



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Análisis de la Selectividad Hidrogenación/Desulfuración de
catalizadores CoMo/SiO₂/Al₂O₃ en la reacción de
Hidrodeshulfuración de Dibenzotiofeno**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

Rocío Carrillo Flores



Ciudad Universitaria, CD. MX., Marzo 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: **Profesor:** Jorge Fernando Ramírez Solís

VOCAL: **Profesor:** Perla Yolanda Castillo Villalón

SECRETARIO: **Profesor:** Rodolfo Ruiz Trejo

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: **Profesor:** Antonio García Vila

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Jorge Ramírez Solís

SUPERVISOR TÉCNICO:

Aline Villarreal Medina

SUSTENTANTE:

Rocío Carrillo Flores



AGRADECIMIENTOS

Al proyecto IN 113015 DGAPA-PAPIIT, PAIP-FQ-UNAM por el apoyo económico brindado en la elaboración de esta tesis.



RESUMEN

Existe un gran interés para obtener una descripción detallada de las reacciones catalíticas de hidrotratamiento que ocurren durante la desulfuración de combustibles de transporte, ya que para la optimización y mejoramiento de los catalizadores de HDS es necesario conocer los sitios activos asociados a cada paso de las rutas de reacción, hidrogenación y desulfuración directa.

La actividad y selectividad en el catalizador de la reacción de hidrodeshulfuración, se verán afectadas al cambiar la longitud y apilamiento de las nanopartículas activas sulfuradas ya que se modifica la relación de átomos de molibdeno en el borde del plano superior a sitios coordinativamente insaturados en los bordes, sitios relacionados con las reacciones de hidrogenación y desulfuración directa respectivamente. El aumento en la carga metálica en el catalizador tendrá repercusiones en este sentido.

Para corroborar esta idea en el presente trabajo se prepararon y caracterizaron catalizadores $\text{CoMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}(X)/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ con diferentes cargas de Mo ($X=1.4, 2.1, 2.8$ y 3.5) para variar la morfología de los nanocristales de MoS_2 promovidos con cobalto. Se estableció una correlación entre los resultados de actividad catalítica en la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno y las variaciones morfológicas de las nanopartículas de MoS_2 analizadas mediante TEM. También se caracterizó la fase Co-Mo-S por medio de FTIR.

Los resultados de la estimación de la magnitud relativa de sitios obtenida del área de las bandas de IR asignadas a los sitios Co-Mo-S podrían sugerir que los sitios CUS son capaces de llevar a cabo las dos rutas de reacción (DDS y HYD). Mientras que la ruta de HYD está linealmente relacionada con los átomos de Mo de borde superior de los cristales de MoS_2 (proporcionales a los sitios BRIM) para moléculas como el DBT.



Contenido

.....	
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Combustibles fósiles: la fuente principal de energía.....	7
1.2. Procesos de hidrotratamiento.....	10
1.3. Catálisis en procesos de hidrotratamiento	11
1.4. Rutas de reacción HDS: DDS y HYD	12
2. ANTECEDENTES	14
2.1. Catalizador MoS ₂ y modelo Co-Mo-S	14
2.2. Efecto del promotor	17
2.3. Efecto del soporte.....	18
2.4. Estructura de la superficie del soporte (Al ₂ O ₃ y SiO ₂)	20
HIPÓTESIS	23
OBJETIVOS GENERALES	23
OBJETIVOS PARTICULARES	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
3.1. Preparación del soporte	24
3.2. Elaboración de los catalizadores	25
3.3. Etapa de activación.....	26
3.4. Pruebas de Actividad	27
3.5. Fisorción de Nitrógeno.....	28
3.6. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDX y de transmisión TEM	29
3.7. Espectroscopia electrónica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	30
3.8. Espectroscopia DRS-UV	31
4. RESULTADOS	32
4.1. Caracterización del soporte	32
4.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	32
4.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo.....	33
4.1.3. Fisorción de N ₂	32
4.2. Caracterización de los catalizadores oxidados.....	35
4.2.1. Análisis elemental.....	35
4.2.2. Fisorción de N ₂	36
4.2.3. Espectroscopía DRS UV-Vis-NIR	40



4.3.	Actividad catalítica de HDS de DBT	42
4.4.	TEM	48
4.5.	FTIR de adsorción de CO	51
5	DISCUSIÓN	56
5.1	Relación CoMo/Mo.....	56
5.2	Actividad vs Dispersión de Borde	58
5.3	Actividad vs Área IR-CO _{CoMoS} /g.....	59
6	CONCLUSIONES	62
	Apéndices	63
	Referencias	80



INTRODUCCIÓN

En este capítulo se abordará el panorama energético actual, los problemas ambientales debido a los contaminantes producidos durante la combustión, los procesos de hidrodesulfuración utilizados para eliminar estos contaminantes y las características de los catalizadores utilizados en estos procesos.

1.1. Combustibles fósiles: la fuente principal de energía

Como resultado de avances tecnológicos y logros en la industria a través de décadas, hoy en día en el mundo existen varias fuentes de energía. No obstante, según un reporte publicado por Exxon Mobil [1] se estima que el petróleo, el gas natural y el carbón (los tres combustibles a partir de los cuales se establece la economía moderna) serán las fuentes del 80% de energía consumida en 24 años. En el año 2014, globalmente se consumieron cerca de 550 cuatrillones de BTU's de energía, equivalente a 12 millones de galones de gasolina por día, de acuerdo a las predicciones habrá un incremento del 25% en el año 2040.

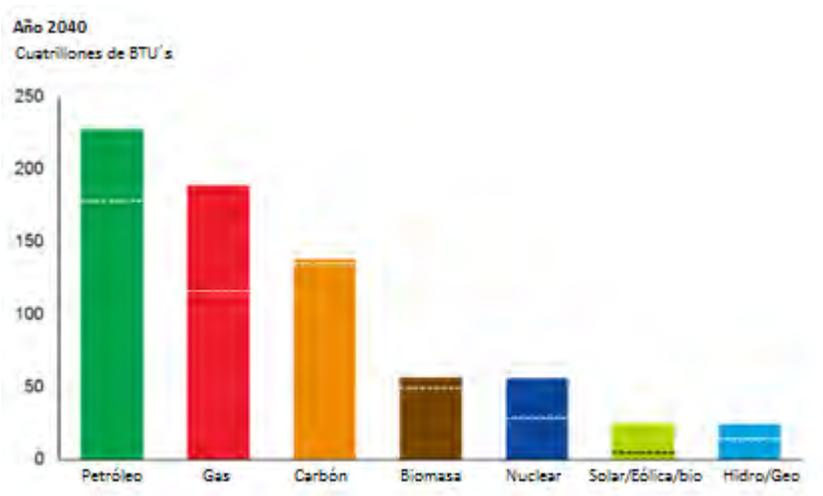


Figura 1. Estimación de la demanda global de energía en el año 2040 (adaptado de [1]).



Se estima también que habrá un incremento en el consumo de combustibles más limpios, en particular gas natural, pero los combustibles derivados del petróleo permanecerán a la cabeza, como se observa en la figura 1, aportarán casi 1/3 de la demanda mundial energética ya que son esenciales para el transporte y como materia prima en la industria petroquímica.

El petróleo crudo contiene una mezcla compleja de hidrocarburos de diferente peso molecular y puntos de ebullición en donde principalmente se encuentran parafinas, compuestos aromáticos y pequeñas cantidades de compuestos azufrados y nitrogenados. Durante la combustión en los motores, estos compuestos azufrados y nitrogenados forman óxidos de azufre (SOx) y óxidos de nitrógeno (NOx) causantes de problemas de salud en seres vivos y contaminación en agua, suelo y atmósfera [2,3].

Con el fin de abastecer la demanda mundial de energía, al tiempo en que se lucha por combatir los problemas ambientales y de salud, nos enfrentamos a la necesidad de producir combustibles con menor grado de contaminantes.

En particular, se sabe que la cantidad de emisiones de SOx es directamente proporcional a la cantidad de azufre presente en el combustible. Por esto, gracias a normas reguladas, el contenido de azufre en combustibles de transporte, como el diésel, ha sido reducido a niveles ultra bajos (ULSD) en muchos países con el fin de mejorar la calidad del aire y reducir las emisiones dañinas de los motores de transporte. Por consiguiente, la comunidad científica en todo el mundo dirige su atención al estudio de los factores que influyen en las reacciones de desulfuración profunda de diésel a niveles ultra bajos (> 15 ppm) [2,4].

En México, en la NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005 [4] se establecen las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles, líquidos y gaseosos (NOM 86). En la tabla 1, se muestra el contenido permitido de azufre en diésel en la república mexicana.



Tabla 1. Especificaciones sobre contenido de azufre en diésel en México (2006, adaptado de [4]).

NOMBRE DEL PRODUCTO			PEMEX DIESEL	DIESEL (1)
Propiedad	Unidad	Método de prueba		
Azufre Total	ppm peso	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos x de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)	Zona Fronteriza Norte Enero 2007: 15 máximo ZMVM,ZMG,ZMM Enero 2009: 15 máximo Resto del País Septiembre 2009: 15 máximo	5000 máximo

Observaciones:

(1) Producto para motores a diésel para servicio agrícola y marino. No debe utilizarse en motores a diésel para uso automotriz.

ZMVM Zona Metropolitana del Valle de México

ZMG Zona Metropolitana de Guadalajara

ZMM Zona Metropolitana de Monterrey

ASTM D 4294-03 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.

ASTM D 5453-05 Standard Test Method for the Determination of Total sulfur in Light Hydrocarbons.



1.2. Procesos de hidrotratamiento

Para reducir las emisiones de SO_x y cumplir con las reglamentaciones establecidas en contenido de azufre, existen los procesos de hidrotratamiento en los cuales se remueve: azufre (Hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno (hidrodesnitrogenación, HDN), oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO) y metales (hidrodesmetalización, HDM) de las diferentes fracciones de petróleo, separadas previamente de acuerdo a su punto de ebullición [5].

En la figura 2, se presenta un esquema simplificado de una refinería de petróleo crudo por destilación atmosférica en donde se obtienen productos como GLP, gasolina, keroseno y diésel. Como se muestra, todos los productos finales son purificados en unidades de hidrotratamiento haciéndolo uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria [6,7].

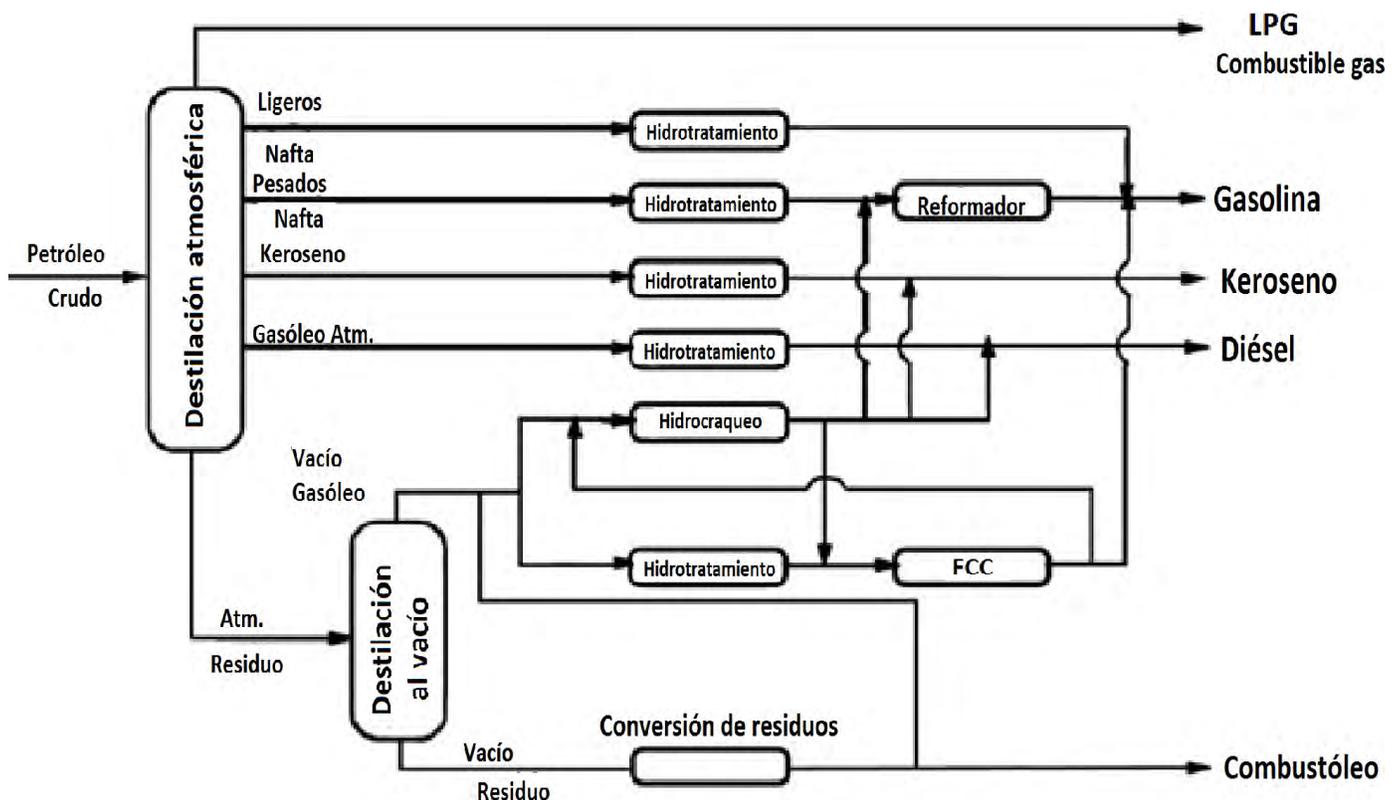


Figura 2. Esquema simplificado de una refinería de petróleo crudo (adaptado de [6]).



Todos los procesos de hidrotreatmento usan hidrógeno como reactivo, y las camas catalíticas de los reactores donde se lleva a cabo el proceso están compuestas por sulfuros de metales de transición. De estos catalizadores se hablará a continuación [2,6,7].

1.3. Catálisis en procesos de hidrotreatmento

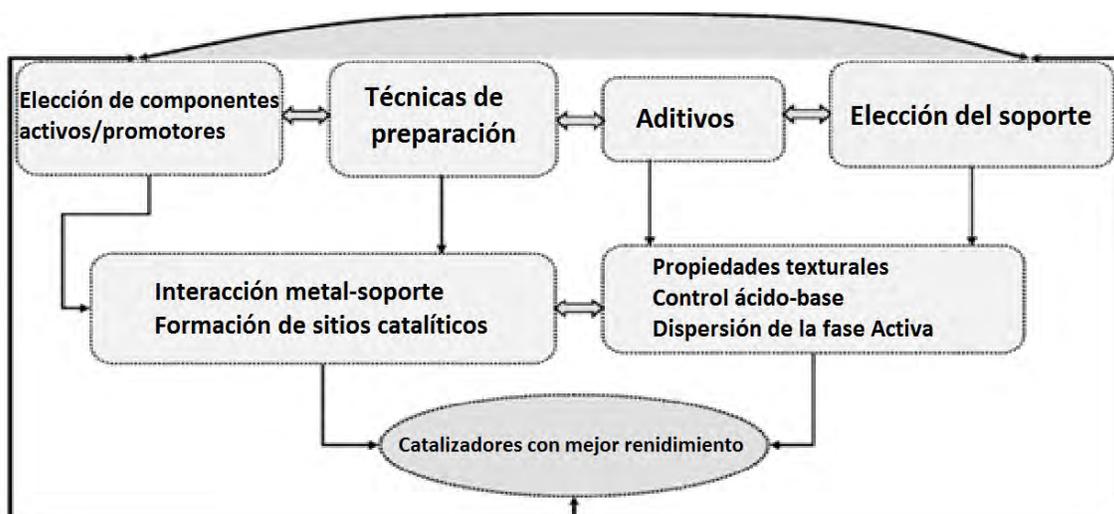


Figura 3. Parámetros a considerar para la elaboración de catalizadores (adaptado de [2]).

Los catalizadores de hidropocesamiento soportados tienen principalmente dos componentes: la fase activa y el soporte. En la figura 3, se presenta un esquema simplificado que reúne los parámetros importantes a considerar al momento de sintetizar un catalizador para hidropocesamiento:

1.- Elección de *componente activo y promotores*: los metales más importantes para la catálisis están en los grupos VIII y I-B de la tabla periódica. Los catalizadores pueden ser bi-metálicos (CoMo, NiMo, NiW) o trimetálicos (NiMoW) [8,9,10,11].



2.-El *soporte* es muy importante ya que interacciona con la fase activa, afecta las propiedades ácido-base del catalizador y proporciona dispersión y estabilidad a la fase activa. Se han investigado una gran variedad de soportes como Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Carbón, Zeolitas, SBA-15, MCM-41 [8,11,12,13,14].

3.- Los *aditivos* también pueden modificar la interacción de la fase activa con el soporte. Algunos de los aditivos más usados son: agentes quelantes (ácido cítrico, urea, glicol, NTA y EDTA), B, F, P, Ga, La, Mg, Zn, Si y V, entre otros. [15,16,17,18].

4.-Las *técnicas de preparación* como CVD, coimpregnación, adsorción e intercambio iónico, coprecipitación, deposito-precipitación y variaciones en los procedimientos de sulfuración influyen en la formación y dispersión de la fase activa del catalizador [7,9,11,13,19,20].

Los catalizadores de MoS_2 han sido utilizados para los procesos de hidrotratamiento, generalmente estos catalizadores son soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y promovidos con cobalto o níquel. Cabe mencionar que estos catalizadores no logran disminuir los contenidos de azufre de algunas corrientes de alimentación (como el diésel) a niveles ultra bajos a condiciones normales de operación, y se requieren condiciones más rigurosas como altas temperaturas y mayores presiones parciales de hidrógeno [2,7,11]. Esto se debe a que existe una gran variedad de moléculas organoazufradas contenidas en el petróleo las cuales presentan diferente actividad para desulfurarse. Entre las moléculas que presentan mayor dificultad para desulfurar destacan: Dibenzotiofeno (DBT), 2,8 Dimetildibenzotiofeno (2,8- DMDBT), 4 Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [2,6].

1.4. Rutas de reacción HDS: DDS y HYD

Para la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) en la cual se remueve el azufre de moléculas como el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil-sustituidos (como el 4,6-



DMDBT), se reportan [2,21] dos rutas principales de reacción: desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD). La ruta de hidrogenación ha ganado importancia debido a que la calidad del petróleo crudo ha ido disminuyendo, debido a que tiene una menor gravedad API y una elevada cantidad de compuestos refractarios hacia la HDS, reaccionando principalmente por esta ruta. Pero una hidrogenación excesiva de la alimentación es cara y puede cambiar la calidad del combustible. Por esto es importante comprender con detalle la selectividad del catalizador con respecto a la DDS e HYD.

Para comprender la selectividad del catalizador con respecto a las dos rutas de hidrodesulfuración se han propuesto modelos que explican la naturaleza de los sitios activos para catalizadores de hidrodesulfuración no promovidos, no soportados, promovidos y soportados, estos modelos se explicarán en el siguiente capítulo.



2. ANTECEDENTES

Para mejorar los catalizadores de HDS se requieren conocer profundamente las moléculas y los sitios catalíticos donde se lleva a cabo la reacción, así como las estrategias para aumentar la actividad de estos catalizadores. En este capítulo se presentan las características principales de los catalizadores para hidrodesulfuración profunda haciendo énfasis en el cambio en la longitud y apilamiento y el efecto de estos cambios en la actividad catalítica.

2.1. Catalizador MoS₂ y modelo Co-Mo-S

Los catalizadores más utilizados para realizar la hidrodesulfuración de combustibles fósiles, como gasolina y diésel, están formados por nanocristales de MoS₂ promovidos con Co y soportados en Al₂O₃ [9,17,23,24,25].

Daage y Chianelli inicialmente desarrollaron un modelo: “El modelo Rim-Edge” [22] que correlaciona el apilamiento con la selectividad de los catalizadores de MoS₂ no promovidos y no soportados hacía las rutas de HYD o DDS. Ellos distinguieron dos tipos de sitios basados en su localización dentro de las capas del cristal de MoS₂: los sitios “rim” localizados en las capas de la parte superior e inferior del cristal disponibles para hidrogenar y para romper enlaces C-S y los sitios de borde “edge” localizados en los bordes intermedios. El modelo rim sugiere que la escisión de los enlaces C-S puede ocurrir en ambos sitios (de borde y rim) del MoS₂ mientras que la hidrogenación sucede exclusivamente en sitios rim [2]. También propusieron, que los átomos de Mo en los bordes de las capas superiores e inferiores de los cristallitos de MoS₂ son activos para la hidrogenación e hidrogenólisis directa del DBT y aquellos que están en las capas intermedias del cristal realizan únicamente la hidrogenólisis directa del enlace C-S produciendo bifenilo. [15]

Para la estructura de un catalizador de MoS₂ se ha demostrado que el cristal tiene forma triangular o hexagonal. La triangular con bordes de Mo y la hexagonal con



dos diferentes terminaciones, el borde de Mo y el borde de S. La estructura hexagonal se ejemplifica en la figura 4 [2, 26].

Tøpsoe et al., propusieron el modelo Co-Mo-S [25], utilizando técnicas como STM (Scanning tunnelling microscopy, microscopía electrónica de tunelaje), ver figura 4, en combinación con herramientas computacionales basadas en DFT (density functional theory, teoría de funcional de la densidad) para investigar defectos atómicos, sitios de borde y de esquina y observar intermediarios de reacción. Con esto obtuvieron una mayor comprensión de la estructura atómica, de la morfología del MoS_2 y del arreglo de las fases mixtas Co-Mo-S y Ni-Mo-S [25,27].

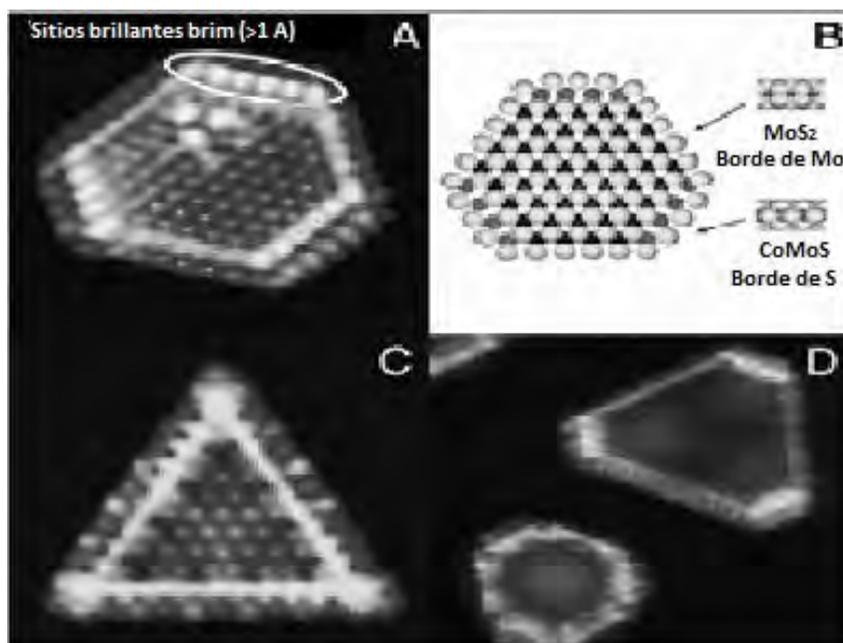


Figura 4. Imágenes de STM de estructuras A) Co-Mo-S, C) MoS_2 , D) Ni-Mo-S y B) un modelo de esferas de Co-Mo-S (adaptado de [25]).

De acuerdo a este modelo existen dos tipos de sitios, los sitios CUS donde se lleva a cabo la DDS y los sitios BRIM para la ruta de HYD [2], estos sitios se ilustran en la figura 5.

