel. *Catalysis Today* 140 (3–4), 187–191.
13. Elliott, D.C., 2007. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy Fuels* 21 (3), 1792–1815.
14. Escobar, J., de Los Reyes, J.A., Viveros, T., 2000. Sol-gel Al_2O_3 structure modification by Ti and Zr addition. A NMR study. *Studies in Surface Science and Catalysis* 143, 547–554.
15. Escobar, J., Núñez, S., Montesinos-Castellanos, A., de los Reyes, J.A., Rodríguez, Y., González, O.A., 2016. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over PdPT/ Al_2O_3 - TiO_2 . Influence of Ti-addition on hydrogenating properties. *Materials Chemistry and Physics* 171, 185–194.
16. Furimsky, E., 2000. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 199 (2), 147–190.
17. Furimsky, E., 2013. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today* 217, 13–56.
18. Guo, C., Wu, Y., Wang, X., Yang, B., 2013. Effect of the support calcination temperature on selective hydrodesulfurization of TiO_2 nanotubes supported CoMo catalysts. *Journal of Energy Chemistry* 22 (3), 517–523.

19. Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jiménez del Val, L., Penuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., Torres-Mancera, P., 2005. Activity of NiW catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides. Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. *Catalysis Today* 107–108, 879–884.
20. Hicks, J.C., 2011. Advances in C–O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (18), 2280–2287.
21. Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., Yuan, W., 2014. Towards an efficient CoMO/Γ-Al₂O₃ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (24), 12490–12498.
22. Laurent, E., Delmon, B., 1994. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMO/Γ-Al₂O₃ and NiMO/Γ-Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. *Applied Catalysis A: General* 109 (1), 97–115.
23. Liu, C., Wang, H., Karim, A.M., Sun, J., Wang, Y., 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Society Reviews* 43 (22), 7594–7623.
24. Lu, Q., Zhang, Y., Tang, Z., Li, W.Z., Zhu, X.F., 2010. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts. *Fuel* 89 (8), 2096–2103.
25. Marsman, J.H., Wildschut, J., Evers, P., de Koning, S., Heeres, H.J., 2008. Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1188 (1), 17–25.
26. Massoth, F.E., Politzer, P., Concha, M.C., Murray, J.S., Jakowski, J., Simons, J., 2006. Catalytic Hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (29), 14283–14291.
27. Nikolova, D., Edreva-Kardjieva, R., Glurginca, M., Meghea, A., Vakros, J., Voyiatzis, G.A., Kordulis, C., 2007. The effect of potassium addition on the state of the components in the oxide precursor of the (Ni)(Mo)/Γ-Al₂O₃ water-gas shift catalysts: FT-IR, diffuse reflectance and raman spectroscopic studies. *Vibrational Spectroscopy* 44, 343–350.
28. Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R.C., Block, D.E., Gates, B. C., 2011. Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: Reaction network including hydrodeoxygenation reactions. *Energy Fuels* 25 (8), 3417–3427.
29. Núñez, S., Escobar, J., Vázquez, A., de los Reyes, J.A., Hernández-Barrera, M., 2011. 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al₂O₃-TiO₂-supported noble metal catalysts. *Materials Chemistry and Physics* 126 (1–2), 237–247.
30. Olguín, E., Vrinat, M., Cedeño, L., Ramírez, J., Borque, M., López-Agudo, A., 1997. The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 165 (1–2), 1–13.
31. Papadopoulou, C., Vakros, J., Matralis, H.K., Kordulis, C., Lycourghiotis, A., 2003. On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMO/Γ-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (1), 146–153.
32. Papadopoulou, C., Vakros, J., Matralis, H.K., Voyiatzis, G.A., Kordulis, C., 2004. Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMO/Γ-Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (1), 159–166.
33. Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O., Grimblot, J., 1994. Morphology study of MoS₂- and WS₂-based hydrotreating catalysts by high-resolution electron microscopy. *Journal of Catalysis* 147 (1), 123–132.
34. Petit, C., Maugé, F., Lavalley, J.C., 1997. Acidity induced by H₂S adsorption on unpromoted and promoted sulfided catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 106, 157–166.
35. Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., Marley, L., Bazin, P., Gilson, J.P., Travert, A., Maugé, F., 2010. Bio-oils hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (37), 15661–15670.
36. Ramírez, J., 1989. Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt-molybdenum catalyst. *Applied Catalysis* 52: 211–224.
37. Ramírez, J., Macías, G., Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., Castillo, P., 2004. The role of Titania in supported Mo, CoMO, NiMO, and NiW hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* 98 (1–2), 19–30.
38. Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., 2010. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (3–4), 213–223.
39. Ryymin, E.M., Honkela, M.L., Viljava, T.R., Krause, A.O.I., 2010. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMO/Γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 389 (1–2), 114–121.
40. Şenol, O.I., Ryymin, E.M., Viljava, T.R., Krause, A.O.I., 2007. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (1–2), 107–112.
41. Sun, M., Adjaye, J., Nelson, A.E., 2004. Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 263 (2), 131–143.
42. Tavizón-Pozos, J.A., Suárez-Toriello, V.A., de los Reyes, J.A., Guevara-Lara, A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Vrinat, M., Geantet, C., 2016. Deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over niw sulfide catalysts supported on sol-gel titania-alumina. *Topics in Catalysis* 59, 241–251.
43. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069.
44. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F., 1996. Hydrotreating catalysis, in: Anderson J.R., Boudart M. (Eds.), Vol. 11. Berlin: Springer.
45. Topsøe, N.Y., Topsøe, H., 1993. FTIR studies of Mo/Al₂O₃-based catalysts. II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity. *Journal of Catalysis* 139 (2), 641–651.

