



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del efecto promotor de cantidades  
crecientes de Co en el catalizador de  
hidrodesulfuración  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ALEJANDRA TOLEDO DURÁN



México, D.F.

2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente: Profesora: Perla Yolanda Castillo Villalón

Vocal: Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo

Secretario: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

1er suplente: Profesor: Alberto Rosas Aburto

2do suplente: Profesor: Hugo Ortiz Moreno

**Sitio donde se desarrollo el tema:** Unidad de investigación en catálisis UNICAT,  
Depto. Ing. química, edificio E, laboratorio 225 UNAM

Asesor del tema:

---

Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón

Sustentante:

---

Alejandra Toledo Durán

Se agradece el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN-113015). Al Dr. Rogelio Cuevas García por su apoyo en las reacciones de HDS. A Iván Puente Lee (USAI-FQ-UNAM) por los análisis de SEM-EDS.

## Contenido

Nomenclatura.....	6
Capítulo 1. Introducción.....	8
1.1 Hidrodesulfuración.....	8
1.2 Reactividad de los compuestos azufrados.....	9
1.3 Esquema de reacción para el dibenzotiofeno.....	10
1.4 Catalizador para la HDS.....	10
1.5 Promoción.....	11
1.6 Geometría local del Co en catalizadores CoMoS.....	13
1.7 Sitios activos.....	14
1.8 Agente quelante.....	15
Hipótesis.....	17
Objetivo general.....	17
Objetivos particulares.....	17
Capítulo 2: Desarrollo experimental.....	18
2.1 Preparación de catalizadores.....	18
2.1.1 Acondicionamiento del soporte.....	19
2.1.2 Determinación del volumen de impregnación.....	19
2.1.3 Preparación del catalizador de Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
2.1.4 Preparación de los catalizadores de CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
2.1.5 Preparación del catalizador de CoMoAC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
2.2 Pruebas de actividad catalítica.....	21
2.2.1 Activación de los catalizadores.....	21
2.2.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).....	22
2.3 Caracterización de los catalizadores.....	22
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	22
2.3.2 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR) para sólidos.....	23
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	33
3.1 Reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).....	33

# Índice

---

3.1.1 Estudio del efecto de la adición de cobalto en la actividad del catalizador Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
3.1.2 Estudio del efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad del catalizador de molibdeno promovido con cobalto (CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.3).....	40
3.2 Microscopia electrónica de barrido SEM-EDS .....	45
3.2.1 Estudio del efecto del cobalto en el nivel de sulfuración del catalizador Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
3.2.2 Estudio del efecto de la adición de ácido cítrico en el nivel de sulfuración para el catalizador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.3. ....	47
3.3 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos en la celda ( <i>in situ</i> ) y fuera de la celda.....	49
3.3.1 Catalizadores en estado oxidado. ....	51
3.3.2 Catalizadores en estado sulfurado.....	69
Capítulo 4. Conclusiones.....	80
Apéndice A. Preparación de catalizadores .....	82
Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT .....	84
Referencias Bibliográficas.....	91

# Nomenclatura

---

## **Nomenclatura.**

$\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gama - alúmina

BF Bifenilo

CHB Ciclohexilbenceno

$\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$  Cobalto (II) octaédrico

$\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$  Cobalto (III) octaédrico

$\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$  Cobalto (II) tetraédrico

CUS Sitios coordinadamente insaturados

DBT Dibenzotiofeno

DCH Diciclohexilo

DDS Desulfuración directa

DFT Teoría de funcionalidades de la densidad

DRS Espectroscopia de reflectancia difusa

Eg Borde de absorción

F (R) Función de Kubelka-Munk

HDS Hidrodesulfuración

HMA Heptamolibdato de amonio

HYB Hidrogenación del bifenilo

HYD Hidrogenación del dibenzotiofeno

IR Infrarrojo

LBB Línea base blanca

# Nomenclatura

---

LBN Línea base negra

Mo<sup>6+</sup><sub>Oh</sub> Molibdeno (VI) octaédrico

Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub> Molibdeno (VI) tetraédrico

PTFE Politetrafluoroetileno

SEM – EDS Microscopia electrónica de barrido

STM Microscopia de efecto túnel

THDBT Tetrahidrodibenzotiofeno



### Capítulo 1. Introducción

El petróleo crudo es uno de los principales recursos para la sociedad. Aproximadamente 450 refinerías en el mundo convierten el petróleo crudo en combustible para transportes (gasolina, diesel, keroseno), lubricantes y materias primas para todo tipo de productos químicos. El petróleo es una mezcla de diferentes hidrocarburos con pesos moleculares cercanos a los 2000, variando sus puntos de ebullición desde una temperatura menor a la ambiente ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) hasta  $600^{\circ}\text{C}$ . Contiene alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftaleno), alquenos (olefinas) y aromáticos, los cuales pueden estar contaminados por azufre (0-3%), nitrógeno (0-0.5%), oxígeno, vanadio y níquel. Entre más pesada es la molécula mayor es la cantidad de los heteroátomos que contiene [1].

El azufre presente en el petróleo se encuentra en los compuestos orgánicos como mercaptanos ( $\text{R-SH}$ ), sulfuros ( $\text{R-S-R}'$ ), disulfuros ( $\text{R-S-S-R}'$ ), tiofenos y derivados. Las trazas de azufre en los combustibles como diesel y gasolina, generan óxidos de azufre los cuales provocan daños a la salud como trastornos respiratorios como asma y alergias, además contribuyen al envenenamiento de los convertidores catalíticos de los automóviles reduciendo la eficacia para la oxidación del monóxido de carbono, hidrocarburos y materia orgánica volátil, además de provocar la corrosión de los mismos [1, 2, 3].

Debido a esto, en México las regulaciones ambientales buscan mejorar la calidad de aire disminuyendo el contenido de azufre en combustibles derivados de petróleo, determinando un contenido ultra bajo de 15 ppm de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [4].

#### 1.1 Hidrodesulfuración

El hidrotratamiento es un proceso catalítico dirigido a eliminar los elementos y componentes no deseados de las diversas fracciones del petróleo, como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, entre otros, los cuales son sustituidos por hidrógeno, por lo que cambia muy ligeramente el peso molecular de las diversas fracciones [1, 5].

# Capítulo 1. Introducción

En el proceso de hidrodesulfuración, se elimina el azufre de las moléculas orgánicas mediante la reacción con hidrógeno para dar lugar a sulfuro de hidrógeno. La reacción viene catalizada por dos catalizadores: cobalto-molibdeno y níquel-molibdeno soportados en alúmina. El primero se emplea específicamente para la hidrodesulfuración, mientras el catalizador NiMoS es empleado para la hidrogenación / hidrogenación [5]

## 1.2 Reactividad de los compuestos azufrados.

Como ya se mencionó antes, el petróleo está compuesto por moléculas orgánicas azufradas entre ellas el tiofeno y derivados. Diversos estudios se han realizado sobre la reactividad de estos compuestos azufrados, encontrando que aquellos compuestos con grupos alquilo unidos a la estructura del anillo son relativamente difíciles de desulfurar, debido a que los grupos alquilo impiden estéricamente la adsorción de los compuestos de azufre en la superficie del catalizador. En otras palabras, moléculas sencillas como el tiofeno y sus compuestos alquilados son más fáciles de desulfurar que el DBT y sus compuestos alquilados (figura 1.1) [2,6].

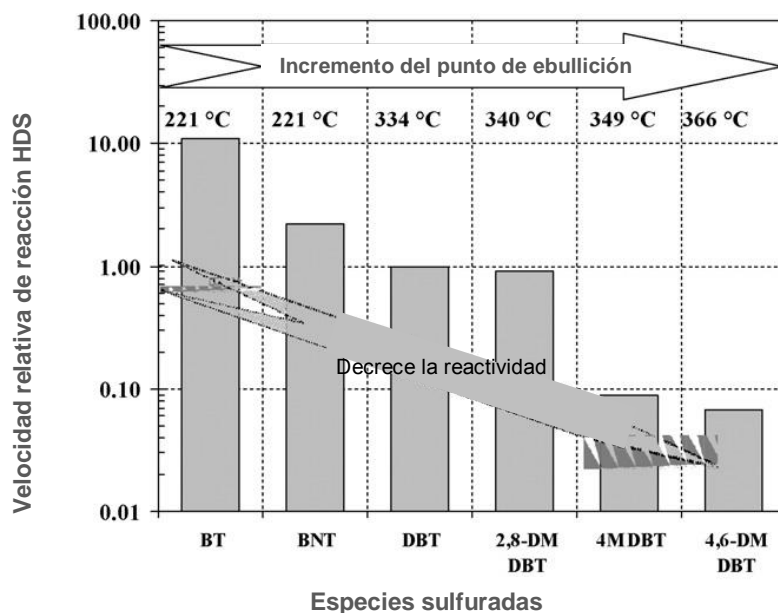


Figura 1.1 Reactividades de los diferentes compuestos de azufre y sus puntos de ebullición (Catalizador: CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; T = 350 °C; P = 10 MPa.). Tomada de [2].

# Capítulo 1. Introducción

## 1.3 Esquema de reacción para el dibenzotiofeno.

Para este trabajo se empleará como molécula modelo el DBT, por lo que se enfocará al mecanismo de ésta. El mecanismo de HDS consiste en dos vías de reacción: (1) la hidrogenólisis o la extracción directa de azufre a través de la ruptura del enlace C-S vinculada con una hidrogenación simultánea y (2) la hidrogenación del anillo tiofénico de DBT para desestabilizar la molécula seguido de la eliminación del azufre (figura 1.2). Para un catalizador de MoS<sub>2</sub>/soportado ambas rutas se dan de igual manera, sin embargo, para un catalizador promovido con Co la ruta de reacción principal será la de hidrogenólisis [7].

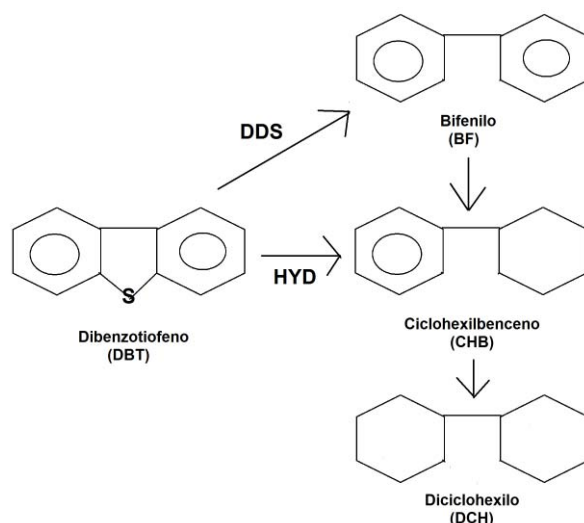


Figura 1.2. Esquema de reacción de HDS para DBT, donde HYD es la hidrogenación del DBT y DDS es la desulfuración directa.

## 1.4 Catalizador para la HDS

A nivel industrial, el catalizador más empleado para realizar la hidrodeshulfuración es el sulfuro de molibdeno soportado en alúmina promovido con Co o Ni. Este catalizador consiste en partículas de MoS<sub>2</sub> promovidas, distribuidas sobre un soporte con una alta área superficial [8].

# Capítulo 1. Introducción

## Estructura del MoS<sub>2</sub>.

El MoS<sub>2</sub> presenta una estructura cristalina hexagonal, formada por una doble capa de azufre (S<sup>2-</sup>) y una capa de átomo de molibdeno (Mo<sup>4+</sup>). Al enfocarse al átomo de Mo, este presenta un número de coordinación de 6, lo que origina una geometría trigonal donde él ocupa el centro y en cada vértice se encuentra un átomo de azufre [1, 9, 10].

A través de estudios de microscopía de efecto túnel (STM – Scanning tunneling microscopy) y teoría de funcionales de la densidad (DFT), se observó que los cristales de MoS<sub>2</sub> presentan un borde de molibdeno (10 $\bar{1}$ 0) y un borde de azufre ( $\bar{1}$ 010), los cuales al extenderse en una dirección pierden su forma original pasando a ser triángulos (figura 1.3) [8].

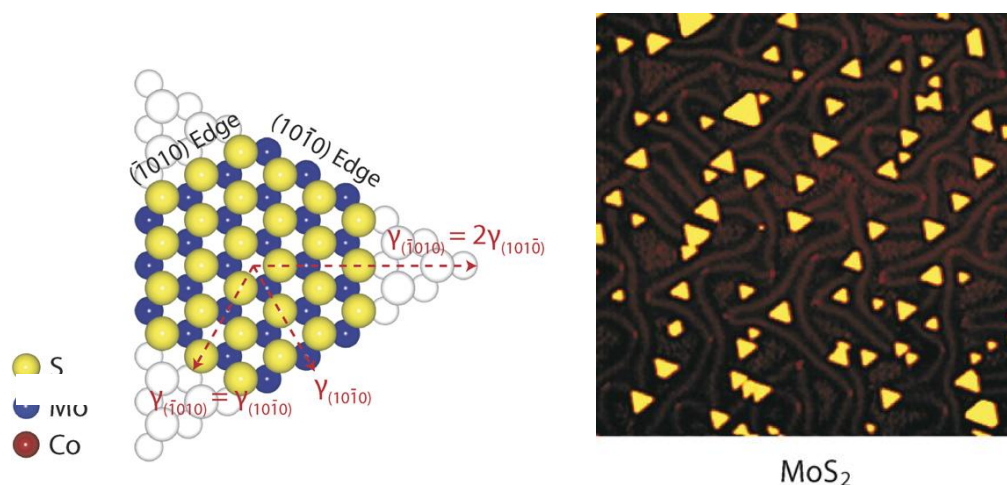


Figura 1.3 Modelo de esferas de un nanoaglomerado de MoS<sub>2</sub>, muestra el plano basal (001) (a la izquierda). Morfología de aglomerados de MoS<sub>2</sub> en Au (111) (700 × 700 Å<sup>2</sup>) (a la derecha).

Tomado de [8].

## 1.5 Promoción

Un promotor es una pequeña cantidad de un metal de transición (Co o Ni) que al mezclarse con el sulfuro de Mo, mejora la actividad catalítica y puede cambiar la selectividad entre las rutas de DDS y HYD [11].

## Capítulo 1. Introducción

---

La adición de cobalto al catalizador  $\text{MoS}_2$  cambia su morfología triangular a hexagonal, donde el Co sustituye al Mo preferentemente en el borde de azufre [11].

La introducción del Co al catalizador genera especies de Co activas o inactivas. Si el Co se incorpora en la red del cristal de  $\text{MoS}_2$ , se forma la fase llamada  $\text{CoMoS}$ , la cual es responsable de la actividad catalítica. Por otro lado, si el Co se localiza en la superficie de la alúmina, se forma el sulfuro de Co ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ), el cual es poco activo. Por último, si el Co se introduce dentro de la alúmina, se forma el aluminato de Co ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), el cual es inactivo (figura 1.4) [8, 12, 13].

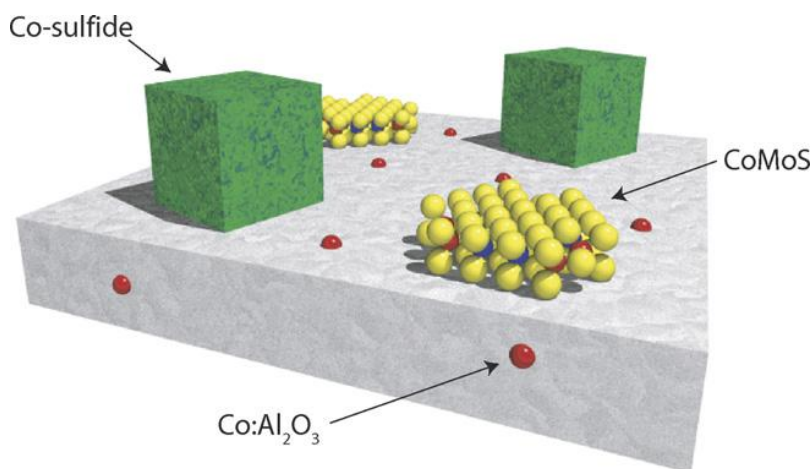


Figura 1.4 Fases de Co en el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tomado de [8].

El modelo más empleado para explicar las propiedades catalíticas es el llamado Co-Mo-S propuesto por Topsøe.

La interacción entre el soporte y los precursores de los óxidos metálicos determinan la dispersión de los metales y el tipo de especies oxídicas presentes [14]. Dependiendo de la naturaleza de esta interacción, la estructura  $\text{CoMoS}$  puede presentar alguno de estos dos casos: Tipo I y Tipo II. En el Tipo I, se presentan enlaces  $\text{Mo-O-Al}$  entre la estructura  $\text{CoMoS}$  y el soporte, lo que modifica las propiedades catalíticas. En el tipo II se presenta la formación de

## Capítulo 1. Introducción

---

multicapas debido a la presencia de interacciones débiles con el soporte. En ese caso, la capa superior expone los sitios brim [12].

### 1.6 Geometría local del Co en catalizadores CoMoS.

El modelo Co-Mo-S indica que los átomos de promotor se introducen en las orillas de la red de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , surgiendo la pregunta de cuál sería la geometría de los átomos de Co dentro de la red. Diversos estudios se han realizado para encontrar la respuesta a esta pregunta, entre estos, se encuentran los que se realizaron a través de espectroscopia de absorción de RX de estructura fina (XAFS) y cerca del borde (XANES), donde se determinó que el cobalto presentaba un número de coordinación de 5 y 6, lo que sugería a geometrías de pirámide cuadrada y octaédrica distorsionadas, respectivamente [8].

A través de la caracterización por microscopia de efecto túnel (STM) y por espectroscopia de infrarrojo (IR) combinada con DFT de catalizadores sulfurados de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se determinó que el cobalto en la fase CoMoS presenta un número de coordinación de 4. Las geometrías calculadas propuestas fueron pseudo-tetraédrica, cuadrada en el borde de molibdeno completamente promovido y tetraédrica en el borde de azufre completamente promovido (figura 1.5) [15,16].

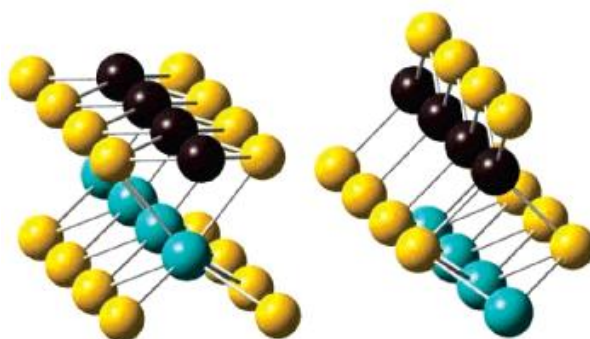


Fig.1.5 Representación de las superficies estables de Co-promovido completamente (izquierda, borde de Mo, derecha, borde de azufre). Amarillo: azufre, Azul: molibdeno, Negro: cobalto. Tomado de [15].

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.7 Sitios activos.

La reacción de HDS se lleva a cabo en los sitios activos coordinadamente insaturados (CUS), que son las vacantes donde el metal no tiene todos sus enlaces coordinados [3]. Originalmente se pensaba que los sitios activos se encontraban solo en los bordes del cristal y por lo tanto el plano basal era inerte. Posteriormente, Topsøe y colaboradores encontraron otro tipo de sitios activos localizados en las orillas del cristal en el plano basal, que se observan como puntos brillantes en las fotografías de STM. La figura 1.6 muestra estos sitios en catalizadores promovidos y no promovidos. A estos sitios presentes en el plano basal los nombró “brim”. A pesar de que en ambos tipos de sitio se lleva a cabo la reacción de HDS, tienen diferente función ya que en los sitios CUS se da la desulfuración directa, mientras en los brim se lleva a cabo la hidrogenación [8].

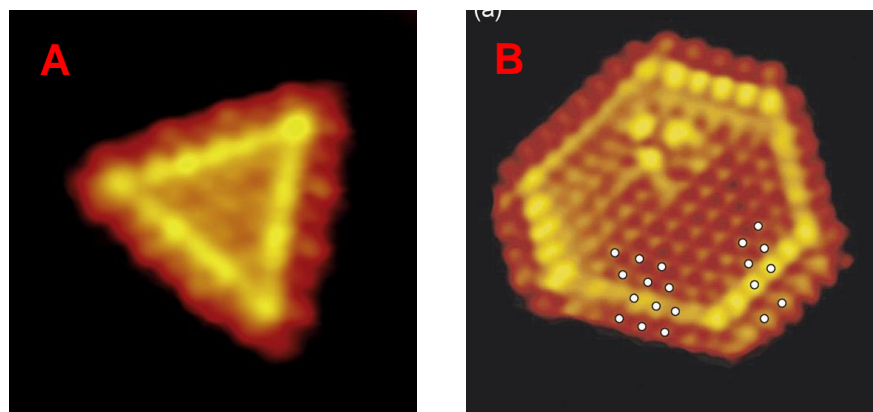


Figura 1.6 Imágenes de resolución atómica STM A) MoS<sub>2</sub> B) Co-Mo-S. Tomadas de [8].

## Formación de los sitios activos.

Un cristal estequiométrico tiene sitios de coordinación insaturados, pero se pueden tener vacantes de S mediante la reducción. Varios mecanismos se proponen para la formación de CUS, uno de ellos propone la adsorción disociativa de una molécula de hidrógeno en el borde metálico del cristal de sulfuro de molibdeno formando CUS a través de la liberación de una molécula de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa (figura 1.7) [3].

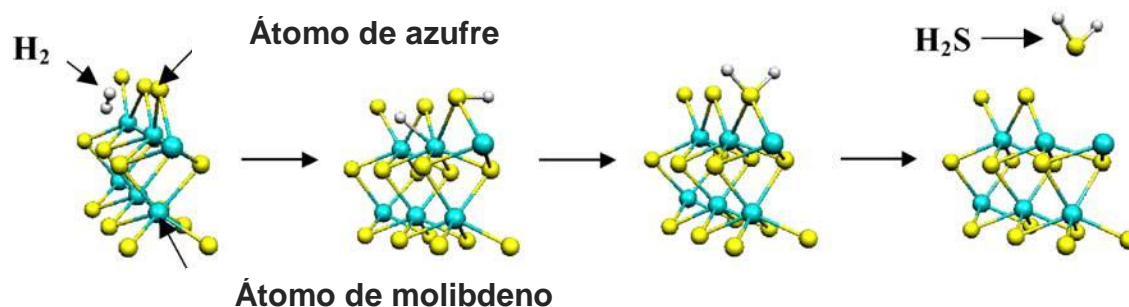


Fig.1.7 Esquema de formación de CUS en MoS<sub>2</sub>. Tomado de [3].