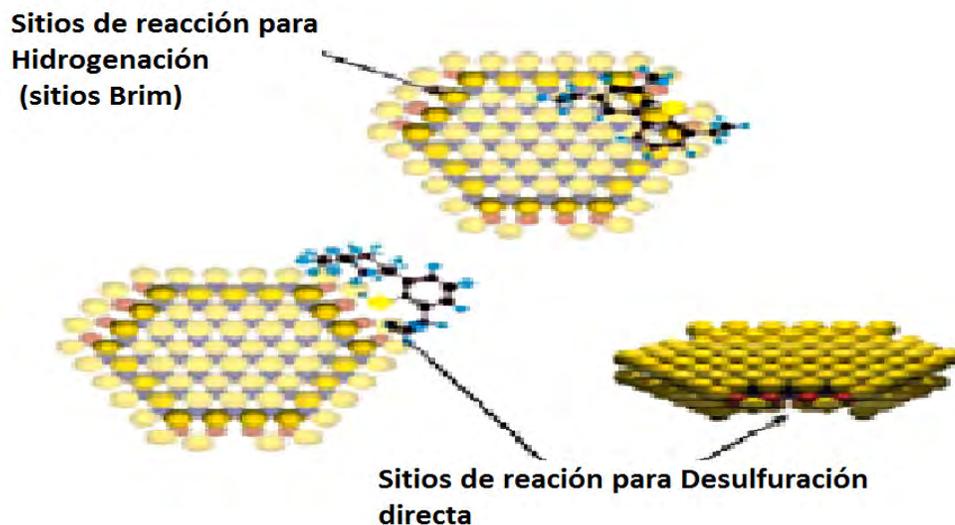


Figura 5. Sitios BRIM para la ruta de hidrogenación y sitios coordinativamente insaturados para la ruta de desulfuración directa (adaptado de [2]).

En las figuras 4 y 5, se observan las pequeñas partículas sulfuradas dentro de las cuales aparecen puntos más brillantes, a los cuales los investigadores llamaron sitios BRIM que están localizados adyacentes a los bordes de Mo y S. Debido a su carácter metálico y a que están localizados en el plano superior del nanocristal, los sitios BRIM permiten que las moléculas organoazufradas se adsorban horizontalmente mediante enlace π , e incluso permite la adsorción de aquellas moléculas con sustituyentes en las posiciones 4 y 6 que causan impedimento estérico. Esto se logra porque uno de los anillos del benceno es hidrogenado antes de llevar a cabo la extracción del azufre, gracias al hidrógeno en los bordes vecinos en forma de grupos SH [2,25,26].

Por otro lado, la DDS (figura 5) en la que se lleva a cabo el rompimiento de los enlaces C-S, ocurre en sitios de Mo coordinativamente insaturados (CUS) que se encuentran en los bordes de los cristales de sulfuro de molibdeno promovido con cobalto interaccionando con grupos sulfidrilos (S-H) [2,21].



2.2. Efecto del promotor

El modelo Co(Ni)-Mo-S propuesto por Topsøe [25] permite explicar las propiedades catalíticas de los catalizadores de las reacciones de hidrotratamiento. En este modelo, los nanocristales de MoS₂ poseen átomos de promotor, en los bordes de las capas de MoS₂.

Los átomos de los promotores prefieren ocupar sitios en los bordes de S del cristal de MoS₂ [25,28,29]. En la figura 6 se muestra el esquema de la estructura Co-Mo-S y otras especies sulfuradas de Co soportadas en alúmina.

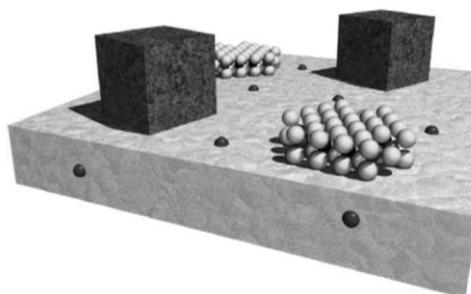


Figura 6. Fase Co-Mo-S y otras estructuras de sulfuro de cobalto y Co en alúmina [25].

Los efectos que tiene la adición de cobalto al nanocristal de MoS₂ se enlistan a continuación:

- Michiaki Adachi mostró que la tendencia de actividad contra la cantidad de átomos de Co que se pueden incorporar en la fase Co-Mo-S sigue el comportamiento de una curva tipo volcán, con un máximo a 4.6 % en peso de cobalto, cuando el soporte contenía 15 % en peso de Mo. Arriba de esta carga, los átomos de Co no se acomodaban dentro del cristal de MoS₂ y formaban una fase separada por lo que la actividad disminuía [9].
- Berhault et al., explican que el cobalto actúa como unión entre dos capas de cristales de MoS₂ lo que aumenta el apilamiento de los nanocristales [11].
- Estudios en la HDS de DBT en catalizadores MoS₂ promovidos con cobalto, muestran que la ruta de DDS es mejorada selectivamente en comparación con la ruta de HYD [2].



Una de las explicaciones del efecto promotor considera que la sinergia entre el Co y el Mo en la fase Co-Mo-S se debe al debilitamiento del enlace metal azufre. Varias teorías se propusieron al respecto: Norskov et al., [30] encontraron que entre más débil la fuerza del enlace del azufre con el metal, habría mayor actividad de HDS. Si la velocidad de HDS es proporcional al número de sitios activos (por ejemplo, vacantes de azufre) entonces la fuerza de enlace del azufre sería inversamente proporcional. Harris y Chianelli [31] propusieron gracias a la interpretación de las tendencias periódicas encontradas por Pecoraro y Chianelli [32], que el aumento en la actividad de la fase promovida con Co está relacionado a la donación de un electrón del Co al Mo disminuyendo la fuerza de enlace de Mo-S.

Este efecto de sinergia fue confirmado por Thomazeau et al., [33] gracias a curvas de predicción de volcán basadas en la energía de enlace del azufre y la actividad HDS, en donde se encontró que el catalizador con mayor número de promotores, NiMoWS, tenía la mayor actividad comparado con los catalizadores con menor número de promotores como NiWS, NiMoS, CoWS y CoMoS.

2.3. Efecto del soporte

Los metales que componen los catalizadores, se depositan en un soporte ya que generalmente las pequeñas partículas de metal son inestables y propensas al sinterizado, particularmente a temperaturas típicas de las reacciones catalíticas. Para depositar los elementos catalíticos, se utilizan soluciones de las sales precursoras que permiten a los metales colocarse dentro de los poros de un soporte (cuya área debe ser grande para maximizar la fase dispersa). Al final, el solvente es removido mediante diversas técnicas de secado [2,7].

Dependiendo de la fuerza del enlace entre el metal activo (Mo) y el soporte, se propuso una clasificación de las estructuras de la fase Co(Ni)-Mo-S principalmente en dos tipos (I y II) con diferentes propiedades catalíticas y por lo tanto diferente



actividad, recientemente se propuso una fase Co-Mo-S tipo III, pero se hará énfasis en las tipo I y II.

- I. En la fase tipo I, los cristales de sulfuro de molibdeno se encuentran parcialmente sulfurados y tienen enlaces de Mo-O-Al con el soporte. La presencia de dichos enlaces se relaciona con la interacción que ocurre en el estado calcinado entre el Mo y los grupos OH de la superficie de la alúmina. Se ha observado que los enlaces Mo-O-Al incrementan la energía requerida para formar vacantes de azufre y compiten fuertemente con la incorporación del Co en el borde de S [2,19,23,25,28].
- II. En la fase Co-Mo-S tipo II las interacciones del cristal con el soporte son débiles y por lo tanto su sulfuración completa. El MoS₂ en la fase tipo II es menos disperso, consistiendo de múltiples capas. En muchos estudios se ha demostrado que el grado de apilamiento puede ser controlado al manipular cuidadosamente las propiedades del soporte y los parámetros de preparación lográndose la formación de pequeñas monocapas estables de MoS₂. Éstos tendrán una alta dispersión en el borde de MoS₂ por lo que se pueden acomodar más átomos de Co para formar estructuras más activas de monocapas tipo II [2,25]. También se ha observado que la cantidad de Co influye la temperatura de transición en donde se forma la fase tipo II, a medida que aumentan los átomos de Co esta temperatura disminuye [28,23].

Para comprender la importancia y el tipo de las interacciones metal-soporte es necesario entender la química de la superficie del soporte y las sales precursoras. Durante el procedimiento de impregnación, con el cual se elaboraron los catalizadores en esta tesis, varias interacciones son posibles entre los precursores de catalizador disueltos y la superficie del soporte de la cual se hablará a continuación [7].



2.4. Estructura de la superficie del soporte (Al_2O_3 y SiO_2)

Como soporte, la alúmina ofrece grandes áreas superficiales, alta porosidad, alta estabilidad térmica, es relativamente económica y puede ser moldeada en extruidos mecánicamente estables y pellets [7]. Para bajas cargas de molibdeno, se ha reportado que los aniones de molibdeno reaccionan fuertemente preferencialmente con los grupos hidroxilos básicos de la alúmina [15] lo que genera especies de Mo tetraédrico difíciles de reducir y sulfurar.

Por otro lado, utilizar sílice como soporte, es común para catalizadores usados a temperaturas relativamente bajas (cerca de 300°C), tal como la hidrogenación, polimerización o algunas oxidaciones. Comparado con la alúmina, la sílice posee una menor estabilidad térmica, y es propensa a formar especies volátiles dentro del reactor lo que limita su aplicación como soporte [7].

La alúmina y la sílice contienen diferentes tipos de grupos hidroxilos (figura 7 y 8). Estos grupos juegan un importante papel en la preparación del catalizador, ya que representan sitios de anclaje en donde los precursores del catalizador se pueden unir al soporte. Como las sales precursoras están en solución, los grupos hidroxilo reaccionan con protones y grupos OH^- , dando a la superficie carácter iónico. Ocurren las siguientes reacciones de equilibrio [7]:



En la superficie de alúmina, existen 6 grupos hidroxilos con diferentes cargas netas [15], como se muestra en la figura 7 algunos son bases de Brønsted (aceptores de H^+) y otros ácidos Brønsted (donadores de H^+). Después de la deshidroxilación, la superficie desarrolla ácidos de Lewis (aceptor de electrones) en los sitios no coordinados de la alúmina $\text{Al}\delta^+$ [7].

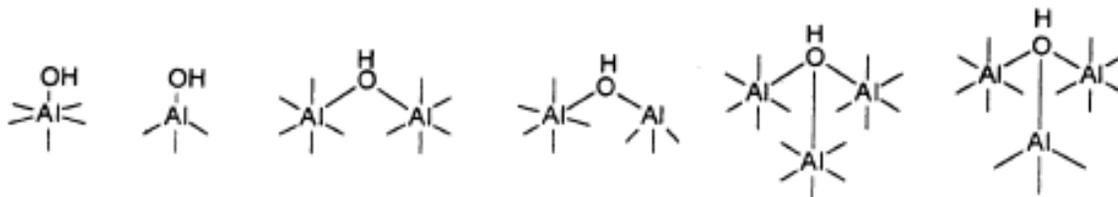


Figura 7. Estructura de grupos hidroxilos en la superficie de alúmina.

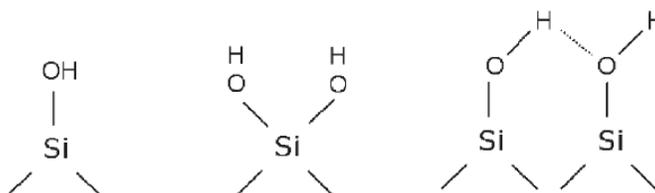


Figura 8. Estructura de grupos hidroxilos en la superficie de Sílice.

Para eliminar los grupos hidroxilo más reactivos de la superficie de la alúmina se ha propuesto el uso de catalizadores con soportes de alúmina recubierta con pequeñas cantidades de diferentes óxidos tales como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , con los que se han observado buenos resultados:

En experimentos con catalizadores de MoS_2 promovidos con níquel, utilizando un soporte de Al_2O_3 con 10% de SiO_2 para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT, se observa como aumentó la ruta de hidrogenación del catalizador [13,34]. Las micrografías obtenidas mediante TEM de los catalizadores sulfurados mostraron que el soporte mixto Al_2O_3 - SiO_2 facilita la sulfuración de las especies activas CoMo y promueve la formación de sitios activos tipo II [19,23]. La alta actividad de los catalizadores soportados en Al_2O_3 - SiO_2 , también se asocia a la disminución de grupos hidroxilos unidos al Al^{3+} en coordinación tetraédrica. También se observó el aumento de la cantidad de sitios CUS con la incorporación de SiO_2 [13]

Por el contrario, en la reacción de HDS de tiofeno con catalizadores CoMo (2.8 átomos de molibdeno/ nm^2) la actividad disminuyó en aquellos soportados en SiO_2 - Al_2O_3 comparados con los soportados en Al_2O_3 , esto debido a que la dispersión de



MoO_3 en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue muy baja, de acuerdo a resultados de reducción a temperatura programada [24]. Resultados parecidos se encontraron en la HDS de tiofeno con catalizadores NiMo [8] en donde la actividad disminuyó al aumentar la cantidad de SiO_2 .

Un ligero aumento en la actividad de HDS de DBT con catalizadores CoMo, se observó en catalizadores soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparados con aquellos soportados en Al_2O_3 [20].

No existe un estudio tal que relacione la morfología de catalizadores en diferentes soportes y la actividad catalítica.

En este trabajo se analiza el comportamiento de la actividad y selectividad de catalizadores CoMo soportados en alúmina recubierta con 4 % peso de SiO_2 utilizando diferentes cargas metálicas en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Se espera que la Al_2O_3 recubierta con 4% peso de SiO_2 fomente la formación de estructuras activas Co-Mo-S tipo II. Se piensa que las variaciones en la morfología de los cristalitos de MoS_2 , ocasionadas por las diferentes cargas metálicas, causarán cambios en la actividad y selectividad hidrogenación/desulfuración de los catalizadores.



HIPÓTESIS

Al cambiar la carga de Mo en catalizadores $\text{CoMo/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se modificará la longitud y el apilamiento de los cristales de MoS_2 por lo que la selectividad hidrogenación/desulfuración durante la HDS de dibenzotiofeno se verá afectada por los cambios en la relación de sitios BRIM de hidrogenación/sitios CUS de DDS.

OBJETIVOS GENERALES

- Analizar si los cambios en la longitud y apilamiento de los cristalitas de MoS_2 causados por el aumento en la carga metálica en catalizadores $\text{CoMo/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene un impacto en la selectividad hidrogenación/desulfuración durante la HDS de dibenzotiofeno.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar catalizadores de CoMo soportados en alúmina y alúmina recubierta de sílice (síntesis del soporte) con las siguientes cargas de Mo: 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm².
- Medir la longitud y el apilamiento de los cristalitas de MoS_2 en los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión.
- Analizar la banda de la fase Co-Mo-S en los catalizadores mediante la adsorción de una molécula sonda (CO).
- Resolver numéricamente las ecuaciones de rapidez de hidrogenación y desulfuración directa, ajustando los valores experimentales de los productos de reacción de la hidrodesulfuración de DBT.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica el método de preparación y de caracterización del soporte y de los catalizadores. Además, se explicará el procedimiento de activación y procedimiento de reacción de HDS de DBT.

3.1. Preparación del soporte

Para la síntesis del soporte ($\text{SiO}_2(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$), se utilizó como precursor el silicio tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich al 98%) para cubrir Al_2O_3 comercial (Sasol). En la figura 9, se presenta un esquema del desarrollo de la síntesis del soporte¹.

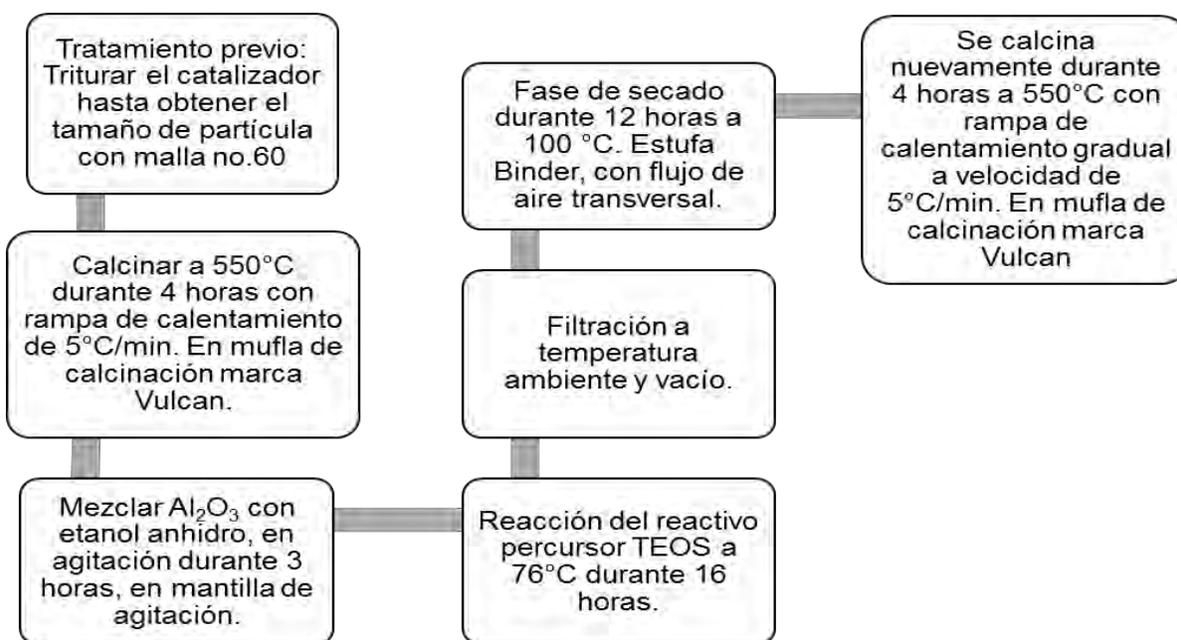


Figura 9. Diagrama de flujo síntesis del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

¹ Cálculo de volumen de TEOS en apéndice A.



3.2. Elaboración de los catalizadores

En la figura 10, se presenta el diagrama de la técnica de elaboración de los catalizadores por el método de impregnación simultánea.

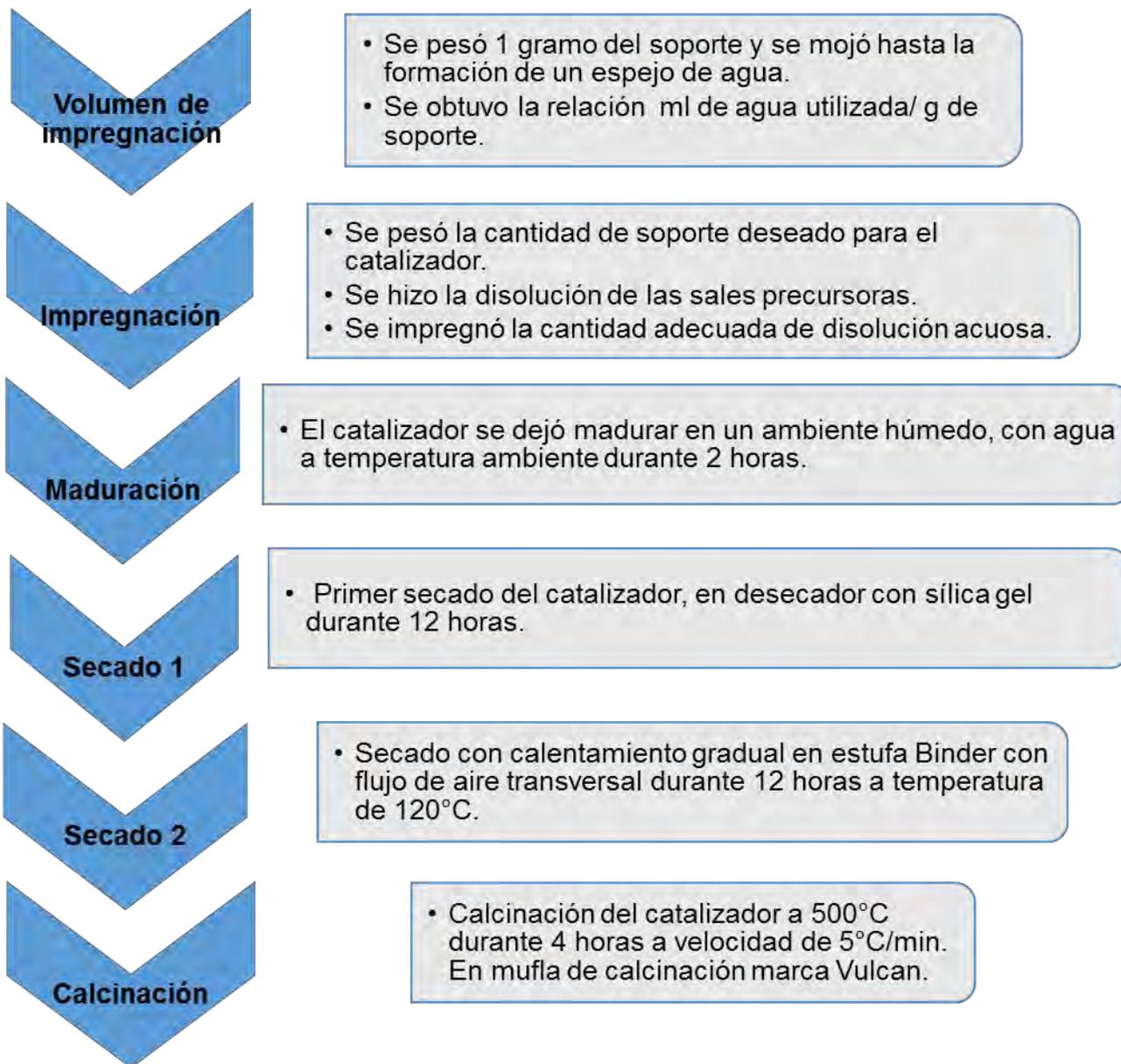


Figura 10. Diagrama de flujo de preparación de catalizadores².

² Cálculos de impregnación en apéndice B.



Las sales precursoras utilizadas fueron, heptamolibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (Aldrich 99.98%) y nitrato de cobalto hexahidratado $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (Aldrich 99.5%). El contenido de molibdeno nominal fue de 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos por nanómetro cuadrado, con relación de promotor $\frac{\text{Co}}{\text{Co}+\text{Mo}} = 0.3$.

La nomenclatura de los catalizadores se asignó de la siguiente manera: $\text{CoMo}(X)/\text{Al}$ y $\text{CoMo}(X)/\text{SiAl}$ en donde X representa la cantidad de átomos de molibdeno por nm^2 (1.4, 2.1, 2.8 y 3.5), “Al” y “SiAl” señala el tipo de soporte alúmina y sílice-alúmina respectivamente.

En la figura 11, se presenta un esquema general del desarrollo de los catalizadores y los productos finales.



Figura 11. Esquema general preparación de catalizadores $\text{CoMo}(X)/\text{SiAl}$ y $\text{CoMo}(X)/\text{Al}$.

3.3. Etapa de activación

Como ya se había mencionado, la rampa de sulfuración es de los parámetros más importantes en la preparación de los catalizadores ya que es en donde se forma la fase activa Co-Mo-S. En trabajos anteriores [19] se demostró que los catalizadores sulfurados a una rampa de calentamiento a velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ mostraron la



mejor actividad, el mayor consumo de H_2S y el menor tamaño de cristales de MoS_2 . Para lograrlo se siguió el procedimiento mostrado a continuación:

El catalizador oxidado se comprimió en pastillas y posteriormente se molió y malló para obtener un tamaño de partícula del catalizador entre malla no. 60 y malla no. 80 [35]. Se colocó 0.22 g del catalizador en un reactor tubular en forma de “U”, el cual cuenta con una cama de cuarzo (en donde se deposita el catalizador). Se inició el proceso calentando $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 350°C , con un flujo constante de $10\text{ ml}/\text{min}$ de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % vol.). Se mantuvo a 350°C por 4 h. Al final se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente sin interrumpir el flujo de H_2S . En la figura 12, se presenta un esquema simplificado de temperatura y tiempo de cada etapa del proceso de activación.

