

# Hidrodesulfuración de un diésel modelo utilizando catalizadores de CoMo soportados sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO

## Hydrodesulfurization of a model diesel using catalysts of CoMo supported on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO

Luis Rodríguez-Núñez<sup>1</sup>, Esneyder Puello-Polo<sup>2</sup>, Grey Castellar-Ortega<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

<sup>2</sup>PhD Químico, Docente Investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

<sup>3</sup>M.Sc. Docente de Planta, Universidad Autónoma del Caribe, Grupo de Investigación Interdisciplinario de Ciencias Básicas  
[grey.castellar@uac.edu.co](mailto:grey.castellar@uac.edu.co)

Cite this article as: Luis Rodríguez Núñez, Esneyder Puello-Polo, Grey C. Castellar-Ortega, "Hidrodesulfuración de un diésel modelo utilizando catalizadores de CoMo soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO", *Prospectiva*, Vol. 21 N° 1 2023. ".Prospectiva.

Recibido: 9/11/2022 / Aceptado: 10/04/2023

<http://doi.org/10.15665/rp.v21i1.3101>

### RESUMEN

Se evaluó el efecto del Zn como un modificador de soporte en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. Los soportes se prepararon mediante coprecipitación one-pot a partir de precursores solubles. Los soportes y los catalizadores se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), propiedades texturales, espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopia Raman y acidez. El análisis FRX de los catalizadores mostró que los contenidos de Mo y Co aumentaron ligeramente con la presencia de Zn. Las propiedades texturales muestran que todas las isoterms son de tipo IV con histéresis H2 y H3, lo que da como resultado el área específica y el volumen de poros CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los espectros vibracionales FTIR mostraron las bandas asignadas a las vibraciones características de los POM y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los espectros Raman de catalizadores sugirieron un aumento en el número de capas de MoS<sub>2</sub> en presencia de Zn. En general, la ruta de desulfuración de BT, DBT y 4,6-DMDBT del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO fue mayor que la del CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que puede atribuirse a la promoción de Zn por la generación de apilamiento de los cristallitos de MoS<sub>2</sub>.

**Palabras claves:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, hidrodesulfuración, ruta DDS, heteropolioxometalato tipo Anderson, método one-pot, apilamiento.

### ABSTRACT

The effect of Zn as support modifier in CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO catalysts was evaluated. Supports were prepared by one-pot coprecipitation from soluble precursors. Supports and catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), textural properties, infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and acidity. The XRF analysis of the catalysts showed that the Mo and Co contents increased slightly with the presence of Zn. The textural properties show that all isotherms are type IV with hysteresis H2 and H3, resulting in the specific area and pore volume CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. FTIR vibrational spectra showed the bands assigned to the characteristic vibrations of POM and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Raman spectra of catalysts suggested an increase in the number of MoS<sub>2</sub> layers in the presence of Zn. In general, the desulfurization pathway of BT, DBT and 4,6-DMDBT of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO catalyst was greater than that of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which can be attributed to the promotion of Zn by the generation of stacking of the crystallites of MoS<sub>2</sub>.

**Keywords:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, hydrodesulfurization, DDS route, Anderson-type heteropolyoxometalate, one-pot method, stacking.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son la principal fuente de energía, supliendo 82% de la demanda energética mundial. Los compuestos de azufre presente en los combustibles causan problemas ambientales debido a la producción de SO<sub>x</sub>. Además, estos compuestos organosulfurados no son deseables en el proceso de refinación, ya que tienden a desactivar algunos catalizadores utilizados en el procesamiento del crudo [1,2]. El método industrial más utilizado actualmente para la eliminación de azufre de los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), este proceso implica el tratamiento catalítico con hidrógeno para transformar los diversos compuestos organosulfurados a H<sub>2</sub>S e hidrocarburos [3]. Por otra parte, los catalizadores utilizados en HDS no son tan eficaces para la eliminación de compuestos de azufre heterocíclicos sustituidos como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados, especialmente el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), ya que presentan ciertas desventajas por las fuertes interacción fase activa-soporte [4]. Para solucionar dicho problema, se están haciendo mejoras a los catalizadores utilizados, mediante: utilización de distintos métodos de síntesis (aplicación de diferentes precursores, nuevas técnicas de síntesis y diferentes métodos de activación), cambiando la naturaleza de la fase activa (incremento de la cantidad de componente activo, la utilización de polioxometalatos tipo Anderson, los cuales presentan excelentes propiedades redox y mejoran la disponibilidad del sitio, debido a su excelente ordenamiento) y nuevos soportes o su modificación, que le den alta área superficial e interacciones adecuadas con los metales que permitan alta dispersión de la fase activa [5]. Como se ha demostrado en estudios recientes, los catalizadores basados en níquel soportado en ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes relaciones de Zn/Al, demostrando que al aumentar el contenido de ZnO en los catalizadores disminuyen su acidez, debido a que el ZnO posee un carácter alcalino. Esta disminución en la acidez hace que las interacciones de la fase activa con el soporte disminuyan mejorando así su actividad HDS de compuestos refractarios como el 4,6-dimetildibenzotiofeno [6,7]. En este sentido, el presente trabajo informa sobre el efecto de la adición de ZnO durante la síntesis de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el objetivo de variar las propiedades fisicoquímicas del catalizador y estudiar su efecto en la HDS de compuestos modelos refractarios.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de $\gamma$ -alúmina mesoporosa