### 1.8 Agente quelante.

Como se mencionó antes, una parte del promotor se pierde formando especies inactivas con el soporte o segregado. Se ha estudiado el uso de agentes quelantes en la preparación de catalizadores soportados, encontrado que su empleo genera un aumento en el número de sitios promovidos, debido a que al añadirlo a la solución de impregnación, que contiene el promotor y el precursor, se forma un complejo estable con el promotor, el cual retrasa la sulfuración del promotor hasta la sulfuración del precursor [17]. Un agente quelante es una molécula orgánica que tiene dos o más átomos donantes de pares de electrones, con los cuales puede unirse a un catión metálico y formar un complejo “quelato” [18, 19, 20]. Los agentes quelantes más utilizados en solución acuosa para la preparación de catalizadores soportados son el ácido cítrico (AC), ácido nitrilotriacético (NTA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) [20].

#### Ácido cítrico.

Por su alta solubilidad y bajo costo, se ha estudiado el uso del ácido cítrico como agente quelante en la preparación de catalizadores para hidrodesulfuración. En catalizadores CoMo, se ha encontrado que su uso genera:

- El aumento en los sitios promovidos llamados Co-Mo-S debido a la interacción entre éste con el promotor Co y con el precursor Mo, produciendo un complejo estable, el cual facilita la formación de la fase



## Capítulo 1. Introducción

---

mixta (CoMoS) y minimiza la formación de las fases aisladas de sulfuro de Co [20, 21].

- Incrementa la cantidad de Co decorado en los sitios de los bordes de  $\text{MoS}_2$  en presencia simultánea de Co, Mo y ácido cítrico [21].
- Reduce la aglomeración del Mo manteniendo la dispersión del mismo a lo largo del proceso de preparación, generando un incremento de la actividad de HDS [21].

En el presente trabajo se van a estudiar los cambios inducidos en propiedades electrónicas y estructura de las fases de Mo y Co presentes en un catalizador de Mo soportado en alúmina por cantidades crecientes de cobalto.

# Capítulo 1. Introducción

---

## **Hipótesis.**

La adición de cantidades crecientes de Co al catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generará un cambio en sus propiedades electrónicas que permitirá el estudio de los cambios en las diferentes fases presentes en el catalizador y su papel en la actividad catalítica.

## **Objetivo general.**

Estudiar la geometría del Co a través de la caracterización por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) de catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado oxidado y sulfurado, en los cuales se incrementará la cantidad de Co.

## **Objetivos particulares.**

- Preparar catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cantidades crecientes de Co.
- Construir una celda para el análisis por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos *in situ*.
- Desarrollar e implementar la técnica de caracterización de espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos *in situ* para catalizadores oxidados y sulfurados.
- Realizar las pruebas de actividad catalítica para cada uno de los catalizadores preparados empleando como molécula modelo dibenzotiofeno (DBT).
- Caracterizar por análisis elemental de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) cada uno de los catalizadores sulfurados.
- Caracterizar por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para sólidos en un ambiente controlado (dentro de la celda) y en ambiente expuesto (fuera de la celda) a los catalizadores en estado oxidado y sulfurado.

### Capítulo 2: Desarrollo experimental.

En este capítulo se detalla el procedimiento experimental por el cual se prepararon los catalizadores a estudiar, así como la realización de las pruebas catalíticas. También se describe la caracterización de los catalizadores por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y espectroscopia electrónica. Se incluye además la descripción del montaje y desarrollo de la caracterización en la celda (*in situ*) y fuera de la celda.

#### 2.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Mo y de Mo promovido con Co por el método de impregnación por mojado incipiente simultáneo. Los catalizadores se soportaron en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol 97). Se emplearon heptamolibdato de amonio tetrahidratado [marca Baker], nitrato de cobalto hexahidratado [marca Baker] y ácido cítrico anhídrido [marca Fluka chemika, pureza 99.5%] como agente quelante. En la siguiente tabla se detallan el nombre de los catalizadores preparados así como sus características.

Tabla 2.1 Relación y porcentaje metálico de los catalizadores.

Catalizador	Relación metálica Co/ (Co+Mo)	Mo%w	Co%w
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8.23	0
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.1	0.1	8.40	0.51
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.2	0.2	8.08	1.14
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.3	0.3	8.00	2.12
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.4	0.4	8.19	2.96
CoMoAC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	5.90	1.53

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

### 2.1.1 Acondicionamiento del soporte

Como primer paso se preparó el soporte. Se utilizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en esferas (área específica de  $207 \text{ m}^2/\text{g}$ ) las cuales se trituraron y mallaron para obtener un polvo fino. Se emplearon dos mallas juntas #100 y #150, recolectando los polvos que pasaron por la malla #150 ( $\Phi < 0.0041 \text{ mm}$ ). Estos polvos se distribuyeron en tres porciones iguales y se calcinaron en la mufla vulcan 3-550 a una temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se guardaron en un desecador de sílica-gel cerrado a vacío (para evitar que la alúmina se humedeciera).

### 2.1.2 Determinación del volumen de impregnación.

Para preparar los catalizadores por impregnación por mojado incipiente es necesario conocer el volumen de impregnación del soporte (alúmina). Esto se determinó agregando agua desionizada, gota a gota, con ayuda de una jeringa de cromatografía sobre la superficie de un gramo de alúmina calcinada. Cuando la alúmina pasa de ser un polvo fino a una pasta y/o formar un espejo de agua se deja de agregar agua. El volumen agregado es el volumen de impregnación necesario. El valor obtenido fue de  $1.47 \text{ ml/g Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.3 Preparación del catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ .

La preparación del catalizador constó de las siguientes etapas:

I. Impregnación por mojado incipiente: Se preparó una solución acuosa de HMA con la cantidad necesaria de sal para asegurar  $2.8 \text{ átomos de Mo/nm}^2$  (ver anexo A). Se impregnaron 3 gramos de alúmina con esta solución agregando gota a gota con ayuda de una jeringa de cromatografía por toda la superficie y evitando que las gotas cayeran en el mismo lugar. Entre cada agregación se agitó para evitar la formación de aglomerados.

II. Maduración: Terminando de impregnar, se colocó el catalizador dentro de un recipiente cerrado (el cual contiene agua en el fondo) y durante dos horas cada 15 minutos el catalizador se sacó, se golpeó suavemente para que la solución saliera del soporte (espejo de agua), se agitó con una espátula y se colocó nuevamente

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

en el recipiente. Pasando las dos horas se dejó reposar por 3 horas más, con la finalidad de que la solución entrara en los poros de la alúmina y evitar que la solución se evaporara.

III. Secado: El secado se hizo en dos etapas; la primera etapa se realizó terminando la maduración, colocando el catalizador dentro del desecador de silica-gel, aplicando vacío (bajo), cerrando y dejando durante toda la noche (12 horas). La segunda etapa se realizó en la estufa WTC Binder 78532 donde se secó el catalizador en dos porciones iguales a una temperatura de 120 °C durante 24 horas, con una rampa de calentamiento de 1°C/min y utilizando el ventilador a 60 rpm.

IV. Calcinación dinámica: El catalizador se dividió en dos porciones de 1.5 gramos cada una, ya que experimentos previos mostraron que así se obtenía una mejor homogeneidad y se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U. Se calcinó a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y empleando un flujo de aire extra seco de 80 ml/min. Se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo el mismo flujo y se guardó en un frasco de vidrio (ambas porciones se juntaron).

### **2.1.4 Preparación de los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

La preparación de estos catalizadores consistió de las etapas anteriores (impregnación, maduración, secado y calcinación dinámica). En la solución acuosa a impregnar se adicionaron ambas sales (HMA y Nitrato de Co) para realizar una impregnación simultánea. Se prepararon dos soluciones acuosas; la primera solución acuosa concentrada fue hecha con nitrato de cobalto [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O] y la segunda solución acuosa con HMA [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O]. La disolución de nitrato de cobalto se adicionó a la de HMA, en las cantidades adecuadas para obtener la relación metálica Co/(Co+Mo) deseada (ver anexo A). La alúmina fue impregnada con esta disolución, gota a gota con la jeringa de cromatografía y agitando entre cada adición para evitar la formación de aglomerados.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

Las etapas de maduración, secado y calcinación son iguales a las descritas para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.1.5 Preparación del catalizador de CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Se preparó un catalizador de Mo promovido con Co adicionando ácido cítrico por el método de impregnación por mojado incipiente simultáneo. Las relaciones Co/(Co+Mo) y AC/Mo fueron de 0.3 y 1 respectivamente (ver anexo A).

La impregnación se realizó adicionando al mismo tiempo el precursor, el promotor y el agente quelante. Se prepararon tres soluciones acuosas; la primera solución acuosa se hizo con ácido cítrico la cual no se aforó y se disolvió en la menor cantidad de agua, la segunda solución concentrada fue hecha con nitrato de cobalto [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O] y la tercera solución se hizo de HMA [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O] (ver anexo A). A la primera solución se adicionó la segunda y tercera solución (en este orden) y se aforó. La alúmina fue impregnada con la solución resultante gota a gota con la jeringa de cromatografía y agitando entre cada adición para evitar la formación de aglomerados.

Este catalizador no se calcina, por lo que el resto del procedimiento es similar al catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Terminando el secado el catalizador se guardó en un frasco de vidrio.

## **2.2 Pruebas de actividad catalítica.**

### **2.2.1 Activación de los catalizadores.**

Para obtener la fase activa del catalizador se sulfuró cada uno de los catalizadores. Se utilizaron 150 mg del catalizador oxidado, los cuales se colocaron en el plato poroso del sulfurador (tubo de vidrio en U). Se sulfuró a una temperatura de 400 °C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, empleando un flujo de H<sub>2</sub>S (15%)/H<sub>2</sub> de 20 ml/min. Terminando de sulfurar, se dejó enfriar en el mismo flujo hasta llegar a temperatura ambiente. Todos los catalizadores se sulfuraron a estas condiciones.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

### 2.2.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Los 150 mg del catalizador recién sulfurado y frío se depositaron en un reactor Parr de acero inoxidable (reactor por lotes, figura 2.1) en una atmósfera de nitrógeno (evitando el contacto con el aire). Se emplearon 60 ml de una solución de DBT en decano con 1000 ppm de azufre (S) de DBT y se cargo el reactor con hidrógeno a 700 psig. La temperatura de reacción fue de 320°C con una presión de 1200 psias. La reacción se llevó a cabo en 13 horas repartidas en dos días, tomando muestras al tiempo cero (alcanzando la temperatura de reacción), 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 9, 11 y 13 horas. Paralelo a la reacción se realizó el análisis de las muestras en un cromatógrafo de gases HP 6890.

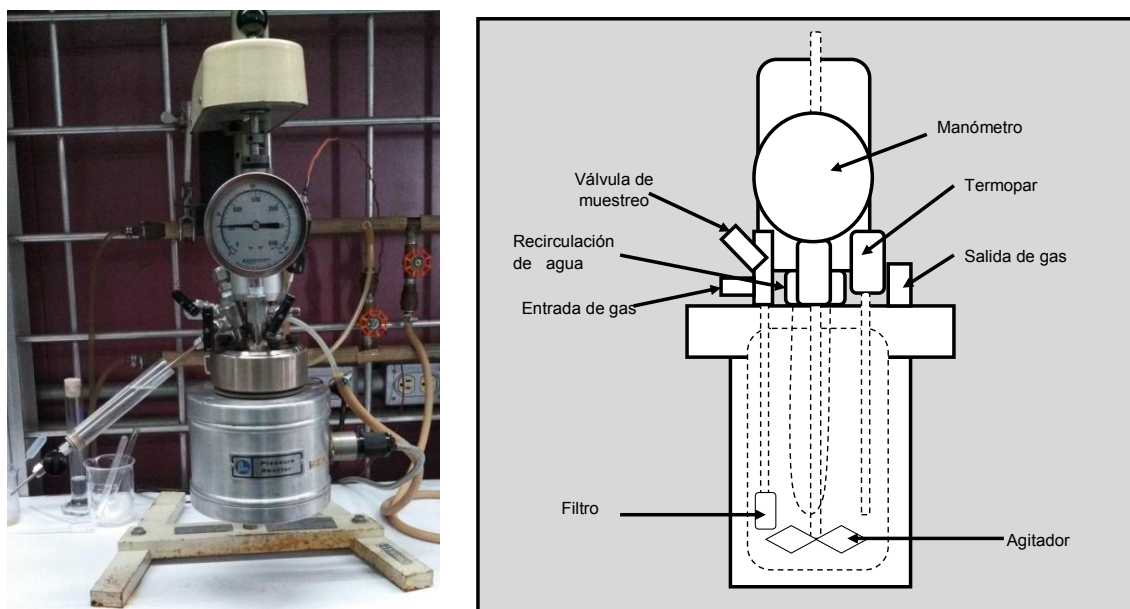


Figura 2.1 Esquema del Reactor Parr empleado en la HDS de DBT.

### 2.3 Caracterización de los catalizadores.

#### 2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Para la caracterización de los catalizadores por SEM-EDS una vez concluida la reacción se tomaron 100 mg del catalizador sulfurado, el cual se molió en decano para obtener un polvo muy fino y se colocó en un frasco con decano. En todo

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

momento el catalizador sulfurado permaneció en decano para evitar su oxidación. Se empleó el microscopio Jeol JSM-5900LV.

### **2.3.2 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR) para sólidos.**

La caracterización por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos se realizó a los catalizadores en estado oxidado y sulfurado, empleando el espectrofotómetro Varian Cary 500. En ambos casos, se efectuaron experimentos en un ambiente aislado dentro de la celda (*in situ*) y en un ambiente expuesto (fuera de la celda). Debido a que esta técnica de caracterización *in situ* (celda) no se tenía en el laboratorio, se llevó a cabo el montaje y el desarrollo de las condiciones experimentales. A continuación se detalla el desarrollo de la misma:

#### **Diseño de la celda.**

Como primer paso se investigó sobre experimentos en los cuales se empleó esta técnica [22], sin embargo se encontró que estas celdas eran complejas ya que unían dos técnicas. Debido a esto, el diseño de la celda se realizó tomando en cuenta las siguientes características:

I. Tamaño: La celda se diseñó pensando en el espacio y posición que tendría en el horno (el cual está en forma horizontal), en la línea de vacío y en el espectrofotómetro. Para un mejor manejo y una mejor limpieza, la celda se diseñó en dos partes.

II. Entrada y salida de flujo: Debido a que el catalizador es un polvo, la entrada y la salida de flujo se colocaron de tal manera que el catalizador no fuese arrastrado.

III. Depósito del catalizador: Se necesitaba un área destinada dentro de la celda, en donde colocar el polvo para su calcinación o sulfuración. Esta zona debería estar colocada en el paso del flujo y cerca del porta-muestras de la celda.

IV. Porta-muestras: Con la finalidad de mantener el catalizador en un ambiente aislado durante la toma de los espectros, se decidió colocar el porta-muestras en



## Capítulo 2. Desarrollo experimental

la misma celda. Debido a que se le colocaría una ventana de cuarzo, su ubicación debería estar cerca del depósito para una fácil introducción y al mismo tiempo retirado, para evitar que la ventana estuviese en contacto con el calor al momento de sulfurar o calcinar. Al final, el porta-muestras se unió a través de un tubo de vidrio largo con el resto de la celda.

A continuación se muestra la celda:



- A. Válvula de entrada del flujo.
- B. Válvula de salida del flujo.
- C. Depósito del catalizador para tratamiento.
- D. Unión entre las dos partes de la celda (anillo metálico)
- E. Tubo de entrada del polvo al porta-muestras.
- F. Porta-muestras y ventana de cuarzo.

Figura 2.2 Celda de DRS para sólidos UV-Vis-NIR *in situ*.

### Montaje.

Para determinar las condiciones de trabajo y para la toma de los espectros, se realizaron las siguientes pruebas:

I. Línea de vacío: Antes de iniciar con los experimentos, se realizaron pruebas a la celda en la línea de vacío, para verificar que las válvulas funcionaran adecuadamente y así mantener aislado al catalizador del medio ambiente. También para eliminar los residuos del pegamento usado en la ventana de cuarzo.

Se hicieron experimentos con dos catalizadores ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1 y R0.2) para comparar dos diferentes procedimientos de tratamiento de las muestras sulfuradas

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

y decidir cual tratamiento es el más indicado que se utilizará de manera sistemática.

A. Tratamiento en la línea de vacío: Este tratamiento se dio a los catalizadores después de sulfurar con la finalidad de eliminar del sistema el sulfuro de hidrógeno aún presente y el azufre probablemente formado durante la sulfuración. Para ello la celda se sometió a la línea de vacío donde se calentó a 350°C.

B. Tratamiento con nitrógeno: Este tratamiento se dio igualmente a los catalizadores sulfurados y consistía en someter a la muestra a un flujo de nitrógeno durante 2 h a 350°C con la intención de eliminar el H<sub>2</sub>S presente en la celda y adsorbido en el catalizador. Antes de iniciar la sulfuración, el porta-muestras de la celda se somete a un flujo de nitrógeno para eliminar el aire.

II. Toma de espectros: Durante la realización de las pruebas en la toma de espectros, se observó que para lograr una buena calidad en ellos es necesario que el catalizador entre por completo y de manera compacta en el porta-muestras de la celda, de tal manera que la zona de la ventana a analizar quede cubierta (Figura 2.3-B). De lo contrario, si se deja parte vacía la intensidad del espectro se ve afectada. Para evitar que parte del pegamento empleado para pegar la ventana fuese analizado, se colocó una rondana de teflón para analizar solo el centro de la misma (Figura 2.3-B). También la posición del porta-muestras afecta la intensidad del espectro, por lo que es necesario que quede firmemente pegado a la esfera de integración del espectrofotómetro (Figura 2.3-C).

Para evitar la aparición de líneas de saturación en el espectro, es necesario que la celda quedé cubierta por completo de tal manera que la luz no entré al espectrofotómetro. En un comienzo solo se cubría la parte inferior de la celda (Figura 2.3-D), sólo la parte que estaba en contacto directo con el equipo, con una tela oscura lo que provocaba la aparición de líneas intensas cercanas a los 300 nm. Para resolver este problema se colocó una segunda tela sobre la primera, sin embargo, el resultado era el mismo. Pensando que era debido a la ventana o a la rondana empleada, se tomaron espectros a ambas por separado, observando que

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

estas líneas no se debían a esto. Posteriormente, se cubrió la celda por completo con ambas telas logrando obtener espectros sin estas líneas (Figura 2.3-E). Al final, se decidió emplear una bolsa de plástico oscura para cubrir por completo la celda (ver figura 2.3-F).

### **Procedimiento experimental.**

Después de las pruebas realizadas se lograron determinar las condiciones de trabajo para la calcinación y sulfuración de los catalizadores dentro de la celda, así como para obtener una buena calidad en los espectros. A continuación se detallan los experimentos realizados para los catalizadores en estado oxidado y sulfurado:

#### A) Catalizadores en estado oxidado.

Para el estudio por DRS para sólidos UV-Vis-NIR de los catalizadores en estado oxidado, se realizaron los experimentos en un ambiente aislado dentro de la celda (*in situ*) y en un ambiente expuesto (fuera de la celda). Para este último caso, se tomaron dos espectros a los catalizadores variando el tiempo de exposición al ambiente.

#### I. DRS para sólidos UV-Vis-NIR dentro de la celda (*in situ*).

Se utilizaron 0.5 gramos de catalizador, los cuales se molieron hasta obtener un polvo fino y se colocaron en el depósito dentro de la celda (figura 2.2). Previamente, las tuberías del sulfurador de muestras de infrarrojo se purgaron durante media hora, con la finalidad de eliminar el sulfuro de hidrógeno que podrían contener y así evitar una sulfuración parcial del catalizador (figura 2.3-A).

Los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4 se calcinaron a una temperatura de 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, empleando un flujo de 80 ml/min de aire extra seco. El catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se secó a una temperatura de 120°C. Terminando la calcinación o secado se dejó enfriar el catalizador (en el mismo flujo) hasta alcanzar una temperatura ambiente y se procedió a cerrar las válvulas de la celda para tomar los espectros.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

Con las válvulas cerradas y una vez fría la celda, se desmontó del sulfurador y se colocó de manera vertical para introducir el polvo dentro del porta-muestras. Se puso la rondana de teflón centrada en la ventana de cuarzo del porta-muestras y con ayuda de un soporte y pinza, la celda se instaló dentro del espectrofotómetro de manera vertical y lo más cercana a la esfera de integración del equipo (ver figura 2.3-C). Una vez sujeta la celda, se colocó una bolsa de plástico oscura cubriéndola por completo (figura 2.3-F), evitando el paso de la luz hacia el interior de la celda y del equipo. Los espectros se tomaron en el espectrofotómetro Varian Cary 500, a partir de los 2600 nm a 190 nm, empleando como referencia el politetrafluoroetileno (PTFE).