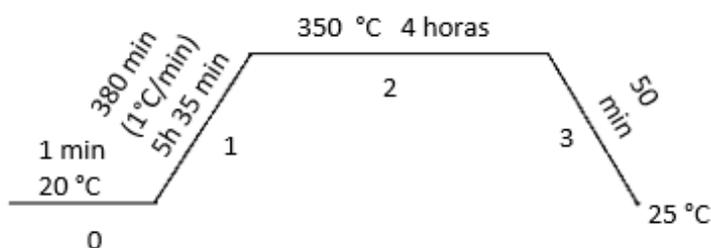


Figura 12. Esquema simplificado de la rampa de temperatura durante la sulfuración.

3.4. Pruebas de Actividad

Para medir la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS, se colocaron 40 ml de una solución de Dibenzotiofeno (Fluka Chemika, 98%) en decano (Sigma Aldrich, 99%), con concentración de azufre de 1000 ppm, en un reactor batch marca Parr 5500 presurizado con H_2 a 600 psi (ver figura 13).

La temperatura de operación fue de 320°C . Se muestran en los siguientes tiempos de reacción: 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1 h 15 min, 1 h 30 min, 1 h 45 min, 2 h, 2h 30 min, 3 h, 3h 30 min, 4 h, 5 h y 6 h.



Para la identificación de los compuestos producidos se utilizó la técnica de separación por cromatografía de gases con detector de ionización de flama. Se utilizó un cromatógrafo marca Agilent Technologies GC System 7890A modelo equipado con columna Hp-1 (100 m x 0.250 mm)³.

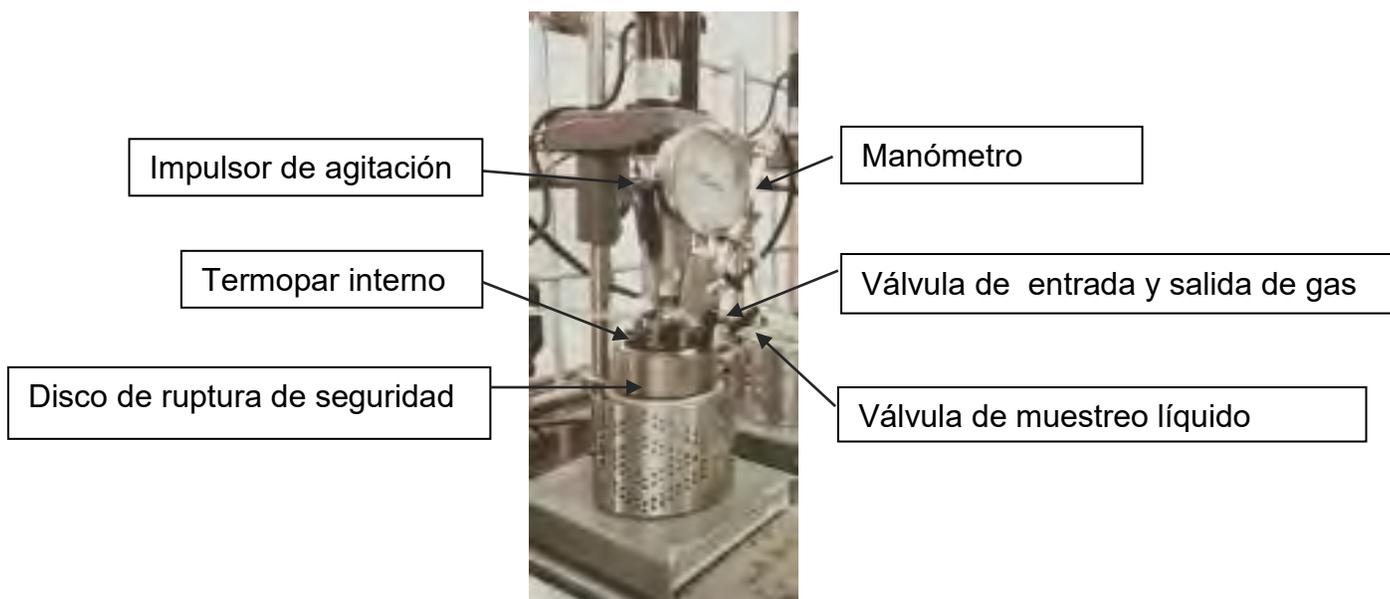


Figura 13. Reactor batch presurizado a 600 psig utilizado en la prueba de actividad HDS de DBT.

3.5. Fisisorción de Nitrógeno

La medición de área superficial se llevó a cabo en un analizador automático Micrometrics TriStar. Surface área and porosity analyzer. Con pretratamiento de desgasificación por 3 horas a 270 °C en la unidad Micrometric VacPrep 061 Sample Degas System.

³ Fundamento teórico en Apéndice C



Mediante el método de BET (Brunauer-Emmet-Teller) se determinaron las propiedades estructurales de cada catalizador las cuales fueron: área de catalizador, volumen de poro, diámetro de poro y forma de poro⁴.

3.6. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDX y de transmisión TEM

El análisis de microscopia electrónica⁵ de barrido SEM-EDX se realizó en un microscopio marca JEOL JSM-5900-LV. Para TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010, Se realizó el conteo de 400 nanocristales con el programa GATAN Digital Micrograph.



Figura 14. Microscopio electrónico de A) barrido y B) transmisión utilizados para la realización de este trabajo (USAI, 2016).

Las fórmulas para obtener la dispersión total, de borde y de esquina para el análisis estadístico se muestran a continuación [36]:

⁴ Fundamento teórico en Apéndice D.

⁵ Fundamento teórico en Apéndice E



Apilamiento promedio

$$N = \sum \frac{c_i * N_i}{C_i}$$

Donde c_i es el número de cristales con n número de capas y N_i es el número de capas de cada cristal. C_i es el número total de cristales de MoS_2 .

Átomos de Molibdeno en el cristal

$$L = 3.2 * (2n_i - 1)$$

Donde L es la longitud de un lado del cristal hexagonal y n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS_2 .

$$\text{Mo borde} = \sum 6n_i - 12$$

$$\text{Mo esquina} = \sum \# \text{capas} * 6$$

$$\text{Mo total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1$$

Cálculo de dispersiones:

$$D_{\text{borde}} = \frac{\text{Mo borde}}{\text{Mo totales}}$$

$$D_{\text{esquina}} = \frac{\text{Mo esquina}}{\text{Mo totales}}$$

$$D_{\text{total}} = \frac{\text{Mo borde} + \text{Mo esquina}}{\text{Mo total}}$$

3.7. Espectroscopia electrónica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para medir el área de la banda de los sitios activos de los catalizadores sulfurados se utilizó la adsorción de CO que es capaz de distinguir los diferentes tipos de sitios [29,37].



Para realizar el experimento de adsorción de CO se prensó el catalizador (previamente molido) hasta obtener obleas con un grosor aproximadamente de 0.011 g/cm^2 . La pastilla se introdujo a una celda de IR con ventanas de KBr en donde se activó el catalizador a las mismas condiciones de sulfuración mencionadas para las pruebas de actividad. La muestra fue pretratada durante 4 horas a 723 K en vacío. A continuación, el catalizador se puso en contacto con cantidades crecientes de CO (Presión en Torr 2×10^{-2} , 3×10^{-2} , 4×10^{-2} , 5×10^{-2} , 7×10^{-2} , 8×10^{-2} , 1×10^{-1} , 2×10^{-1} , 2×10^{-1} , 5×10^{-1} , 8×10^{-1} , y 1) a una temperatura de 100 K hasta alcanzar el equilibrio. Los espectros de IR del CO adsorbido fueron registrados después de cada pulso con un espectrómetro FTIR Nicolet 6700⁶.

Para el soporte mixto, se analizaron los grupos OH presentes en el soporte en condiciones de vacío a 6.3×10^{-5} Torr y temperatura de 450 °C durante dos horas. El soporte mixto se prensó hasta obtener una oblea de 17 mg.

3.8 Espectroscopia DRS-UV

Se analizó el espectro electrónico de los catalizadores oxidados para observar el comportamiento de los cambios de las propiedades electrónicas y estructurales que puedan hacer una diferencia entre la actividad catalítica.

Los espectros de los catalizadores fueron tomados en un espectrómetro Cary 500 Varian equipado con esfera de reflectancia difusa. El polvo de catalizador se compactó en el portamuestras con ventana de cuarzo. Como blanco se empleó polietrafluoroetileno. Se analizó el espectro entre una longitud de onda de 200 a 2500 nm, los espectros de absorción se transformaron con la función de Kubelka-Munk.

⁶ Fundamento teórico en Apéndice F.



4. RESULTADOS

4.1. Caracterización del soporte

4.1.1. Microscopía electrónica de barrido

En la tabla 2, se muestran el porcentaje en peso de SiO₂ sobre alúmina para el soporte mixto obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Tabla 2. Porcentaje en peso de SiO₂ sobre alúmina

SiO ₂ % peso teórico	SiO ₂ % peso experimental
4	3.0

Aun cuando el contenido de SiO₂ depositado en la alúmina, fue menor del esperado, es probable que todos los sitios OH unidos a Al³⁺ en coordinación tetraédrica hayan reaccionado con Si, para corroborar esto se tomaron espectros de infrarrojo del soporte sintetizado.

4.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo

La alúmina presenta varios tipos de grupos OH. Los OH's unidos a Al³⁺ en coordinación tetraédrica en la alúmina son los más básicos y favorecen la aparición de los enlaces Mo-O-Al [39]. Para saber si en el soporte mixto se logró disminuir el contenido de estos grupos hidroxilos, se hicieron análisis de espectroscopia de infrarrojo, los resultados se muestran en la figura 15. Como se sabe, esta técnica proporciona datos cualitativos de los sitios de adsorción del soporte. Comparando el espectro de infrarrojo del soporte mixto alúmina-sílice con el espectro de γ -alúmina, se pueden apreciar cuatro bandas significativas correspondientes a los OH's de la alúmina de acuerdo a Ratnasamy y Knözinger [13]: a) OH's tipo I (3790 cm⁻¹) b) OH's unidos a Al³⁺ en coordinación tetraédrica



(3775 cm^{-1}), c) OH's tipo II (3730 cm^{-1}) [40], y d) OH's tipo III (3680 cm^{-1}). Se puede apreciar que la banda en 3775 cm^{-1} , asignada a los grupos más básicos del soporte disminuye al igual que la banda en 3790 cm^{-1} . Esto indica que los sitios OH que generan fuertes enlaces Mo-O no fueron titulados con Si en su totalidad, esto está en concordancia con el análisis de SEM-EDX que muestra que la cantidad de Si experimental fue menor que la teórica.

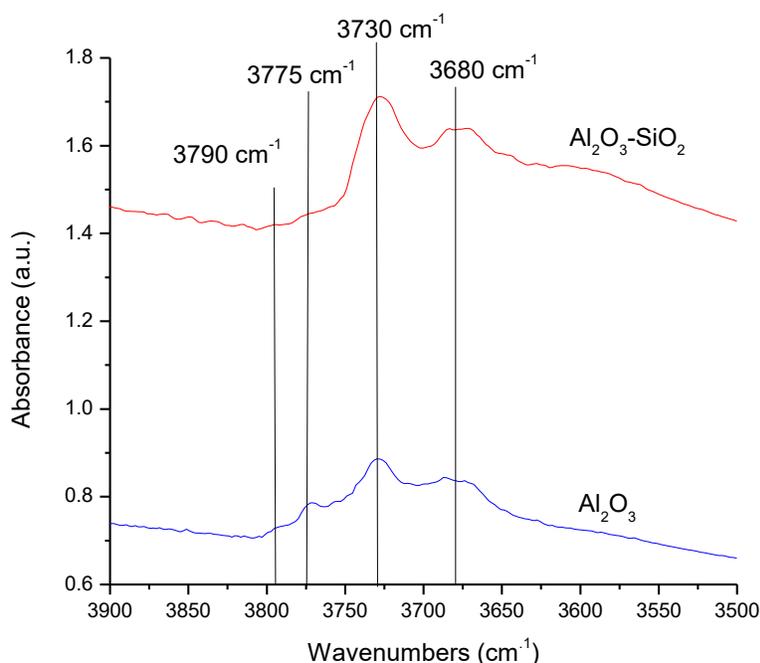


Figura 15. Espectros en la región de grupos OH de alúmina y del soporte mixto sílice-alúmina.

4.1.3. Fisisorción de N₂

En la tabla 3 se muestran las propiedades texturales de los soportes, alúmina y alúmina sílice, estas fueron obtenidas mediante fisisorción de N₂. El área de BET aumenta en el soporte recubierto con sílice, pero aumentan ligeramente el volumen de poro y el diámetro de poro. Esto indica que las propiedades texturales no son modificadas significativamente por la introducción de sílice en el soporte,



las diferencias son pequeñas y pueden deberse al error experimental en el procedimiento y técnica.

Tabla 3. Área de BET, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes.

	Área de BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Al ₂ O ₃	213.7	0.54	69.2
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	218.7	0.58	73.2

Las isothermas de adsorción de los soportes se muestran en la figura 16. Estas son del tipo IV, lo que significa que el material es un sólido mesoporoso. El tipo de histéresis es de tipo H1 [7,38].

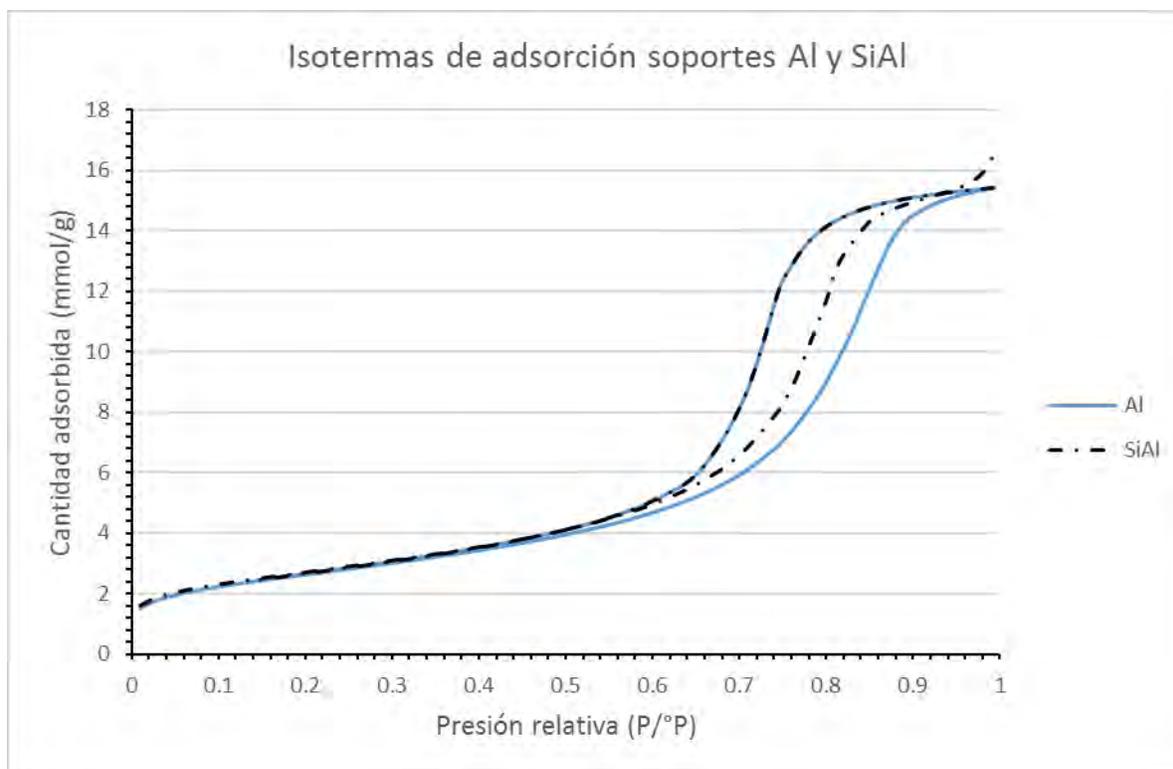


Figura 16. Isothermas de adsorción alúmina y alúmina recubierta con sílice.



La distribución de tamaño de poro en los soportes por medio del método de BJH se compara en la figura 17.

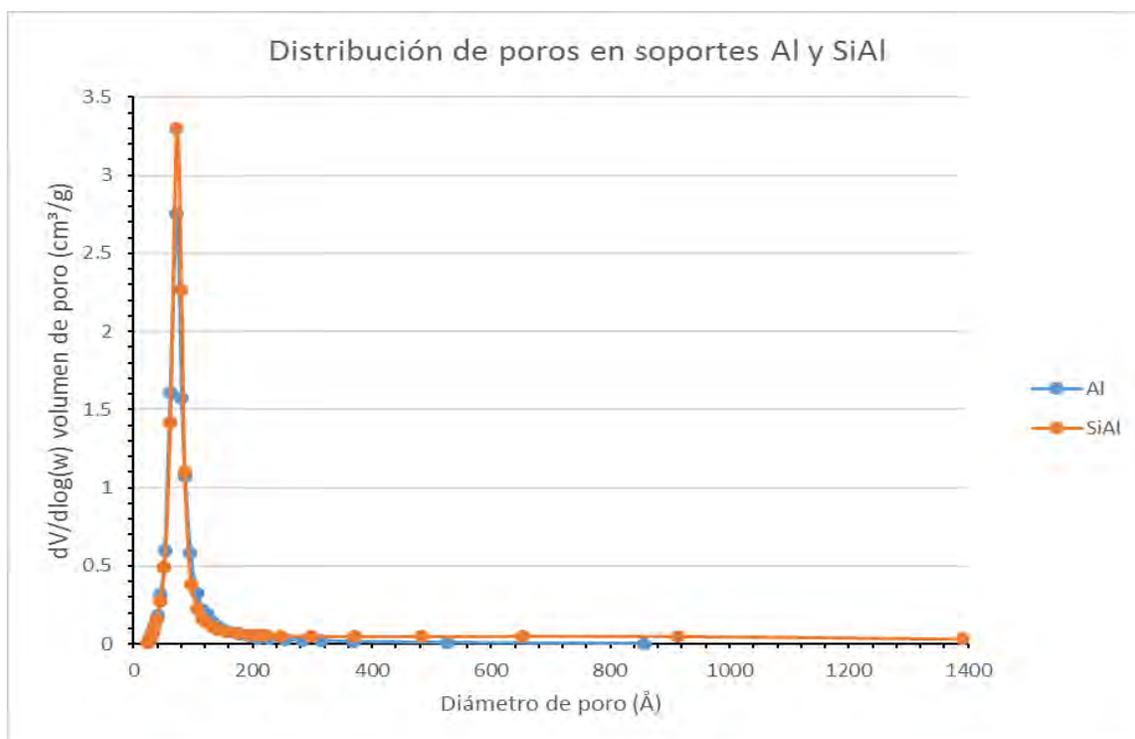


Figura 17. Gráfica de distribución de tamaño de poro en Al_2O_3 y Al_2O_3/SiO_2 .

Como se muestra, el diámetro de poro se conserva prácticamente igual para los dos soportes. Del comportamiento de la gráfica se deduce que la mayoría de los poros son mesoporos en el intervalo de $20 < \text{diámetro} < 500$ nm.

4.2. Caracterización de los catalizadores oxidados

4.2.1. Análisis elemental

La composición de los catalizadores se determinó mediante análisis de microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X. En la tabla 4, se comparan los datos teóricos contra experimentales de la cantidad de Molibdeno y Cobalto presentes en las muestras:



Tabla 4. Datos teóricos vs experimentales de los metales depositados en el soporte por nm².

	Átomos de Mo/nm ² (Teórico)	Átomos de Mo/nm ² (Experimental)	Átomos de Co/nm ² (Teórico)	Átomos de Co/nm ² (Experimental)
CoMo(1.4)/Al	1.4	1.5	0.6	0.8
CoMo(2.1)/Al	2.1	2.2	0.9	1.0
CoMo(2.8)/Al	2.8	2.8	1.2	1.5
CoMo(3.5)/Al	3.5	3.4	1.5	1.2
CoMo(1.4)/SiAl	1.4	1.5	0.6	0.8
CoMo(2.1)/SiAl	2.1	2.1	0.9	0.9
CoMo(2.8)/SiAl	2.8	2.8	1.2	1.2
CoMo(3.5)/SiAl	3.5	3.6	1.5	1.6

En general se observa que los catalizadores tienen la carga de molibdeno deseada. El error experimental está en ± 0.24 y se puede deber a una pequeña falta de homogeneidad en las muestras. En el apéndice A se muestran los cálculos para determinar los átomos de Mo y Co experimentales y teóricos.

4.2.2. Fisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores soportados en alúmina y sílice-alúmina se determinaron por medio de la técnica de Fisorción de N₂ en donde el sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado con N₂, cuando el sólido comienza a adsorber el gas, se presenta una disminución de la presión. A partir de la diferencia de presión se determina la cantidad del gas adsorbido para determinar así, el área de BET, el volumen de poro y el diámetro de poro. En la tabla 5, se muestran los resultados de área, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores CoMo(X) soportados en alúmina y en sílice alúmina.



Tabla 5. Área de BET, volumen de poro, diámetro de poro catalizadores CoMo soportados en Al₂O₃ y SiO₂/Al₂O₃

	Área de BET(m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Al	213.7	0.54	69.2
CoMo(1.4)/Al	212.7	0.52	69.5
CoMo(2.1)/Al	205.9	0.49	68.1
CoMo(2.8)/Al	188.6	0.46	71.8
CoMo(3.5)/Al	188.3	0.46	72.4
SiAl	218.7	0.58	73.2
CoMo(1.4)/SiAl	203.9	0.51	71.8
CoMo(2.1)/SiAl	194.6	0.48	71.2
CoMo(2.8)/SiAl	191.2	0.47	72.7
CoMo(3.5)/SiAl	135.8	0.37	73.0

Al incorporar cantidades crecientes de metales la disminución del área superficial en los catalizadores soportados en alúmina es del 12% mientras que en los soportados en alúmina-sílice es del 38%, esto se puede deber a que los metales se depositan en los poros del soporte por lo que el área superficial disminuye. El volumen de poro se reduce a medida que los metales se depositan en las paredes de los poros. Solo en el catalizador soportado sobre alúmina esta tendencia se mantiene constante en los últimos catalizadores con mayor carga. El diámetro de poro se mantuvo prácticamente igual para todos los catalizadores.

Las isothermas de adsorción de los catalizadores se muestran en las figuras 18 y 19. De acuerdo a su forma, las isothermas de adsorción de los diferentes catalizadores soportados en alúmina y en sílice/alúmina se asocian a la isoterma de adsorción Tipo IV para sólidos mesoporosos y presentan tipo de histéresis H1 al igual que los soportes.

