



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD  
HIDROGENANTE DE CATALIZADORES  
CoMo(x) SOPORTADOS”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

VALENZUELA GARCÍA DE LEÓN JORGE  
ROBERTO



CD.MX.

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado asignado:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor:** Cuevas García Rogelio  
**VOCAL:**                           **Profesor:** Castillo Villalón Perla Yolanda  
**SECRETARIO:**               **Profesor:** Gutiérrez Alejandro Aída  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor:** Ruíz Trejo Rodolfo  
**2° SUPLENTE:**               **Profesor:** Rodríguez Castañeda Ileana

**Lugar en donde se desarrolló el tema:**

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, Laboratorio 225, Conjunto E.  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad  
Universitaria.

**Asesor**

---

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

**Sustentante**

---

Jorge Roberto Valenzuela García de León

## Resumen

Con el fin de producir combustibles con una mayor calidad, se necesita remover contaminantes de éstos como es el azufre.

Para la remoción de azufre en las gasolinas o el diésel, los catalizadores empleados regularmente son sulfuros de molibdeno promovidos por níquel o cobalto soportados en  $\gamma$ -alúmina. Estos catalizadores son considerados polifuncionales, y entre las reacciones que se efectúan con ellos es la hidrosulfuración, la cual puede llevarse por una ruta de desulfuración directa o por una ruta de hidrogenación. Debido a la presencia de moléculas refractarias hacia la ruta de desulfuración directa, la ruta que presenta mayor selectividad para estas moléculas es la hidrogenación.

El presente trabajo tiene como objetivo identificar los sitios activos que son responsables de la hidrogenación en catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos por cobalto, así como analizar el cambio en la actividad catalítica al variar la cantidad de metal base (molibdeno).

Se prepararon una serie de catalizadores CoMo soportados en  $\gamma$ -alúmina con 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado mediante la técnica de impregnación incipiente. Los catalizadores preparados fueron sometidos a una prueba de actividad catalítica de hidrogenación de naftaleno a condiciones de 320°C y 1200psig, con la finalidad de observar la variación de la actividad con respecto a la carga de molibdeno.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se determinó la cantidad de átomos de molibdeno de borde del cristal de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) en la capa superior, los cuales se consideraron son proporcionales a los sitios Brim.

Por medio de la adsorción de CO y su análisis por espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se cuantificó el número de sitios coordinativamente insaturados de la fase activa. Ambas técnicas fueron usadas para determinar los sitios responsables de la hidrogenación de la molécula de naftaleno.

La actividad catalítica presenta un incremento hasta llegar a un máximo con una carga de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado. Para la carga de 3.5 at de Mo/nm<sup>2</sup>, la primera hidrogenación presentó una disminución en la actividad y la actividad hacia la segunda hidrogenación permaneció prácticamente constante. En este trabajo de investigación se determinó que los sitios responsables de la actividad catalítica son los Brim y los sitios coordinativamente insaturados (CUS) de borde, presentes en la capa superior del cristal de MoS<sub>2</sub>. Ambos sitios presentan una influencia en la primera hidrogenación; sin embargo, solamente los sitios Brim influyen para que se dé la segunda hidrogenación, lo cual explicaría el comportamiento de la hidrogenación de la molécula de naftaleno.

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	5
Situación energética de México .....	5
Normatividad .....	7
Justificación del proyecto de investigación .....	8
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....	10
Hidrotratamiento .....	10
Fase activa .....	11
Modelo Co-Mo-S propuesto por Topsøe y col. ....	11
Modelo Rim-Edge propuesto por Chianelli y col. ....	12
Efecto del soporte.....	13
Objetivo general.....	14
Objetivos particulares .....	14
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
Acondicionamiento del soporte .....	15
Preparación del catalizador .....	15
Caracterización del soporte y de los catalizadores.....	17
Fisisorción de nitrógeno .....	17
Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	18
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	19
Adsorción de CO y su análisis por FTIR.....	20
Actividad catalítica.....	21
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
Notación de los catalizadores.....	25
Actividad catalítica.....	25
Caracterización fisicoquímica.....	30
Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	30
Fisisorción de nitrógeno. Propiedades texturales .....	30
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
Adsorción de CO y su análisis por FTIR en catalizadores sulfurados .....	41
Relación estructura-actividad .....	50
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	54
REFERENCIAS .....	56