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

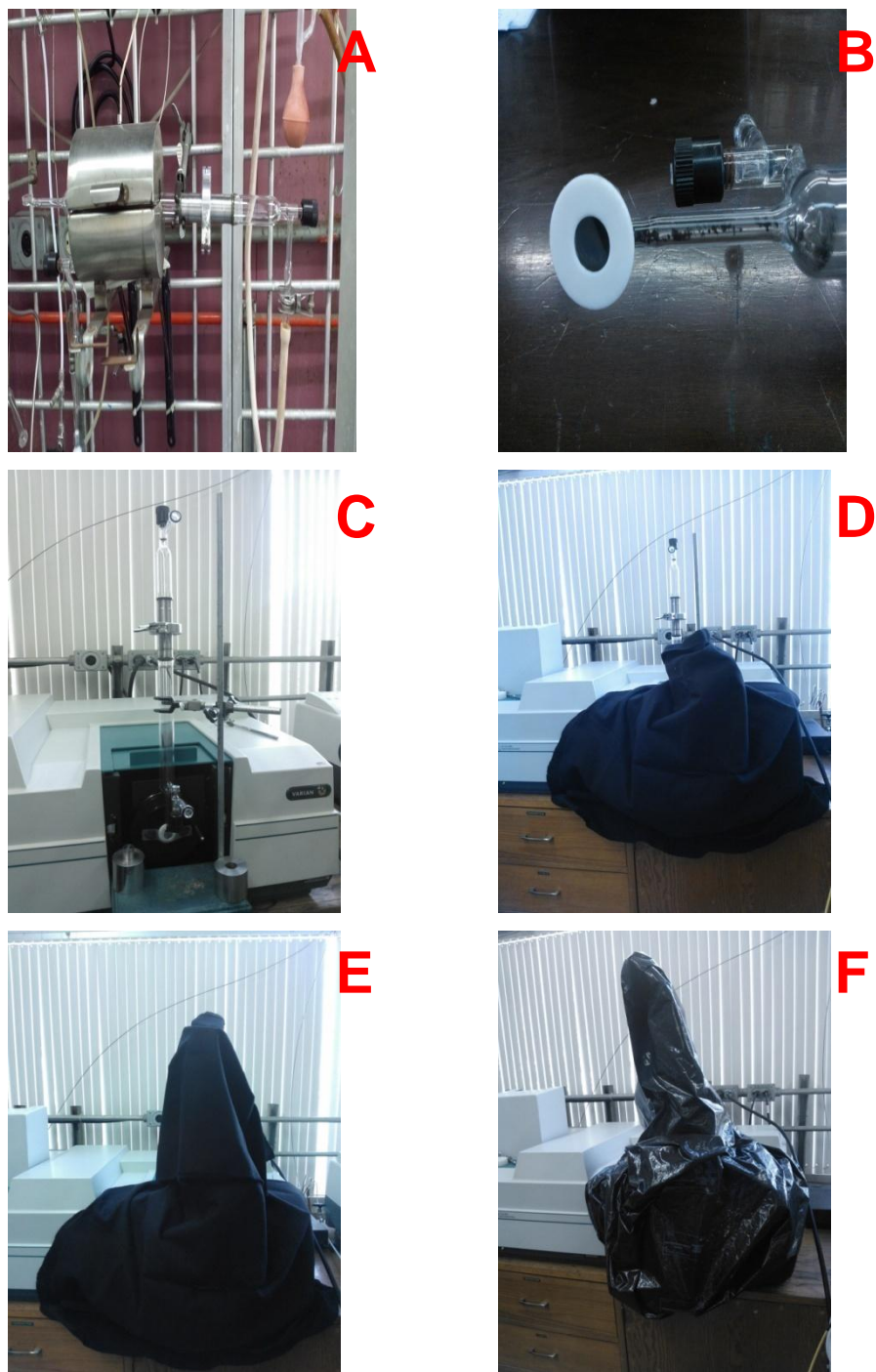


Figura 2.3 A) Sulfurador, B) porta-muestras de la celda con rondana, C) posición de la celda en el espectrofotómetro antes de cubrir, D) Celda semi-cubierta con telas oscuras, E) Celda completamente cubierta con telas oscuras, F) Celda completamente cubierta con una bolsa de plástico negra.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

II. DRS para sólidos UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato).

Terminando la toma de los espectros dentro de la celda, se procedió a abrir la celda e inmediatamente el polvo fue colocado en el porta-muestras de teflón (figura 2.4). Se cubrió con la ventana de cuarzo y se colocó dentro del espectrofotómetro.

III. DRS para sólidos UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratados).

Se tomaron nuevos espectros con muestra de catalizador nueva después de tres meses de almacenamiento. Se tomó una pequeña cantidad del catalizador y se molió hasta obtener un polvo fino, el cual se colocó dentro del porta-muestras del teflón, tratando que este quedara lo más compacto y se cubrió con la ventana de cuarzo. El porta-muestras se colocó dentro del espectrofotómetro y se tomó el espectro con las mismas características que los anteriores. Entre cada toma de espectro de diferente catalizador, el material se lavó y secó para evitar una contaminación.

B) Catalizadores en estado sulfurado.

Para el estudio de los catalizadores en estado sulfurado por DRS UV-Vis-NIR dentro de la celda se realizaron dos diferentes tratamientos a los catalizadores. El primer tratamiento se realizó en la línea de vacío y el segundo consistió en un tratamiento con nitrógeno. Los catalizadores  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  R0.1 y R0.2 se realizaron en ambos tratamiento. A continuación se detallan los tratamientos realizados:

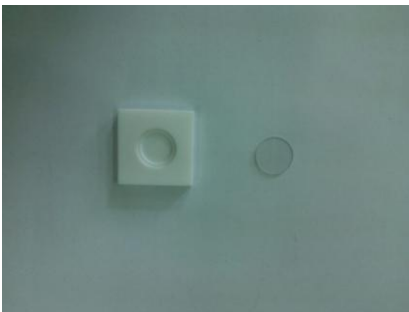


Figura 2.4 Porta-muestras de teflón y ventana de cuarzo para espectroscopia de DRS para sólidos de UV-Vis-NIR.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

I.DRS para sólidos UV-Vis-NIR dentro de la celda (*in situ*) con tratamiento en línea de vacío.

Se utilizaron 0.5 gramos del catalizador oxidado, los cuales se molieron hasta obtener un polvo fino y se colocaron en el depósito de la celda. La celda se instaló en el sulfurador y se hizo pasar por ella un flujo de  $\text{H}_2\text{S}$  (15%)/ $\text{H}_2$  de aproximadamente 15 ml/min durante 10 minutos. Terminado este tiempo, se procedió a sulfurar el catalizador a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  manteniendo el mismo flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . La celda se dejó enfriar hasta una temperatura ambiente en el flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , ya frío se cerraron las válvulas de la celda y se dejó en los brazos del sulfurador durante la noche. Al día siguiente, la celda se conectó en la línea de vacío y se le colocó una resistencia y una manta térmica alrededor del depósito del catalizador, donde se calentó a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , mientras se le aplicó vacío durante 4 horas (figura 2.5). Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se cerraron nuevamente las válvulas de la celda para llevar a cabo la toma de los espectros.



Figura 2.5 Tratamiento en la línea de vacío

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

Para tomar los espectros, la celda se retiró de la línea de vacío con las válvulas cerradas y se colocó de manera vertical para introducir el polvo dentro del porta-muestras. La rondana de teflón se pegó centrada en la ventana de cuarzo del porta-muestras y con ayuda de un soporte y pinza, la celda se instaló dentro del espectrofotómetro de manera vertical y lo más cercana a la esfera de integración del equipo (ver figura 2.3-C). Una vez sujeta la celda, se colocó una bolsa de plástico oscura cubriéndola por completo (figura 2.3-F), evitando el paso de la luz hacia el interior de la celda y del equipo. Los espectros se tomaron en el espectrofotómetro Varian Cary 500, a partir de los 2600 nm a 190 nm, empleando dos referencias: el politetrafluoroetileno (PTFE) como línea base blanca y carbón activo como línea base negra.

II.DRS para sólidos UV-Vis-NIR dentro de la celda (*in situ*) con tratamiento de nitrógeno.

Se utilizaron 0.5 gramos del catalizador oxidado, los cuales se molieron hasta obtener un polvo fino y se colocaron en el depósito de la celda. La celda se colocó en el sulfurador donde se le hizo pasar nitrógeno. Después de 5 minutos (sin cerrar el paso de nitrógeno) se retiró la válvula de la salida del flujo y se introdujo un tubo hasta el porta-muestras por el cual se hizo pasar nitrógeno, durante 5 minutos para retirar el aire. Se retiró el tubo y se colocó nuevamente la válvula, se cambió el flujo de nitrógeno por sulfuro de hidrógeno durante 10 minutos. El flujo de  $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$  se ajustó a 20 ml/min y se comenzó a sulfurar el catalizador a una temperatura de 400 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Al terminar la sulfuración, se dejó enfriar la celda (en el flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ) hasta llegar a los 350°C, inmediatamente se cambió el flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  por nitrógeno y se calentó durante dos horas a esta temperatura. Al terminar se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

El procedimiento para la toma de los espectros es el descrito en el inciso anterior.



## Capítulo 2. Desarrollo experimental

---

III. DRS para sólidos UV-Vis-NIR fuera de la celda.

Para ambos tratamientos, al finalizar la toma de los espectros dentro de la celda, se procedió a abrir la celda y el catalizador se colocó dentro del porta-muestras de teflón (figura 2.3), cubriéndolo con la ventana de cuarzo e introducido en el espectrofotómetro. Los espectros se tomaron en el espectrofotómetro Varian Cary 500, a partir de los 2600 nm a 190 nm, empleando dos referencias: el politetrafluoroetileno (PTFE) como línea base blanca y carbón activo como línea base negra.

### Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se analizarán y discutirán los resultados experimentales obtenidos de las pruebas de actividad catalítica, de la caracterización por SEM-EDS y por DRS UV-Vis-NIR (dentro de la celda y fuera) realizadas a los catalizadores, en este orden.

#### 3.1 Reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron con el objetivo de observar el efecto de la adición de cobalto en la actividad de los catalizadores y verificar la promoción alcanzada. Las reacciones se realizaron de manera independiente en un reactor Parr (en lotes), empleando dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo, a una temperatura de 320°C y a una presión de 1200 psias.

Para llevar el análisis y la discusión de los resultados, se calcularon las constantes de rapidez de reacción considerando un pseudo orden de reacción  $\approx 1$  y haciendo un ajuste a los valores experimentales (ver anexo B). Se obtuvieron las constantes para la hidrogenación de DBT (HYD,  $k_1$ ), desulfuración directa (DDS,  $k_2$ ), hidrogenación del bifenilo (HYB,  $k_3$ ) y la constante global ( $k_{\text{global}}$ ) de la reacción de hidrodesulfuración del DBT (ver figura 3.1) en las siguientes unidades: [ $\text{cm}^3 * \text{s}^{-1} * \text{átomo Mo}^{-1}$ ] y [ $\text{cm}^3 * \text{s}^{-1} * \text{átomo metálico}^{-1}$ ], ésta última sólo para la  $k_{\text{global}}$ .

##### 3.1.1 Estudio del efecto de la adición de cobalto en la actividad del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se elaboraron catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto por método de impregnación por mojado incipiente simultáneo, cuya relación Co/ (Co+Mo) nominal es 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Primero se analizará el efecto de la adición de cobalto en la reactividad del DBT y posteriormente el efecto en la selectividad.

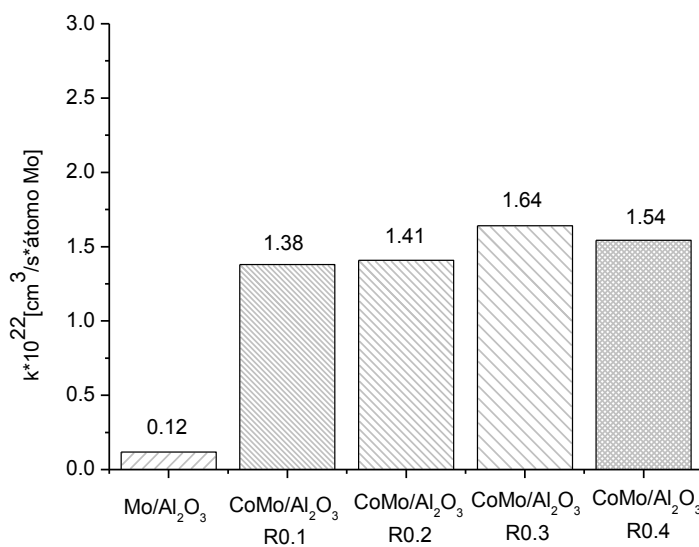
##### Efecto del cobalto en la reactividad del DBT.

Entre las moléculas azufradas, el DBT es una molécula relativamente sencilla de desulfurar debido a que no presenta un impedimento estérico. Además, es sensible a los cambios que se generan en la preparación de los cristales del

## Capítulo 3. Resultados y discusión

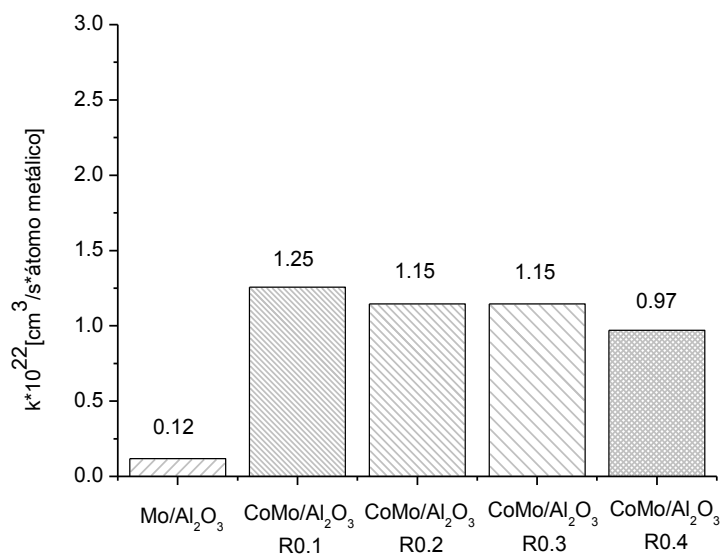
catalizador. A continuación, se analizará el efecto del cobalto en la reactividad del DBT en cada uno de los catalizadores de la serie  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la gráfica 3.1 se presentan los valores de  $k_{\text{global}}$  expresados en las unidades  $[\text{cm}^3 * \text{s}^{-1} * \text{átomo Mo}^{-1}]$  obtenidos para el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y la serie de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se observa que la actividad del catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aumenta 11.5 veces al incorporar cobalto en una cantidad pequeña (relación 0.1). Para la serie de catalizadores promovidos, el valor de la constante aumenta ligeramente hasta un 16% para el valor máximo ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3). Después de esta relación el valor de la constante disminuye un 7%. En la gráfica 3.2 los valores de  $k_{\text{global}}$  se expresan en las unidades  $[\text{cm}^3 * \text{s}^{-1} * \text{átomo metálico}^{-1}]$ , se observa que el incremento en la adición de cobalto disminuye el valor de  $k_{\text{global}}$ , esto podría deberse a que parte del Co se pierde formando fase inactiva ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).



Gráfica 3.1 Constante global de la reacción de DBT para los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos con cobalto (relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0,4) expresada en  $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{átomo}$  de molibdeno.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Gráfica 3.2 constante global de la reacción de DBT para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con cobalto (relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0,4) expresada en cm<sup>3</sup>/s\*átomos metálicos.

Ambos resultados nos muestran que al agregar cantidades crecientes de cobalto al catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no se generan cambios muy significativos en la actividad catalítica y que esto se puede deber a que parte del Co incorporado se está perdiendo como especies inactivas.

### **Efecto del cobalto en la selectividad de la reacción de HDS de DBT.**

La reacción de HDS de DBT tiene dos rutas de reacción: (1) la hidrogenación de un anillo de DBT para después eliminar el azufre y (2) la desulfuración directa del enlace C-S con una hidrogenación simultánea (hidrogenólisis) (figura 3.1). A continuación se analizarán y discutirán los resultados del efecto de la adición de Co en cada una las constantes involucradas.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

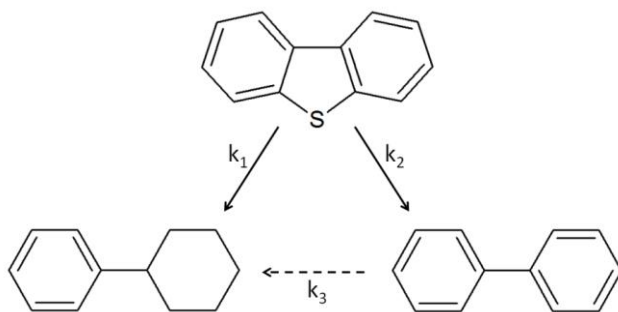
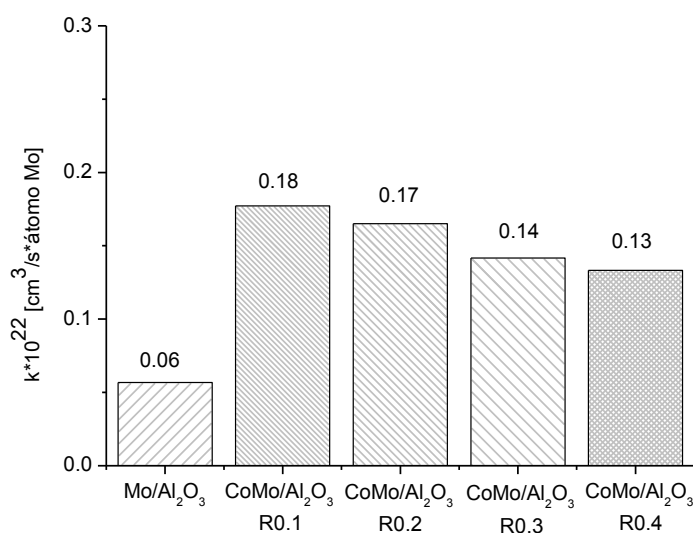


Figura 3.1 Esquema simplificado de reacción de HDS para el DBT.

### A) Constante de hidrogenación de DBT ( $k_1$ ).

En la gráfica 3.3 se presentan los valores obtenidos para la constante  $k_1$ . Se observa que la adición de cobalto al catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) generó un aumento en la actividad hidrogenante de 3 veces. Este incremento es muy bueno, sin embargo, la ruta por la que se lleva a cabo la HDS es principalmente la de DDS. El incremento en la cantidad de Co dio lugar a un ligero decremento en la hidrogenación del DBT.

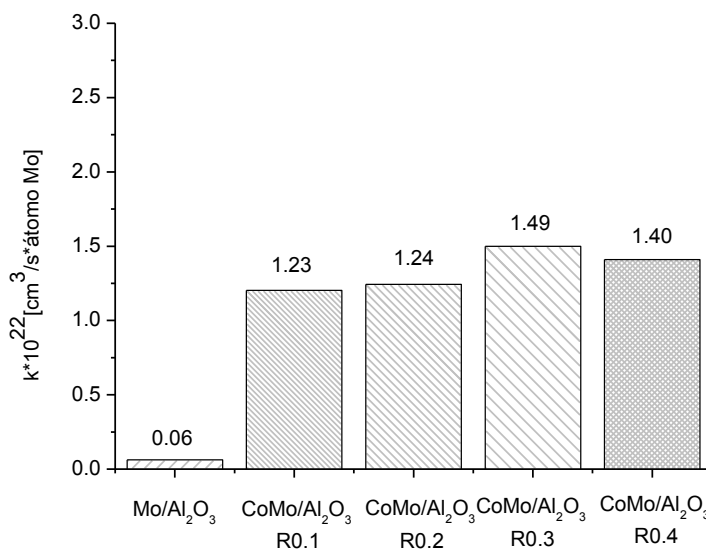


Gráfica 3.3 Constante de hidrogenación de DBT ( $k_1$ ) para los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos con cobalto (relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0,4).

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### B) Constante de desulfuración directa de DBT ( $k_2$ ).

En la grafica 3.4 se presentan los valores de la constante de desulfuración directa ( $k_2$ ), se observa que la adición de cobalto al catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aumenta su valor 20.5 veces. Para la serie de catalizadores promovidos ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los valores de  $k_2$  aumentan hasta un 20%. Para los catalizadores en los cuales se tiene una mayor cantidad de Co se observa un mayor incremento para los valores de  $k_2$ . Este comportamiento es similar al de la constante global, lo que nos podría indicar que se está perdiendo Co en especies no deseadas. También se aprecia que los valores obtenidos para  $k_2$  son 10 veces más grandes que los valores obtenidos para  $k_1$ , esto nos muestra que en los catalizadores promovidos la ruta de reacción es preferiblemente la DDS.



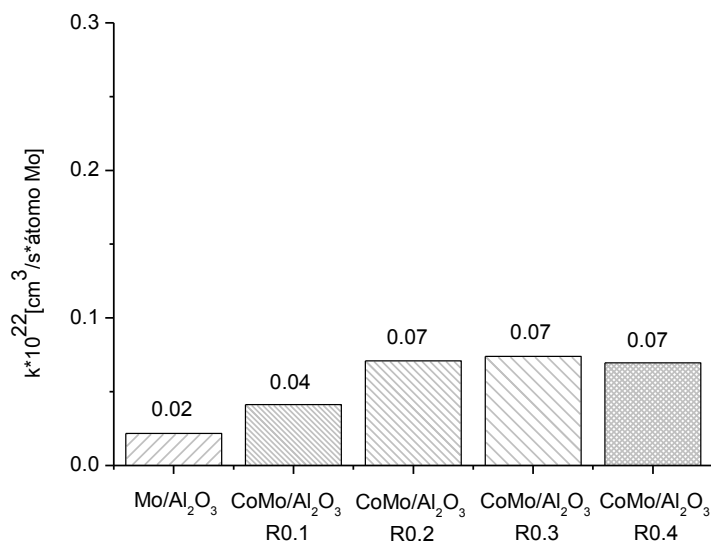
Gráfica 3.4 Constante de desulfuración directa de DBT ( $k_2$ ) para los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos con cobalto (relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0,4).

### C) Constante de hidrogenación del bifenilo ( $k_3$ ).

En la grafica 3.5 se presentan los valores de la constante de hidrogenación del bifenilo ( $k_3$ ), se observa que la adición de cobalto al catalizador no promovido

## Capítulo 3. Resultados y discusión

(Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumenta su valor 2 veces. Para la serie de catalizadores promovidos (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el valor de  $k_3$  para la relación 0.2 aumenta y después se mantiene constante. Los valores de  $k_3$  son aproximadamente tres veces más pequeños que  $k_1$ . La hidrogenación se ve favorecida con la adición del Co, sin embargo, el incremento en la cantidad de Co no la favorece más.