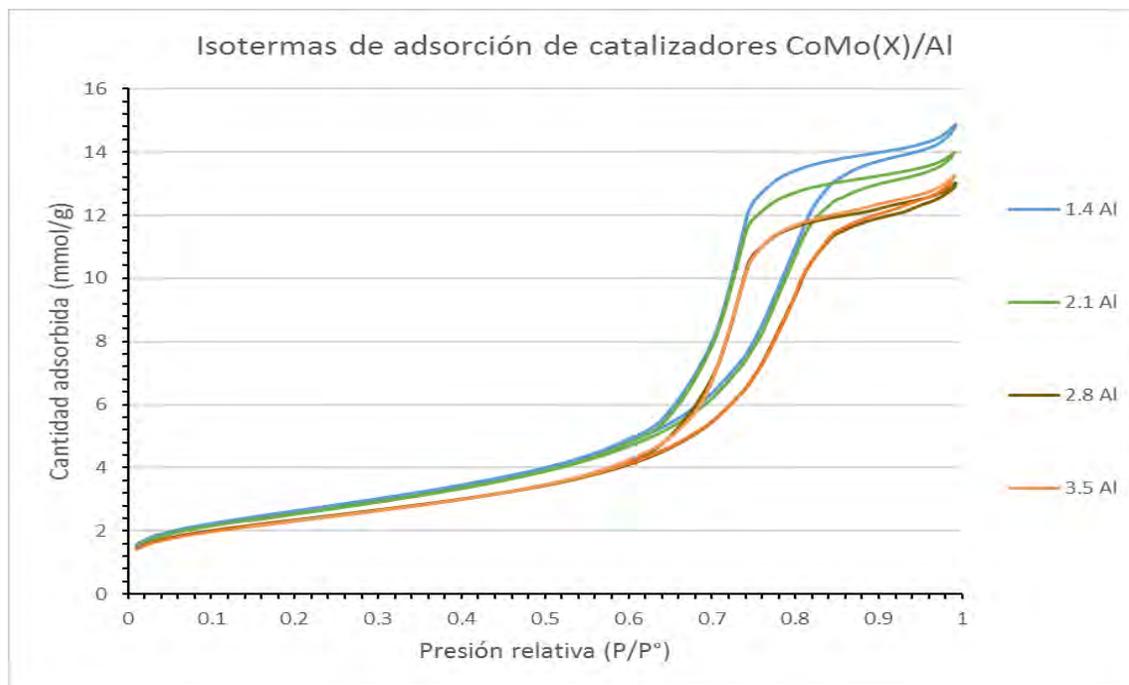


Figura 18. Isotermas de adsorción catalizadores CoMo(X)/Al.

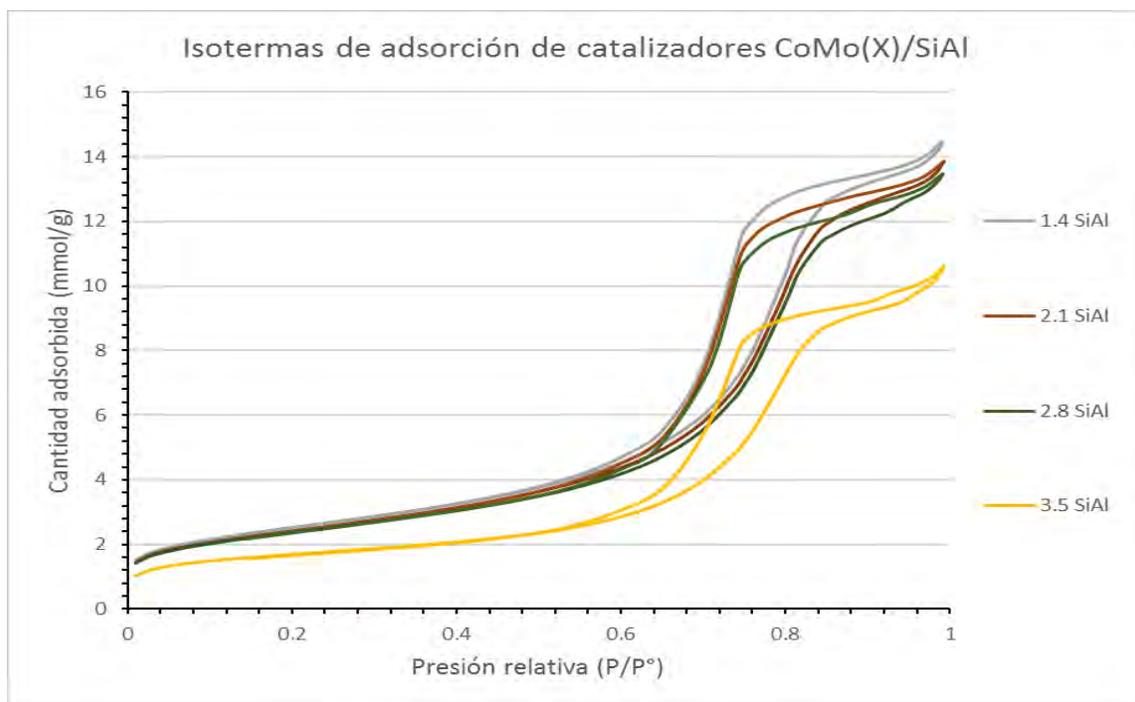


Figura 19. Isotermas de adsorción catalizadores CoMo(X)/SiAl.



La distribución de poro en los catalizadores CoMo soportados en alúmina se muestra en la figura 20. De acuerdo a esta figura, se observa que el diámetro de poro se mantiene constante. Conforme a la clasificación de los poros, el mayor número de poros es mesoporoso (20 a 500 Å) en ambos catalizadores, con poca cantidad de microporos (menor a 20 Å) y menor cantidad de macroporos (mayor a 500 Å). En los catalizadores soportados en SiAl, la distribución de tamaño de poro (Fig. 21), se mantiene constante conforme aumenta la carga de Mo, al igual que los soportes y que los catalizadores soportados en alúmina. El mayor número de puntos en la gráfica se concentran en el intervalo de 20 a 500 Å correspondiente a la clasificación de sólidos mesoporosos.

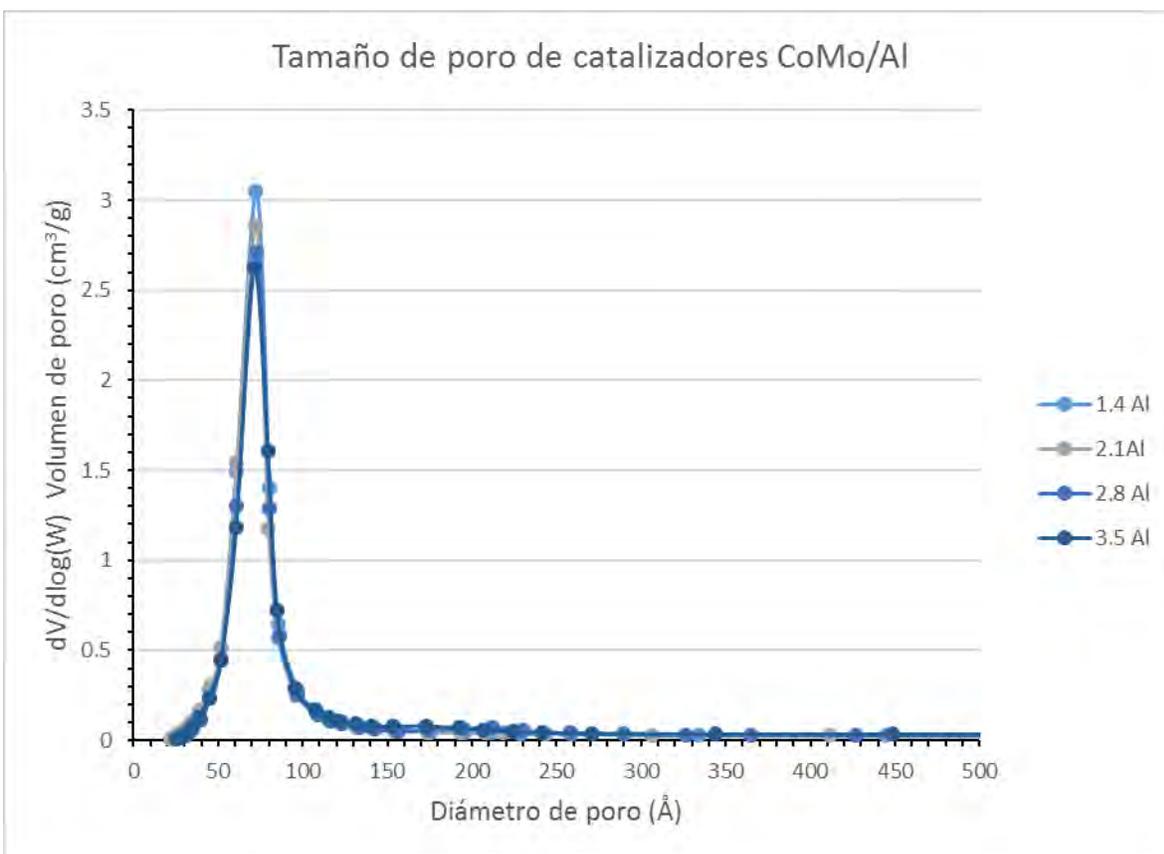


Figura 20. Gráfica de distribución de tamaño de poro de catalizadores CoMo(X)/Al.

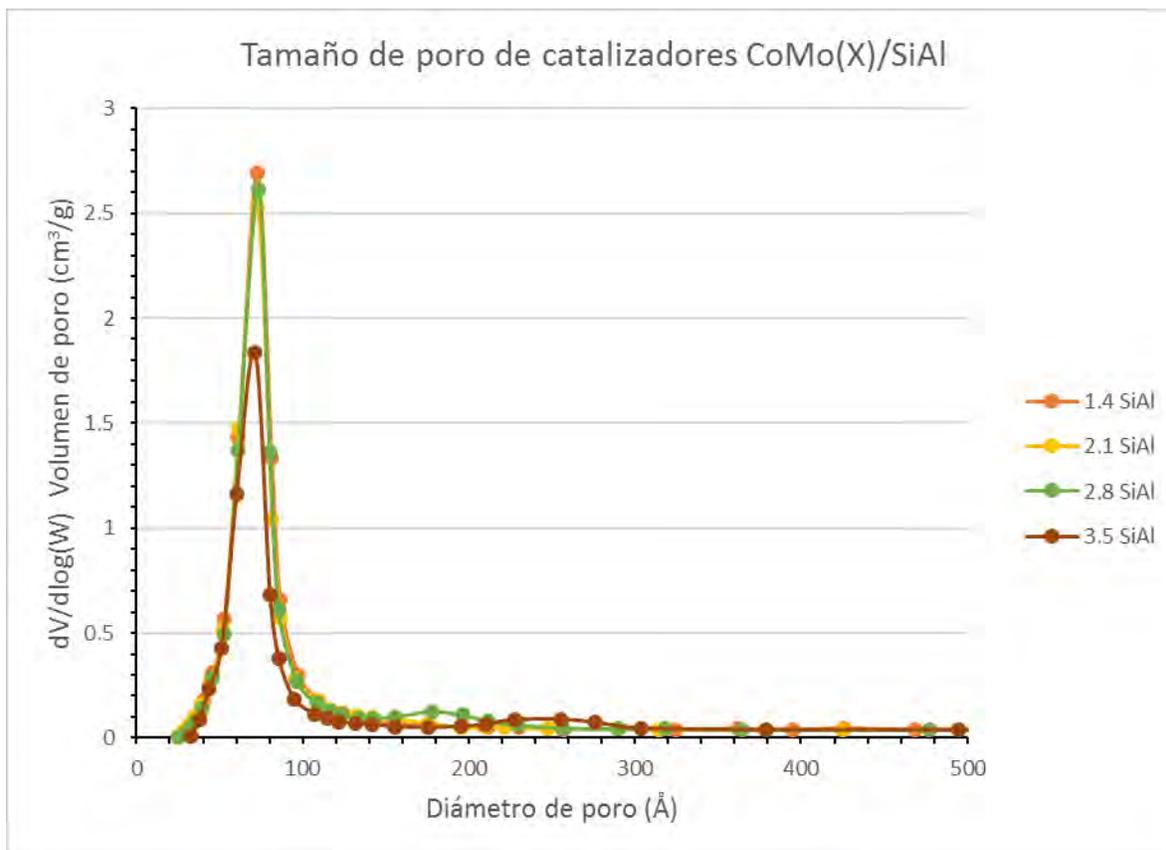


Figura 21. Gráfica de distribución de tamaño de poro de catalizadores CoMo(X)/SiAl.

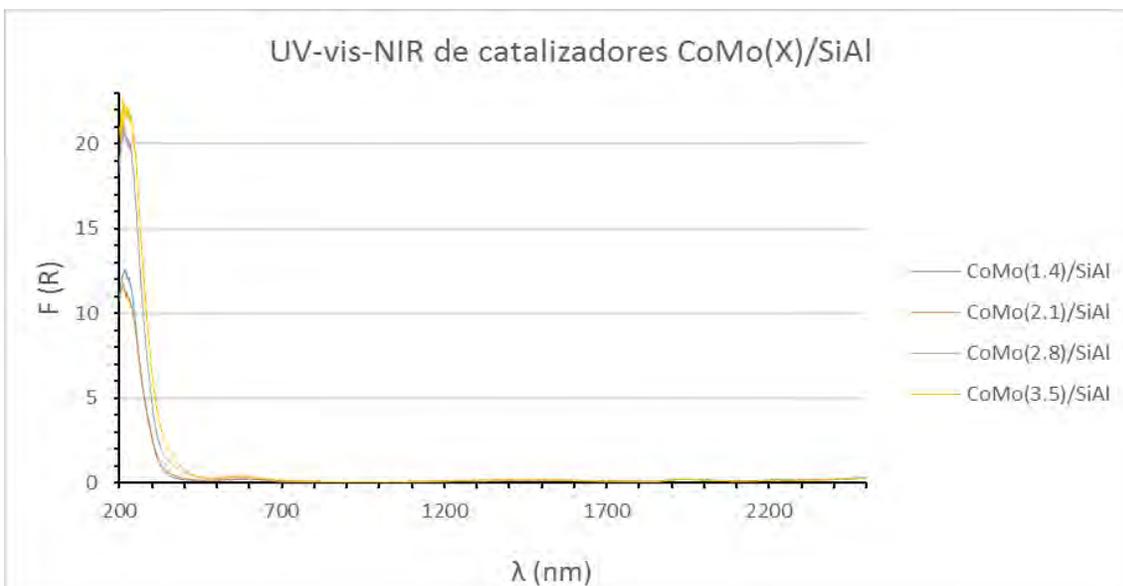
4.2.3. Espectroscopia DRS UV-Vis-NIR

Para obtener un panorama más claro sobre el tipo de especies presentes en la superficie de los catalizadores oxidados se utilizó la técnica de espectroscopia de DRS para analizar la geometría del cobalto.

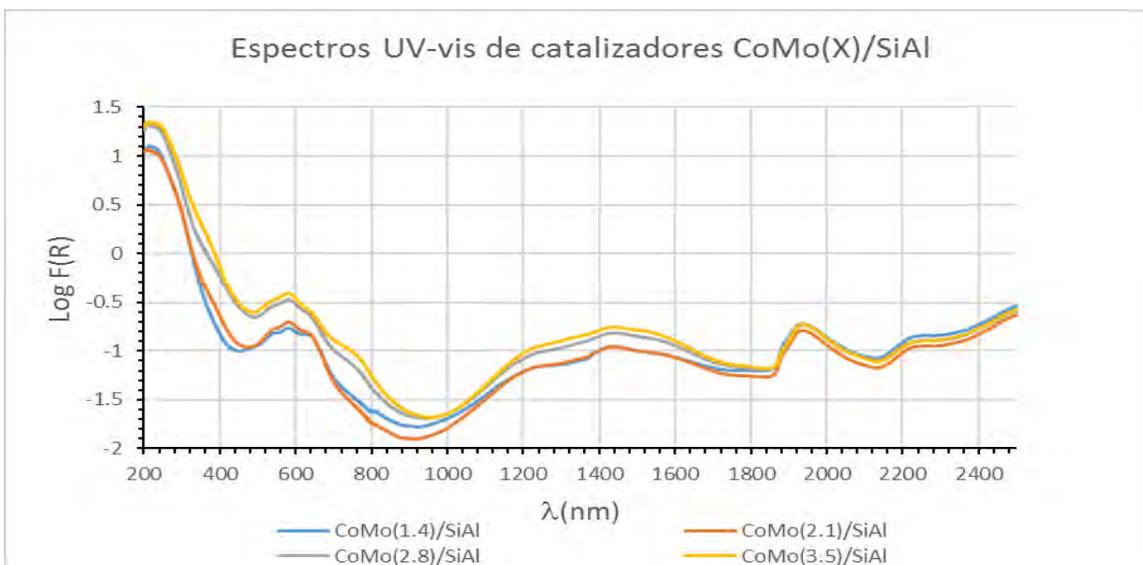
Se hicieron pruebas de espectroscopia DRS en las regiones de UV-Vis-NIR de los cuatro catalizadores promovidos con cobalto, para analizar las propiedades electrónicas y estructurales. El espectro fue tomado entre las longitudes de onda de 200 a 2500 nm.



A continuación, se muestran las gráficas de los espectros obtenidos para los catalizadores CoMo(X)/SiAl (X= 1.4, 2.1, 2.8, 3.5). Ver figuras 22 y 23.



Gráfica 22. Espectros UV-vis-NIR de catalizadores CoMo(X)/SiAl en unidades de $F(R)$ vs λ (nm).



Gráfica 23. Espectros UV-vis-NIR de catalizadores CoMo(X)/SiAl en unidades de $\text{Log } F(R)$ vs λ (nm).



En todos los catalizadores, se observa la banda de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ en la región que va de 200 a 450 nm para el catalizador CoMo(1.4)/SiAl y 490 nm para los demás catalizadores [14,41,42,43].

En la región NIR del espectro se observan bandas en las regiones 2234, 1933 y 1428 correspondientes a los OH's de la alúmina [14,42,43].

De la región de 500- 730 nm se observa un triplete con máximos en 540, 580, 638. Característicos de Co^{2+} tetraédrico. Esto quiere decir que se formó $CoAl_2O_4$ en todos los catalizadores.

En el segmento NIR del espectro de los catalizadores, entre 930-1820 nm aproximadamente, aparecen las bandas con máximos en 1226, y 1562 nm provienen de Co^{2+} en forma tetraédrica y octaédrica. También la banda con máximo en 1460 nm; característicos de SiO_2 . Y un hombro a 1380 nm [42].

Se observa un hombro de muy baja intensidad entre 700 nm a 830 nm para los catalizadores con cargas de Mo por nm^2 2.8 y 3.5, éste hombro característico provenientes de Co^{3+} octaédrico que podrían indicar la formación de óxido de cobalto (Co_2O_3). La formación de óxido de cobalto indica una mala dispersión de cobalto en el catalizador en baja manera por la intensidad de las bandas [42].

La intensidad de las diferentes bandas aumenta como es de esperarse con la carga de molibdeno y cobalto sin mostrar un cambio significativo en la proporción de las diferentes especies.

4.3. Actividad catalítica de HDS de DBT

Se sabe que la hidrodeshulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) se produce por dos rutas: La desulfuración directa (DDS) que produce el compuesto bifenilo, por la escisión del enlace C-S y la hidrogenación (HYD) en donde uno de los anillos de benceno del DBT se hidrogena para formar el compuesto intermediario tetrahidrodibenzotiofeno, que es desulfurado para formar ciclohexilbenceno que a su vez se hidrogena y produce el compuesto biciclohexilo. De acuerdo a la



identificación de productos se propuso el esquema de reacción mostrado en la figura 24.

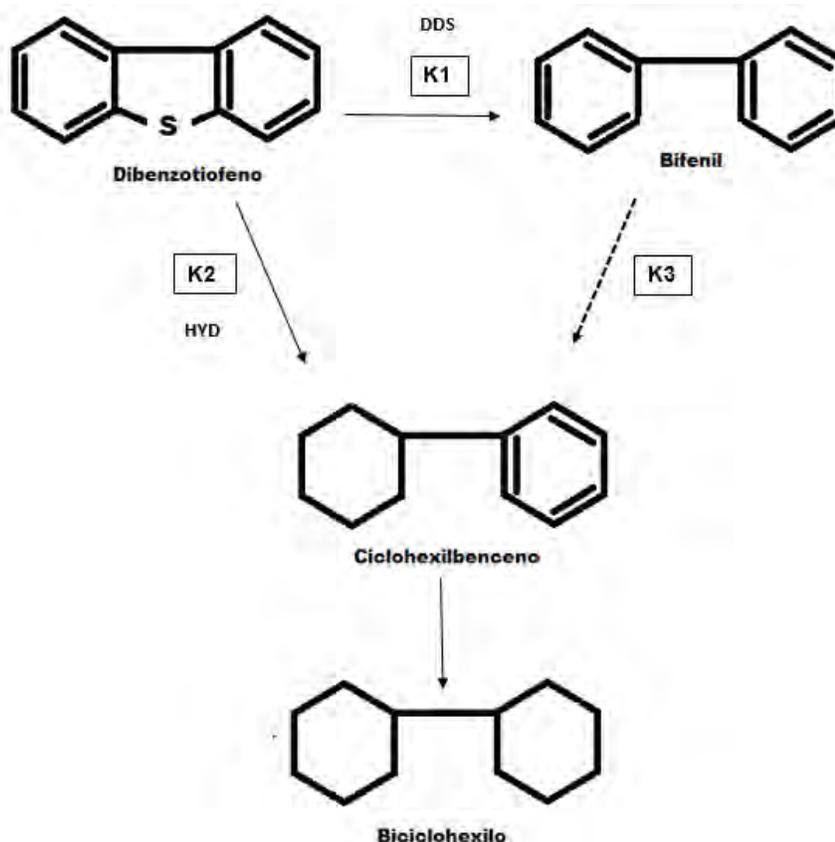


Figura 24. Esquema de reacción HYD y DDS Hidrodesulfuración de DBT.

A partir del esquema de reacción se obtuvieron las ecuaciones de rapidez de reacción y se calcularon las constantes de rapidez. La reacción de ciclohexilbenceno a biciclohexilo no se consideró dentro del esquema cinético debido a que el biciclohexilo solo apareció como un pequeño hombro traslapado en la señal de ciclohexilbenceno.