Se mezclaron en agua desionizada a 85°C y agitación constante, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, con una relación en peso de 1:10,9:0,54:0,1. Manteniendo el pH entre 8 y 10, hasta la formación de un gel, que posteriormente se secó a 110°C por 12h, y se calcinó a 630°C por 6h [8].

### 2.2 Síntesis de $\gamma$ -alúmina dopada con ZnO al 11%

Para la síntesis de alúmina dopado con ZnO, se mezclaron en agua desionizada Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O y ZnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O con una relación en peso de 1:10,9:0,54:0,1:0,013:0,03, se ajustó el pH entre 8 y 10 con hidróxido de amonio, se mezcló todo bajo agitación constante a 85°C y se mantuvo durante 2h. Se formó un gel que posteriormente se secó a 110°C por 12h (formación de un gel) que fue calcinado a 630°C por 6h (sólido color blanco) [9].

### 2.3 Síntesis de heteropolioxomolibdato de cobalto tipo Anderson ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O)

La síntesis se llevó a cabo por coprecipitación de soluciones acuosas que contenían 2,006 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)•4H<sub>2</sub>O y 0,568 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente, bajo agitación constante con el pH ajustado en 7. Posteriormente se filtró y lavó con agua desionizada, se secó a 105°C por 12h [10].

### 2.4 Síntesis de los precursores catalíticos (CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)

Se tomaron 6 g de los diferentes soportes sintetizados ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) y se impregnaron a exceso de volumen de poro con una solución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]•7H<sub>2</sub>O a la concentración de Mo al 20% p/p, agitando constantemente a una temperatura entre 50°C y 60°C hasta sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105°C por 12h.

## 2.5 Preparación del diésel modelo

Se mezclaron en 500 mL de ciclohexano, 0,375 g 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6DMDBT), 0,575 g dibenzotiofeno (DBT) y 0,209 g benzotiofeno (BT), obteniendo una solución con concentración de 400 ppm de azufre.

## 2.6 Caracterización de catalizadores y soportes

con el fin de determinar las propiedades físico químicas y actividad catalítica se realizó la caracterización de catalizadores y soporte; el contenido de CHNS en los catalizadores se determinó mediante análisis elemental, con un equipo analizador ThermoElectron, modelo Flash EA 1112. Todas las mediciones se realizaron por triplicado con un 1% como la derivación estándar máxima. El análisis elemental se determinó por fluorescencia de rayos X utilizando un instrumento Philips MagixPro PW-2440. Los resultados para todos los compuestos estuvieron de acuerdo, dentro de la precisión experimental, con los contenidos nominales de metal. Las propiedades texturales se determinaron mediante la fisisorción de  $N_2$  a 77 K utilizando un instrumento Micromeritics 3FLEXTM. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 573 K durante 16h en vacío de 10–30 Torr. Las áreas de superficiales de las muestras se calcularon mediante el método multipunto Brunauer – Emmett – Teller (BET), y el volumen total de poros y la distribución del tamaño de poro se determinaron a partir de la rama de adsorción de la isoterma utilizando el modelo Barret-Joyner–Halenda (BJH). El método BJH proporcionó el volumen total de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) y el diámetro medio de poros ( $D_p$ ), mientras que el volumen de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) y el área superficial externa ( $S_{\text{ext}}$ ) se evaluaron mediante el método *t*-plot. Por lo tanto, el volumen total de poros se estimó mediante la adición de volúmenes microporosos y mesoporosos [11,12]. El análisis FTIR de las muestras se realizó con un espectrofotómetro con transformada de Fourier marca Shimadzu FTI, modelo IR AFFINITY-1, empleando un rango de barrido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastillas de KBr. Los espectros Raman de los catalizadores después de la sulfuración a 593 K se obtuvieron en un espectrómetro Raman Scientific Horman LabRAM HR Evolution a temperatura ambiente usando la línea de 532 nm y un láser de 41,1-56,1 kW, y un tiempo de integración de 10-15 s. La determinación de la acidez superficial se realizó mediante la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina, tomando entre 0,10-15 gramos de muestra se suspendieron en 50 mL de acetonitrilo puro y se le adicionaron 0,2 mL de una solución titulante de *n*-butilamina (Aldrich) en acetonitrilo 0,1 N; inmediatamente se sometieron a agitación vigorosa durante tres horas y se tomó la primera lectura con un multímetro marca Horiba, esta lectura inicial proporciona la máxima fuerza ácida de la muestra. La neutralización de los sitios ácidos se prosiguió adicionando 0,2-0,1 mL del titulante hasta observar que las lecturas no variaron apreciablemente lo cual indica el final de la neutralización [13].