Gráfica 3.5. Constante de hidrogenación del bifenilo ( $k_3$ ) para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con cobalto (relación 0.1, 0.2, 0.3 y 0,4).

La adición de Co genera un aumento en el valor de todas las constantes de reacción, principalmente en el caso de la desulfuración directa. El incremento en la cantidad de cobalto no genera grandes cambios en el valor de las constantes en ningún caso.

D) Selectividad entre hidrogenación del DBT  $k_1$  y desulfuración directa  $k_2$ .

La reacción de HDS del DBT consta de dos reacciones paralelas: (1) la hidrogenación del DBT ( $k_1$ ) y (2) la desulfuración directa ( $k_2$ ). Si se observa la selectividad para un catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) el valor es de 1, lo que nos indica que ambas rutas se dan a la misma velocidad (tabla 3.1). Para la serie

## Capítulo 3. Resultados y discusión

de catalizadores promovidos ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) la selectividad aumenta conforme se incrementa la cantidad de cobalto, lo que nos indica que la incorporación de cobalto favorece la ruta de desulfuración directa, probablemente se deba al aumento en la promoción y a la formación de sitios CUS, en los cuales preferentemente se da la DDS. También se aprecia que la adición de Co en cantidades grandes, no genera cambios grandes en la selectividad, esto podría deberse a la presencia de fase inactiva lo que provocaría una menor promoción en el catalizador.

Tabla 3.1 Selectividad entre DDS ( $k_2$ ) y HYD ( $k_1$ ) para DBT.

Catalizador	Selectividad ( $k_2/k_1$ )
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.1	6.8
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.2	7.3
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.3	10.6
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.4	10.8

E) Efecto del cobalto en las constantes de hidrogenación: HYD y HYB ( $k_3$ ).

En las gráficas 3.3 y 3.5 se expresan los valores de las constantes de hidrogenación de DBT ( $k_1$ ) y de bifenilo ( $k_3$ ). Se observa que la constante de hidrogenación del DBT es mayor que la constante de hidrogenación del bifenilo por 4.5 veces, esto nos indica que la primera es una ruta que se da de manera más rápida y que por lo tanto, es más fácil el hidrogenar una molécula azufrada que una molécula aromática.

### **Efecto del cobalto en la promoción de catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

En la tabla 3.2 se presenta el índice de promoción para cada una de los catalizadores. Se aprecia que la adición de cobalto en pequeñas cantidades aumenta la promoción del catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en todas las constantes. En la serie de catalizadores promovidos con cobalto, se aprecia que el incremento de cobalto disminuye la promoción en general. Lo que nos indica que no es necesario incorporar cobalto en cantidades grandes, ya que con cantidades



## Capítulo 3. Resultados y discusión

mínimas se alcanzan una mayor promoción y el aumento en la actividad no es significativo en cantidades adicionales de Co.

Tabla 3.2 Promoción de los catalizadores promovidos con cobalto en las constantes  $k_{global}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ .

Catalizador	$k_{global}/k_{global Mo}$	$k_1/k_{1Mo}$	$k_2/k_{2Mo}$	$k_3/k_{3Mo}$
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	1	1
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.1	11.5	3	20.5	2
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.2	11.8	2.8	20.7	3.5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.3	13.7	2.3	24.8	3.5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.4	12.8	2.2	23.3	3.5

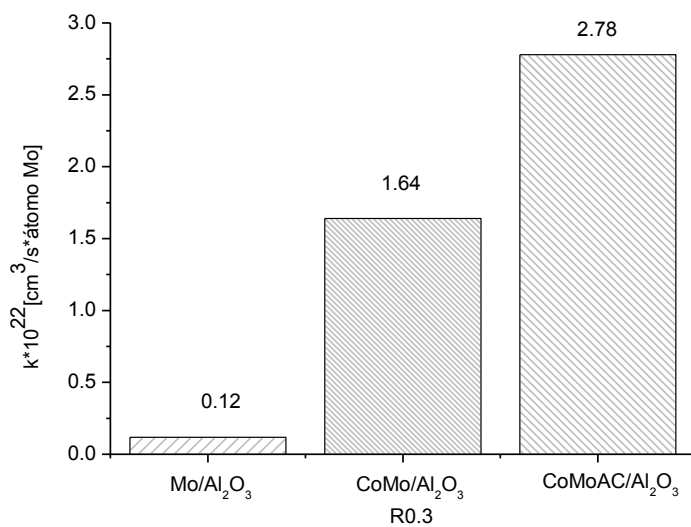
### 3.1.2 Estudio del efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad del catalizador de molibdeno promovido con cobalto (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3).

Se preparó un catalizador de molibdeno promovido con cobalto cuya relación metálica Co/(Co+Mo) fue 0.3, al cual se adicionó ácido cítrico (AC/Mo = 1). Primero se estudiará el efecto de la adición de ácido cítrico en la reactividad del DBT y después en la selectividad.

#### Efecto del ácido cítrico en la reactividad del DBT.

En la gráfica 3.6 se expresa la constante global ( $k_{global}$ ) en las unidades [ $cm^3 * s^{-1} * átomo Mo^{-1}$ ]. Como ya se había mencionado anteriormente (inciso 3.1.1.1) la adición de cobalto en una relación de 0.3 favorece un aumento en la actividad de 13.67 veces, respecto al catalizador no promovido, siendo este valor el máximo. Al adicionar ácido cítrico a esta relación, se obtiene un incremento en la actividad de 1.69 veces. Al comparar las actividades entre el catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el que tiene ácido (CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se logra incrementar 23 veces, esto tal vez se deba a que la adición de ácido cítrico favorece la promoción de Mo por cobalto e inhibe la formación de la fase inactiva.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Gráfica 3.6 Constante global de la reacción de DBT para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

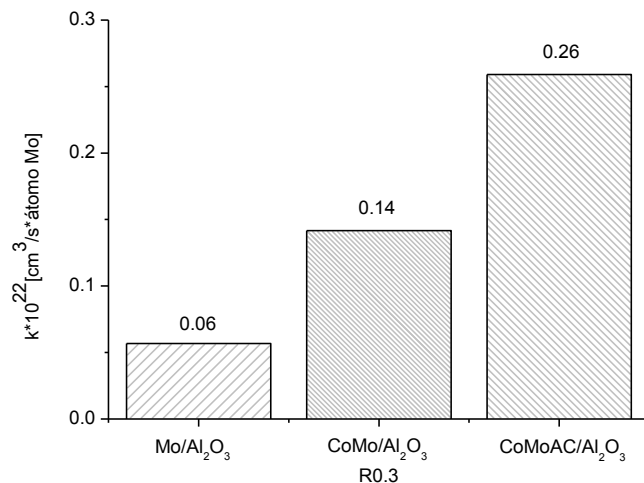
### Efecto del ácido cítrico en la selectividad de la reacción de HDS de DBT.

Como se mencionó antes, el esquema de reacción de la molécula de DBT a estudiar consta de tres constantes HYD ( $k_1$ ), DDS ( $k_2$ ) y HYB ( $k_3$ ). En este apartado se estudiará como afecta la adición de ácido cítrico a cada una de las constantes y verificar la selectividad.

#### A) Constante de hidrogenación de DBT ( $k_1$ ).

En la gráfica 3.7 se presentan los valores de la constante  $k_1$ . La adición de ácido cítrico aumenta 1.86 veces la actividad de hidrogenación del DBT del catalizador promovido con cobalto (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R.3) y 4.33 veces respecto al catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

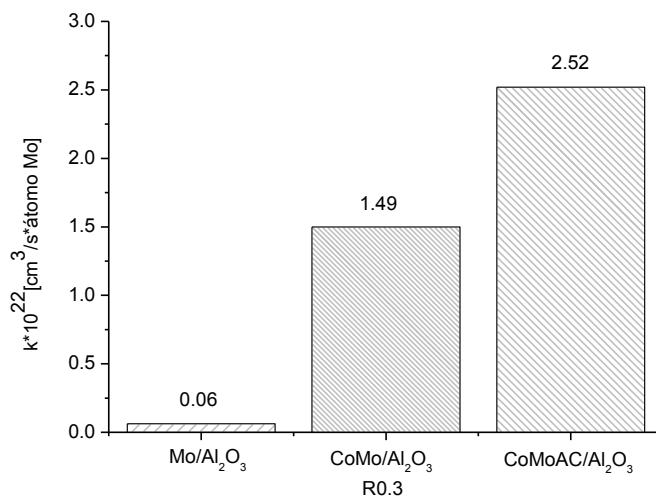
## Capítulo 3. Resultados y discusión



3.7 Constante de hidrogenólisis de DBT ( $k_1$ ) para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

B) Constante de desulfuración directa de DBT ( $k_2$ ).

En la gráfica 3.8 se presentan los valores de  $k_2$ . La adición de ácido cítrico aumenta la actividad de DDS 1.69 veces respecto al catalizador promovido (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3) y 42 veces en el caso del catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Gráfica 3.8 Constante de desulfuración directa de DBT ( $k_2$ ) para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

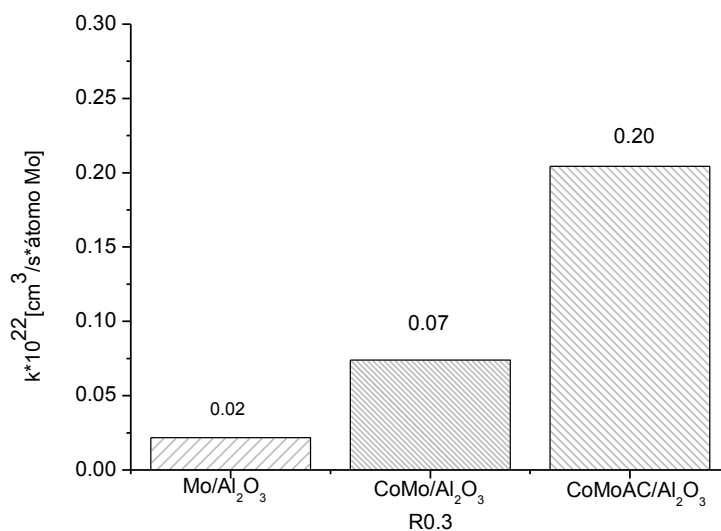
## Capítulo 3. Resultados y discusión

C) Constante de hidrogenación del bifenilo ( $k_3$ ).

En la gráfica 3.9 se presenta la constante  $k_3$ . La adición de ácido cítrico aumentó la actividad 2.87 veces respecto al catalizador promovido ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3) y 10 veces respecto al catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Esto nos indica que la adición de ácido cítrico a un catalizador promovido con Co, favorece la hidrogenación de una molécula no azufrada, que como se vio anteriormente, se da de manera más lenta que si se tratará de una molécula azufrada.

Al comparar los catalizadores promovidos con y sin ácido, se observó un incremento del 86% en los valores de las constantes de hidrogenación de DBT y 185% la de BF. Para la constante de DDS se obtuvo un incremento del 69%. Esto nos muestra que la adición de ácido cítrico al catalizador no promovido generó un incremento en cada una de las constantes.



Gráfica 3.9 Constante de hidrogenación del bifenilo ( $k_3$ ) para los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3 y  $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Capítulo 3. Resultados y discusión

D) Selectividad entre hidrogenación del DBT  $k_1$  y desulfuración directa  $k_2$ .

Anteriormente se observó que en los catalizadores promovidos con Co la ruta principal es la ruta de DDS. Se pensaría que al adicionar ácido cítrico al catalizador promovido esta ruta se vería favorecida, sin embargo, al comparar los valores de selectividad obtenidos para los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3 y  $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observó que la selectividad se mantiene prácticamente sin variaciones. Esto se debe a que el ácido cítrico incrementó tanto la hidrogenación del DBT como la desulfuración directa.

Tabla 3.3 Selectividad entre DDS ( $k_2$ ) y HYD ( $k_1$ ) para DBT.

Catalizador	Selectividad ( $k_2/k_1$ )
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.3	10.6
$\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.7

### Efecto del ácido cítrico en la promoción del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.3.

En la tabla 3.4 se muestra el índice de promoción para cada uno de los catalizadores. Se aprecia que la adición de ácido cítrico aumentó la promoción del catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en todas las constantes. Al comparar los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3 y  $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se aprecia que la adición del ácido en promedio incremento 2 veces la promoción del catalizador.

Tabla 3.4 Promoción de los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.3 y  $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en las constantes  $k_{\text{global}}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ .

Catalizador	$k/k_{\text{Mo}}$	$k_1/k_{1\text{Mo}}$	$k_2/k_{2\text{Mo}}$	$k_3/k_{3\text{Mo}}$
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	1	1	1
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ R0.3	13.7	2.3	24.8	3.5
$\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	23.2	4.3	42	10

La realización de las pruebas de actividad catalítica a cada uno de los catalizadores nos permitió observar el efecto de la adición de cantidades

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

crecientes de Co al catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de Co en el catalizador generó un incremento en la actividad global y desplazó la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa. Otra cosa que nos permitió observar fue el efecto en la hidrogenación de una molécula azufrada y no azufrada, ya que la constante de hidrogenación del DBT es 3 veces mayor que la constante de hidrogenación del bifenilo, lo que nos mostró que es más fácil hidrogenar la molécula azufrada. Respecto al incremento de Co en el catalizador, éste no mostró cambios considerables en las actividades. La adición de ácido cítrico de manera general, generó un incremento significativo en los valores de las constantes.

### 3.2 Microscopia electrónica de barrido SEM-EDS

El objetivo de las pruebas de SEM fue verificar el nivel de sulfuración alcanzado en cada catalizador. Terminando la reacción, se tomó una pequeña porción del catalizador empleado (100mg) y se molió para obtener un polvo muy fino, el cual se depositó en un frasco con decano. En todo momento el catalizador se mantuvo húmedo dentro de la solución de reacción para evitar una posible oxidación del mismo.

Primero se estudiará el efecto del cobalto en el nivel de sulfuración y posteriormente el efecto del ácido cítrico. Para una mejor observación, se estudiaron las relaciones del azufre con el metal (Mo) y con ambos metales (Co+Mo).

#### 3.2.1 Estudio del efecto del cobalto en el nivel de sulfuración del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

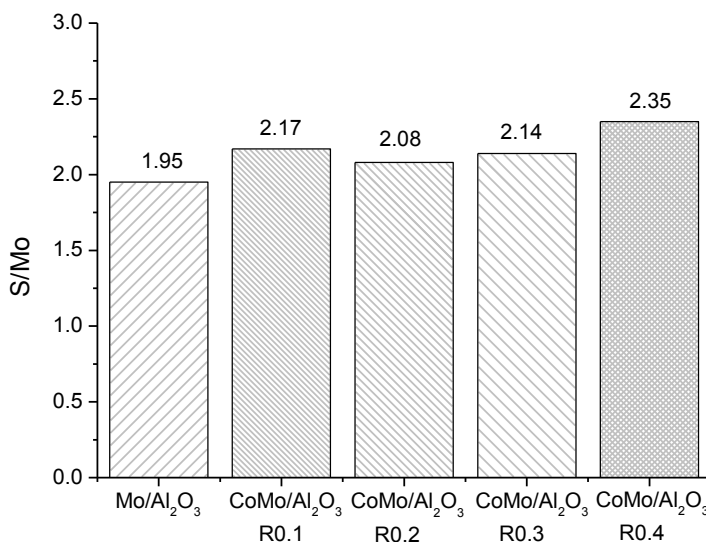
A continuación se muestran los resultados para el nivel de sulfuración en la serie de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Primero se muestra la relación S/Mo y después la relación S/(Co+Mo).

##### A) Relación S/Mo.

En la gráfica 3.10 se observa la relación S/Mo para todos los catalizadores. En el catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se tiene un valor de relación S/Mo de 1.95, lo que nos indica que cuenta con un buen nivel de sulfuración. La adición de Co al

## Capítulo 3. Resultados y discusión

catalizador aumenta ligeramente el nivel de sulfuración. Para la serie de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observa en general que la adición de Co genera un aumento en la sulfuración del Mo.



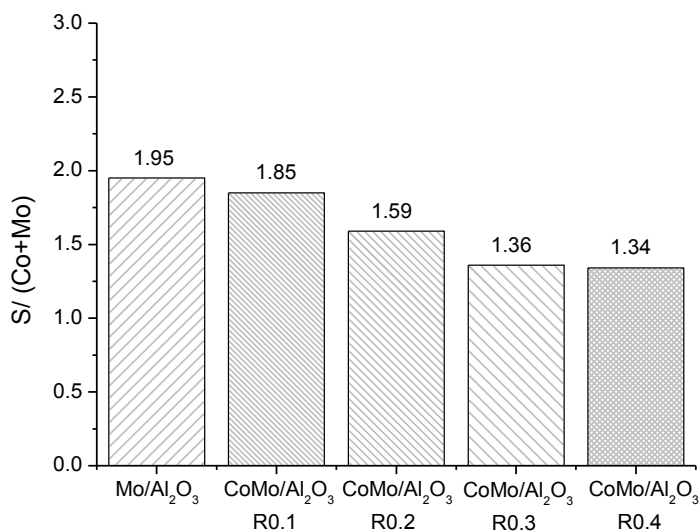
Gráfica 3.10 relación S/Mo para los catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (R0.1, R0.2, R0.3, R0.4).

### B) Relación Co+Mo.

En la gráfica 3.11 se observan la relación  $S/(\text{Co}+\text{Mo})$  para todos los catalizadores. Para el catalizador no promovido ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se tiene un valor de relación  $S/(\text{Mo})$  de 1.95, lo que nos indica un buen nivel de sulfuración. La adición de Co al catalizador disminuye ligeramente el nivel de sulfuración global (considerando Co y Mo). Para la serie de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observa que la adición de Co disminuye el valor de esta relación, lo que nos indica que parte del Co depositado se pierde en forma de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (con relación  $S/\text{Co}$  de 1.1) ó de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que no se sulfura. Este resultado nos indica que a partir de la relación  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=1$ , la adición de Co conlleva a la aparición de especies inactivas.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---



Gráfica 3.11 Relación S/ (Co+Mo) para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03 y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.2.2 Estudio del efecto de la adición de ácido cítrico en el nivel de sulfuración para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.

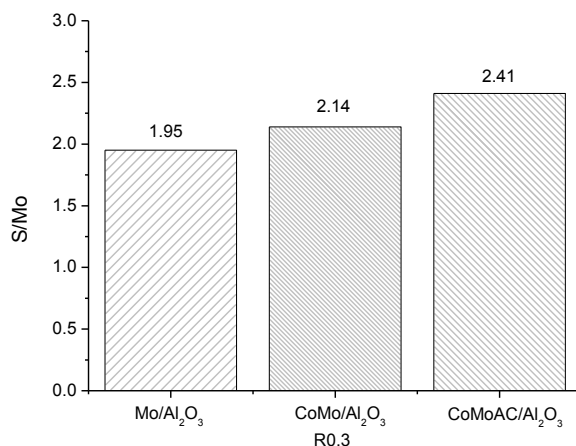
A continuación se verá el efecto de la adición de ácido cítrico en el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3. Primero se analizarán los resultados en la relación S/Mo y posteriormente S/ (Co+Mo).

#### A) Relación S/Mo.

En la gráfica 3.12 se observa la relación S/Mo. La adición de ácido cítrico aumenta 1.12 veces el nivel de sulfuración para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 mientras que aumenta 1.23 veces el nivel de sulfuración para el catalizador no promovido (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



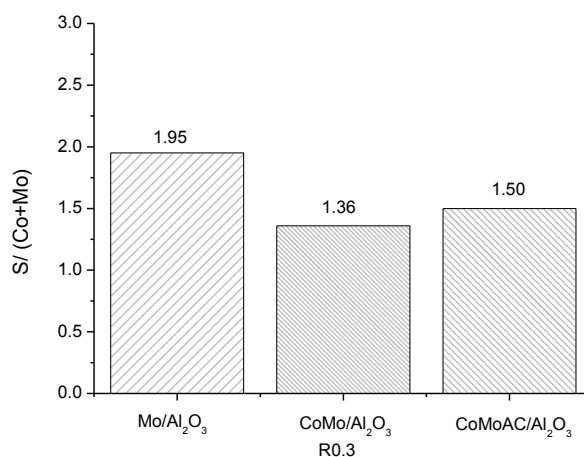
## Capítulo 3. Resultados y discusión



Gráfica 3.12 relación S/Mo para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R0.1, R0.2, R0.3, R0.4).

### B) Relación S/Co+Mo.

En la gráfica 3.13 se observa la relación S/(Co+Mo). La adición de ácido cítrico favorece un aumento de 1.1 veces el nivel de sulfuración del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3, sin embargo, se aprecia una disminución ligeramente en el nivel de sulfuración entre el catalizador no promovido y el que contiene ácido, esto podría deberse a que el ácido no ayuda a promover a todo el cobalto adicionado, por lo que se forma fase inactiva.



Gráfica 3.13 relación S/ (Co+Mo) para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

La caracterización por SEM-EDS realizada a cada uno de los catalizadores nos permitió observar el efecto del Co en el nivel de sulfuración alcanzado. La incorporación del Co al catalizador no promovido generó un aumento en el nivel de sulfuración. Sin embargo, el aumento en la cantidad de Co aparentemente genera especies no deseadas como el sulfuro de Co y el aluminato de Co, lo que probablemente cause que no cambien considerablemente las constantes de reacción.