Para calcular la K global, se utilizó el programa Scientist para hacer un ajuste de los datos experimentales, también se calculó la k global de la desaparición de DBT a partir de la gráfica de logaritmo natural de la conversión contra el tiempo, estos



resultados se muestran en la tabla 6. En el apéndice G se encuentra la solución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$DBT' = -k_0 * DBT$$

En donde $K_0 = k_1 + k_2$

$$BP' = k_1 * DBT - K_3 * BP$$

$$CHB' = K_2 * DBT + k_3 * BP$$

Las constantes de rapidez global (k_1+k_2) de los catalizadores soportados en alúmina y sílice/alúmina se muestran en la figura 25:

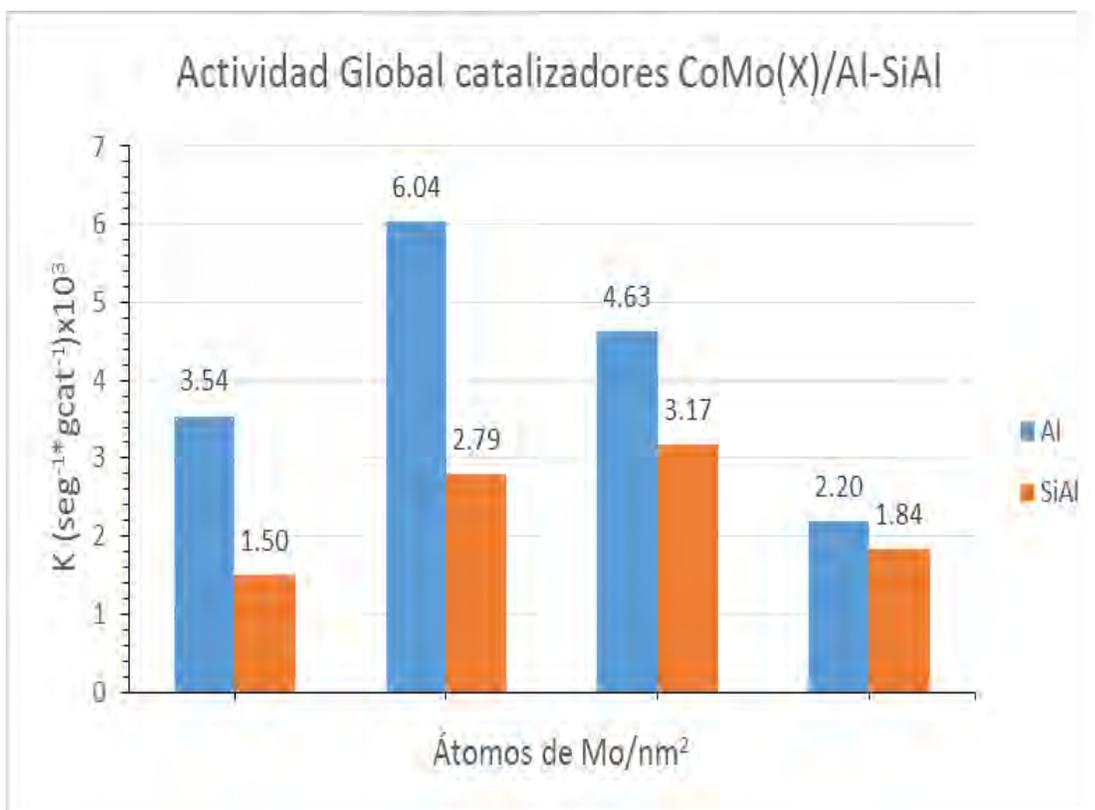


Figura 25. Gráfica de Actividad global en catalizadores CoMo(X)/Al y CoMo(X)/SiAl

De la figura 25 se observa que hubo mayor actividad catalítica en los catalizadores soportados en alúmina. La actividad de los catalizadores soportados en Al₂O₃ y SiO₂/Al₂O₃ tienen un comportamiento tipo volcán. Para los catalizadores soportados en Al₂O₃, el catalizador que presentó mayor actividad catalítica fue el



que tuvo carga de 2.1 átomos de Mo/nm², mientras que en los catalizadores soportados en Al₂O₃/SiO₂ el máximo estuvo en el catalizador con carga de 2.8 átomos de Mo/nm².

Para analizar la selectividad del catalizador hacia las dos rutas de reacción, HYD y DDS, de la HDS de DBT, se hizo un ajuste numérico de los valores experimentales de acuerdo a las ecuaciones mostradas arriba. Los resultados de las constantes de reacción se muestran a continuación en la figura 26.

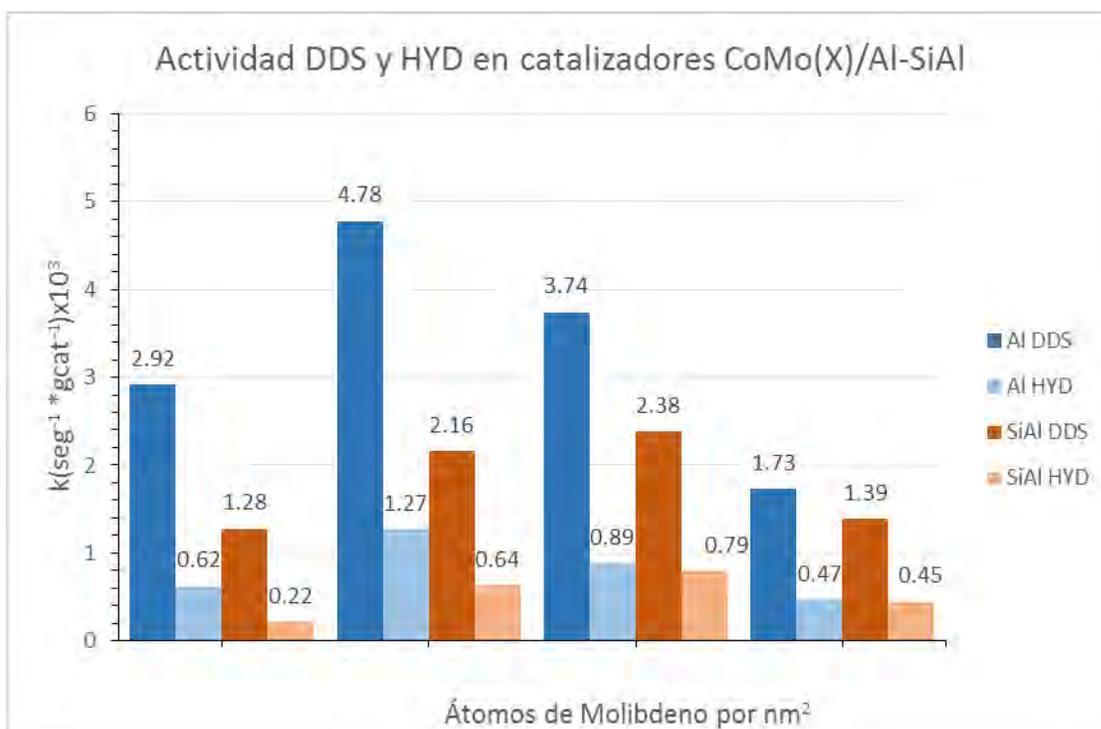


Figura 26. Gráfica de Actividad de las rutas de reacción DDS, HYD de catalizadores soportados en alúmina y en alúmina recubierta con sílice.

Los resultados muestran que las dos rutas de principales de la hidrodesulfuración de DBT son la desulfuración directa y la hidrogenación, siendo la DDS la que predominó. La constante de rapidez de la reacción de hidrogenación del bifenilo (señalado como k₃ en el esquema de la figura 24) tiene un valor pequeño comparado con las rutas de HYD y DDS del dibenzotiofeno y no se considerará para el análisis, este valor se muestra en la tabla 6. En ambos catalizadores la ruta



de DDS y HYD tienen una tendencia similar a la actividad global y la ruta de DDS fue la que predominó en los dos sistemas.

Tabla 6. Constantes de rapidez de catalizadores CoMo(X)/Al y CoMo(X)/SiAl (de acuerdo al esquema de reacción de la figura 24). Las constantes están dadas en $(\text{seg}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}) \times 10^3$. Las últimas dos columnas corresponden al cálculo de la K global con el programa Scientist y el cálculo de la k global de manera gráfica.

	k1 DDS	k2 HYD	k3 HYD de BP	K0 Scientist	k0 con $\ln(1-x)$
CoMo(1.4)/SiAl	1.28	0.22	0.06	1.50	1.88
CoMo(2.1)/SiAl	2.16	0.64	0.04	2.79	2.53
CoMo(2.8)/SiAl	2.38	0.79	0.10	3.17	3.03
CoMo(3.5)/SiAl	1.39	0.45	0.02	1.84	2.04
CoMo(1.4)/Al	3.54	0.62	0.02	3.54	2.97
CoMo(2.1)/Al	4.78	1.27	0.06	6.04	5.11
CoMo(2.8)/Al	3.74	0.89	0.06	4.63	3.48
CoMo(3.5)/Al	1.73	0.47	0.03	2.20	2.37

La máxima actividad la obtuvo el catalizador con 2.1 átomos de Mo por nm^2 en aquellos soportados en alúmina, mientras que en los soportados en SiAl se observa que la mayor actividad la presenta el catalizador CoMo(2.8)/SiAl. La menor actividad para los catalizadores soportados en alúmina recubierta con sílice se puede explicar por una menor dispersión del Mo en el catalizador, ya que como se sabe la adición de sílice disminuye la fuerza de interacción de los cristalitas de MoS_2 con el soporte.

La actividad de la ruta de DDS de los catalizadores soportados en alúmina es muy grande con respecto a los soportados en alúmina recubierta con sílice. Por otro lado, la actividad de HYD, es similar para los catalizadores preparados en ambos soportes, especialmente en los dos catalizadores con mayor carga (2.8 y 3.5 átomos de Mo por nm^2). Para conocer la ruta preferencial de la reacción de HDS de DBT, se muestra la selectividad DDS/HYD en la tabla 7.



Tabla 7. Selectividad DDS/HYD (k_{DDS}/k_{HYD}) catalizadores CoMo(X)Al y CoMo(X)/SiAl en la reacción de HDS de DBT.

Àt de Mo/nm ²	Selectividad DDS/HYD CoMo(X)/Al	Selectividad DDS/HYD CoMo(X)/SiAl
1.4	4.67	5.80
2.1	3.78	3.40
2.8	4.21	3.01
3.5	3.68	3.11

Para los catalizadores soportados en Al₂O₃, la selectividad prácticamente se mantuvo constante aunque fue ligeramente más alta para el catalizador CoMo(1.4)/Al. Mientras que en los catalizadores soportados en SiAl, la selectividad hacía la ruta de DDS, fue más alta para el catalizador con menor carga y disminuyó a alrededor de 3.1±0.3 para los demás catalizadores. En todos los casos el valor de la selectividad es mayor que uno, lo que concuerda con la literatura, que reporta a la DDS como ruta preferencial para la HDS de DBT [14,44].

La actividad y selectividad de los catalizadores para la reacción de HDS de DBT está relacionada con la morfología de los nanocristales. Ya que la presente tesis se enfoca en catalizadores de CoMo soportados en SiO₂/Al₂O₃, la dispersión de la fase activa de estos catalizadores se calculó mediante el análisis estadístico (longitud y apilamiento) de los cristalitas de MoS₂ observados en las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Los resultados del análisis estadístico de las micrográficas de TEM y la dispersión se muestran en el siguiente apartado.



4.4. TEM

En la microscopía electrónica de transmisión, un haz de electrones primarios de alta energía y alta intensidad interactuó con los catalizadores sulfurados, los electrones no dispersados pasan a través del material y llegan a una pantalla fluorescente donde, dependiendo de la densidad y el espesor del material, se forma una imagen bidimensional para obtener información sobre la morfología de los nanocristales de MoS₂ [7,45,46].

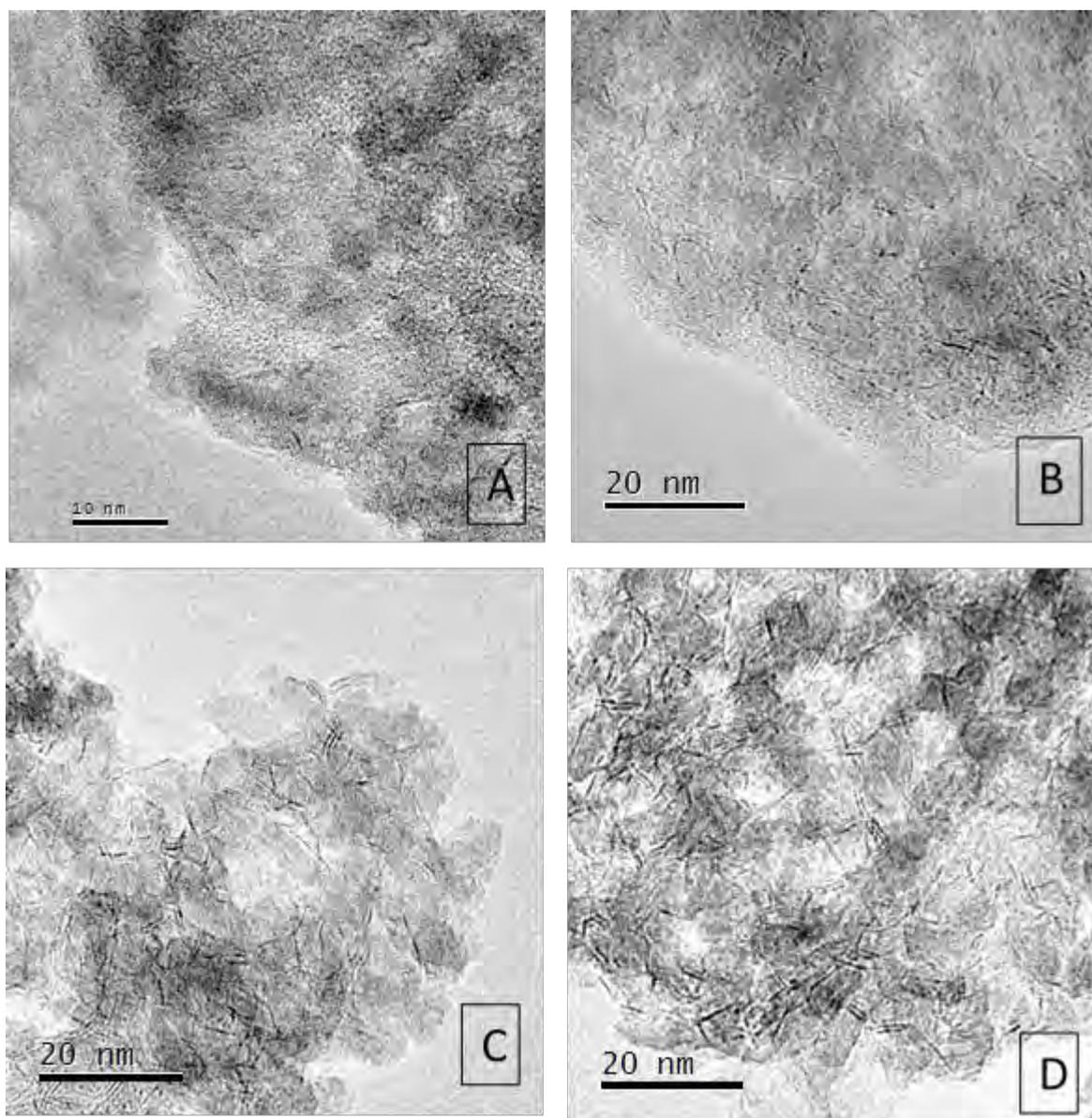
Para los catalizadores soportados en SiO₂/Al₂O₃, se muestran en la figura 27 micrografías representativas en las que se midieron los cristalitas de MoS₂. Los resultados del análisis estadístico: longitud promedio, apilamiento promedio, dispersión de esquina, dispersión de borde y dispersión total se muestran en la tabla 8:

Tabla 8. Dispersión de catalizadores CoMo(x)/SiAl.

	Longitud promedio	Apilamiento promedio	Dispersión esquina **	Dispersión de borde **	Dispersión total **
CoMo(1.4)/SiAl	2.19	1.09	0.15	0.27	0.43
CoMo(2.1)/SiAl	3.85	1.25	0.07	0.23	0.29
CoMo(2.8)/SiAl	3.37	1.48	0.10	0.24	0.34
CoMo(3.5)/SiAl	3.97*	1.64*	0.08	0.22	0.29

*En el conteo de los cristalitas de MoS₂ para el catalizador con mayor carga, CoMo(3.5)/SiAl había secciones que presentaban aglomeraciones, por lo que esta muestra no presenta un conteo preciso de apilamiento y longitud.

** Cálculos asumiendo forma hexagonal de los cristalitas de MoS₂ promovidos.



*Figura 27. Micrografías representativas de TEM para catalizadores CoMo(X)/SiAl
A) 1.4, B) 2.1, C) 2.8 y D) 3.5.*

Para los catalizadores soportados en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la mayor longitud promedio la presenta el catalizador con carga de 3.5 átomos de Mo. Los cristalitas con menor longitud se presentan, en el catalizador con menor carga de Molibdeno (1.4 átomos de Mo/ nm^2), quien presenta la mayor dispersión. El apilamiento promedio



aumenta gradualmente conforme incrementa la cantidad de Mo, ya que, a mayor cantidad de Mo depositado en el soporte, mayor es la probabilidad de formar cristalitas de MoS₂ y que éstos se apilen. En el catalizador con carga de 1.4 at Mo/nm², los cristales son más cortos, 56.88% de la longitud que aquellos observados en el catalizador con carga de 2.1 at Mo/nm². En los catalizadores con cargas de 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm², la longitud de los cristales no cambia significativamente.

En las figuras 28 y 29, se muestra para los catalizadores soportados en SiO₂/Al₂O₃ la frecuencia del número de capas y la longitud de los cristales respectivamente. En todos los catalizadores, la mayoría de los cristalitas son de una sola capa, conforme aumenta la carga de Mo aumenta el número de cristales con 2 o más capas.

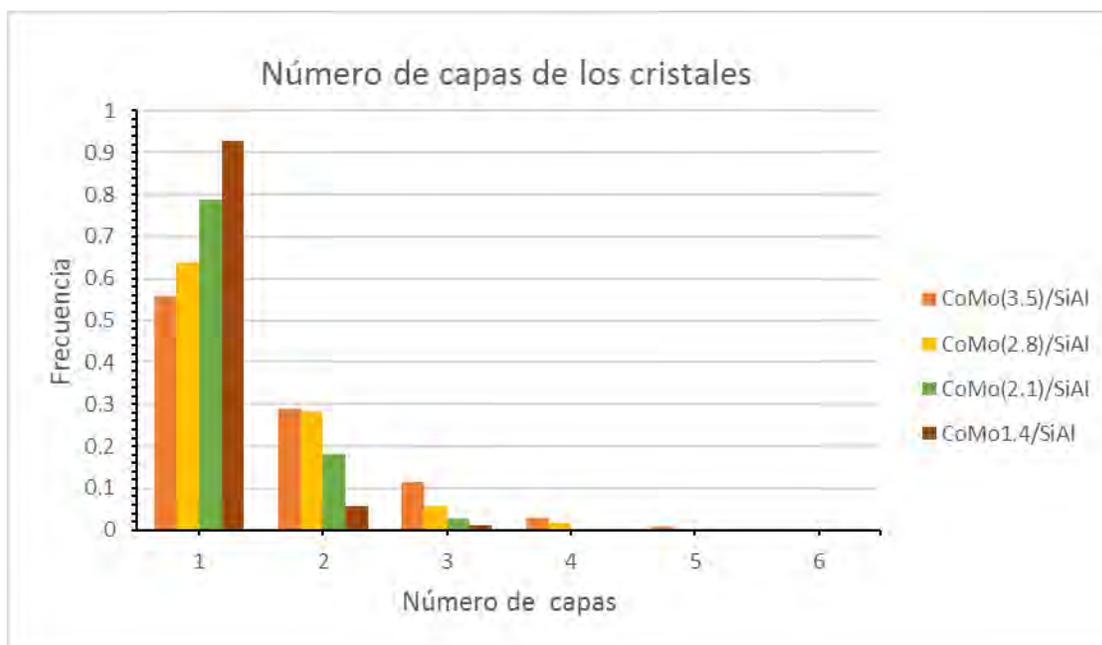


Figura 28. Gráfica de apilamiento de Cristales de catalizadores CoMo(x)/SiAl

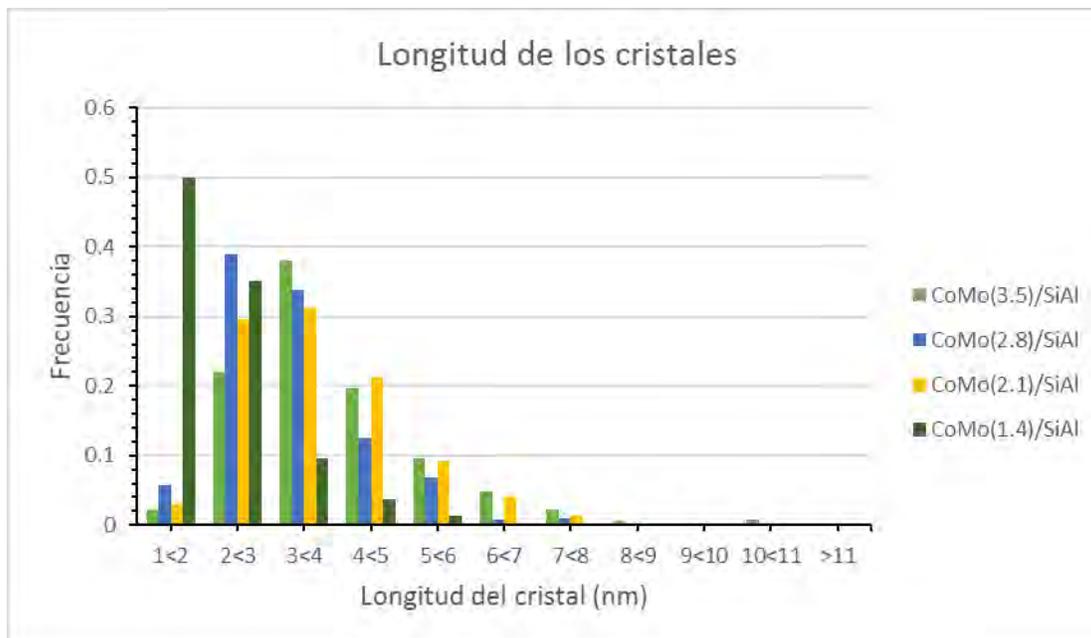


Figura 29. Gráfica longitud de cristales de catalizadores CoMo(X)/SiAl

La dispersión de esquina, de borde y total decrece inicialmente al pasar de carga de 1.4 a 2.1 átomos de Mo/nm² pero al seguir aumentando la carga de Mo hasta 3.5 átomos de Mo/nm² la dispersión no varía significativamente.

4.5. FTIR de adsorción de CO

Para cuantificar el área de las bandas de los sitios activos en los catalizadores preparados, se utilizó la adsorción de CO a temperatura de nitrógeno líquido seguida por FTIR. Esta técnica ha sido empleada exitosamente en catalizadores de HDS, ya que proporciona información cualitativa y cuantitativa de los sitios activos del soporte y de la fase activa [29,44].

Previamente a la adsorción de CO, una pastilla delgada de catalizador sulfurado, se desgasificó a temperatura y vacío durante 4h a 723 K en una celda de infrarrojo con ventanas de KBr. Se colectó un espectro de infrarrojo después de introducir presiones conocidas de CO (2×10^{-2} , 3×10^{-2} , 4×10^{-2} , 5×10^{-2} , 7×10^{-2} , 8×10^{-2} , 1×10^{-1} , 2×10^{-1} , 5×10^{-1} , 8×10^{-1} , y 1 Torr) en la celda. Las bandas observadas después de la adsorción de CO en los catalizadores, se asignaron de acuerdo a lo



reportado por Travert et al. [29] en la literatura, estas asignaciones se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Asignación de bandas obtenidas para catalizadores CoMo(X)/SiAl [29].

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
2055	Mo adyacente al Co parcialmente sustituido
2070	Mo totalmente promovido
2110	Mo sin promover
2156	OH's del soporte
2190	Al ³⁺ acidez de Lewis
2200	

En la figura 30, se presentan los espectros del catalizador CoMo(1.4)/SiAl obtenidos después de la introducción de las presiones conocidas de CO en la celda. Estos espectros muestran las bandas típicas obtenidas en la adsorción de CO en catalizadores CoMo. En los primeros pulsos, se observan bandas en 2110, 2070 y 2055 cm⁻¹, que corresponden a la fase activa del catalizador. La banda de 2110 cm⁻¹ corresponde a molibdeno no promovido. Las bandas en 2070 y 2055 cm⁻¹, que corresponden a Mo total y parcialmente promovido respectivamente, son las más intensas y tienen la misma absorbancia. Al incrementar la cantidad de CO en la celda, la banda en 2070 cm⁻¹ (sitios Co-Mo-S totalmente promovidos) crece rápidamente y la banda en 2055 cm⁻¹ (sitios Co-Mo-S parcialmente promovidos) se convierte en un hombro.

A partir del 4° espectro (0.05 Torr) las bandas de CO adsorbido en el soporte son evidentes. La banda de CO adsorbido en sitios de Al³⁺ se desplaza gradualmente hacia menores números de onda al incrementar la presión de CO (14 cm⁻¹) esto se debe a que la acidez de los sitios Al³⁺ disminuye conforme los sitios se van



saturando con CO. Por otro lado, el máximo de la banda en 2156 cm^{-1} , CO adsorbido en sitios OH del soporte, se mueve ligeramente ($\sim 8\text{ cm}^{-1}$).