## 2.7 Medidas de actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno

1,0 g de cada precursor catalítico ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ) se activó por sulfuración, haciéndole pasar 0,33 mL/min de  $\text{CS}_2$  (2%vol)/*n*-heptano y 70-80 mL/min de hidrogeno durante 6h en un reactor de flujo continuo lecho fijo a 345°C y presión atmosférica. Posteriormente, se determinó la actividad catalítica utilizando 100 mL del diésel modelo en el reactor por lotes, al cual se le agregó 0,25 g de catalizador, posteriormente se purgó con  $\text{H}_2$  y se presurizó a 450 psi. Durante el transcurso de reacción, se realizó monitoreo tomando muestras a 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 3600 min, y fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo CG-2014-Shimadzu, con detector de ionización a flama.

## 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Fluorescencia de rayos x (FRX)

En la tabla 1, se presentan los % p/p de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZnO}$ . Las desviaciones relativas del análisis elemental entre los datos teóricos (nominal) y experimentales (FRX), podrían estar relacionada con el proceso de síntesis de los soportes y precursores, con mayor desviación para el precursor  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . No obstante, en términos generales las relaciones cobalto: molibdeno son cercanas a 6, como se espera para este tipo de polioxo-metalatos (POM's).

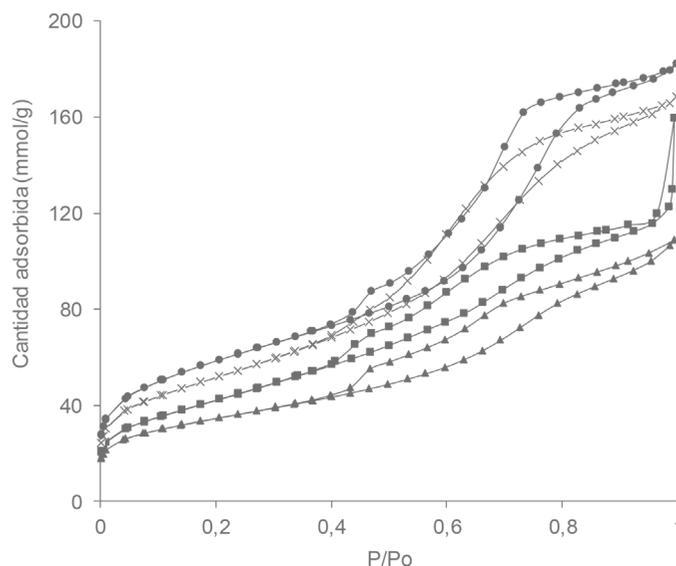
**Tabla 1.** Análisis elemental de los de los catalizadores y soporte.  
**Table 1.** Elemental analysis of the catalysts and support.

Sólido	Nominal (%p/p)			Experimental (%p/p)		
	Mo	Co	ZnO	Mo	Co	ZnO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	-	-	9.43	-	-	13.59
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			-	27.75	4.06	-
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	20	2.05	9.43	26.45	2.23	11.07

### 3.2 propiedades texturales de los sólidos

La figura 1, muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los soportes y precursores catalíticos. Todas las isotermas son tipo IV en la clasificación IUPAC. Los soportes presentan una histéresis H2, correspondientes a mesoporos tipo cuello de botella, mientras que los precursores muestran una combinación de histéresis H2 y H3, característico de distribución de mesoporos no uniforme [9]. Las características texturales de los soportes y los catalizadores se resumen en la tabla 2; de ahí que, el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO al ser sintetizado por el método One-Pot, provocó la disminución de su área y diámetro de poros de 207 m<sup>2</sup>/g y 7,3 nm (en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 185 m<sup>2</sup>/g y 5,9 nm, manteniendo su volumen de poro semejantes 0,25 cm<sup>3</sup>/g; este comportamiento da una idea de que el ZnO podría estar haciendo parte de la estructura del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hecho que queda corroborado con la relación S<sub>micro</sub>/S<sub>BET</sub> de 10% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, donde el Zn induce la reducción de la microporosidad en el soporte, probablemente por la expansión al formar enlaces del tipo Zn-O-Al durante la gelación.