APÉNDICES .....	59
Apéndice 1. Preparación del catalizador .....	59
Apéndice 2. Cálculo para la determinación de la carga real de molibdeno .....	62
Apéndice 3. Determinación de los coeficientes de extinción molar .....	63
Apéndice 4. Determinación del número de sitios CUS totales y sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS <sub>2</sub> .....	67
Apéndice 5. Aproximación del TOF para la primera y segunda hidrogenación de naftaleno y la aproximación del TOF global .....	69
Apéndice 6. Determinación de la longitud, apilamiento promedio, dispersión total y dispersión en el borde de los cristales de MoS <sub>2</sub> .....	71
Apéndice 7. Determinación de los coeficientes cinéticos globales y gráfica de regresión .....	74
Apéndice 8. Solución del sistema de ecuaciones y su ajuste a los datos experimentales de actividad .....	76

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se da una breve introducción a la situación de producción y consumo energético de México tomando los datos más recientes obtenidos de la página web de la Secretaría de Energía (SENER), como también la normatividad que rige la calidad de combustibles en todo el territorio nacional y concluyendo con la justificación del proyecto de investigación realizado.

## Situación energética de México

El petróleo hoy en día es la fuente más importante de abastecimiento energético en el mundo, ya que por medio de los productos que podemos obtener de su refinación satisfacemos muchas de nuestras necesidades actuales.

Con los datos obtenidos de la SENER que se muestran de forma resumida en las Figuras 1, 2, 3 y 4 tanto la producción y el consumo energético en México están dominados por los productos que se obtienen de la refinación del petróleo, ya que tiene el mayor aporte energético comparando con otras fuentes de energía como es la nuclear o las renovables, y por lo tanto económico, de esta forma se puede apreciar de una forma más fácil el impacto que tiene éste en la economía nacional.

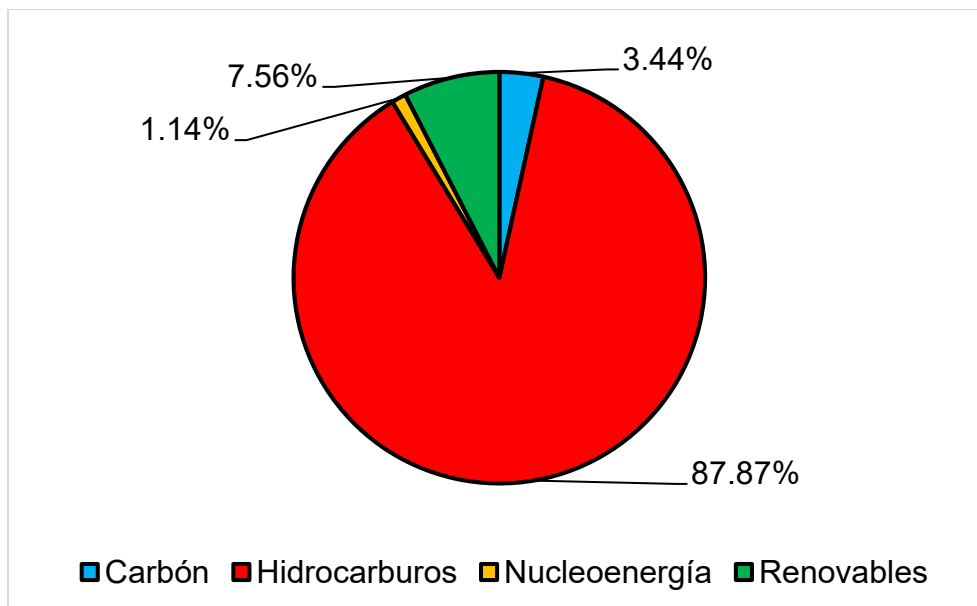


Figura 1. Producción de energía primaria del año 2014 de un total de 8826.145 PJ reportado por la SENER [1].