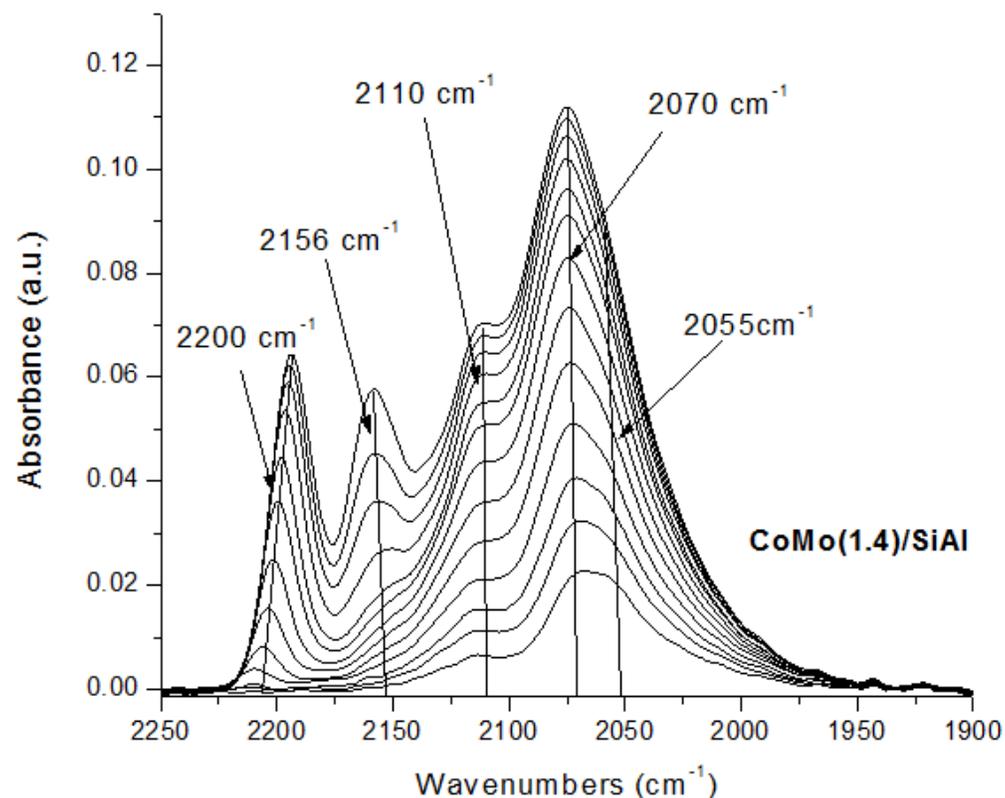


Figura 30. Espectros de adsorción de CO del catalizador CoMo(1.4)/SiAl.

El comportamiento de las bandas observadas en los espectros de los catalizadores CoMo(2.1)/SiAl y CoMo(2.8)/SiAl es similar al descrito anteriormente. En los espectros obtenidos a una presión de 1 Torr al equilibrio, la banda de Mo totalmente promovido en el catalizador con 2.8 at Mo/nm^2 es más asimétrica que aquella observada en el catalizador con 1.4 at Mo/nm^2 , esto indica que el catalizador CoMo(1.4)/SiAl tiene un mayor porcentaje de sitios totalmente promovidos. Además, la absorbancia de las bandas correspondientes a la adsorción de CO en el soporte disminuye al aumentar la carga de Mo, esto se debe a que una mayor parte del soporte está cubierta por el metal.



En la figura 31, se muestran los espectros obtenidos en la adsorción de CO en el catalizador con 3.5 at Mo/nm². En el primer y segundo espectro sólo se observan bandas en 2110 cm⁻¹ (Mo sin promover) y en 2070 cm⁻¹ correspondiente a Mo totalmente promovido. Por otro lado, las bandas de CO adsorbido en el soporte son muy pequeñas, como se esperaba debido a la gran carga metálica. En contraste con los espectros de los demás catalizadores, el máximo de la banda de CO adsorbido en Al³⁺ del soporte siempre aparece en 2190 cm⁻¹, lo que indica que los sitios Al³⁺ más ácidos habían ya sido cubiertos por el Mo. Además, la banda de CO adsorbido en sitios OH se convierte en un hombro con máximo alrededor de 2150 cm⁻¹, lo que indica que la cantidad de estos sitios es pequeña.

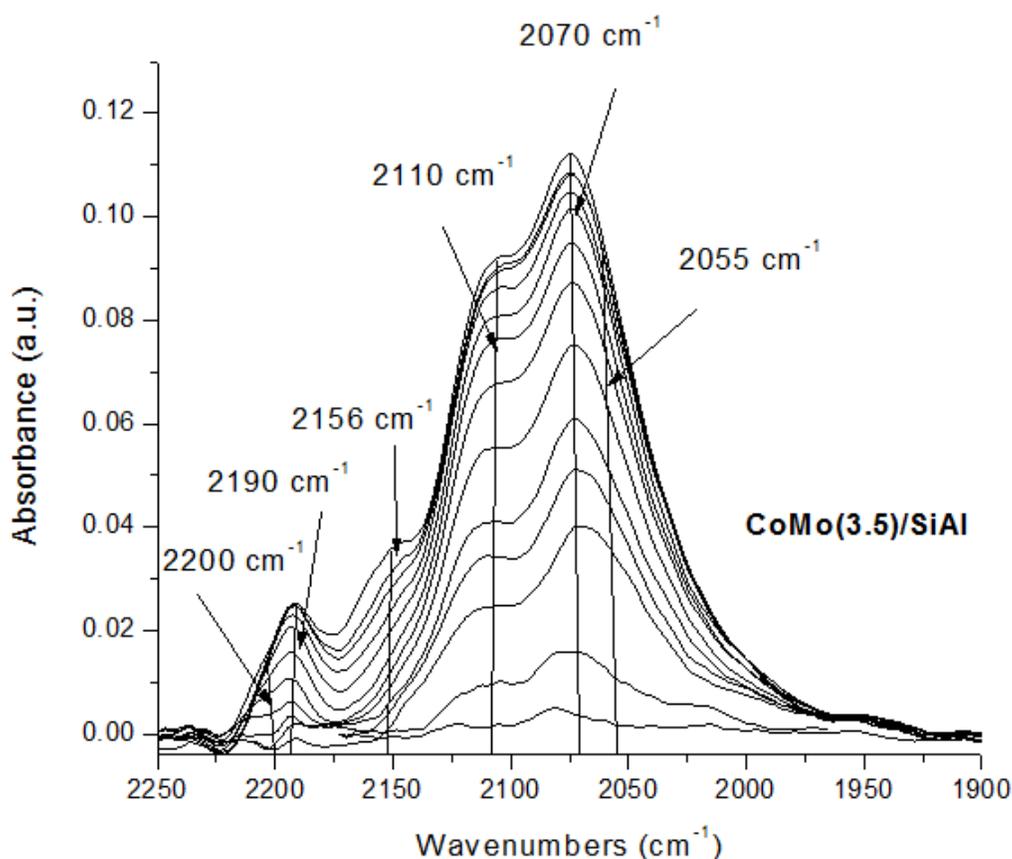


Figura 31. Espectros de adsorción de CO de catalizadores CoMo(3.5)/SiAl.



La relación entre la actividad y el área de la fase Co-Mo-S se abordará en el siguiente capítulo. El área obtenida a partir de las deconvolución de los espectros para la fase CoMoS se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Área CoMoS normalizada por gramo de muestra en catalizadores CoMo(X)/SiAl.

Catalizador	Área IR-CO _{CoMoS}
CoMo(1.4)/SiAl	294.86
CoMo(2.1)/SiAl	548.69
CoMo(2.8)/SiAl	624.71
CoMo(3.5)/SiAl	282.62



5 DISCUSIÓN

La actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores de hidrodesulfuración está estrechamente relacionada con la morfología de los cristales de MoS_2 que son la base de la fase activa debido a que los sitios activos de hidrodesulfuración directa se encuentran en los planos de borde del cristal de MoS_2 , mientras que los sitios de hidrogenación se encuentran en el borde del plano superior.

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de la reacción de HDS de DBT haciendo un ajuste de datos para obtener la actividad de las dos rutas principales de reacción, DDS e HYD en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Para el análisis de la morfología y de los cristales de MoS_2 , se hizo un análisis estadístico de la longitud y apilamiento de los cristalitos mediante micrografías de TEM.

Se realizaron pruebas de FTIR de absorción de CO, para evaluar el área del espectro por medio de deconvoluciones correspondientes a cada banda de los sitios de adsorción.

5.1 Relación CoMo/Mo

A partir de los espectros obtenidos de la adsorción de CO con 1 Torr CO en equilibrio con la pastilla de catalizador, se calculó la relación de intensidades entre las bandas de CO adsorbido en Mo totalmente promovido (2070 cm^{-1}) y aquella correspondiente a Mo no promovido (2110 cm^{-1}). Los resultados de esta relación, que da una idea del nivel de promoción de los sitios activos, se muestran en la figura 32.

El catalizador CoMo(2.1)/SiAl es el que presenta el máximo de promoción. Para el catalizador CoMo(1.4)/SiAl, la promoción con cobalto es más alta que para los catalizadores CoMo(2.8)/SiAl y CoMo(3.5)/SiAl.



Los catalizadores CoMo(2.1)/SiAl, CoMo(2.8)/SiAl y CoMo(3.5)/SiAl presentan una disminución el nivel de promoción mientras la carga aumenta, esto quiere decir que aunque la relación cobalto/molibdeno se mantuvo igual en la preparación de los catalizadores ($\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}=0.3$), una mayor cantidad de Co se pudo acomodar en los bordes de los cristalitos de MoS_2 en catalizador con carga de 2.1 átomos por nm^2 .

Dado que los sitios activos promovidos tienen una mayor actividad catalítica, en la figura 33 se observa que la tendencia de la actividad promedio global expresada en $\text{cm}^3/\text{átMo}\cdot\text{seg}^{-1}$, que involucra todos los átomos de Mo y por lo tanto a los sitios promovidos y no promovidos, sigue una tendencia similar a la del nivel de promoción estimado. Esto sugiere que la cantidad y actividad de sitios promovidos en el catalizador dominan el valor de la actividad promedio de los sitios activos.

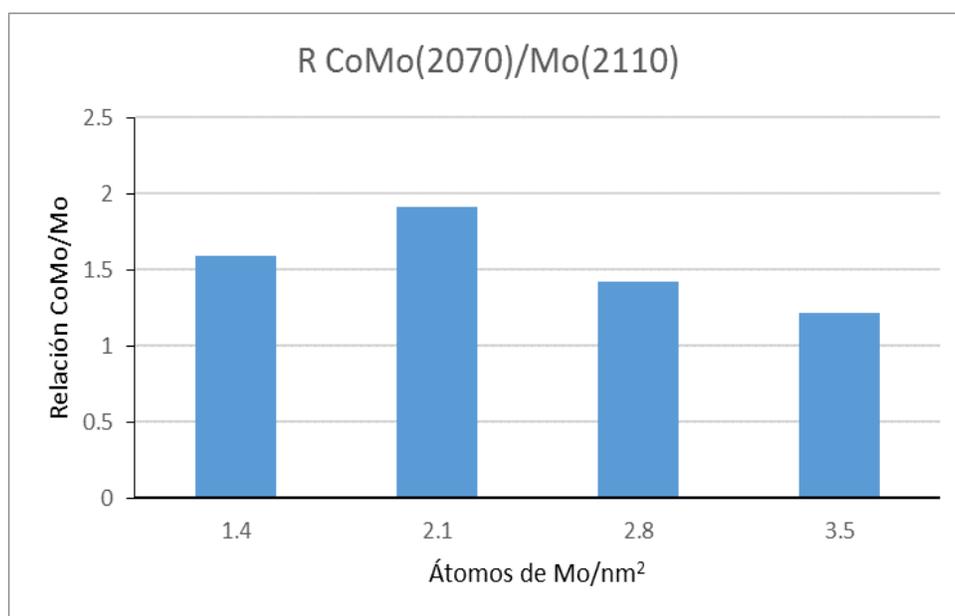


Figura 32. Relación Mo promovido vs Molibdeno sin promover.

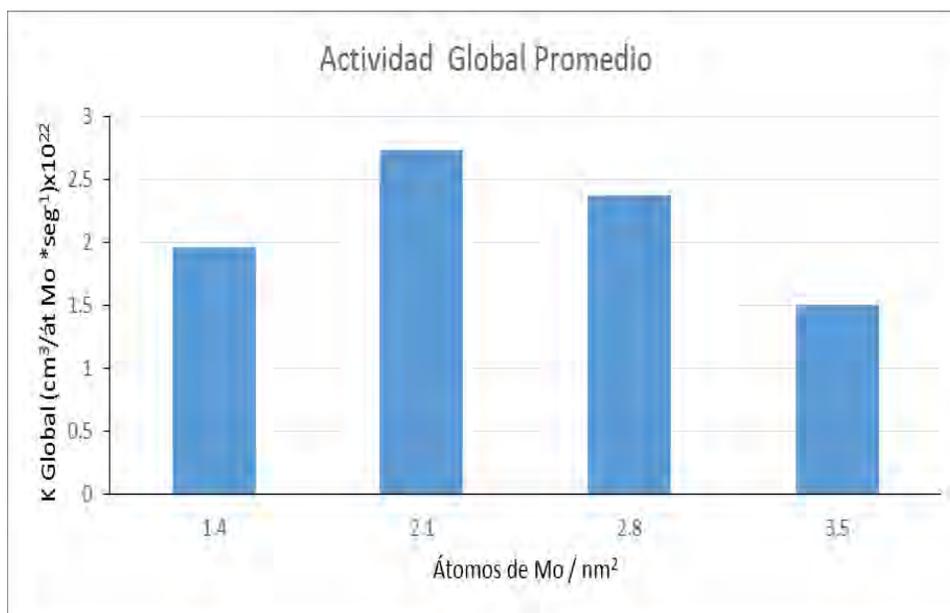


Figura 33. Comportamiento de la actividad promedio de los sitios activos a diferentes cargas de Mo de los catalizadores CoMo(X)/SiAl

5.2 Actividad vs Dispersión de Borde

En la figura 34, se muestra la actividad, tanto de HYD como de DDS por átomo de Mo, contra la dispersión de borde superior (átomos de Mo en borde superior/átomos de Mo totales) para las cargas, 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm². En el análisis de los resultados de actividad catalítica se considerarán solamente los catalizadores con cargas cercanas o mayores a la monocapa debido a que en la muestra con baja carga de Mo (1.4) es posible que las especies oxidadas de Mo interaccionen fuertemente con el soporte y no se sulfuren adecuadamente. Como se observa en la gráfica de la figura 34, los resultados de los catalizadores con menor carga presentan baja actividad aún con el mayor número de molibdenos de borde.

Para la ruta de HYD, la tendencia observada es lineal a medida aumenta la cantidad de molibdeno en bordes superiores también aumenta la actividad. De acuerdo con el modelo de Tøpsoe [25], los molibdenos del borde superior serán



proporcionales a los sitios BRIM que son los causantes de la HYD y no llevan a cabo reacciones de hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-S). Los resultados de este trabajo muestran que existe una correlación lineal entre los molibdenos del borde superior con la hidrogenación. Por otro lado, la ruta de DDS parece no seguir este comportamiento lineal, lo que indica que los sitios BRIM no son capaces de hacer reacciones de DDS.

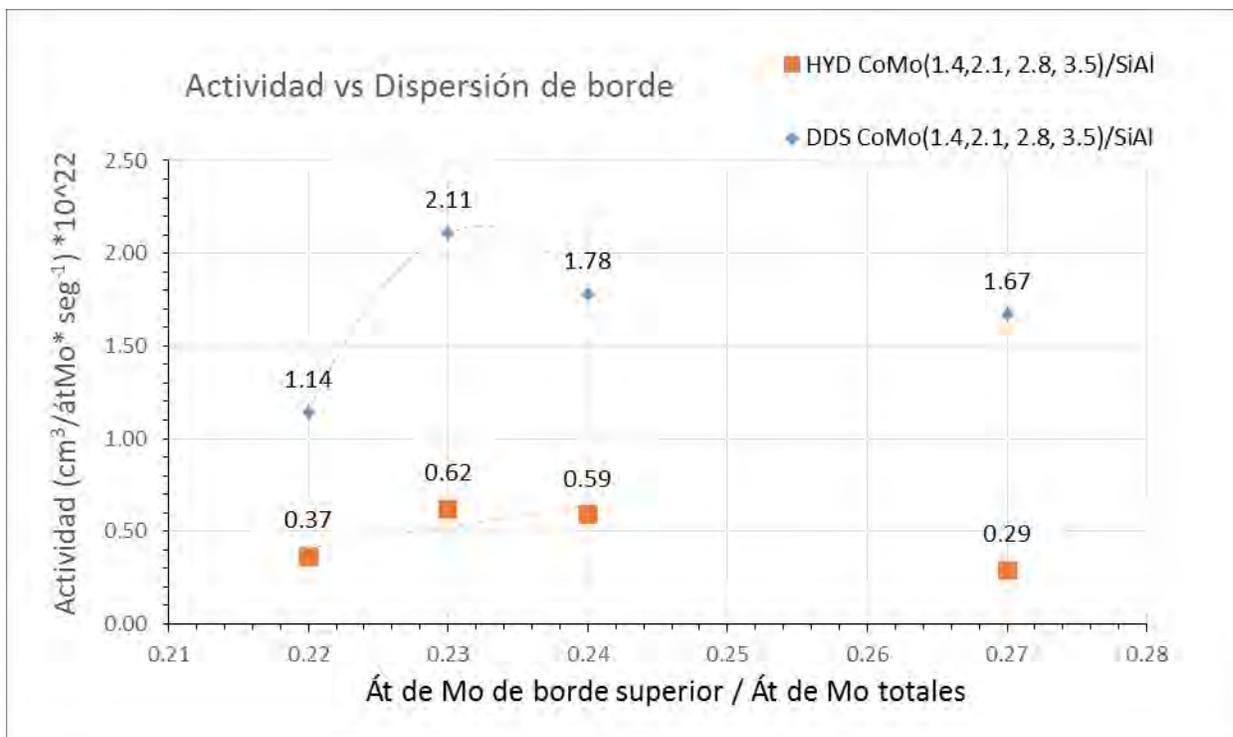


Figura 34. Actividad de la ruta de HYD y DDS vs Dispersión de Mo de Borde

5.3 Actividad vs Área IR-CO_{CoMoS}/g

De acuerdo a la ecuación de Lamber y Beer la absorbancia se relaciona con la concentración de las moléculas de acuerdo a:

$$A = \epsilon lc$$



En donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción (propiedad característica de las sustancias que indica cuánta luz adsorbe a una longitud onda dada), l la longitud del trayecto óptico y c la concentración de la muestra.

Así el coeficiente de absorción es una constante de proporcionalidad que relaciona la cantidad de CO adsorbido y la magnitud de la intensidad de la banda de la fase activa del espectro de absorción. Por consiguiente, para conocer la cantidad de sitios activos, es necesario conocer los coeficientes de absorción correspondientes a las bandas de Mo promovido y Mo no promovido para cuantificar los sitios activos.

Para calcular los coeficientes de absorción de las bandas asociadas al Mo no promovido, se tendrían que preparar catalizadores de MoS_2 sin promover con cargas de Mo igual a 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos/ nm^2 y hacer los experimentos de CO. La evaluación de los coeficientes de absorción para cada uno de los catalizadores está fuera del alcance de esta tesis por lo que se hizo un análisis simplificado de las bandas que no necesariamente coinciden con el cálculo preciso de los sitios CUS.

En esta tesis, para los cuatro catalizadores se utilizó la misma técnica de preparación y la misma rampa de sulfuración por lo que se hace la suposición, “no necesariamente cierta”, de que el coeficiente de absorción de las bandas de la fase Co-Mo-S de los cuatro catalizadores es similar.

El comportamiento de la actividad de HYD y DDS contra el área integrada de la banda de IR_{CoMoS} (área del espectro asociado a la fase Co-Mo-S) obtenida de la deconvolución a 1 Torr al equilibrio de CO se muestra en la figura 35 y sigue una tendencia lineal para ambas rutas de reacción. Estos resultados junto con la suposición de que el coeficiente de absorción es similar para los cuatro catalizadores, sugieren que los sitios CUS también son capaces de llevar a cabo la reacción de hidrogenación, gracias a los grupos $-\text{SH}$ vecinos, o que en la



secuencia de reacciones para producir el ciclohexilbenceno, el rompimiento del enlace carbón-azufre es el paso limitante.

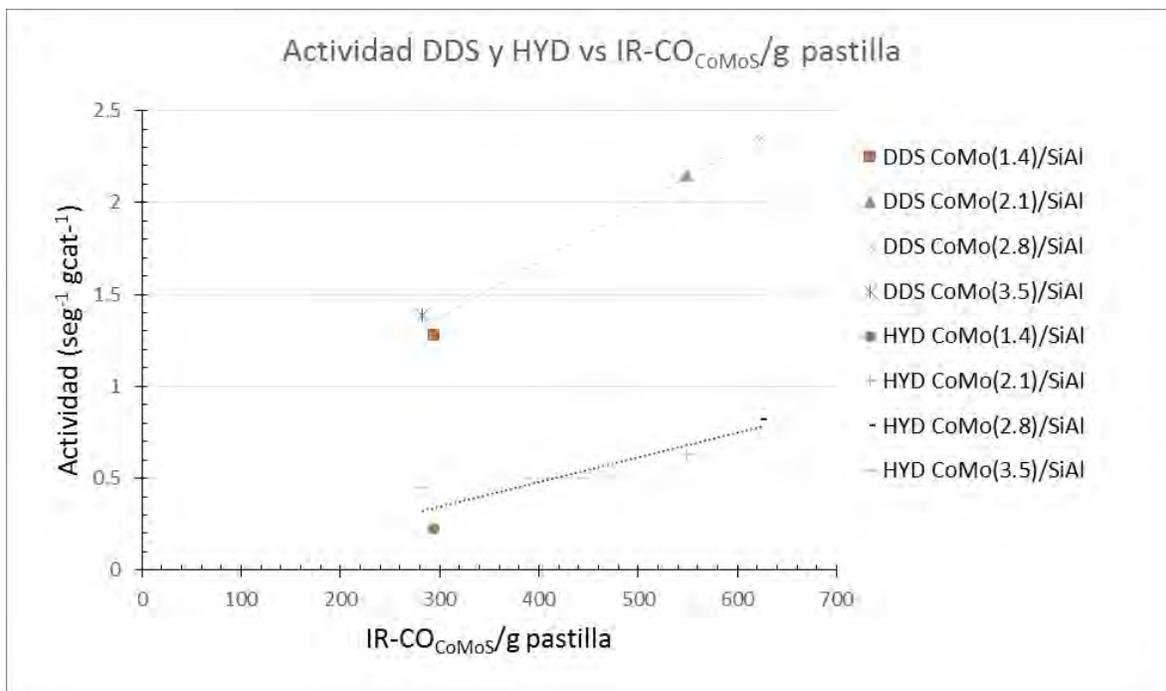


Figura 35. Actividad DDS y HYD contra área CoMoS/g de catalizador en catalizadores CoMo(X)/SiAl



5 CONCLUSIONES

La adición de SiO_2 al soporte de Al_2O_3 modificó la selectividad en la reacción de HDS de DBT, favoreciendo la ruta de HYD. Sin embargo, el uso del soporte mixto disminuyó la actividad global comparada con el catalizador soportado en alúmina.

A medida que aumenta la carga de Mo cambia la longitud y el grado de apilamiento de los cristalitas de MoS_2 . La longitud promedio del cristal de MoS_2 promovido con Co aumenta entre 1.4 y 2.1 átomos de Mo, para cargas mayores la variación ya no es significativa, lo que sugiere que lo que se incrementa es el nivel de apilamiento, tal como se observó al medir el número de capas de los cristalitas en las micrografías de TEM.