**Figura 1.** Isotermas de absorción-desorción de N2 de los catalizadores: (▲) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (x) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (●)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
**Figure 1.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of catalysts: (▲) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (x) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (●)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

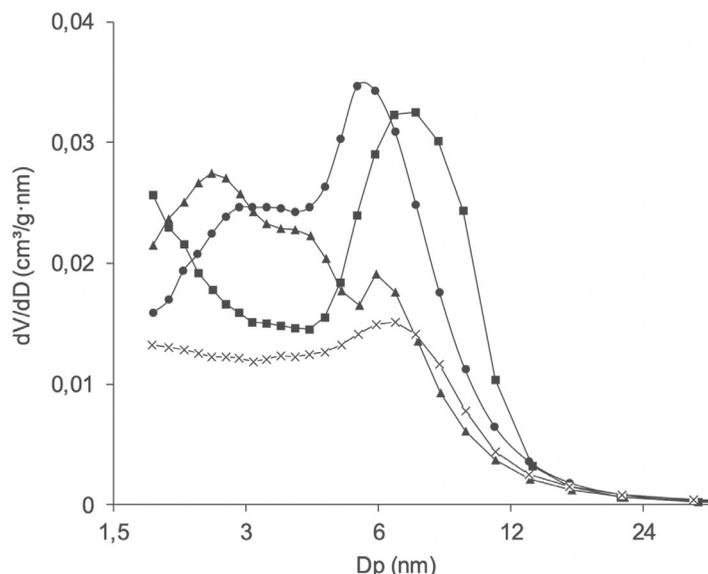


**Tabla 2.** Propiedades texturales de los de los catalizadores y soporte.  
**Table 2.** Textural properties of catalysts and support.

Materiales	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub>	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>micro</sub> /S <sub>BET</sub> (%)	V <sub>micro</sub> /V <sub>T</sub> (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207	186	21	7,3	0,25	0,009	0,26	10	3,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	185	179	6	5,9-2,9	0,25	0,001	0,25	3	0,4
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121	106	16	6,5	0,15	0,007	0,16	13	4,3
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	155	162	-	2,5-5,9	0,24	-	0,24	-	-

Para los catalizadores el área específica y el volumen de poros disminuyen con respecto a los soportes por la presencia de Co y Mo, que se relaciona con el hecho que los metales tienden a migrar a los poros del soporte durante el proceso de impregnación, siendo el efecto menos marcado para el material que contiene ZnO [14]. Se encontró que el área específica y el volumen de los poros aumentan en el siguiente orden:  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Con respecto a la distribución del tamaño de poros, la mayoría de estos se ubican alrededor de 8 nm (mesoporos según la IUPAC) [15]; Sin embargo, en algunos catalizadores hay un pico u hombro en tamaños de poros inferiores, alrededor de 1-3 nm, lo que supone una distribución bimodal para estos materiales (ver figura 2).

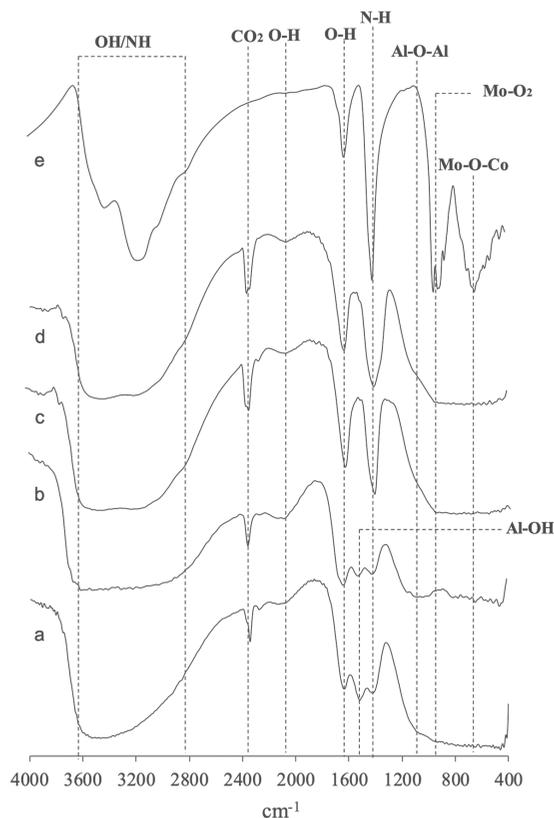
**Figura 2.** Distribución de tamaño de poro de los catalizadores catalíticos: (x)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , ( $\bullet$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , ( $\blacksquare$ )  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  
**Figure 2.** Pore size distribution of catalytic catalysts: (x)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , ( $\bullet$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , ( $\blacksquare$ )  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