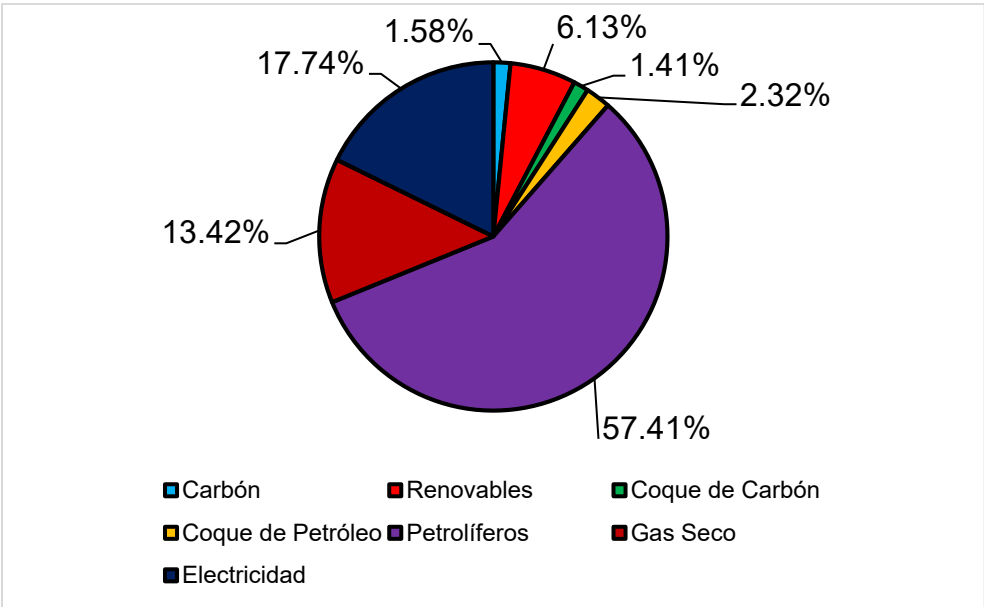


Figura 2. Consumo final energético total por combustible del año 2014, con un total de 4895.790 PJ reportados por la SENER [2].

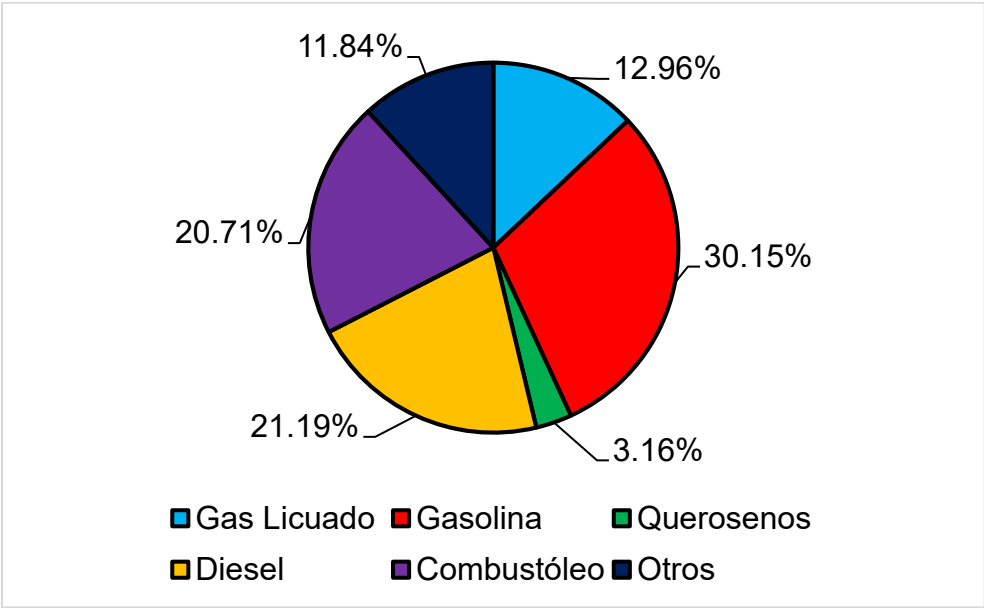


Figura 3. Elaboración de productos petrolíferos de abril del 2016, con un total de 1261.772 miles de barriles diarios reportados por la SENER [1].