Al variar la carga de Mo en catalizadores $\text{CoMo/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la reacción de hidrodesulfuración de la molécula de DBT se observó que la actividad de las dos rutas de reacción, HYD y DDS, tuvieron una dependencia lineal con el área de IR-CO de la fase CoMoS. Esto podría sugerir que los sitios CUS, vinculados al área de IR-CO de la fase CoMoS pueden llevar a cabo las dos rutas de reacción.

Por otro lado, la correlación de la dispersión de molibdeno de borde superior contra la actividad, solo fue lineal para la ruta de HYD. Por lo que los átomos de Mo de borde (proporcionales a los sitios BRIM) solo estuvieron relacionados linealmente con la actividad hidrogenante.



Apéndice A

Cálculos para la preparación de Soporte

Para la preparación del soporte SiAl se utilizó una solución de tetraetilortosilicato (Aldrich, 98%). El cálculo de volumen de TEOS se muestra a continuación:

$$\text{Volumen de TEOS} = g \text{ Al}_2\text{O}_3 * \frac{\% \text{ peso SiO}_2}{\% \text{ peso Al}_2\text{O}_3} * \frac{1}{\rho \text{ TEOS}} * \frac{\% \text{ TEOS}}{\% \text{ sol}} * \frac{PM \text{ TEOS}}{PM \text{ SiO}_2}$$

Apéndice B

Cálculos de impregnación

Sales precursoras: heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Aldrich 99.98%) y nitrato de cobalto hexahidratado. (Co(NO₃)₂·6H₂O) (Aldrich 99.5%).

Para X átomos de Mo por nm²

$$\text{Volumen de impregnación} = \frac{\text{ml de disolución}}{\text{g de soporte}}$$

$$\frac{\text{g de HMA}}{\text{g de soporte}} = X \frac{\text{át Mo}}{\text{nm}^2} * \text{área de BET soporte} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} * \frac{(1 * 10^9 \text{ Nm})^2}{1 \text{ m}^2} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 * 10^{23} \text{ át Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}}$$

Para el promotor:

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



$$Y \text{ át de Co} = \frac{0.3}{0.7} \text{ át de Mo} = 0.428 * (X \text{ át de Mo})$$

$$\frac{g \text{ de NCo}}{g \text{ de soporte}} = Y \frac{\text{át Co}}{\text{nm}^2} * \text{área de BET soporte} \frac{\text{m}^2}{g} * \frac{(1 * 10^9 \text{ Nm})^2}{1 \text{ m}^2} \\ * \frac{1 \text{ mol Co}}{6.022 * 10^{23} \text{ át Co}} * \frac{1 \text{ mol NCo}}{1 \text{ mol Co}} * \frac{210.93 \text{ g NCo}}{1 \text{ mol NCo}}$$

Para Z ml de solución:

$$\frac{g \text{ de sal precursora}}{g \text{ soporte}} * \frac{1}{\text{volumen de impregnación}} * z \text{ ml} = g \text{ de sal precursora}$$

Apéndice C

Cromatografía de gases con detector de ionización de flama [47].

Análisis por cromatografía de gases con detector de ionización de flama. En el método de separación por cromatografía de gases, un soluto gaseoso es transportado por una fase móvil gaseosa a través de la fase estacionaria que debe ser inmisible con la móvil. La muestra de líquido volátil se inyecta a través de un septum de goma (un disco delgado) en un puerto de inyección caliente, recubierto de vidrio o metal, donde se vaporiza la muestra. Ésta pasa por la columna que contiene la fase estacionaria, los solutos ya separados fluyen por un detector, cuya respuesta se lee y registra. En el detector de ionización de flama, el eluato de la columna se mezcla con H₂ y aire, y se quema en una flama dentro del detector.



Apéndice D

Fisorción de N₂

La mayoría de los sólidos catalíticos son materiales porosos con áreas específicas que pueden ir desde 1 hasta 1000 m²/g. La mayor parte del área específica se encuentra en las paredes de los poros, los cuales se clasifican de acuerdo a su diámetro en: microporos (d < 2 nm), mesoporos (2 < d < 50 nm) y macroporos (d < 50 nm).

Cuando el sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. En el sistema se presenta una disminución de la presión hasta que se alcanza un valor en donde se estabiliza la presión. A partir de la caída de presión se determina la cantidad del gas adsorbido (adsorbato) [7,38,48,49].

A partir de la isoterma de BET se obtiene la magnitud del área específica, que en su forma lineal puede expresarse como:

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

Donde p y p₀ son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción respectivamente, v es el volumen adsorbido, Vm es el volumen de la monocapa y c es una constante relacionada con los calores de adsorción de la primera capa.

La isoterma de BET es válida bajo las siguientes suposiciones:

- La velocidad de adsorción y desorción en cualquier capa es igual.
- En la primera capa, las moléculas se adsorben en sitios de adsorción equivalentes.
- No hay interacción adsorbato- adsorbato
- Las condiciones de adsorción-desorción son las mismas para todas las capas, excepto la primera.



- El calor de adsorción de todas las capas, excepto la primera, es igual al calor de condensación.

Una isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad adsorbida y la presión al equilibrio a una temperatura conocida.

Hay 6 tipos de isotermas de adsorción dependiendo de los poros del material según la clasificación de la IUPAC:

- Materiales microporosos (tipo I)
- Materiales no-porosos o de adsorbentes macroporosos (tipo II)
- Interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. (tipo III)
- Materiales mesoporosos. (tipo IV)
- Interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. (tipo V)
- Asociada con adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas respecto del adsorbato. (tipo VI)

A continuación, se muestran los 6 tipos de isotermas de adsorción en la figura 36.

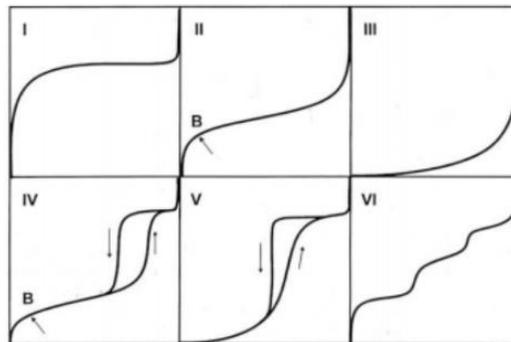


Figura 36. Clasificación de las isotermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC [38].

También se consideran 4 tipos de histéresis, ver figura 37:

El H1 se debe a las líneas adsorción y desorción paralelas, debido a a la adsorción de mesoporos con pequeña distribución de poros.

H2 es casi de forma triangular debido a la interconexión de poros.



H3 y H4 debido a las estructuras de poro no rígidas que pueden ser partículas granuladas (H3) o planas (H4)

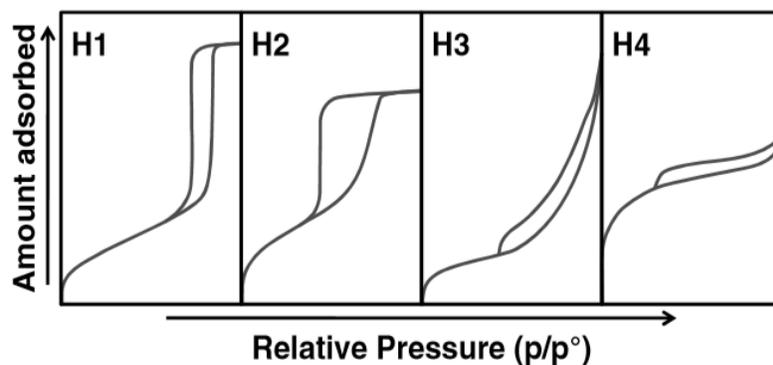


Figura 37. Tipos de Histéresis [38].

La ecuación para obtener el área específica es basada en la multicapa de adsorción sobre una superficie plana, y no aplica estrictamente solo a sólidos porosos. En realidad, la ecuación de BET puede ser correctamente utilizada para la adsorción en sólidos mesoporosos, dando lugar al principio de condensación capilar.

$$a_{BET} = nm L \delta$$

En donde: En donde L es la constante de Avogadro y δ es el área promedio ocupada por cada molécula de la monocapa.



Apéndice E

Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Los microscopios electrónicos usan un haz de electrones en lugar de luz para formar una imagen de la muestra a analizar. La microscopía electrónica es una técnica valiosa para el estudio de los sólidos catalíticos. Dependiendo de la energía de los electrones primarios que se hacen incidir sobre el sólido en estudio se puede obtener información sobre la topografía de la superficie o de la estructura interna del sólido [45,46,47,48].

Por medio de la Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDX) se hizo la cuantificación de los metales depositados en el soporte. En la técnica SEM, se realiza un barrido de la superficie con electrones primarios de baja energía (200 eV a 30 keV), los cuales no penetran profundamente al sólido en estudio. De la interacción de los electrones primarios con la muestra se obtienen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. Los rayos X dan información sobre la composición química del material.

Para conocer la morfología y dispersión de los catalizadores se realizó un análisis estadístico con micrografías de TEM. En la parte alta del microscopio, un filamento emite electrones que viajan a través de la columna del microscopio sometida a vacío. Los electrones no dispersados pasan a través del material y llegan a una pantalla fluorescente donde, dependiendo de la densidad del material, se forma una imagen de diferente intensidad. En la siguiente figura se muestra un esquema en el que se compara un microscopio de luz, un microscopio electrónico de barrido y un microscopio electrónico de transmisión.

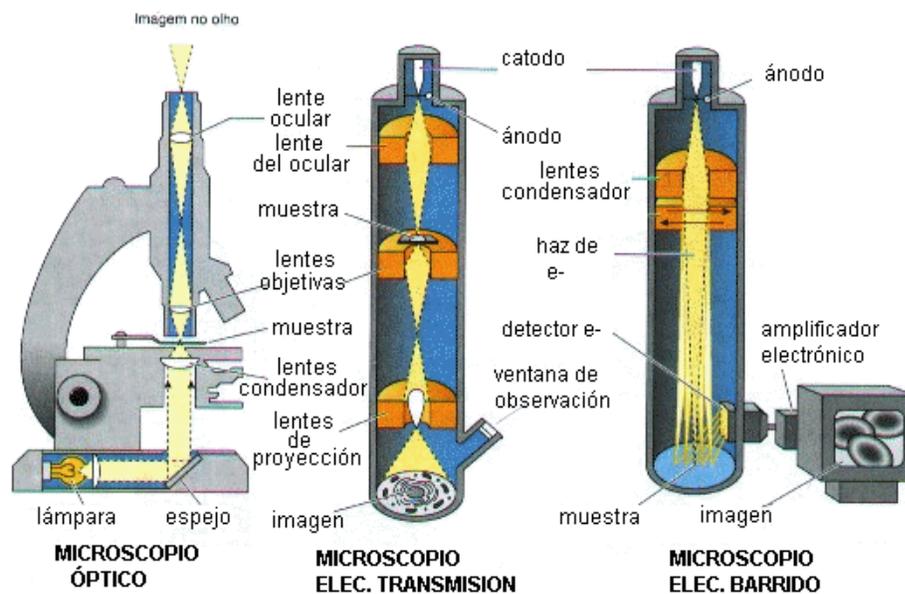


Figura 38. Esquema de composición de un microscopio óptico, de transmisión y de barrido [45].



Apéndice F

FTIR

La técnica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) por sus siglas en inglés (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) permite saber qué moléculas están presentes en una muestra y qué concentración tiene cada una ya que el principio y funcionamiento de esta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja [37,47,48,50].

La propiedad importante de la onda luz es el número de onda, es proporcional a la energía de la onda de luz y se mide en unidades de ciclos por centímetro, abreviado como cm^{-1} .

En el caso de la caracterización de FTIR de adsorción de CO en los catalizadores sulfurados, el CO actúa con la fase activa y lo que se estudia es la interacción de CO con estos sitios activos de adsorción. El CO gas, su frecuencia es igual a 2143 cm^{-1} .

El espectro de infrarrojo, es la gráfica que relaciona las unidades de absorbancia (u.a.) contra el número de onda. En el caso de la absorción, el resultado del espectro representa la absorción y transmisión molecular única de una muestra, con picos de absorción que corresponden a la frecuencia de vibración entre los enlaces de los átomos que la conforman. Como cada material es una combinación única de átomos, la espectroscopia infrarroja identifica cualitativamente los componentes del material. Además, el tamaño de los picos en el espectro es proporcional a la cantidad presente de los componentes.

Gracias a la ecuación de la ley de Beer la absorbancia se relaciona con la concentración de las moléculas de acuerdo a:

$$A=\epsilon lc$$



En donde A es la absorbancia, ϵ es la absorptividad molar (propiedad característica de las sustancias que indica cuánta luz adsorbe a una longitud onda dada), l la longitud del trayecto óptico y c la concentración de la muestra.

En la figura 39 se muestran los espectros de IR de adsorción de CO para el catalizador CoMo con carga de 1.4 átomos de Mo / nm². Esta técnica considera que, a presiones bajas de CO, la adsorción solo se da en los sitios activos.

En la tabla 11. se muestran los resultados del catalizador CoMo(1.4)/SiAl. En donde la primera columna de presión es al introducir cada pulso, la presión al equilibrio es la tomada después de abrir la celda, la columna de presión celda, se refiere a la presión antes de introducir el pulso y finalmente la presión ideal es la presión que se tendría en la celda más la línea al no tener la interacción del CO con la pastilla de catalizador. Se utilizó la fórmula del gas ideal corregida por un factor de 0.9525 (se utilizó este factor de corrección para tomar en cuenta la presencia de los dedos fríos, ya que por esto la temperatura no es constante) para conocer los moles de cada pulso. Se realizaron deconvoluciones para cada espectro de IR con asignaciones mencionadas en la literatura [29, 48] para conocer el área de IR para cada pico.

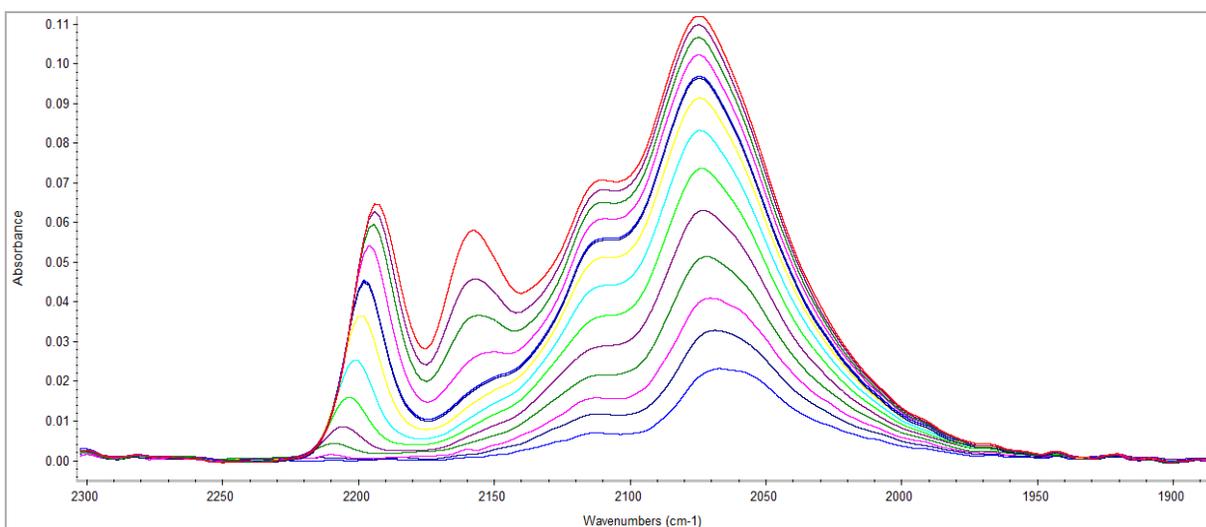


Figura 39. Espectros de IR de adsorción de CO para el catalizador CoMo(1.4)/SiAl de forma ascendente. Presiones en Torr: 0, 2.02×10^{-2} , 3.07×10^{-2} , 4.05×10^{-2} , 5.05×10^{-2} , 7.05×10^{-2} , 8.02×10^{-2} , 1.04×10^{-1} , 2.03×10^{-1} , 3.03×10^{-1} , 5.02×10^{-1} , 8.06×10^{-1} , 1.03 y 1.03 al equilibrio.



Tabla 11. Datos Co Adsorbido (μmol)/g cat y área IR / g cat.

Pulso	Presión (torr)	Presión eq (torr)	Presión celda (torr)	Presión ideal (Torr)	ΔP (torr)	nCO Ads (mol)	nCO Ads (mol)	CO ads por área de catalizador	CO Adosrbido (mol)/ g cat	CO adsorbido (μmol)/ g cat	Área IR / g cat
0	0.00E+00	1.50E-04	0	1.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.0	0
1	2.02E-02	5.33E-03	1.50E-04	8.92E-03	3.59E-03	2.74E-07	2.74E-07	1.55E-07	1.37E-05	13.7	84.7
2	3.07E-02	1.50E-02	5.33E-03	1.62E-02	1.18E-03	9.01E-08	3.64E-07	2.06E-07	1.81E-05	18.1	121.7
3	4.05E-02	2.27E-02	1.50E-02	2.54E-02	2.75E-03	2.10E-07	5.73E-07	3.24E-07	2.86E-05	28.6	157.0
4	5.05E-02	2.85E-02	2.27E-02	3.38E-02	5.29E-03	4.03E-07	9.77E-07	5.53E-07	4.87E-05	48.7	215.5
5	7.04E-02	3.92E-02	2.85E-02	4.55E-02	6.29E-03	4.79E-07	1.46E-06	8.24E-07	7.26E-05	72.6	262.1
6	8.02E-02	4.65E-02	3.92E-02	5.53E-02	8.78E-03	6.70E-07	2.13E-06	1.20E-06	1.06E-04	106.1	316.2
7	1.04E-01	5.36E-02	4.65E-02	6.95E-02	1.59E-02	1.21E-06	3.33E-06	1.89E-06	1.66E-04	166.4	366.8
8	2.03E-01	9.22E-02	5.36E-02	1.16E-01	2.42E-02	1.85E-06	5.18E-06	2.93E-06	2.59E-04	258.7	399.8
9	3.03E-01	1.61E-01	9.22E-02	1.80E-01	1.91E-02	1.46E-06	6.64E-06	3.76E-06	3.31E-04	331.3	422.5
10	5.02E-01	2.57E-01	1.61E-01	3.03E-01	4.56E-02	3.48E-06	1.01E-05	5.72E-06	5.05E-04	504.8	442.3
11	8.06E-01	4.46E-01	2.57E-01	4.85E-01	3.91E-02	2.98E-06	1.31E-05	7.41E-06	6.54E-04	653.5	475.1
12	1.03E+00	6.69E-01	4.46E-01	6.80E-01	1.14E-02	8.71E-07	1.40E-05	7.90E-06	6.97E-04	697.0	488.5



Apéndice G

Solución al sistema de ecuaciones

A partir de las ecuaciones:

* En donde: $k_0 = k_1 + k_2$ y $t_0 = 0$

$$1) DBT' = -k_0 * CDBT$$

$$2) BP' = k_1 * CDBT - k_3 * CBP$$

$$3) CHB' = k_2 * CDBT + k_3 * CBP$$

Resolviendo ecuación 1)

$$\int_{CDBT_0}^{CDBT} \frac{dCDBT}{dt} = \int_{t_0}^t -(k_0) dt$$

$$e^{\ln \frac{CDBT}{CDBT_0}} = e^{-k_0(t-t_0)}$$

$$\therefore CDBT = CDBT_0 * e^{-k_0 t}$$

Sustituyendo CDBT para la ecuación 2)

$$\frac{dCBP}{dt} = k_1 * CDBT_0 * e^{-k_0 t} - k_3 * CBP$$

$$\frac{dCBP}{dt} + \underbrace{k_3}_{p(t)} * CBP = \underbrace{k_1 * CDBT_0 * e^{-k_0 t}}_{q(t)}$$

$$CBP = e^{-\int_{t_0}^t k_3 dt} * \left(\int_{t_0}^t e^{\int_{t_0}^t k_3 dt} * k_1 * CDBT_0 * e^{-k_0 t} dt \right)$$

$$CBP = e^{-k_3 t} * \left(\int_0^t e^{k_3 t} * k_1 * CDBT_0 * e^{-k_0 t} dt \right)$$

$$CBP = e^{-k_3 t} * \left(k_1 CDBT_0 \int_{t_0}^t e^{(k_3 - k_0)t} dt \right)$$



Resolviendo la integral

$$\therefore CBP = \frac{k_1 CDBT_0}{k_3 - k_0} * (e^{-k_0 t} - e^{-k_3 t})$$

Para la ecuación 3) sustituyendo CDBT y CBP

$$\frac{dCHB}{dt} = k_2 * CDBT_0 e^{-k_0 t} + k_3 * \frac{k_1 CDBT_0}{k_3 - k_0} * (e^{-k_0 t} - e^{-k_3 t})$$

$$\int_{CHB_0}^{CHB} dCHB = \int_{t_0}^t \left\{ k_2 * CDBT_0 * e^{-k_0 t} + \frac{k_3 * k_1 * CDBT_0}{k_3 - k_0} * (e^{-k_0 t} - e^{-k_3 t}) \right\} dt$$

$$CHB = k_2 CDBT_0 \int_{t_0}^t e^{-k_0 t} dt + \frac{k_3 k_1 CDBT_0}{k_3 - k_0} \int_{t_0}^t (e^{-k_0 t} - e^{-k_3 t}) dt$$

Resolviendo las integrales:

$$\therefore CHB: \frac{k_2 CDBT_0}{-k_0} (e^{-k_0 t} - 1) + \frac{k_3 k_1 CDBT_0}{k_3 - k_0} \left\{ \frac{e^{-k_0 t}}{-k_0} - \frac{1}{-k_0} - \left(\frac{e^{-k_3 t}}{-k_3} - \frac{1}{-k_3} \right) \right\}$$

Ajustes de los valores experimentales en la reacción de HDS de DBT

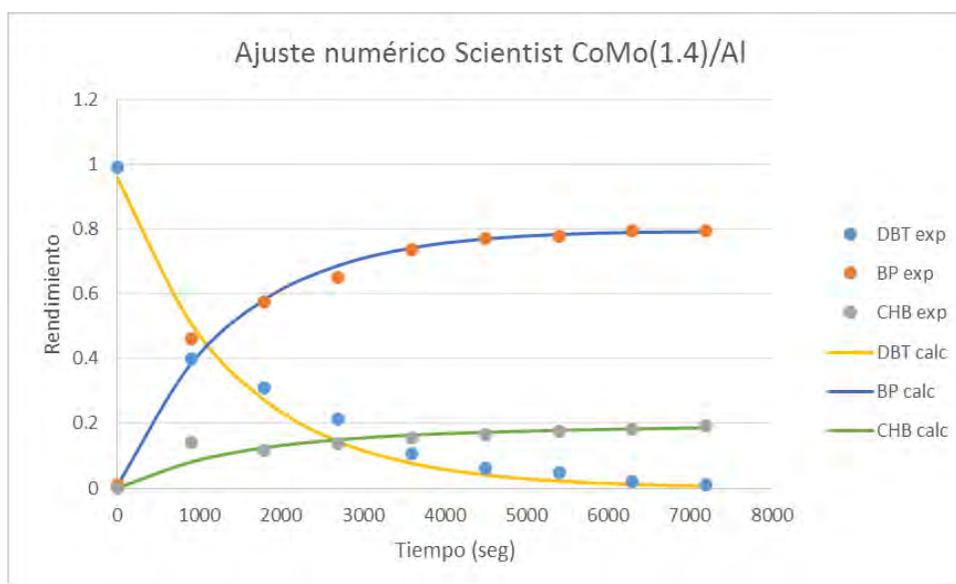


Figura 40. Ajuste numérico CoMo(1.4)/AI.