### **3.3 Espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos en la celda (*in situ*) y fuera de la celda.**

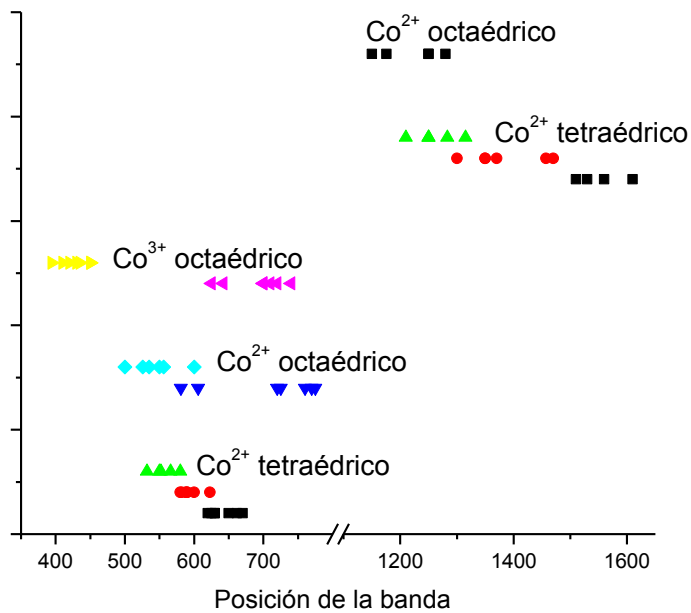
La caracterización por espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (DRS) para sólidos es una técnica basada en la reflexión de la luz de muestras en polvos, la cual nos permite conocer las propiedades electrónicas y estructurales de las especies presentes en el catalizador. Con la finalidad de estudiar la geometría local del cobalto en el catalizador, así como los posibles cambios que se podrían presentar al incrementar la cantidad del mismo y la relación que presenta con el soporte y/o con el molibdeno, se hizo la caracterización en un ambiente aislado en la celda (*in situ*) y en un ambiente expuesto (fuera de la celda). Para observar si estos cambios están relacionados con una mejor promoción, se realizó la caracterización a los catalizadores en estado oxidado y sulfurado.

Para el análisis y discusión de los resultados en la tabla 3.5 se dan las posibles geometrías correspondientes a las especies presentes en los catalizadores.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

Tabla 3.5 Elementos y geometrías presentes en los catalizadores oxidados  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Elemento	Especie	Geometría	Región	Referencia
$\text{Mo}^{6+}$		tetraédrico	230-280 nm	[23],[24]
$\text{Mo}^{6+}$		octaédrico	270-330 nm	[23],[24]
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	tetraédrico	500-700 nm (tripleto)	[25], [26], [27], [28]
			1200-1600 nm	[29], [30]
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	octaédrica	460(hombro)	[27], [30]
$\text{Co}^{3+}$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	octaédrico	400, 700	[25],[27]
			380, 670	[30]



Gráfica 3.14 localización de las diferentes especies de Co.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

La gráfica 3.14 nos permite ver la colocación de las especies de Co a lo largo del espectro. La especie de  $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$  se aprecia de manera única en la región de los 400 a 750 nm. La especie de  $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$  se observa desde los 450 a 800 nm aproximadamente y además presenta señales en el cercano infrarrojo de 1100 a 1300 nm. Por otro lado, la especie  $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$  presenta tres señales muy cercanas en energía en la región de 500-700 nm, y además señales en el cercano infrarrojo en 1200-1600 nm.

### 3.3.1 Catalizadores en estado oxidado.

Se tomaron espectros a los catalizadores en la celda (*in situ*), fuera de la celda (inmediato) y después de estar un tiempo almacenado (hidratados). Primero se discutirán los espectros tomados fuera de la celda.

#### **Caracterización DRS UV-Vis-NIR fuera de la celda de los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4) y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

A continuación se discuten los resultados obtenidos de la caracterización DRS UV-Vis-NIR de los catalizadores en un ambiente expuesto (fuera de la celda), que han sido almacenados durante tres meses. A estas muestras se les llama “hidratadas”. En las gráficas se muestran los espectros tomados en logaritmo de Kubelka-Munk para que se aprecien mejor los cambios en la línea espectral.

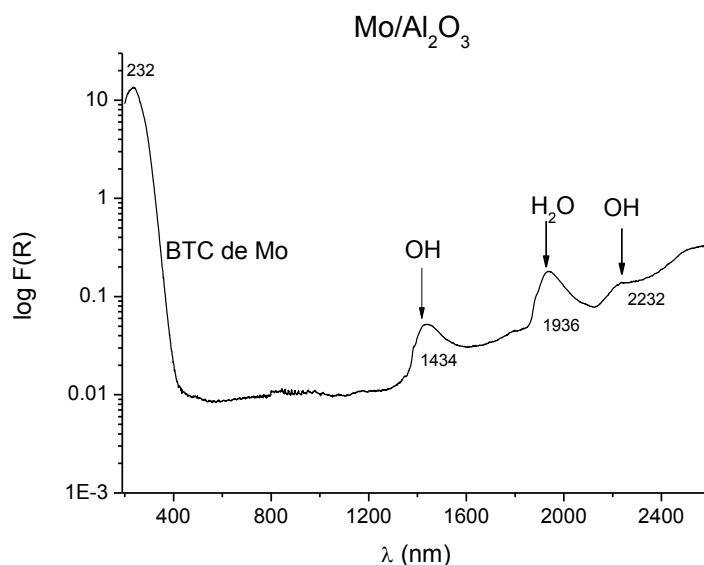
A) DRS UV-Vis-NIR fuera de la celda: hidratados.

En el espectro de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gráfica 3.15) se aprecian tres bandas a los 1434, 1936 y 2232 nm. La primera banda es debida a sobretonos de los modos fundamentales del estiramiento O-H. La segunda corresponde a H<sub>2</sub>O molecular presente en el catalizador. La última banda corresponde a bandas de combinación de estiramiento (stretching) y deformación (bending) de O-H [31, 32].

Estos grupos OH's se observan en el resto de los espectros de los catalizadores. Sin embargo, conforme crece la cantidad de cobalto estas bandas se superponen con las bandas correspondientes de Co que se encuentran cercanas a ellas.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

En la región de mayor energía (200-400 nm) se aprecia una banda de transferencia de carga (BTC) del  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$  con un ligero hombro en los 290 nm y un máximo en los 232 nm.

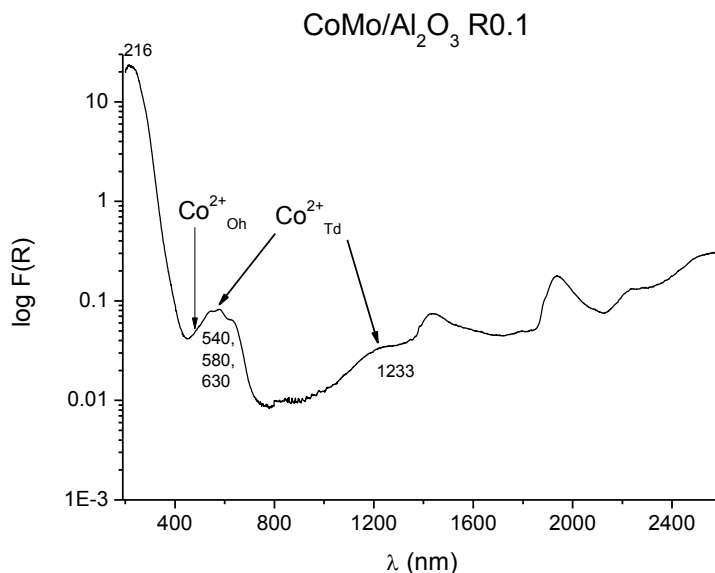


Grafica 3.15 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En el espectro de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1 (gráfica 3.16) se aprecia en la región de 1100 a 1600 nm una banda atribuida a  $Co^{2+}_{Td}$  con un máximo en 1233 nm, ausente en el espectro del catalizador no promovido. La asignación de la banda a  $Co^{2+}_{Td}$  se basa en lo ancho de la banda, en su intensidad y en la presencia de la banda correspondiente en el visible, pero no se puede descartar la presencia de señales provenientes de  $Co^{2+}_{Oh}$  en esta región. Esta banda se encuentra encimada en la banda de OH de los 1434 nm. En la región de los 500 a 800 nm se observa una banda de  $Co^{2+}_{Td}$  en forma de triplete. Hacia la región de mayor energía del triplete se aprecia una caída menos pronunciada si se compara con la parte de menor energía de la banda. Esto nos puede indicar la presencia de una banda no definida u oculta, correspondiente a  $Co^{2+}_{Oh}$ . Respecto a la banda de Mo, se

## Capítulo 3. Resultados y discusión

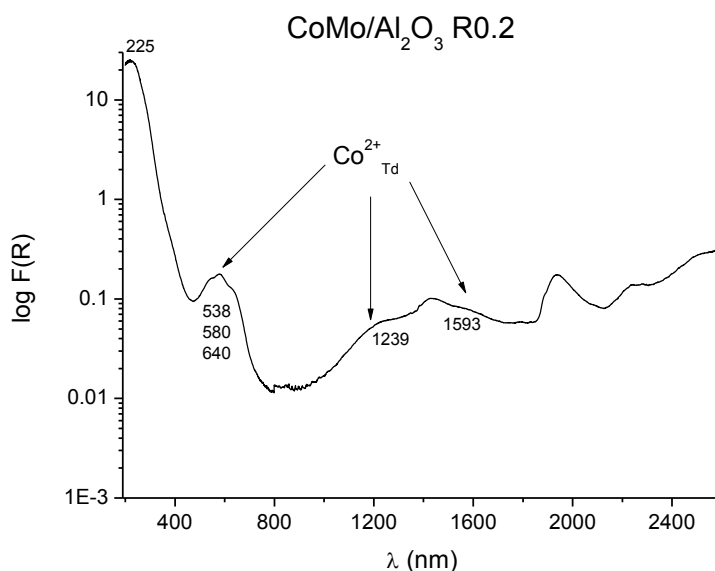
aprecia un ligero ensanchamiento en el comienzo de la misma, sugiriendo que la presencia de Co modifica las propiedades electrónicas del Mo.



Grafica 3.16 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1

En el espectro de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2 (gráfica 3.17) la banda de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> presenta dos máximos en los 1239 y 1593 nm. Es notorio que el incremento de Co generó un aumento en la intensidad y en el ancho de la banda, generando el efecto de disminuir la banda correspondiente a los OH en esa región. Al mismo tiempo, hacia el lado de menor energía del triplete se observa una pequeña inflexión cercana a los 760 nm. Respecto a la banda de Mo, esta presenta un mayor ensanchamiento en el comienzo de la banda y se nota una pequeña inflexión aproximadamente en los 400 nm. Estas dos inflexiones de los 760 y 400 nm, pueden atribuirse a la formación de Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

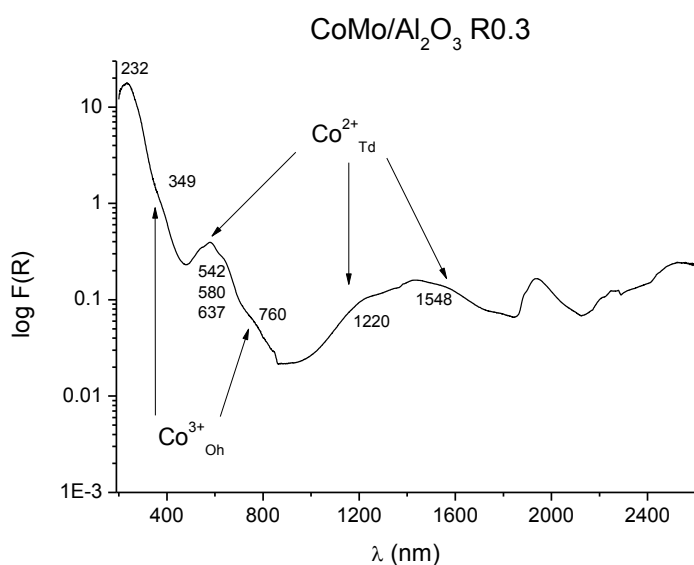


Grafica 3.17 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2

El espectro de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 (gráfica 3.18) presenta una banda más ancha e intensa de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> con máximos en 1220 y 1548 nm, de tal manera que la banda de OH se aprecia como si fuera un máximo de esta banda con valor en los 1428 nm. La forma del triplete de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> presenta una caída todavía menos pronunciada hacia la región de mayor energía, esto nos indica que la banda oculta de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub> está incrementándose.

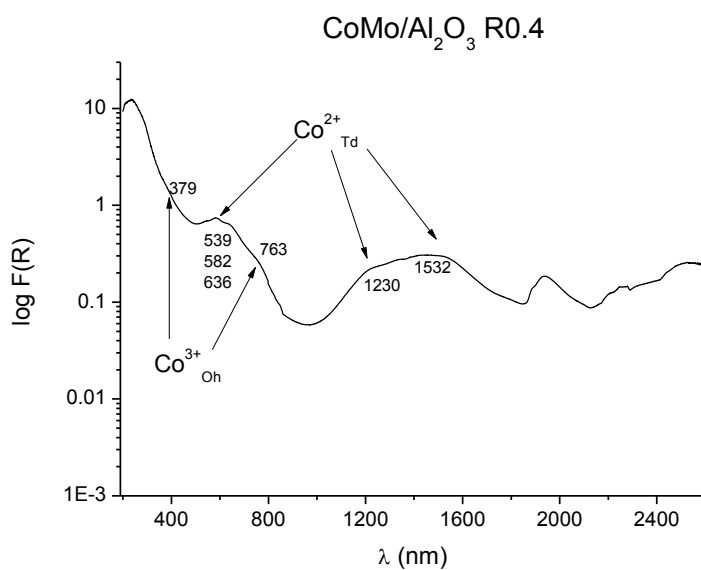
Las inflexiones observadas en 400 y 760 nm se hacen más pronunciadas, indicando una mayor formación Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Grafica 3.18 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3

El espectro de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4 (gráfica 3.19) presenta una banda de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> con mayor intensidad y más ancha con máximos en 1230 y 1532 nm. Los hombros a los 763 y 379 nm se muestran más anchos, provocando incluso que en el triplete de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> se pierda definición. Todo esto indica una mayor presencia de Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>.

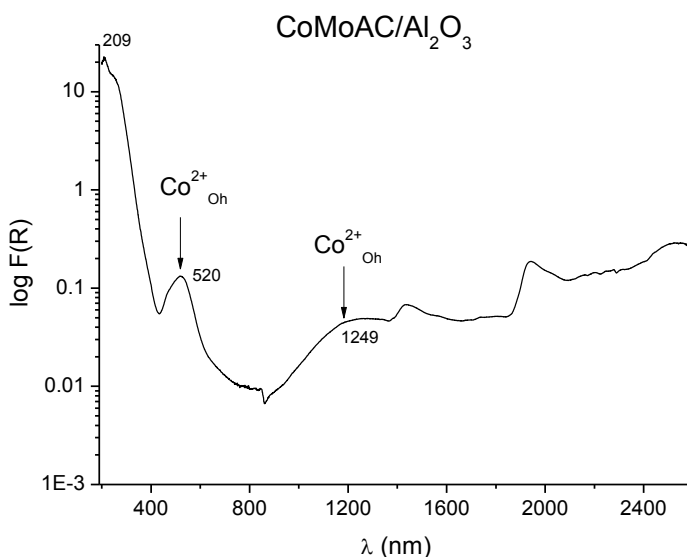


Grafica 3.19 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4



## Capítulo 3. Resultados y discusión

El espectro de CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gráfica 3.20) es muy diferente de su correspondiente CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3. En la región del visible se observa una banda con máximo en los 520 nm. Claramente no se trata de un triplete, por lo que la presencia de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> se descarta en este catalizador y la banda se asigna a Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>. La posición de la banda en 520 nm sugiere que se trata de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub> en interacción con el ácido cítrico. La adición de ácido cítrico también desapareció la presencia de Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>. La banda que se observa con máximo en 1249 nm puede ser atribuida a Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>.



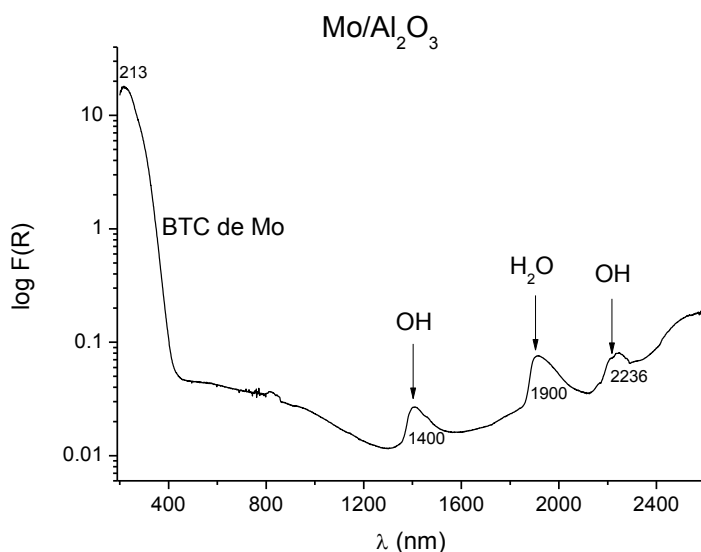
Grafica 3.20 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (hidratado) del catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### B) DRS UV fuera de la celda: inmediato.

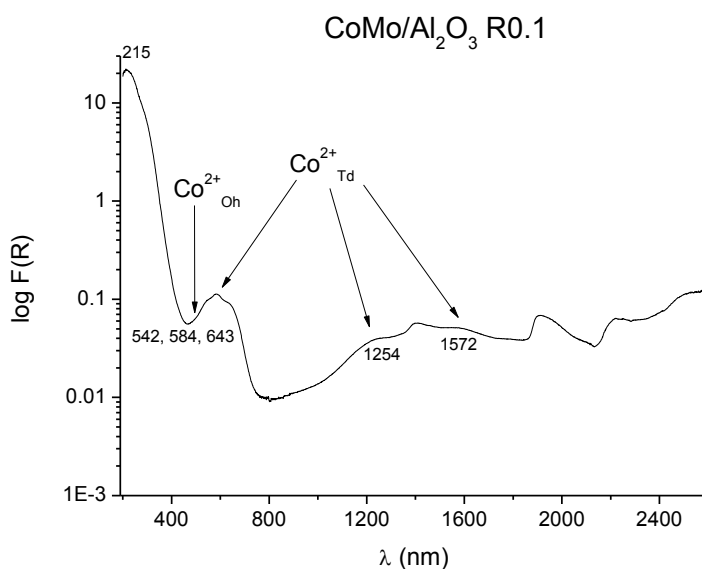
Los espectros tomados inmediatamente al abrir la celda en el porta-muestras de teflón (figuras 3.21 a 3.26), tienen el mismo patrón que los tomados después de almacenar que se describieron en el inciso anterior. Sólo se describirán de manera general los espectros y se hablará de las diferencias que se observan, asociadas a una mayor presencia de agua en las muestras que han permanecido en almacenamiento durante 3 meses.

### Capítulo 3. Resultados y discusión

En las muestras hidratadas las bandas de OH's y H<sub>2</sub>O son más grandes. Las bandas correspondientes a Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> en las muestras hidratadas se muestran más definidas e intensas en ambas regiones. No se aprecian cambios en la banda de Mo, por lo que parece que el agua no le afecta.

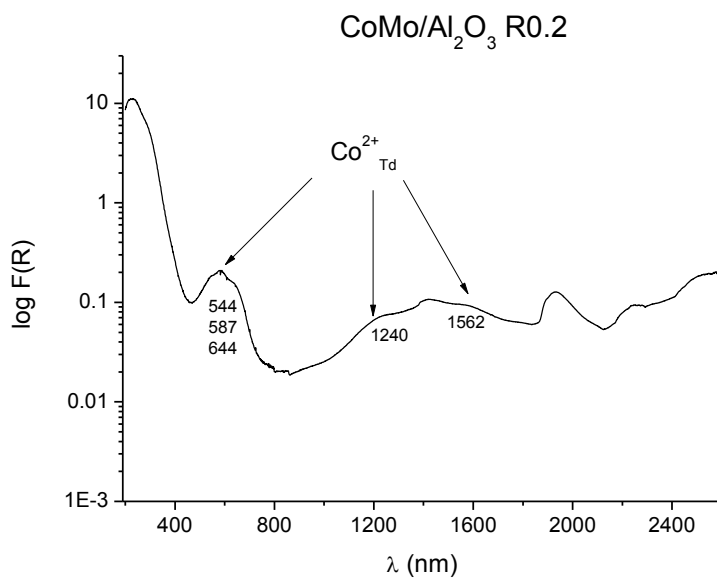


Grafica 3.21 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

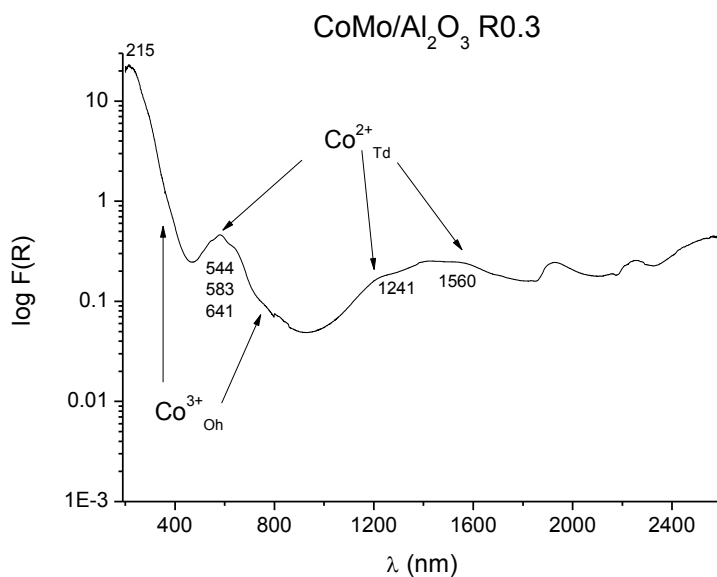


Grafica 3.22 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1

## Capítulo 3. Resultados y discusión

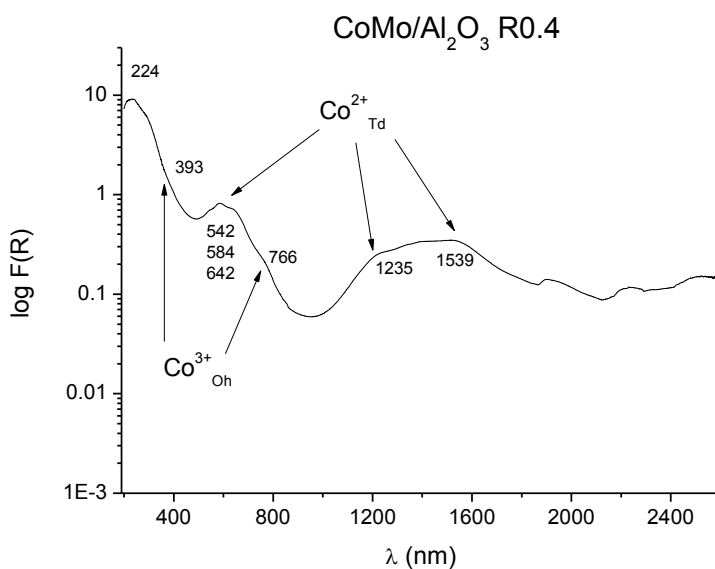


Grafica 3.23 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2

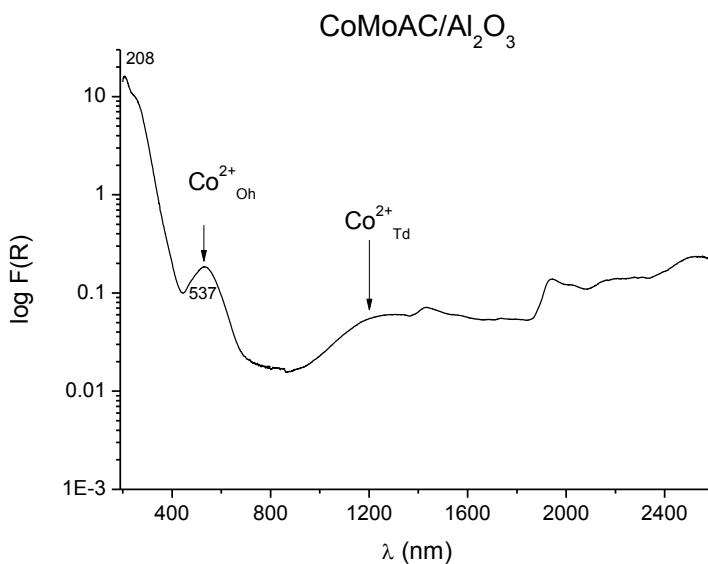


Grafica 3.24 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Grafica 3.25 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4