46. Travert, A., Maugé, F., 1999. IR study of Hydrotreating catalysts in working conditions: Comparison of the acidity present on the sulfided phase and on the alumina support. *Studies in Surface Science and Catalysis* 127, 269–277.
47. Vakros, J., Lycourghiotis, A., Voyiatzis, G.A., Siokou, A., Kordulis, C., 2010. CoMO/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (3–4), 496–507.
48. Viljava, T.R., Komulainen, S., Selvam, T., Krause, A.O.I., 1999. Stability of CoMO/Al₂O₃ catalysts: Effect of HDO cycles on HDS. *Studies in Surface Science and Catalysis* 127, 145–152.
49. Viljava, T.R., Komulainen, R.S., Krause, A.O.I., 2000. Effect of H₂S on the stability of CoMO/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catalysis Today* 60 (1–2), 83–92.
50. Viljava, T.R., Krause, A.O.I., 1996. Hydrogenolysis reactions in a batch reactor effect of mass balance inaccuracies on the kinetic parameters. *Applied Catalysis A: General* 135 (2), 317–328.
51. Vrinat, M., Letourneur, D., Bacaud, R., Harlé, V., Jouguet, B., Leclercq, C., 1999. CoMO/Al₂O₃ and CoMO/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: Relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support. *Studies in Surface Science and Catalysis* 127, 153–160.
52. Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., 2009. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (23), 10324–10334.
53. Yang, Y., Gilbert, A., Xu, C., 2009. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMO and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. *Applied Catalysis A: General* 360 (2), 242–249.
54. Zhang, Qi., Chang, J., Wang, T., Xu, Y., 2007. Review of bio-mass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48 (1), 87–92.



EFFECTO DE LA TITANIA EN LA
EVALUACIÓN DE
CATALIZADORES DE
CoMo/Al₂O₃-TiO₂ PARA LA
HIDRODESOXIGENACIÓN DE
FENOL

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 5 del mes de abril del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
- DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
- DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO
- DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO
- DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JESUS ANDRES TAVIZON POZOS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL

[Signature]
DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

VOCAL

[Signature]
DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO

VOCAL

[Signature]
DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO

SECRETARIA

[Signature]
DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