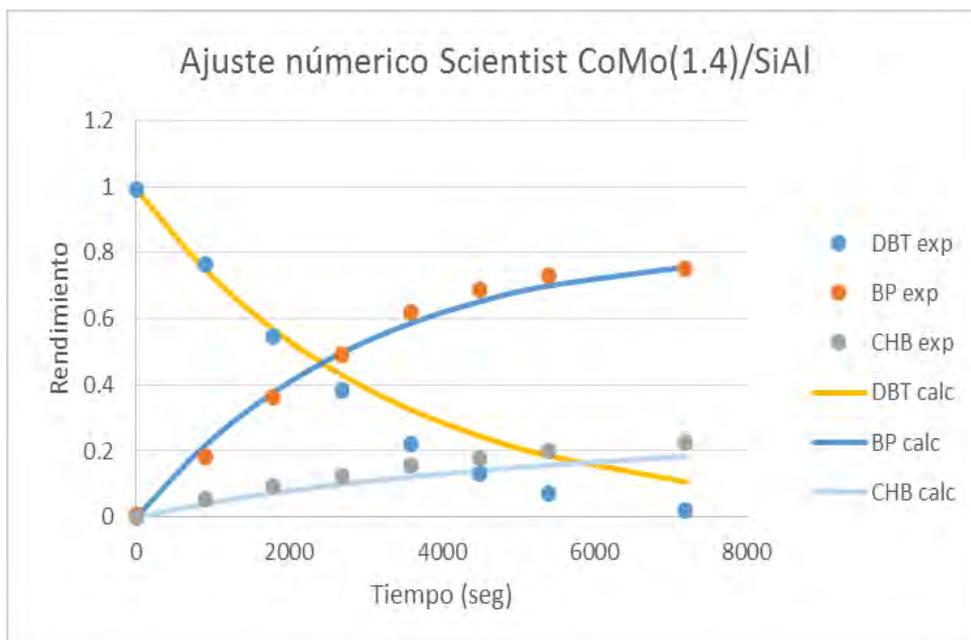


Figura 41. Ajuste numérico CoMo(1.4)/SiAl.

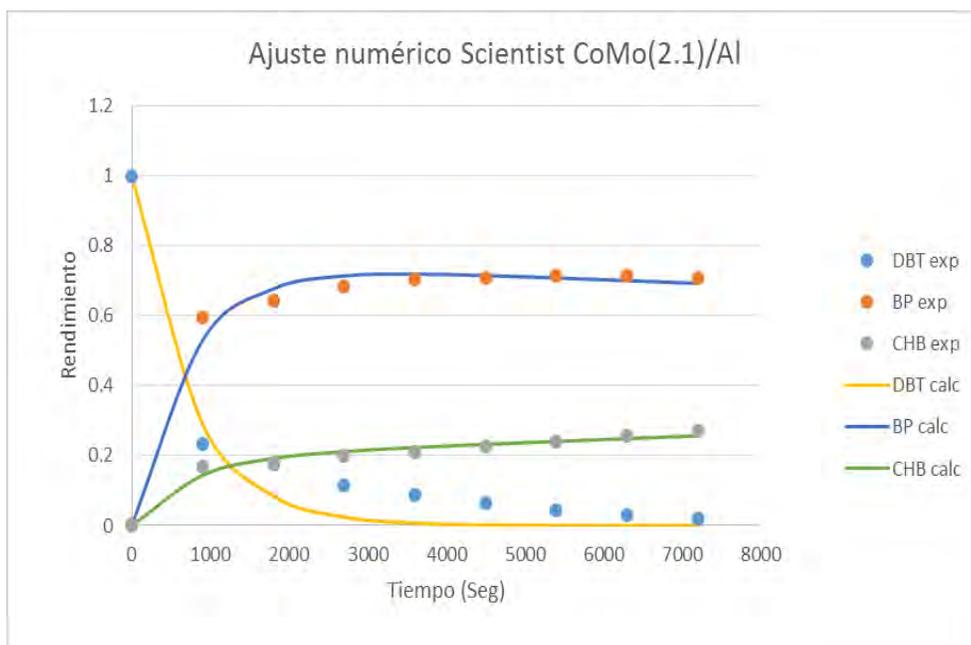


Figura 42. Ajuste numérico CoMo(2.1)/Al.

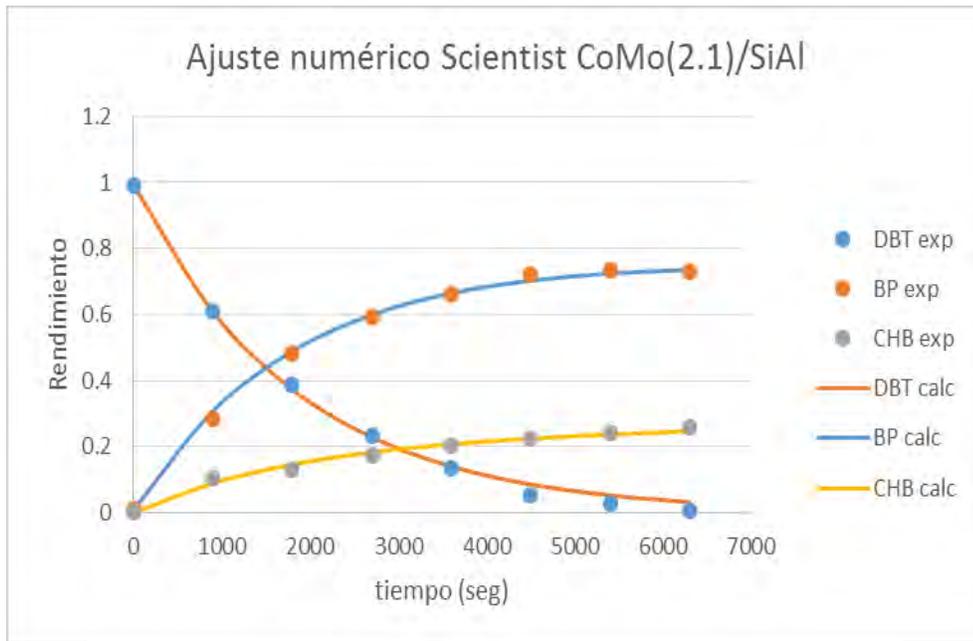


Figura 43. Ajuste numérico CoMo(2.1)/SiAI.

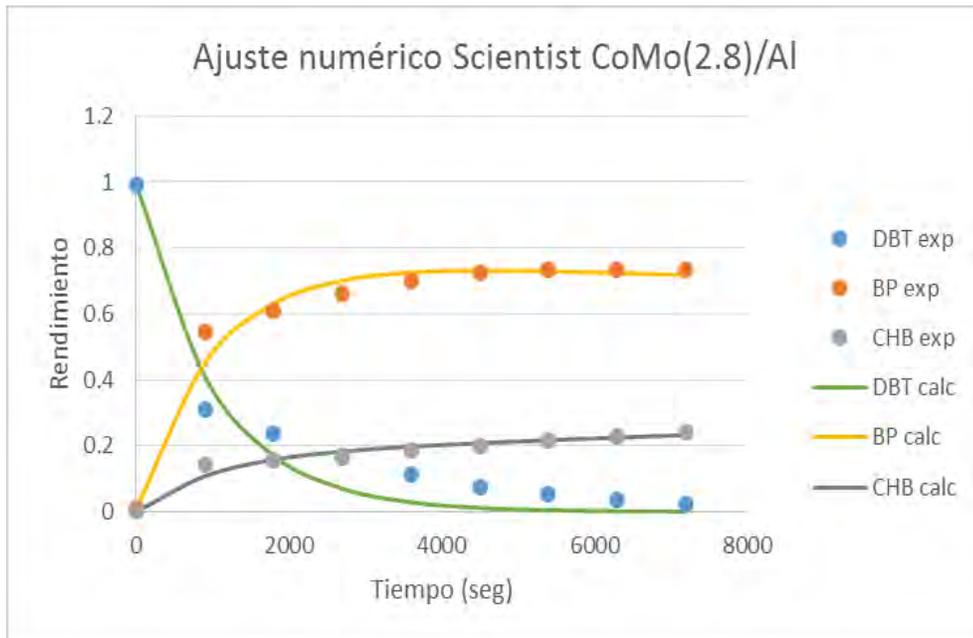


Figura 44. Ajuste numérico CoMo(2.8)/AI

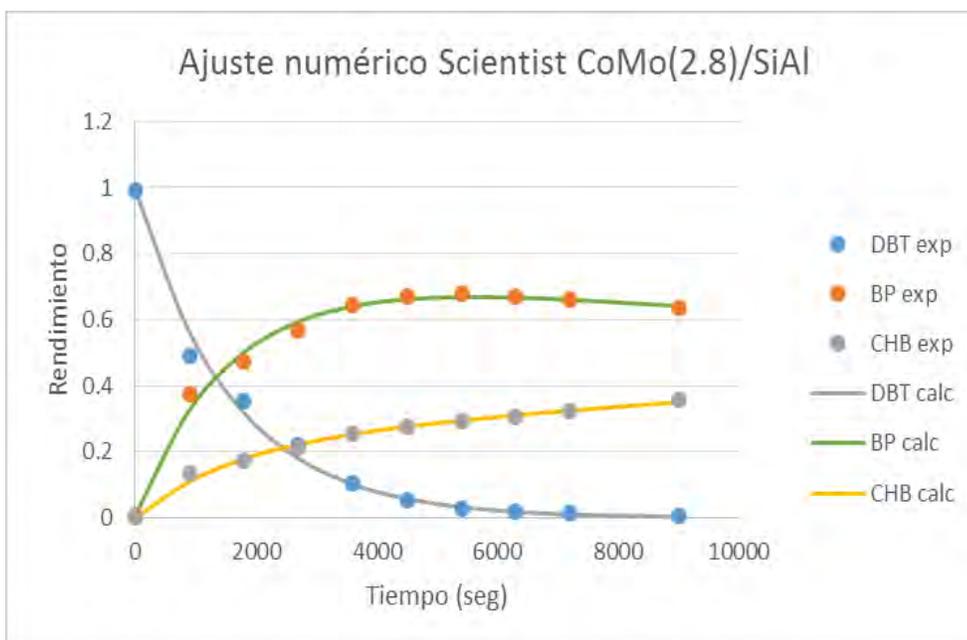


Figura 45. Ajuste numérico CoMo(2.8)/Al

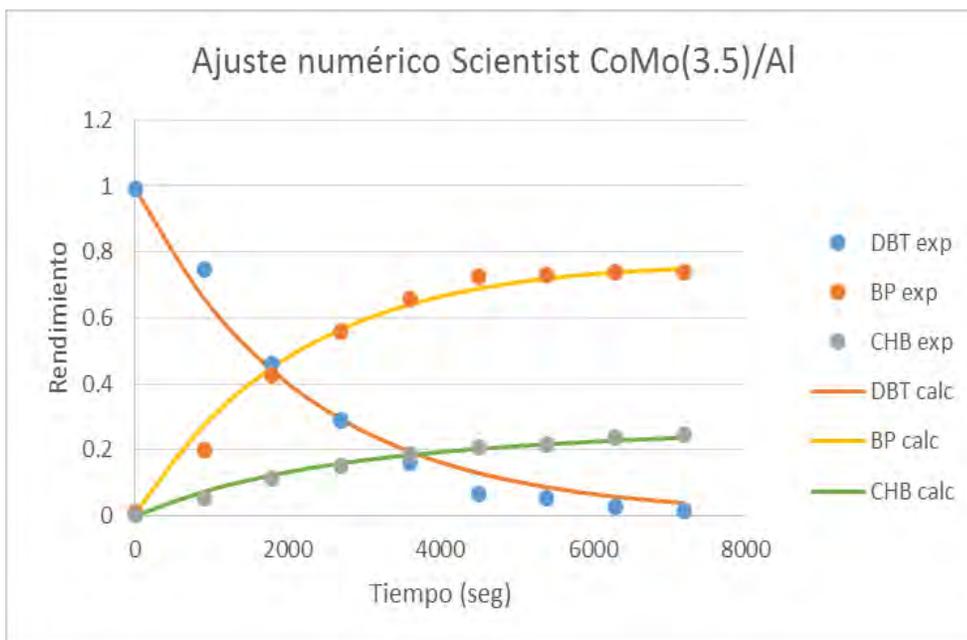


Figura 46. Ajuste numérico CoMo(3.5)/Al

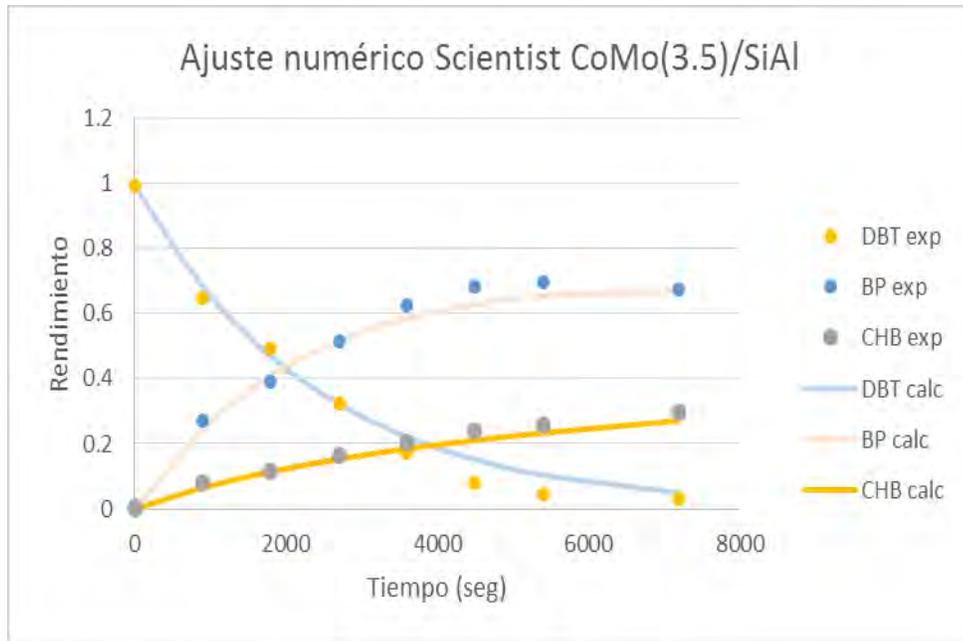


Figura 47. Ajuste numérico CoMo(3.5)/SiAl

Cálculo gráfico de la constante global de rapidez de reacción

Ecuación del reactor por lotes:

$$\frac{dN_{DBT}}{dt} = r_{DBT}V$$

A volumen constante:

$$\frac{dc_{DBT}}{dt} = r_{DBT}$$

$$r_{DBT} = kC_{DBT}^a C_{H_2}^b$$

El hidrógeno se encuentra en exceso, por lo tanto $b=0$, se supone una reacción de pseudo primer orden por lo que la ecuación se reduce a:

$$r_{DBT} = kC_{DBT}$$



Sustituyendo:

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = kC_{DBT}$$

Resolviendo la ecuación:

$$\ln(1 - x) = -kt$$

En donde la conversión, $x = \frac{\text{Conteos alimentación} - \text{Conteos } i}{\text{Conteos alimentación}}$

Tabla 11. Catalizador CoMo(1.4)/SiAl.

Tiempo (s)	Conteos DBT	X	Ln(1-x)
0	7043	0	0
900	2827	0.60	-0.91
1800	2197	0.69	-1.17
2700	1517	0.78	-1.53
3600	766	0.89	-2.22
4500	435	0.94	-2.78
5400	337	0.95	-3.04
6300	156	0.98	-3.81
7200	67	0.99	-4.66

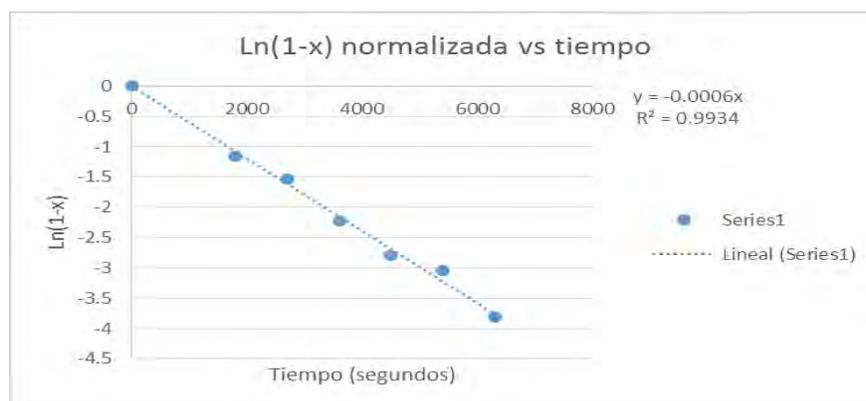


Figura 48. Cálculo de la constante de velocidad para el catalizador CoMo(1.4)/SiAl.



Referencias

- [1] ExxonMobil, «<http://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2017/2017-outlook-for-energy.pdf>» [En línea].
- [2] A. Stanislaus, A. Marafi y M. S. Rana, *Catalysis Today*, vol. 153, pp. 1-68, 2010.
- [3] P. R. y B. Venkateswara Rao, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 5(2) pp. 69-86, 2010.
- [4] J. R. A. Ituarte, «NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental,» *Diario Oficial, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales*, 30 Enero 2006.
- [6] A. Dugulan Iulian, *High-Pressure Sulfidation of Hydrotreating Catalysts: Genesis and Properties of the Active Phase*, The Netherlands, 2008. NOMBRE DE LA REVISTA, FECHA DE ACCESO
- [7] I. Chorkendorff y J. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. LGA, 2003.
- [8] L. Carolina, S. Rana Mohan, A. Jorge, *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 345-353, 2008.
- [9] M. Adachi, C. Contescu y J. A. Schwarz, *Journal of Catalysis*, vol. 162, pp. 66-75, 1996.
- [10] M.-N. Arturo, F. Robles-Méndez y T. E. Klimova, *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 47-59, 2014.
- [11] G. Berhault, M. Perez de la Rosa, A. Mehta, M. José Yácaman y R. R. Chianelli, *Applied Catalysis A: General*, vol. 345, pag 80-88, 2008.
- [12] N. T.K.T., L. Massin, D. Laurenti y M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, PP. 29-39, 2011.
- [13] C. Fernández-Vargas, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Sánchez-Minero, R. Cuevas- García y P. Torres-Mancera, *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 337-344, 2008.
- [14] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez y Castañeda Rocío, *Catalysis Today*, vol. 259, pp. 140-149, 2015.
- [15] M. Sun, D. Nicosia y R. Prins, *Catalysis Today*, vol. 86, pp. 173-189, 2003.
- [16] J. Bai, A. Wang, R. Prins y Wang, vol. 287, pp 161-169, 2012.
- [17] R. Prins y D. Nicosia, *Journal of Catalysis*, vol. 229, pp. 424-438, 2005.
- [18] C.-E. Xiang, C. Yong-ming, F. Jing y L. Chen-guang, *Journal of fuel chemistry and technology*,



- vol. 39(5), pp.355-360, 2011.
- [19] A. Villarreal , J. Ramírez, L. Cedeño Caero, P. Castillo Villalón y A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 60-65, 2014.
- [20] M. S. Rana, E. M. R. Capitaine, C. Leyva y J. Ancheyta, *FUEL*, vol. 86, pp. 1254-1262, 2007.
- [21] P. Geor Moses, B. Hinneman, H. Topsøe y J. K. Nørskov, *Journal of Catalysts*, vol. 248, pp. 188-203, 2007.
- [22] M. Daage y R. R. Chianelli, *Journal of Catalysis*, vol. 149, pp.414-427, 1994.
- [23] B. Hinnemann, J. k. Nørskov y H. Topsøe, *J. Phys. Chem. ,* vol. 109, pp. 2245-2253, 2004.
- [24] J. Ramírez, S. Fuentes y G. Díaz, *Applied Catalysis*, vol. 52, pp. 211-224, 1989.
- [25] H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General ,* vol. 322, pp.3-8, 2007.
- [26] A. S. Walton, J. Lauritsen, H. Topsøe y F. Besenbacher, *Journal of Catalysis*, vol. 308, pp.306-318, 2013.
- [27] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg y F. Besenbacher, *Pphysical review letters*, vol. 87, 196803(3pp), 2001.
- [28] B. Hinnemann , P. Georg Moses y J. K. Nørskov, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, 064236 (8pp), 2008.
- [29] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol y E. Payen, *J. Phys. Chem*, vol. 110, pp 1261-1270, 2006.
- [30] J. K. Nørskov, B. Clausen y H. Topsøe, *Catalysis Letters*, vol. 13, pp. 1-8, 1992.
- [31] S. Harris y R. R. Chianelli, *Journal of Catalysis*, vol. 98, pp. 17-31, 1986.
- [32] T. Pecoraro y R. R. Chianelli, *Jounal of Catalysis*, vol. 67, pp. 430-445, 1981.
- [33] C. Thomazeau, C. Geantet , M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé y P. Raybaud, *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 92-97, 2007.
- [34] J. Ramírez y F. Sánchez-Minero, *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 267-271, 2008.
- [35] M. O. Venegas Chaparro, Efecto dela adición de Ti y P en la dispersión de la fase activa de catalizadores NiMo para la HDS de 4,6-DMDBT, Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico, Asesora: Aída Gutiérrez Alejandre, Ciudad de México: UNAM, 2015.
- [36] L. P. Torres Mancera, Desarrollo de Catalizadores Multifuncionales Ni(Co)Mo/Al₂O₃-B(X) y Evaluación en su Desempeño en Reactores de Doble Lecho, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química, Asesor: Jorge Ramírez Solís, Ciudad de México: Universidad



- Nacional Autónoma de México, 2008.
- [37] C. S. Brian, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Taylor & Francis Group, 2011.
- [38] M. Che y J. C. Védrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity*, Paris Cedex, France.: Wiley-VCH, 2012.
- [39] A. V. Medina, Efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad catalítica para hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃, Tesis para obtener el grado de Maestra en Ingeniería Química, Asesor: Jorge Ramírez Solís México: UNAM, 2014.
- [40] P. Ratnasamy y H. Knöinger, *Journal of Catalysis*, vol. 54, pp. 155-165, 1978.
- [41] A. T. Durán, Estudio del efecto promotor de cantidades crecientes de Co en catalizador de hidrodesulfuración CoMo/Al₂O₃, Tesis para obtener grado de Ingeniera Química, Asesor: Perla Castillo: UNAM, 2015.
- [42] R. E. David, Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO₂ para HDS, Tesis para obtener grado de Ingeniero Químico, Asesor: Perla Castillo México: UNAM, 2010.
- [43] R. A. C. Sánchez, Estudio de la promoción de MoS₂ con Co(Ni) en catalizadores de HDS soportados en alúmina, Tesis para obtener grado de Ingeniero Químico, Asesor: Perla Castillo México: UNAM, 2011.
- [44] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez y R. Castañeda, *Journal of Catalysis*, vol. 294, pp. 54-62, 2012.
- [45] Presentación de clase de espectroscopía. Reyes Chaparro y R. I. Puente Lee, *Microscopía Electrónica de Barrido*, USAI. UNAM. Ciudad de México.
- [46] D. L. Spector y R. D. Goldman, *Basic Methods in Microscopy: Protocols and Concepts from Cells: A Laboratory Manual*, New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2006.
- [47] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Iberoamericana, 1993.
- [48] M.L. Hernández Pichardo y L. Cedeño Caero, *Caracterización de Catalizadores*, pp. 373, 2014.
- [49] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth y J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 1, Weinheim, Germany.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [50] Thermo Nicolet Corporation, *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Madison, U.S.A., 2001.