Grafica 3.26 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

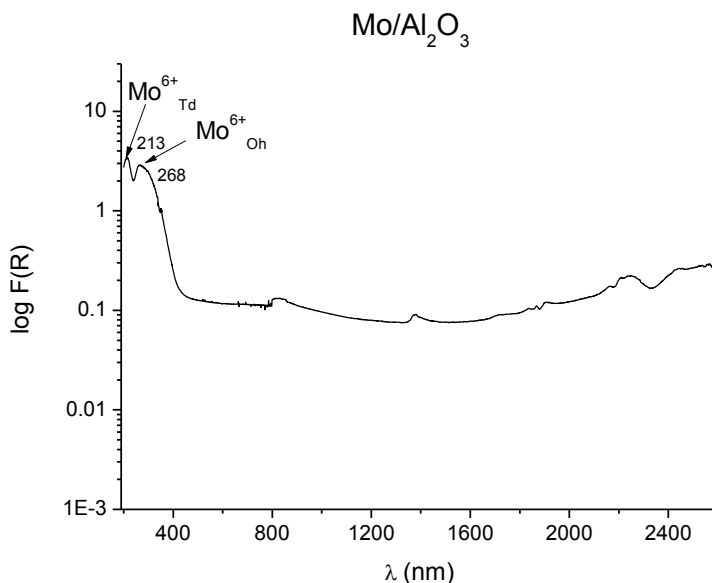
## Capítulo 3. Resultados y discusión

### Caracterización DRS UV-Vis-NIR en la celda (in situ) de los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4) y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las siguientes gráficas (gráficas 3.27 a 3.32) se presentan los espectros tomados dentro de la celda a los catalizadores en estado oxidado.

Al observar el espectro de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gráfica 3.27) se observa que las bandas correspondientes a los OH's y H<sub>2</sub>O, prácticamente no están y para los catalizadores promovidos (Gráficas 3.28 a 3.32) tampoco se observan, lo que nos indica que con el procedimiento experimental se logró retirar el agua de los catalizadores y así lograr un ambiente aislado (libre de humedad).

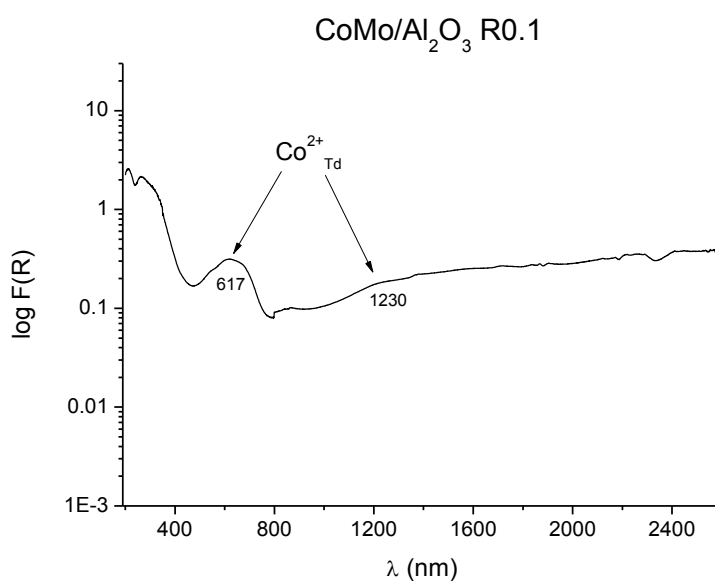
La principal diferencia que se observa en los espectros dentro de la celda se encuentra en la zona de UV, en la banda de transferencia de carga (BTC) de Mo, donde se puede apreciar que en esta banda se han resultado las dos contribuciones dando lugar a dos máximos en 265 y 213 nm, los cuales se atribuyen a Mo<sub>Oh</sub> y Mo<sub>Td</sub>, respectivamente.



Grafica 3.27 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

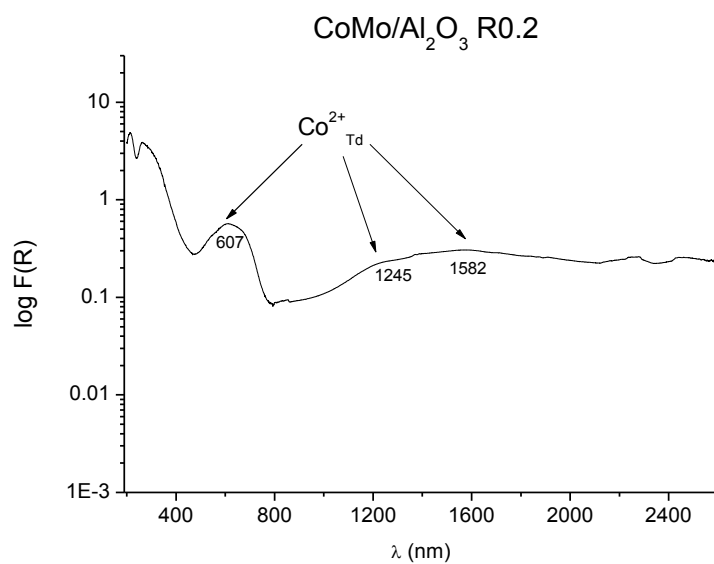
### Capítulo 3. Resultados y discusión

Al no contar con la presencia de bandas de OH's y H<sub>2</sub>O en los espectros, es posible observar de manera independiente el crecimiento de la banda ancha de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub>, ubicada en la región de los 1100 a 1600 nm, la cual crece conforme se aumenta la cantidad de Co en el catalizador. En la región del visible se observa una banda que se asocia a Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub>. Los máximos del triplete prácticamente han desaparecido porque en este caso no tiene agua coordinada que distorsione la molécula. Se ha reportado que la banda de Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> forma un triplete sólo cuando el catión metálico está distorsionado [33].

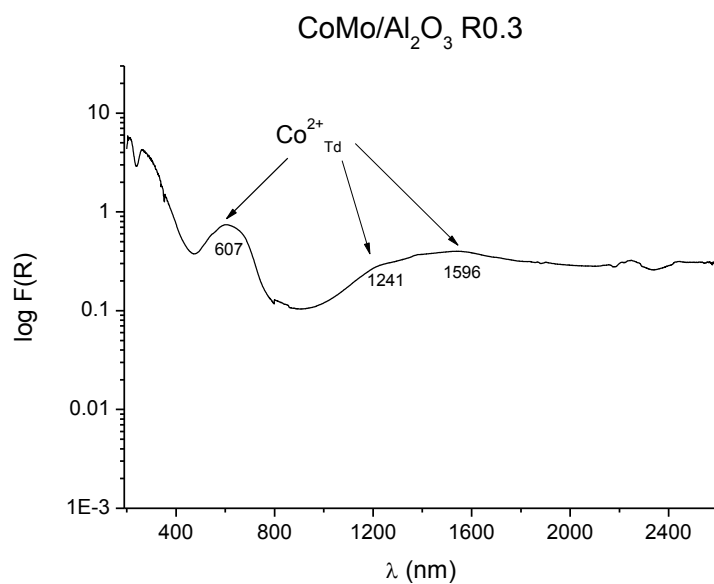


Grafica 3.28 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda (inmediato) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1

## Capítulo 3. Resultados y discusión

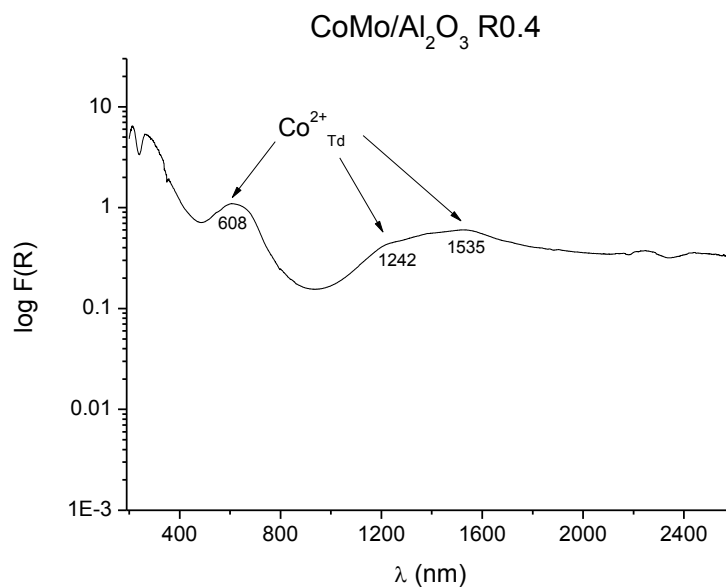


Grafica 3.29 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2



Grafica 3.30 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3

## Capítulo 3. Resultados y discusión

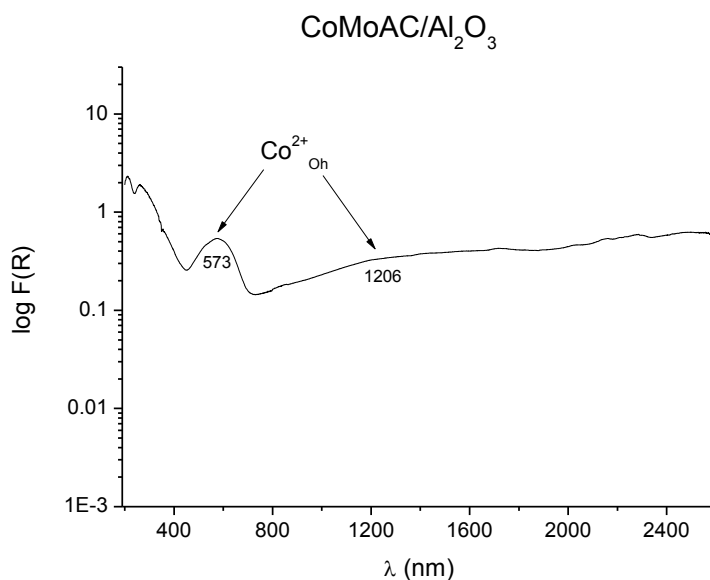


Grafica 3.31 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4

En el espectro del catalizador con ácido cítrico (figura 3.32) se observan solamente bandas de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>, esto nos sugiere que la adición del ácido cítrico disminuyó las especies de Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub> y Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub>. Considerando los resultados obtenidos en la actividad catalítica, el catalizador con mayor actividad fue el que contiene ácido, lo que nos sugiere que la especie de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub> es la especie precursora de la fase activa.



## Capítulo 3. Resultados y discusión



Grafica 3.32 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

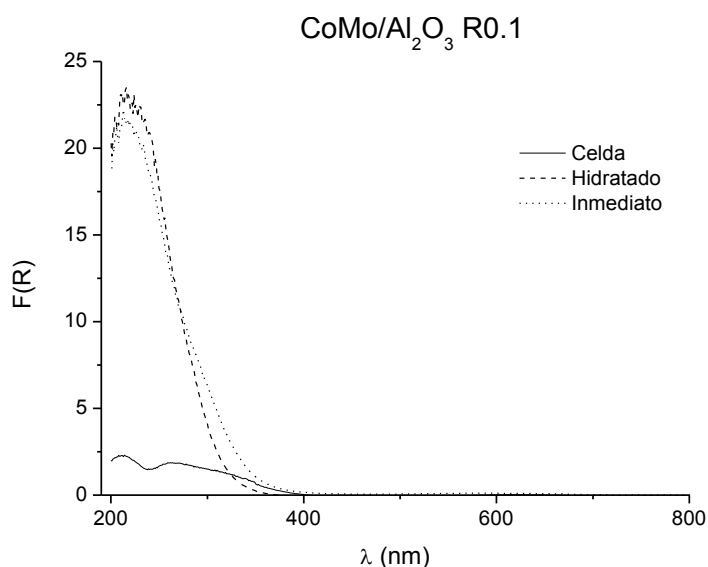
### Comparación dentro y fuera de la celda.

A continuación se realizará un análisis de las diferencias entre los espectros tomados para muestras hidratadas (fuera de la celda) y muestras no hidratadas (en la celda). Para realizar éste análisis se emplearán los espectros tomados para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1 (gráfica 3.33).

Los espectros se presentan en función de Kubelka-Munk [F(R)]. Cabe señalar que en los espectros en F(R), no se notan las señales de Co, ya que son transiciones prohibidas de baja intensidad y por lo tanto no se aprecian. Sin embargo, las transferencias de carga si son permitidas y por lo tanto se logran apreciar. Debido a esto, los espectros se presentan solamente de la región de UV a la región del visible.

La principal diferencia que se nota claramente es la intensidad en los espectros. En la gráfica 3.33 se observa claramente que el espectro tomado en la celda es mucho menos intenso que los espectros tomados fuera de la celda.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



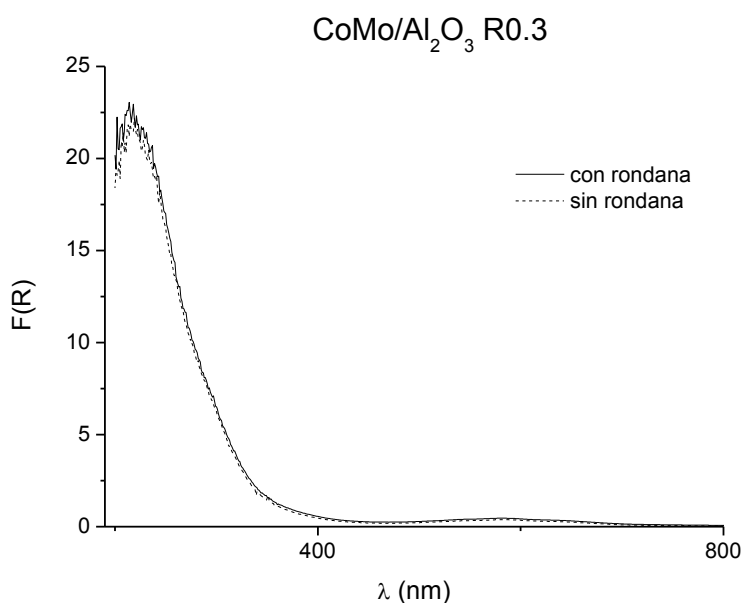
Gráfica 3.33 Espectros tomados dentro y fuera de la celda para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.

Para descartar que esta diferencia en intensidad se deba al procedimiento experimental, se realizaron experimentos que consistieron en tomar un espectro en el porta-muestras de teflón y otro espectro colocando la rondana que se emplea en la ventana del porta-muestras de la celda (Figura 2.3-B) sobre éste, con la finalidad de observar el efecto de analizar un área menor (celda) y si esto podría provocar la disminución en la intensidad del espectro.

En la gráfica 3.34 se presentan los espectros tomados para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3, donde se puede observar que hay una ligera diferencia en la intensidad de los espectros, pero no es tan grande como si se tomara en la celda. Al colocar la rondana y disminuir el área del análisis de la muestra, no genera una gran diferencia en los espectros por lo que se descarta que la diferencia en intensidad observada en los espectros se deba al procedimiento experimental.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---



Gráfica 3.34 Espectros tomados en el porta-muestras de teflón sin y con rondana para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.

Esto nos sugiere que la diferencia en la intensidad de los espectros es debida al agua, ya que las muestras hidratadas muestran espectros mucho más intensos.

Para poder explicar esta diferencia en la intensidad de los espectros, debemos explicar primero la función de Kubelka-Munk  $F(R)$ :

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

Como se aprecia en la ecuación, la función de Kubelka-Munk está relacionada con dos coeficientes, el primero es el coeficiente de absorción ( $k$ ) y el otro corresponde al coeficiente de dispersión ( $s$ ). El coeficiente de absorción depende de las propiedades de absorción de la muestra, mientras el coeficiente de dispersión depende de las dimensiones relativas de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y del tamaño de

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

partícula, también es función de la relación de los índices refractivos de la muestra y del medio que la rodea.

La presencia de agua en la muestra reduce el coeficiente de dispersión por lo que los espectros de muestras hidratadas son más grandes. Es decir, si disminuye el coeficiente de dispersión, la función de Kubelka-Munk aumenta y por lo tanto los espectros son más grandes (intensos) [34].

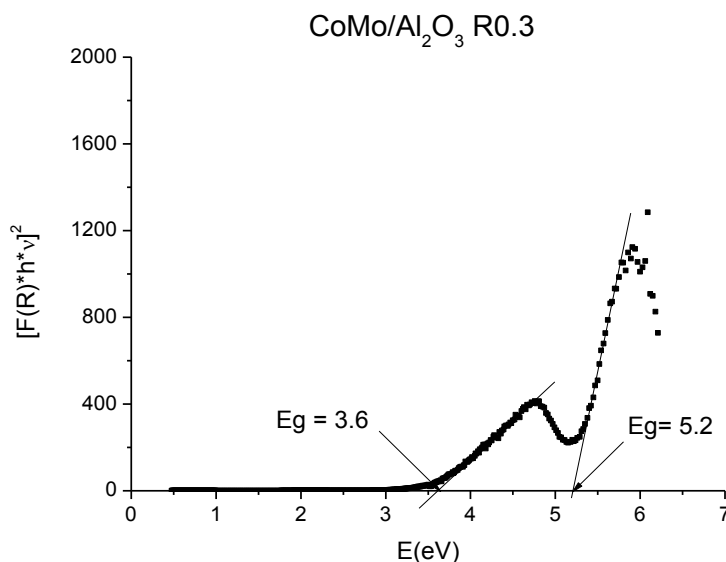
Respecto a la resolución de los picos de la banda de Mo, es necesario pensar que el coeficiente de dispersión también depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ). Es probable que esta sea la causa de la mejor resolución.

### **Borde de absorción.**

Otra diferencia que se observa entre los espectros tomados dentro y fuera de la celda se encuentra en los bordes de absorción, los cuales presentan un ligero desplazamiento y para muestras no hidratadas se presentan claramente dos bordes.

Para obtener el borde de absorción, se graficó  $[F(R) \cdot h \cdot \nu]^2$  vs energía (eV) y se trazó una línea recta por la pendiente, tratando de que pasará por la mayoría de los puntos [35]. El valor del borde de absorción ( $E_g$ ) corresponde al punto que cruza esta línea y el eje de  $[F(R) \cdot h \cdot \nu]^2 = 0$ . Por ejemplo:

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Gráfica 3.35 Borde de absorción para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3 dentro de la celda.

En la tabla 3.6 se muestran los bordes obtenidos para las muestras muy hidratadas y no hidratadas. Como se observa, el desplazamiento del borde es mínimo entre todos los catalizadores. La ventaja de las muestras tomadas dentro de la celda es que se aprecia con claridad la diferencia entre el borde de Mo<sup>6+</sup><sub>Oh</sub> y de Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub>.

Tabla 3.6 Bordes de absorción para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4) y CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Hidratados	No hidratados (celda)	
	Borde	1er Borde Mo <sup>6+</sup> <sub>Oh</sub>	2do Borde Mo <sup>6+</sup> <sub>Td</sub>
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	3.5	5.2
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.1	4.2	3.4	5.0
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.2	4.2	3.4	5.2
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.3	4.1	3.6	5.2
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R0.4	3.8	3.5	5.3
CoMoAC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	3.4	5.0

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

En resumen, se observa que la adición de Co al catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generó la formación de especies de Co (II) con geometrías octaédrica y tetraédrica, así como Co (III) con geometría octaédrica. Se considera que el Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub> se encuentra como óxido de cobalto, mientras el Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> puede encontrarse como aluminato de cobalto y óxido de cobalto. Estas dos especies de Co se consideran como precursoras de fases sulfuradas poco activas o inactivas.

La adición de ácido cítrico cambia completamente la especiación de Co en el catalizador: se forma solamente Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>, probablemente en interacción con ácido cítrico.

### **3.3.2 Catalizadores en estado sulfurado.**

Antes de discutir los resultados obtenidos de la caracterización por DRS UV-Vis-NIR de los catalizadores en estado sulfurado se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de los dos tratamientos realizados: tratamiento en línea de vacío y con nitrógeno, así como el empleo de dos referencias: PTFE (blanca) y carbón (negra), en la toma de los espectros.