### 3.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de vibración FTIR para todos los precursores en el rango de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , se presentan en la figura 3. Las bandas que aparecen aproximadamente en las regiones  $3600\text{--}2800$ ,  $1700\text{--}1400$  y  $3370\text{--}2270\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos O–H y/o N–H, durante la medición [16, 17]. La intensidad y la forma de dichas bandas dependen del precursor [18, 19]. Alrededor de  $439$  y  $583\text{ cm}^{-1}$  se reportan bandas que muestran la presencia de enlaces Zn–O–Al, las cuales no se observan en el espectro, lo que indica que el estaño se encuentra dentro de la estructura del soporte o a la deposición del polioxomolibdato en la superficie de los soportes modificados [20, 21]. Los polioxomolibdatos se caracterizan por presentar tres bandas a  $1000\text{--}800$ ,  $750\text{--}550$  y  $<450\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace dioxo terminal Mo–O<sub>2</sub>, y las vibraciones de las uniones puentes Mo–O–Mo, lo cual nos indica la presencia de óxidos Mo en los precursores y las vibraciones características del enlace tipo puente Mo–O–Co respectivamente [20]. Dichas bandas no se observan posiblemente a la adsorción de polioxomolibdato sobre la superficie del soporte. Los polioxomolibdatos se caracterizan por presentar dos bandas a  $1000\text{--}800$  correspondientes a los estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace dioxo terminal Mo–O<sub>2</sub> y a  $750\text{--}550$  que correspondientes a las vibraciones características del enlace tipo puente Mo–O–Co [20]. Dichas bandas no se observan en los catalizadores posiblemente a la adsorción de polioxomolibdato sobre la superficie del soporte suprime la vibración de este tipo de enlace.

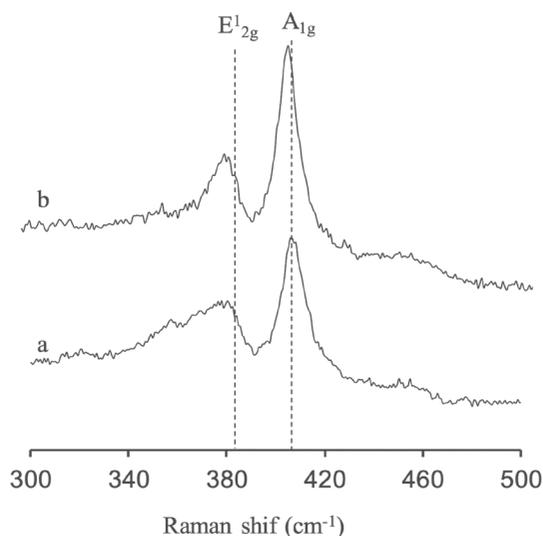
**Figura 3.** Espectros FT-IR del (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (c) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (d) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y (e) CoMo.  
**Figure 3.** FT-IR spectra of (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, (c) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (d) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO y (e) CoMo.



### 3.4 Espectroscopía Raman

En la figura 4, se muestran los espectros Raman después de la sulfuración para CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO. El MoS<sub>2</sub> muestra dos modos principales activos en Raman, el E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (383 cm<sup>-1</sup>) y A<sub>1g</sub> (408 cm<sup>-1</sup>). El modo A<sub>1g</sub> corresponde a una vibración fuera del plano de los átomos de azufre, mientras que el modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup> es una vibración en el plano de los átomos de molibdeno y azufre [22–24]. Los espectros Raman de los catalizadores sulfurados muestran dos modos Raman, corroborando así la formación del sulfuro de molibdeno. Por otro lado, es posible observar en los espectros de los catalizadores sulfurados un aumento la frecuencia de los dos modos de vibración E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> de CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO a CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  que suprime parcialmente la vibración de los átomos de MoS<sub>2</sub>, lo que indica una baja interacción de la fase activa con el soporte para CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO [22,25]. En esta figura se puede observar una diferencia en la intensidad de los modos de vibración de los catalizadores sulfurados con el contenido de ZnO, que evidencia un aumento de la concentración de las especies en la superficie de Co y Mo (número de capas de sulfuro de molibdeno formado), como lo demuestra el análisis de XPS con valores de 4,06% Mo y 0,37% Co para el catalizador CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO vs. 2,27% Mo y 0% Co para el catalizador CoMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la superficie.

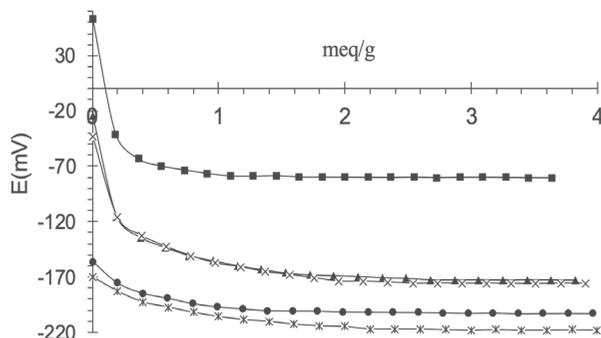
**Figura 4.** Espectro Raman: (a) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (b) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.  
**Figure 4.** Raman spectra: (a) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (b) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.