### **Determinación del procedimiento experimental y toma de espectros para los catalizadores sulfurados.**

Para determinar las condiciones experimentales en las cuales se obtuviera una mejor calidad en los espectros, se realizaron dos tratamientos diferentes después de la sulfuración: línea de vacío y con nitrógeno. Los catalizadores que se sometieron a ambos procedimientos fueron CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1 y R0.2. Otra de las variables que se modificaron en la toma de los espectros fue la línea base, ya que aparte de tomar como referencia el PTFE (blanco) también se empleó carbón (negro).

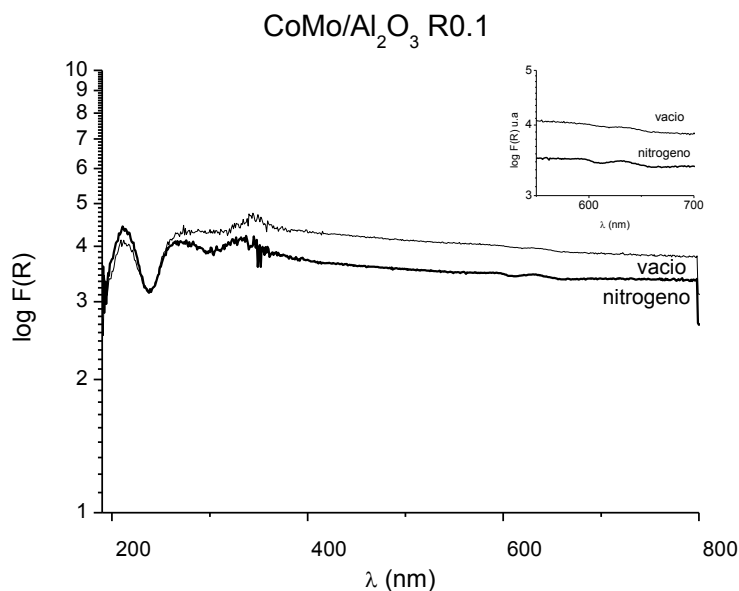
El espectro de MoS<sub>2</sub> consiste en una serie de umbrales de absorción. El primer umbral corresponde a un pico en la región cercano IR (1040nm) asociado con una transición indirecta. El segundo umbral ocurre a los 700 nm debido a una transición directa. Los picos que se presentan en este umbral corresponden a dos

## Capítulo 3. Resultados y discusión

excitones debidos a la separación de energía orbital-spin de lo más alto de la banda de valencia. Un tercer umbral  $\sim 500$  nm es debido a la transición directa desde la banda de valencia a la banda de conducción. Y por último una cuarta señal en  $\sim 350$  nm, debido a la transición de la banda de valencia [34].

A) Tratamiento con línea de vacío vs tratamiento con nitrógeno.

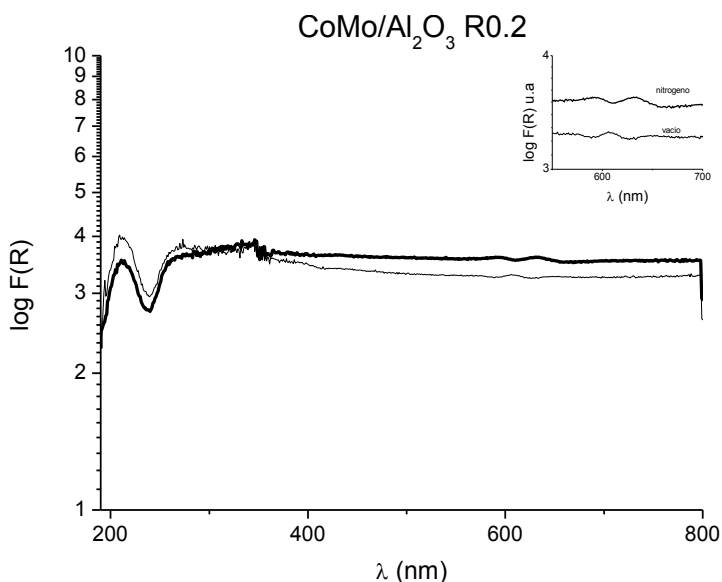
En la gráfica 3.36 se presentan los espectros para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1. Se observa que es ligeramente más intenso el espectro con línea de vacío, sin embargo se aprecia que los dos máximos cercanos a los 300 nm están mejor definidos y que son más notorias en la región de los 550 – 700 nm las dos inflexiones (ver inserto).



Gráfica 3.36 Espectros tomados al catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1 después del tratamiento en la línea de vacío (delgado) y después del tratamiento con nitrógeno (grueso).

En la gráfica 3.37 se presentan los espectros para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.2. Se observa que el espectro tomado con nitrógeno es ligeramente más intenso que el espectro tomado con vacío y son más notorias las inflexiones en los 550 – 700 nm. Ambos espectros no logran definir los máximos cercanos a los 300 nm.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



Gráfica 3.37 Espectros tomados al catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  R0.2 después del tratamiento en la línea de vacío (línea delgada) y después del tratamiento con nitrógeno (línea gruesa).

Por otro lado, los espectros tomados con ambos tratamientos muestran el mismo patrón pero se aprecia un cambio en la definición de las inflexiones y/o máximos en ellos. El tratamiento con nitrógeno presentó una mejor definición en los espectros, por lo que se decidió emplear para el resto de los catalizadores.

B) línea base blanca vs línea base negra.

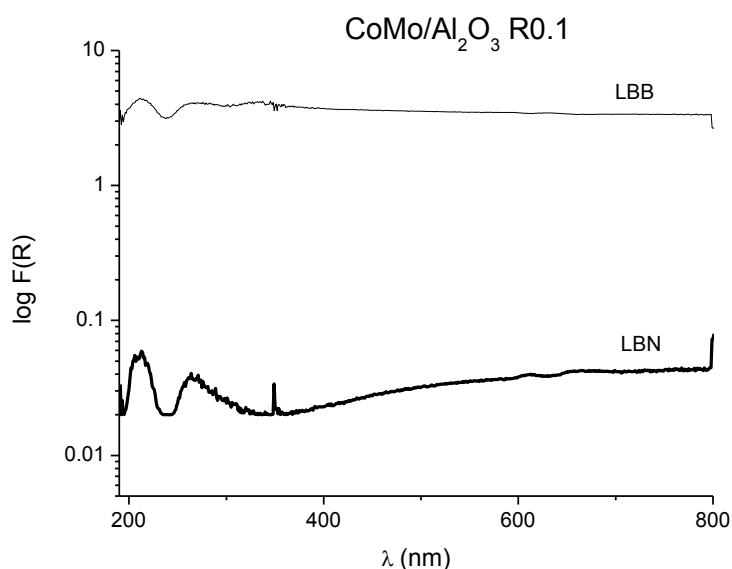
Como se mencionó antes, se emplearon dos líneas bases para tomar los espectros. La línea base tomada con PTFE la llamaremos línea base blanca (LBB) y la base tomada con carbón activo será línea base negra (LBN). Todos los catalizadores dentro y fuera de la celda se tomaron con ambas referencias.

Los espectros tomados a los catalizadores con cada una de ambas referencias presentan un patrón similar.



## Capítulo 3. Resultados y discusión

Se esperaba que al usar la línea base negra se obtendría mayor información de los espectros, sin embargo, los espectros tomados con la línea base blanca se encuentran mejor definidos. Por esto, el resto de los catalizadores se reportarán tomados con la LBB.



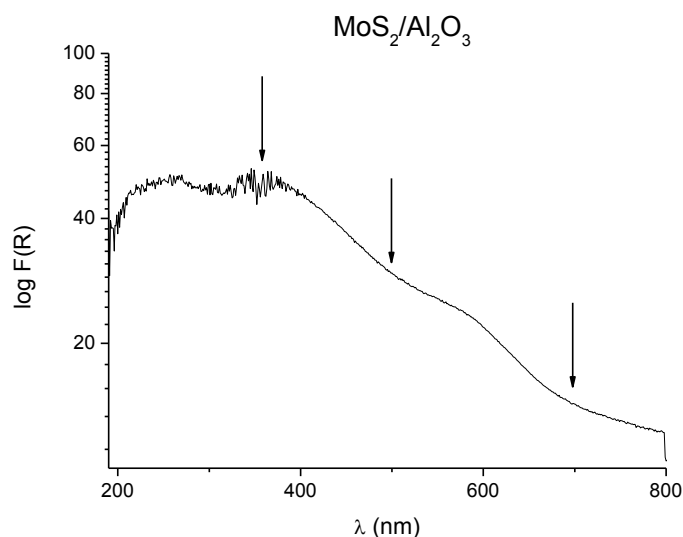
Gráfica 3.38 Espectro UV-Vis-NIR para el catalizador sulfurado  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1, tomado con línea base blanca (PTFE) y línea base negra (carbón activo)

### **Caracterización DRS UV-Vis-NIR fuera de la celda de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4) y $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

En la gráfica 3.39 se presenta el espectro del catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurado tomado en el porta-muestras de teflón. Se observa claramente los umbrales de absorción así como las transiciones directas en los 357, 499 y 700 nm. Estas bandas corresponden a las reportadas en la literatura [16].

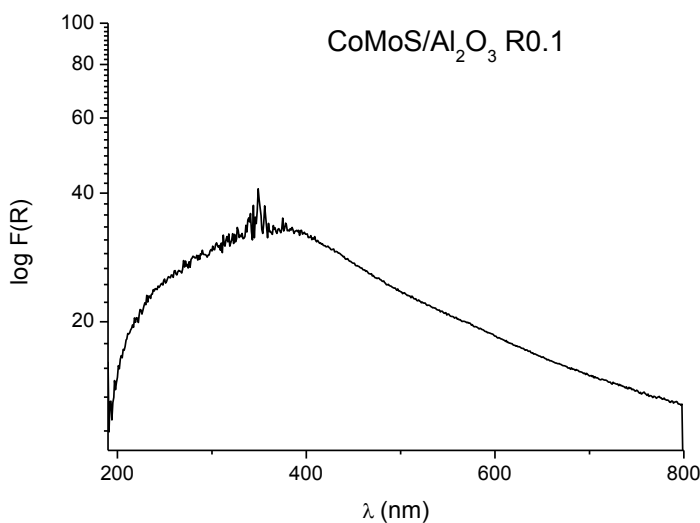
## Capítulo 3. Resultados y discusión

---



Gráfica 3.39 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

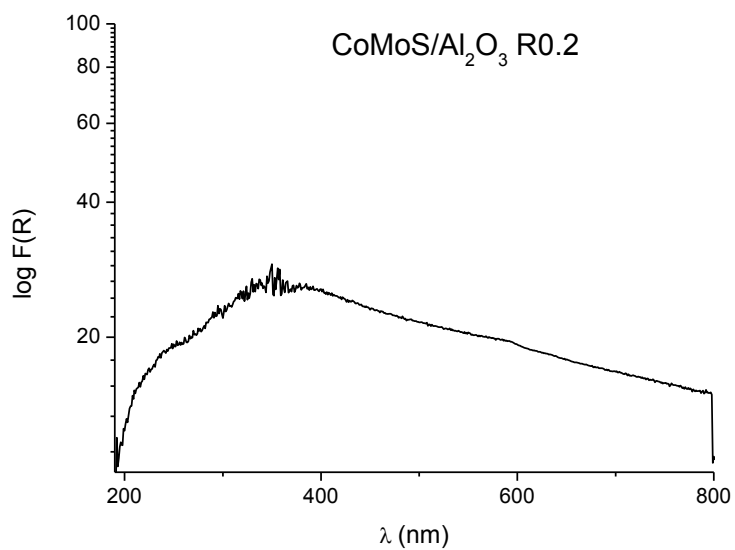
En la gráfica 3.40 se presenta el espectro tomado al catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1 sulfurado. Se observa que la adición de Co al catalizador desaparece las transiciones directas del  $\text{MoS}_2$ , lo que indica un cambio en las propiedades electrónicas del catalizador. Este mismo comportamiento se observa en la serie de catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (gráficas 3.40 a 3.43).



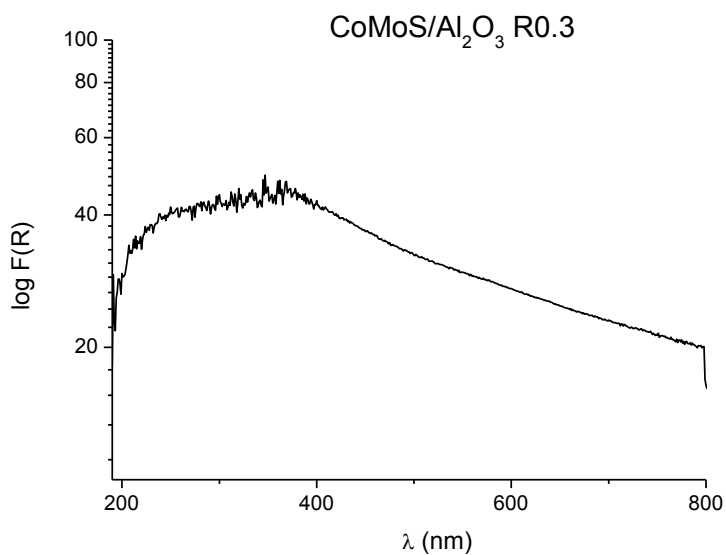
Gráfica 3.40 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---



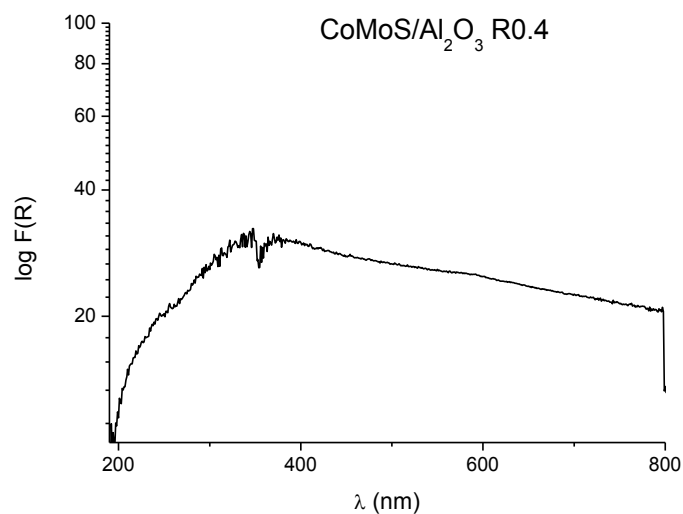
Gráfica 3.41 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2



Gráfica 3.42 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3

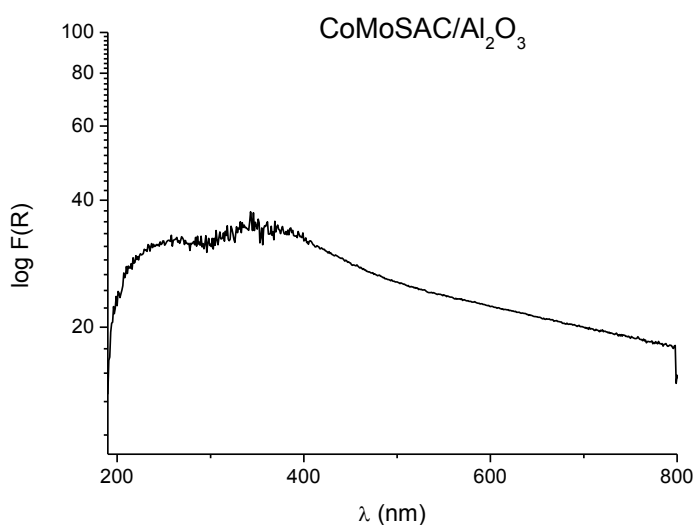
## Capítulo 3. Resultados y discusión

---



Gráfica 3.43 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4

En la gráfica 3.44 se presenta el espectro tomado al catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado. Se observa que la adición de ácido cítrico también afecta las propiedades electrónicas del MoS<sub>2</sub>, ya que no se observan las transiciones directas del mismo.

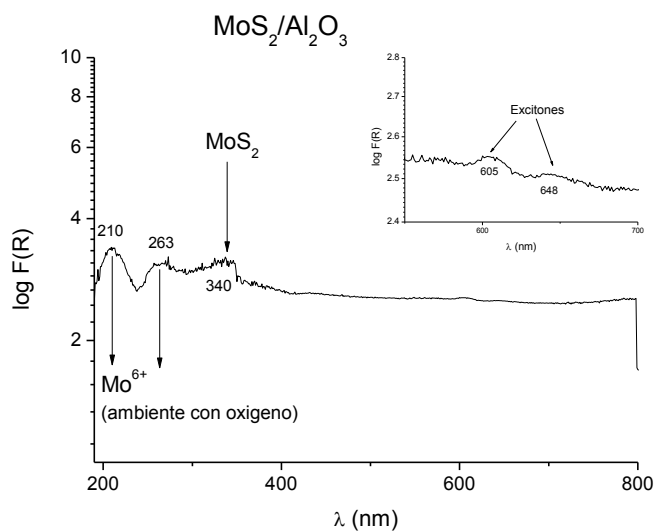


Gráfica 3.44 Espectro UV-Vis-NIR fuera de la celda del catalizador sulfurado CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### Caracterización DRS UV-Vis-NIR en la celda (in situ) de los catalizadores sulfurados $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R0.1, R0.2, R0.3 y R0.4) y $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

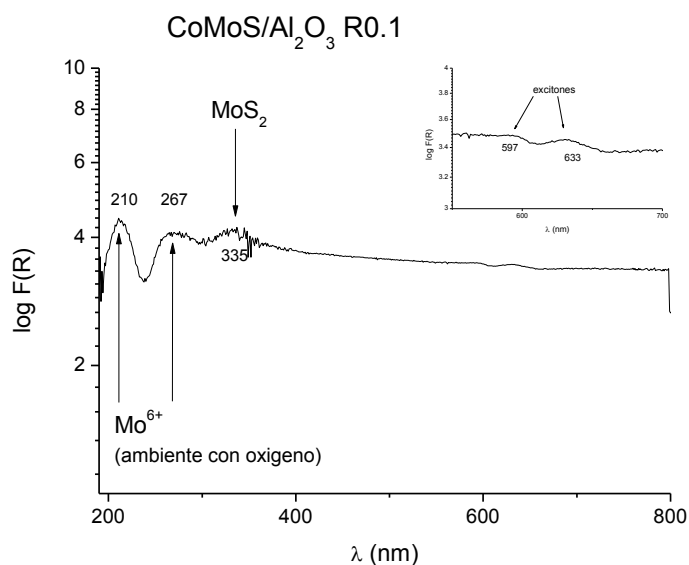
En la gráfica 3.45 se presenta el espectro para el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfurado. Se observa un máximo en los 340 nm y dos excitones en los 605 y 648 (ver inserto en gráfica), todos estos correspondientes al  $\text{MoS}_2$ . También se observan dos máximos en los 210 y 263 nm, los cuales no corresponden a  $\text{MoS}_2$  sino a especies oxídicas presentes en el catalizador como  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Td}}$  y  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Oh}}$ .



Gráfica 3.45 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

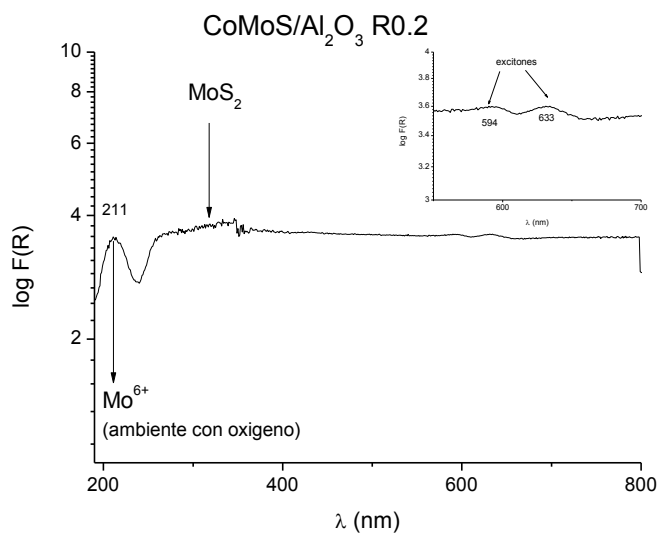
En el espectro para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  R0.1 sulfurado (gráfica 3.46) se siguen apreciando las señales de  $\text{MoS}_2$  así como la presencia de las especies oxídicas de molibdeno.

## Capítulo 3. Resultados y discusión



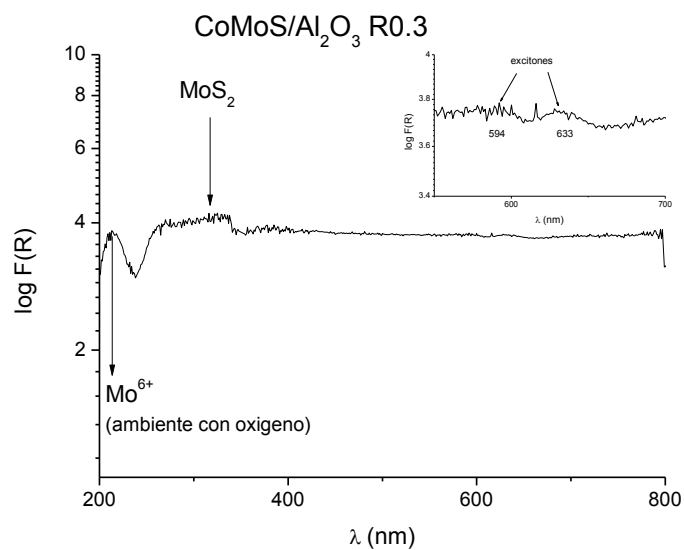
Gráfica 3.46 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.1

A partir del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2 (gráficas 3.47 a 3.49) se deja de observar la presencia de Mo<sup>6+</sup><sub>Oh</sub> y sólo se nota la presencia de Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub>. El incremento de Co podría generar la disminución de la presencia de las especies oxídicas en el catalizador. Las señales de MoS<sub>2</sub> se siguen apreciando en el resto de los espectros.

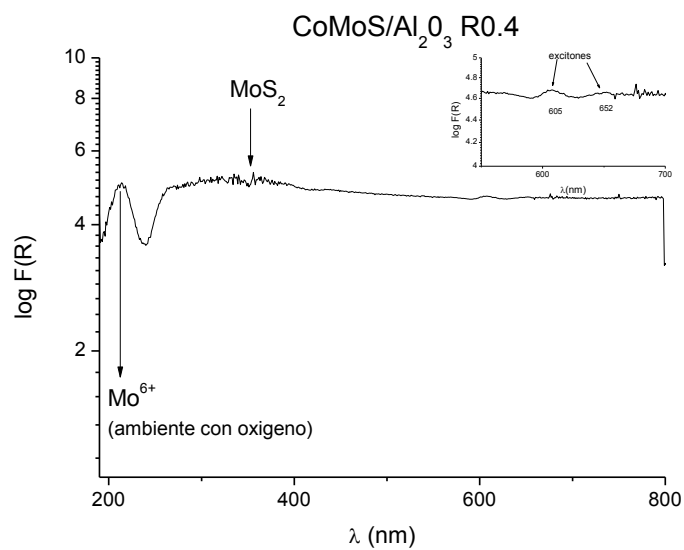


Gráfica 3.47 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.2

## Capítulo 3. Resultados y discusión



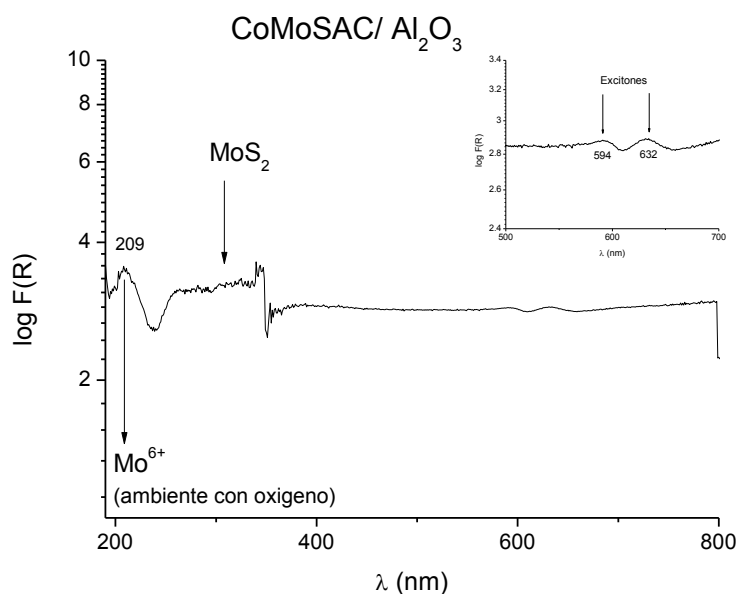
Gráfica 3.48 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.



Gráfica 3.49 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.4

## Capítulo 3. Resultados y discusión

En la gráfica 3.50 se presenta el espectro para el catalizador CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado, donde se sigue observando el máximo correspondiente a Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub>. Sigue presentando las señales correspondientes a MoS<sub>2</sub>.



Gráfica 3.50 Espectro UV-Vis-NIR en la celda (*in situ*) del catalizador sulfurado CoMoAC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La caracterización de los catalizadores sulfurados por DRS UV-Vis-NIR nos permitió observar la presencia de especies oxídicas de Mo en los catalizadores.

La adición de Co cambia las propiedades del MoS<sub>2</sub> y el incremento en la cantidad de Co disminuye la presencia de las especies oxídicas del Mo.



## Capítulo 4. Conclusiones

---

### Capítulo 4. Conclusiones

La promoción del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cobalto generó un aumento en la constante de actividad del DBT y desplazó la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa.

El incremento en la cantidad de Co de manera general no provocó cambios considerables en las constantes. Por otro lado, la adición de ácido cítrico generó un incremento en todas las constantes.

A través de la caracterización por SEM-EDS de los catalizadores sulfurados se observó que la adición de Co generó un mayor nivel de sulfuración en el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, el incremento en la cantidad de Co puede generar la formación de especies no deseadas como sulfuro de cobalto (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>).

A través de la caracterización por DRS UV-Vis-NIR de los catalizadores oxidados, se observó que el incremento en la cantidad de Co genera la formación de un contenido creciente de especies inactivas. Estas especies de Co se presentan como Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub> y Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub> en aluminato de cobalto (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y el óxido de Co (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La señal proveniente de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>, responsable de la actividad catalítica, se traslapa con señales más intensas. Sin embargo, es posible observar que crece con el contenido de Co.

La adición de ácido cítrico genera un cambio en la formación de las especies de Co en el catalizador. Inhibe la formación de las especies Co<sup>3+</sup><sub>Oh</sub> y Co<sup>2+</sup><sub>Td</sub>, favoreciendo solamente la formación de Co<sup>2+</sup><sub>Oh</sub>.

La caracterización por DRS UV-Vis-NIR de los catalizadores sulfurados nos permitió ver como la presencia de Co modifica las propiedades electrónicas del MoS<sub>2</sub>. También nos permitió observar la presencia de especies oxídicas del Mo (Mo<sup>6+</sup><sub>Oh</sub> y Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub>) en el catalizador sulfurado, las cuales desaparecen o disminuyen conforme aumenta el Co. La presencia de Mo<sup>6+</sup><sub>Td</sub> no desaparece, lo que nos confirma que es una especie difícil de sulfurar.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

El realizar la caracterización por DRS UV-Vis-NIR en un ambiente controlado (dentro de la celda) nos permitió diferir claramente entre las especies de Mo ( $\text{Mo}^{6+}_{\text{Oh}}$  y  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Td}}$ ) presentes. También nos permitió observar que la presencia de agua en los catalizadores intensifica los espectros, sobre todo en la región de alta energía.

## Apéndice A. Preparación de catalizadores

---

### Apéndice A. Preparación de catalizadores

Cálculos para conocer la cantidad necesaria de HMA:

Moles de molibdeno necesario:

$$n_{Mo} = Masa_{soporte} * \text{área superficial} * \text{carga del catalizador} * no. Avogadro^{-1}$$

$$n_{HMA} = n_{Mo} * \left( \frac{n_{HMA}}{n_{Mo}} \right)_{estequiometrica}$$

$$masa_{HMA} = n_{HMA} * PM_{HMA}$$

Para determinar el volumen de impregnación:

$$volumen_{requerido} = masa_{al\ minima} * (\text{volumen impregnación})$$

Considerando el volumen del matraz aforado:

$$masa_{HMA\ real} = volumen_{matraz} * \left( \frac{masa_{HMA}}{volumen_{requerido}} \right)$$

Para preparar catalizadores CoMo:

Se emplea las moles de molibdeno anteriormente obtenidas. Para una relación de 0.3 se tiene:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$$

Despejando Co, tenemos:

$$Co = \frac{0.3}{0.7} Mo$$

$$masa_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = Co * PM_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

## Apéndice A. Preparación de catalizadores

---

Considerando el volumen del matraz aforado:

$$masa_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \text{ real}} = volumen_{matraz} * \left( \frac{masa_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{volumen_{requerido}} \right)$$

Para la preparación del catalizador CoMoAC:

$$\frac{AC}{Mo} = 1$$

Despejando AC:

$$AC = 1 * Mo$$

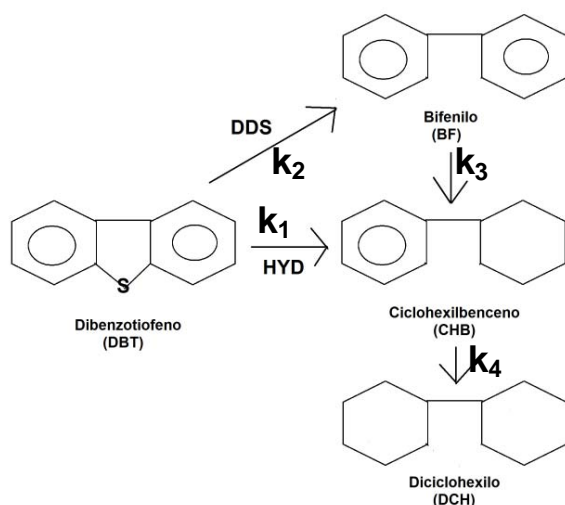
Se emplean las moles de Mo anteriormente. Considerando que la relación metálica  $Co/(Co+Mo) = 0.3$ , los cálculos son los anteriores.

### Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

Para obtener los valores de las constantes involucradas se procedió a obtener las ecuaciones cinéticas de las mismas, para después mediante un método matemático no lineal GRG (generalized reduced gradient) de excel, ajustar los valores experimentales.

#### B.1 Cálculo de las constantes para la reacción de HDS de DBT.

El mecanismo que se emplea para la hidrodesulfuración del DBT es el siguiente:



Para simplificar la escritura de las ecuaciones cinéticas se usará la siguiente nomenclatura:

A = DBT, B = BF, C = CHB, D = DCH.

Considerando que el hidrógeno se encuentra en exceso y que el orden de la reacción es de pseudo primer orden:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_B = C_A(k_1 + k_2) \quad (1)$$

## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

---

A partir de ahora llamaremos  $k_1 + k_2 = k$

Integrando (1) se tiene:

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad \text{_____} (2)$$

Para el Bifenilo se tiene:

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A - k_3 C_B \quad \text{_____} (3)$$

Sustituyendo (2) en (3):

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_{A0} e^{-kt} - k_3 C_B \quad \text{_____} (4)$$

Integrando (4):

$$C_B = \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k} \quad \text{_____} (5)$$

## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

---

Para el ciclohexilbenceno:

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A + k_3 C_B - k_4 C_C \quad \text{_____} (6)$$

Sustituyendo (2), (5) en (6):

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-kt} + k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k} - k_4 C_C \quad \text{_____} (7)$$

Integrando (7) se tiene:

$$C_C = \frac{k_1 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{k_4 - k} + k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k)} - k_3 \frac{k_2 C_{A0} (e^{-k_4 t} - e^{-k_3 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k)} \quad \text{_____} (8)$$

Considerando que el DCH es el producto final se tiene:

$$C_D = 1 - C_A - C_B - C_C \quad \text{_____} (9)$$

Para el ajuste de los datos experimentales, las ecuaciones obtenidas se dividieron entre la  $C_{A0}$ .

## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

---

### B. 2 Datos experimentales.

El análisis de las muestras tomadas de las reacciones de HDS del DBT se realizó en un cromatógrafo de gases. Como se sabe, para cada molécula se tiene un tiempo de retención único (tiempo en el cual el analito recorre la columna), con el cual se identificaron cada una de las moléculas involucradas. El área bajo la curva del pico del cromatograma puede asociarse con la concentración.

Con los conteos obtenidos para la concentración de cada molécula se obtuvo el rendimiento por muestra a lo largo de la reacción. Esto se hizo para cada uno de los catalizadores. Para obtener el rendimiento, se empleó la siguiente ecuación.

$$\text{rendimiento} = \frac{\text{conteo}_{\text{molécula}}}{\text{conteo}_{\text{total}}}$$

Como la diferencia entre el total de cada conteo es del 5%, se considera que el DBT es constante en cada muestra, por lo que se dividió entre el total de la muestra y no entre el conteo de DBT. Para la elaboración de la gráfica así como para el ajuste de los datos experimentales los conteos de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) no se consideraron, debido a que al emplear catalizadores promovidos y al ser un intermediario no era fácil de seguir durante la reacción.

Se usará la reacción de HDS de DBT con el catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  R0.3 para ejemplificar lo anterior.



## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

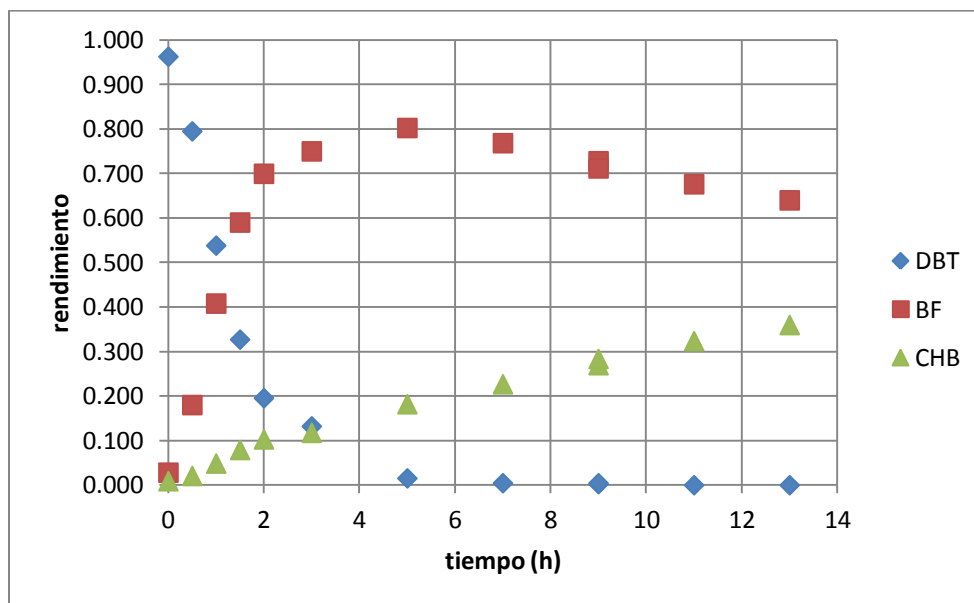
Tabla B.2.1 Conteos obtenidos de la HDS de DBT con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3

t (h)	DBT	THDBT	BF	CHB	suma
0	8958	0	262	84	9304
0.5	7722	39	1749	202	9712
1	5148	46	3903	466	9563
1.5	3107	32	5605	752	9496
2	1779	16	6368	937	9100
3	1204	0	6829	1071	9104
5	142	0	7403	1678	9223
7	42	0	7077	2089	9208
9	21	0	6523	2417	8961
9	38	0	6074	2420	8532
11	0	0	5988	2867	8855
13	0	0	5599	3148	8747

Tabla B.2.2 Rendimiento de las moléculas en la HDS de DBT con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R03

DBT	THDBT	BF	CHB	SUMA
0.963	0.000	0.028	0.009	1.000
0.795	0.004	0.180	0.021	1.000
0.538	0.005	0.408	0.049	1.000
0.327	0.003	0.590	0.079	1.000
0.196	0.002	0.700	0.103	1.000
0.132	0.000	0.750	0.118	1.000
0.015	0.000	0.803	0.182	1.000
0.005	0.000	0.769	0.227	1.000
0.002	0.000	0.728	0.270	1.000
0.004	0.000	0.712	0.284	1.000
0.000	0.000	0.676	0.324	1.000
0.000	0.000	0.640	0.360	1.000

## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT

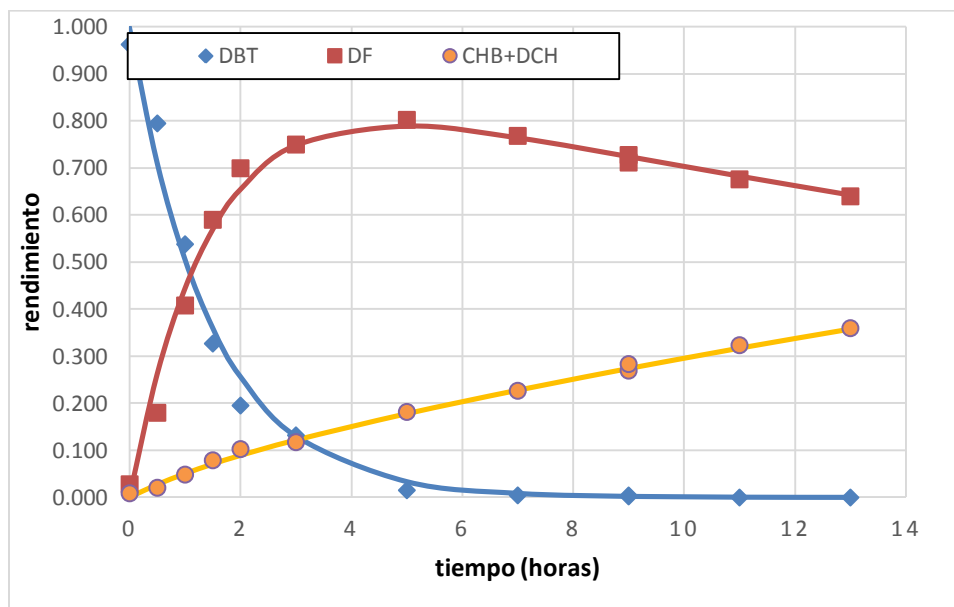


Grafica B.2 Rendimiento de DBT, BF y CHB de la HDS de DBT con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.

### B.3 Ajuste de los datos experimentales para la obtención de las constantes.

El ajuste y obtención de las constantes se realizó empleando Excel. Con las ecuaciones cinéticas obtenidas en el inciso B.1 se procedió a calcular la concentración de cada molécula para cada muestra, dando valores arbitrarios a las constantes involucradas. Posteriormente se obtuvo (para cada molécula) la diferencia del valor calculado respecto al experimental y se elevó al cuadrado. Se sumó el total de las diferencias al cuadrado para cada molécula y se sumó el total de estas sumas. Aplicando solver y fijando como celda objetivo la suma total de las diferencias cuadradas, cambiando los valores de las constantes con valores mínimos se obtuvieron las constantes. Del proceso anterior se gráfico las concentraciones de cada molécula obtenida experimentalmente (puntos) y la calculada (línea). Se observa que los valores obtenidos a partir del ajuste no se encuentran tan alejados de los experimentales, lo que nos indica que los valores de las constantes son lo más parecido a la realidad.

## Apéndice B. Constantes de reacción de la HDS del DBT



Grafica B.3 Comparación entre los valores experimentales y los valores obtenidos del ajuste para la HDS de DBT con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> R0.3.

### B.4 Obtención de las constantes.

Las constantes ( $k'$ ) que se obtuvieron del ajuste anterior se encuentran en las unidades de (1/h), para obtenerlas considerando la cantidad de catalizador, estas constantes se multiplicaron por el volumen empleado de la disolución de reacción y divididas entre la cantidad de átomos de Mo empleados en cada catalizador:

$$k = k' \left( \frac{\text{Volumen}_{\text{solución}}}{\text{átomos de Mo}} \right) \equiv \frac{\text{cm}^3}{\text{s} * \text{átomos de Mo}}$$

Para obtener la constante por átomos metálicos, es el mismo procedimiento, solo se sustituye los átomos de Mo por los átomos metálicos, los cuales se obtienen:

$$\text{átomo metálicos} = \text{átomos de Mo} + \text{átomos de Co}$$

### Referencias Bibliográficas

1. I: Chorckendorff, J. W. Niemantsverdriet, Concepts of modern Catalysis and kinetics, Editorial Wiley-VCH, 2007 ISBN.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, Catalysis Today 153 (2010) 1.
3. F. Dumeignil, J-F Paul, E. Veilly, E.W. Quian, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe, Applied Catalysis A: General 289 (2005) 51.
4. Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
5. J. Iluch Upí, tecnología y margen de refinado del petróleo, editorial Díaz de Santos, 2008 ISBN.
6. C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, K. Choi, S.H. Moon, Applied Catalysis A. General 200 (2000) 233.
7. R. Z. Lee, F. T.T. Ng, Catalysis Today 116 (2006) 505.
8. J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, Journal of Catalysis 249 (2007) 220
9. C. Lee, J. Hong, W. R. Lee, D. Y. Kim, J. H. Shim, Journal of Solid State Chemistry 211 (2014) 113.
10. H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 195 (2003) 173.
11. A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Journal of Catalysis 308 (2013) 306.
12. H. Topsøe, Applied Catalysis A; General 322 (2007) 3.
13. P. Afanasiev, Journal of Catalysis 269 (2010) 269.
14. J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, Applied Catalysis A: General 132 (1995) 317.
15. A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J-F. Paul, E. Payen, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 1261.
16. P. Castillo- Villalón, J. Ramirez, R. Castañeda, Journal of Catalysis 294 (2012) 54.

## Referencias Bibliográficas

---

17. P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, J. A. Vargas-Luciano, *Journal of catalysis* 320 (2014) 127.
18. P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix, *Catalysis Today* 130 (2008) 75.
19. M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, *Catalysis Today* 86 (2003) 173.
20. A. Jos van Dillen, R. J. A.M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 257.
21. N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, *Applied Catalysis A: General* 374 (2010) 228.
22. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catalysis Today* 49 (1999) 441.
23. J. P. Thielemann, T. Ressler, A. Walter, G. Tzolova-Müller, C. Hess, *Applied Catalysis A: General* 399 (2011) 28.
24. R. M. Ramadan, A. S. Attia and M. F. El-Shahat, *Polyhedron* 15 (1996) 301.
25. J. Janas, T. Shishido, M. Che, S. Dzwigaj, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 196.
26. P. Selvam, S.K. Mohapatra, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 276.
27. S. Kurajica, J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzeta, V. Mandic, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 587.
28. S. Kurajica, E. Tkalceca, B. Grzeta, D. Ivekovic, V. Mandic, J. Popovic, D. Kranzelic, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3223.
29. T. Das, G. Deo, *Catalysis Today* 198 (2012) 116.
30. T. Das, G. Deo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 350 (2011) 75.
31. R.A. Viscarra Rossel, R.N. McGlynn, A.B. McBratney, *Geoderma* 137 (2006) 70.
32. S.J. Palmer, B. J. Reddy, R. L. Frost, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2009) 1814.
33. K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F. Bozon-Verduraz, *Journal of Catalysis* 226 (2004) 16.
34. *Advances in Catalysis*, volumen 52 página 129 ISBN.

## Referencias Bibliográficas

---

35. R. A. Castañeda Sánchez, "Estudio de la promoción de  $\text{MoS}_2$  con Co(Ni) en catalizadores de HDS soportados en alúmina", tesis licenciatura, UNAM 2011.
36. J. P. Wilcoxon, P. P. Newcomer, G. A. Samara, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 7934.
37. D.M. D. J. Singh, T. Pradeep, J. Bhattacharjee, U.V. Waghmare, *Journal of American Society for Mass Spectrometry* 18 (2007) 2191.