### 3.5 Acidez superficial de los materiales con n-butilamina

En la figura 5, se observa el perfil de neutralización de los sitios ácidos de  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -ZnO, CoMoS/ $Al_2O_3$  y CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO, donde el primer punto de la titulación corresponde a la máxima fuerza ácida; la cual, tiene valores de -170,4, 155,8, -24,4 y -42,8 mv respectivamente. De acuerdo a la clasificación reportada para esta técnica, los soportes  $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3$ -ZnO presentan sitios ácidos muy débil, y para los catalizadores CoMoS/ $Al_2O_3$  y CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO presentan sitios ácidos débil, donde la mayoría de los sitios ácidos son muy débiles ya que se encuentran entre -100 y -170 mV [26].

Figura 5. Neutralización de puntos ácidos de catalizadores y soportes: (▲) CoMoS/ $Al_2O_3$ , (z) CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO, (x)  $Al_2O_3$ -ZnO, (●)  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .  
 Figure 5. Acid point neutralization of catalysts and supports: (▲) CoMoS/ $Al_2O_3$ , (z) CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO, (x)  $Al_2O_3$ -ZnO, (●)  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .



En la tabla 3, podemos observar el número de centros activos por unidad de área, aumentando en el orden:  $\gamma$ - $Al_2O_3$  <  $Al_2O_3$ -ZnO < CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO < CoMoS/ $Al_2O_3$ , con valores de 0,055, 1,055, 1,259 y 1,580 (meq/m<sup>2</sup>) x10<sup>-2</sup>, tanto el soporte como el catalizador con ZnO poseen una menor cantidad de sitios activos por unidad de área en comparación con aquel que no contienen ZnO, lo cual puede estar determinado por la presencia de ZnO en los soportes. Lo que nos indica que CoMoS/ $Al_2O_3$  presentan un mayor número de centros activos expuestos en la superficie del catalizador por m<sup>2</sup>. Por lo cual, CoMoS/ $Al_2O_3$  presenta una mayor actividad frente al CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO.

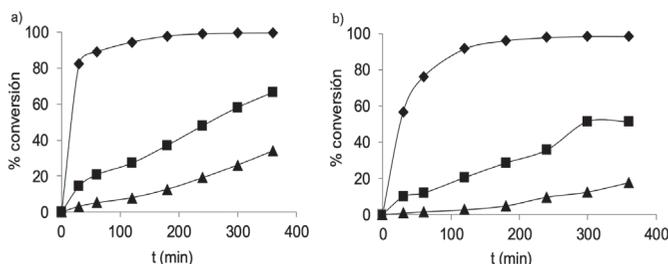
Tabla 3. Titulación potenciométrica con n-butilamina.  
 Table 3. Potentiometric titration with n-butylamine.

Materiales	Potencial E (mv)	Cantidad de sitios ácidos (meq/g)	Sitios ácidos (meq/m <sup>2</sup> )x10 <sup>-2</sup>
$Al_2O_3$	-170,4	2,00	0,05
$Al_2O_3$ -ZnO	-155,8	1,95	1,0
CoMo/ $Al_2O_3$	-24,4	1,91	1,6
CoMo/ $Al_2O_3$ -ZnO	-42,8	1,92	1,3

### 3.6 Evaluación catalítica en la reacción HDS de diésel modelo

En la figura 6 se observa los porcentajes de conversión de BT, DBT Y 4,6-DMDBT de los catalizadores en función del tiempo, para las 6 horas de reacción, el catalizador CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO presentó la menor conversión de DBT y 4,6-DMDBT, mientras que CoMoS/ $Al_2O_3$  alcanzó el 51% de conversión de DBT y 18 % para 4,6-DMDBT. En orden de conversión de menor a mayor los catalizadores se comportaron de la siguiente manera: CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO < CoMoS/ $Al_2O_3$ .

Figura 6. Conversión (%) a (♦) BT, (■) DBT, (▲) 4,6-DMDBT utilizando: (a) CoMoS/ $Al_2O_3$ , (b) CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO.  
 Figure 6. Conversion (%) to (♦) BT, (■) DBT, (▲) 4,6-DMDBT using: (a) CoMoS/ $Al_2O_3$ , (b) CoMoS/ $Al_2O_3$ -ZnO



Las selectividades de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) de los catalizadores CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO se definieron como ecuación (1), (2), (3) y (4), respectivamente:

$$DDS_{DBT} = \frac{(BP)}{(CHB + BP + THDBT + BCH)} * 100\% \quad (1)$$

$$HYD_{DBT} = \frac{(CHB + THDBT + BCH)}{(CHB + BP + THDBT + BCH)} * 100\% \quad (2)$$

$$DDS_{4,6-DMDBT} = \frac{(DMBP)}{(DMCB + DMBP + 4H - DMDBT + DMBCH)} * 100\% \quad (3)$$

$$HYD_{4,6-DMDBT} = \frac{(DMCB + 4H - DMDBT + DMBCH)}{(DMCB + DMBP + 4H - DMDBT + DMBCH)} * 100\% \quad (4)$$

En las tablas 4 y 5, se muestra la composición de los productos de la HDS de la mezcla de DBT y 4,6-DMDBT al 10% de conversión junto con la relación de selectividades a DDS e HYD. La composición de productos al 10% de conversión para DBT y 4,6-DMDBT revela la presencia principalmente de seis productos: bifenilo (BP), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB), dimetilbifenilo (DMBP), tetrahidrodimetildibenzotiofeno (4H-DMDBT) y dimetilciclobenceno (DMCB), así como dicitclohexilo (DCH) y dimetildiciclohexilo (DMBCH) que se forman en concentraciones tan bajas que se pueden despreciar < 1%. El producto mayoritario en la HDS del DBT, en ambos catalizadores es el BP seguido de THDBT y CHB; mientras que para la HDS del 4,6-DMDBT el producto mayoritario en los dos catalizadores es el DMBP seguido de 4H-DMDBT y DMCB. La relación DDS/HYD para CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO fue superior a 1, lo que demuestra que la ruta preferida es la desulfuración directa. Por otro lado, el catalizador modificado con ZnO presentó una mayor relación DDS/HYD, lo que permite asumir que la incorporación de ZnO hace al catalizador más desulfurante, que estaría relacionado con la formación de vacancias CUS indispensables en este tipo de reacciones catalíticas, sugiriendo la presencia de sitios Rim-Edge como lo reveló el análisis Raman por el apilamiento mostrado en estos catalizadores [27].

**Tabla 4.** Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados al 10% de isoconversión de DBT.

**Table 4.** Activity and selectivity of the synthesized catalysts at 10% isoconversion of DBT.

Catalizador	Conversión de DBT			Composición de productos (%)				Relación DDS/HYD
	2h	4h	6h	BP	THDBT	CHB	DCH	
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	48	67	85,8	9,8	3,9	0,5	6,1
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	20	36	51	87,1	7,3	4,8	0,8	6,7

**Tabla 5.** Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados al 10% de isoconversión de 4,6-DMDBT.

**Table 5.** Activity and selectivity of the synthesized catalysts at 10% isoconversion of 4,6-DMDBT.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT			Composición de productos (%)				Relación DDS/HYD
	2h	4h	6h	DMBP	4H-DMDBT	DMCB	DMDCH	
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	19	34	55,6	14,7	24,8	4,9	1,3
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	3	10	18	67,2	7,0	20,3	5,5	2,1

#### 4. CONCLUSIONES

Fluorescencia de rayos X de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO se encontró en los valores propuestos en la síntesis con relación Mo/Co ~ 6.

El soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un área específica de 207 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poros 7,3 nm, mientras que el soporte modificado con ZnO mostró una disminución de las propiedades texturales sin deterioro de la estructura porosa.

Los análisis de FTIR de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, no mostraron la presencia de óxidos de Zn ni de aluminato de estaño, lo indica que el estaño podría encontrarse dentro de la estructura del soporte, tampoco se reportaron las señales de Mo-O, Mo-O-Mo y Mo-O-Co, características del polioxomolibdato de cobalto,

tipo Anderson  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , las cuales no se observan posiblemente a la adsorción de polioxomolibdato sobre la superficie del soporte.

Los análisis de espectroscopia Raman, de los catalizadores modificados y sin modificar con ZnO mostraron dos modos Raman activos característicos del  $\text{MoS}_2$ . El modo  $A_{1g}$  y el modo  $E_{2g}^1$ , lo cual demuestra la presencia y estructura molecular de los sulfuros de molibdeno superficiales.

La prueba de acidez mostró una cantidad de sitios ácidos (meq/g) aumentando  $\text{CoMoS} < \text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La actividad y selectividad de los catalizadores de CoMo en la HDS del diésel modelo se modificó con la incorporación de ZnO al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disminuyendo la actividad del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , aunque su selectividad hacia la ruta de DSD fue mayor que  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El catalizador impregnado con ZnO presentan un menor número de centros activos por unidad de área con resultado de  $1,259 \times 10^{-2}$  mientras que el catalizador sin ZnO  $1,80 \times 10^{-2}$ , por lo cual se asume que este catalizador presenta un mayor número de centros activos expuestos en la superficie del catalizador.

## REFERENCIAS

- [1] Vimal Chandra Srivastava. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances*, 2, 759–783.
- [2] Shahryar Jafarnejad. (2016). Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SOx) emissions from the petroleum industry: A review. *Chemistry International*, 2(4), 242-253.
- [3] Rashad Javadi y Arno de Klerk. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1, 3–19.
- [4] Zoi Christina Kampouraki, Dimitrios A. Giannakoudakis, Konstantinos S. Triantafyllidis y Eleni A. Deliyanni. (2019). Catalytic oxidative desulfurization of a 4,6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: the key role of surface chemistry. *Green Chem*, 21, 6685-6698.
- [5] J. Sung Lee, H. Soo Kim, No-Kuk Park, T. Jin Lee y Misook Kang A. (2013). Low temperature synthesis of  $\alpha$ -alumina from aluminum hydroxide hydrothermally synthesized using  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{OH})_y]$  complexes. *Chemical Engineering Journal*, 230, 351–360.
- [6] Yandie Chen, Lu Wang, Yuliang Zhang, Tiefeng Liu, Xinyi Liu, Zongxuan Jiang y Can Li. (2014). A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates. *Applied Catalysis A: General*, 474, 69-77.
- [7] Chen Xu, Si-Fu Tang, Xianyong Sun, Yuanyuan Sun, Guangci Li, Jingbo Qi, Xiaoyu Li y Xuebing Li. (2017). Investigation on the cleavage of  $\beta$ -O-4 linkage in dimeric lignin model compound over nickel catalysts supported on  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  composite oxides with varying Zn/Al ratios. *Catalysis Today*, 298, 89-98.
- [8] H. Lei, X. Wu, R. Chen, (2012). Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior. *Thin Solid Films*, 520, 2868–2077.
- [9] E. Puello-Polo, E. Marquez y J. L. Brito. (2018). One-pot synthesis of Nb-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- [10] C.I. Cabellos, I.L. Botto, H.J. Thomas. (2000). Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as alternative of Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis*, 197, 79–86.
- [11] Ayala-G M, Puello-Polo E, Quintana P, González-García G, Diaz C. (2015). Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene hydrodesulfurization:  $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and NiMoOx/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  conventional systems. *RSC Adv*, 5, 102652–102662.
- [12] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc*, 73,373–380.
- [13] R. García Alamilla y S. Robles Andrade. (2008). Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina. revista enlace químico, universidad de guanajuato, 1,10.
- [14] V. Vega-Garita, J. Matamoros-Quesada, J. VegaBaudrit. (2014). Síntesis de  $\text{CeO}_2$ : propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas. *Tecnología en Marcha*, 27, 62-69.
- [15] Yandie Chena, Lu Wanga, Yuliang Zhanga, Tiefeng Liua, Xinyi Liua, Zongxuan Jianga, y Can Li. (2014). A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates. *Applied Catalysis A*, (474), 69–77.

- [16] G. Pérez, J. Arriolam, B. Espinosa, J. Mendoza, M. Hernández, S. Fuentes, E. Rubio, V. Rodríguez. (2010). Modificación térmica-estructural en la combinación de óxidos de aluminio, cerio y zirconio, usados como soportes de catalizadores. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 1, 24-37.
- [17] N. Kaufherr, L. Mendelovici, M. Steinberg. (1985) The preparation of cerium (III) aluminate at lower temperatures: IR, x-ray and electron spin resonance study. *Journal of the Less Common Metals.*, 107, 281–289.
- [18] P. A. Nikulshin, A. V. Mozhaev, A. A. Pimerzin, V. V. Konovalov and A. A. Pimerzin. (2012) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared on the basis of Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and cobalt citrate: effect of Co/Mo ratio, *Fuel*, 100, 24–33.
- [19] P. A. Nikul'shin, Y. V. Eremina, N. N. Tomina and A. A. Pimerzin. (2006). Influence of nature of precursors of aluminum-nickel-molybdenum catalysts on their performance in hydrodesulfurization, *Pet. Chem.*, 46(5), 343–348.
- [20] H. Yang, M. Liu, J. Ouyang. (2010). Novel synthesis and characterization of nanosized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from kaolin. *Applied Clay Science.*, 47, 438–443.
- [21] D.B. Parry, M.G. Samant, H. Seki, M.R. Philpott, K. Ashley. (1993). In situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study of bisulfate and sulfate adsorption on gold, with and without the underpotential deposition of copper., *Langmuir*, 9, 1878–1887.
- [22] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. (2012). From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.*, (22), 1385–1390.
- [23] Paradisanos, E. Kymakis, C. Fotakis, G. Kioseoglou y E. Stratakis. (2014). Intense femtosecond photoexcitation of bulk and monolayer MoS<sub>2</sub>, *applied physics letters*, 105.
- [24] Kai-Ge Zhou, Freddie Withers, Yang Cao, Sheng Hu, Geliang Yu y Cinzia Casiraghi. (2014). Raman Modes of MoS<sub>2</sub> Used as Fingerprint of van derWaals Interactions in 2-D Crystal-Based Heterostructures. *American Chemical Society*, ( 8 ), 10, 9914–9924.
- [25] Naoyuki Kunisadaa, Ki-Hyouk Choia, Yozo Koraia, Isao Mochidaa y Koji Nakano. (2004). Optimum coating of USY as a support component of NiMoS on alumina for deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis A: General*, (276), 51–59.
- [26] R. García Alamilla y S. Robles Andrade. (2008). Determinación de acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con nbutilamina. *revista enlace químico*, (1), 10.
- [27] R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, (2002), Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle, *Appl. Catal. A: Gen*, vol (227), pp 83.