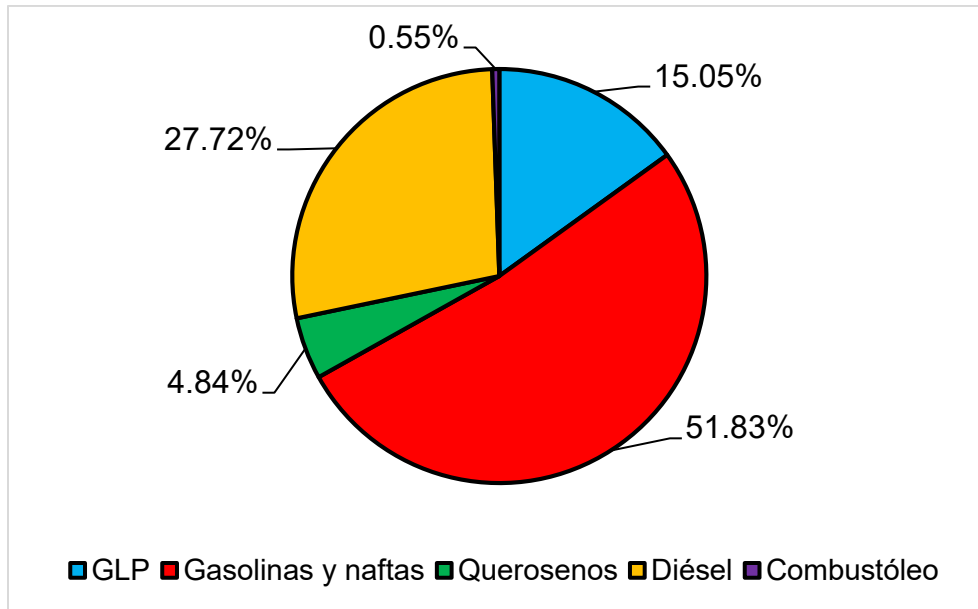


Figura 4. Consumo final energético del total de petrolíferos del año 2014, con un total de 2810.457 PJ reportados por la SENER [2].

## Normatividad

Como combustibles principales de los productos petrolíferos tenemos las gasolinas y el diésel, los cuales se obtienen de un proceso de refinación de crudo. Se han buscado tecnologías las cuales produzcan dichos combustibles con un menor porcentaje de contaminantes y por consecuencia sean más amigables hacia el medio ambiente.

De entre los contaminantes más importantes que se busca tener una baja concentración en los combustibles se encuentra el azufre, ya que en la combustión de combustibles como la gasolina o diésel se producen óxidos de azufre ( $SO_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) [3], los cuales son emitidos a la atmósfera, y posteriormente reaccionan con el agua de las nubes generando así la lluvia ácida.

En el caso de México la norma que regula la concentración de contaminantes en las gasolinas y el diésel en todo el territorio nacional es la NOM-EM-005-CRE-2015 [4], la cual establece las concentraciones máximas permisibles de azufre para gasolinas Pemex Magna y Pemex Premium, el cual es de 30 ppm promedio con un máximo de 80 ppm, y en el caso de Pemex Diésel es de 15 ppm.

## Justificación del proyecto de investigación

En México, es cada vez más común encontrar yacimientos de crudo más pesado, provocando una mayor dificultad en su procesamiento, el cual conlleva un mayor gasto de recursos diversos. La industria mundial de hidrocarburos clasifica al crudo de petróleo según su densidad API (Parámetro Internacional del Instituto Americano del Petróleo), el cual define la calidad del crudo, siendo de mayor calidad el crudo que tenga un valor de densidad API mayor.

Tabla 1. Clasificación del crudo en la industria mundial de hidrocarburos [5].

<b>Aceite Crudo</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad (°API)</b>
Extrapesado	> 1	10
Pesado	1 – 0.92	10 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Con respecto a los crudos mexicanos, éstos están tipificados como Olmeca, Maya, Istmo y Altamira. En la Tabla 2 tenemos algunas características de estos crudos.

Tabla 2. Algunas características de los crudos mexicanos [6].

<b>Crudo</b>	<b>Densidad (°API)</b>	<b>Contenido de azufre (%en peso)</b>
Olmeca	38 – 39	0.73 – 0.95
Istmo	32 – 33	1.8
Maya	21 – 22	3.4 – 3.8
Altamira	15.5 – 16.5	5.5 – 6

Como podemos observar en la Tabla 2 los crudos Olmeca e Istmo presentan una densidad API característica de crudos ligeros; por otra parte, los crudos Maya y Altamira presentan una menor densidad API y caen en los rangos de crudos pesados, por lo que su procesamiento es complicado y su rendimiento en la

obtención de gasolinas y diésel es menor a comparación de los crudos ligeros; otra característica importante que se presenta en la Tabla 2 es que los crudos con una menor densidad API presentan mayores concentraciones de azufre, expresadas en porcentaje en peso.

Parte del refinado del crudo corresponde al hidrotratamiento, en el cual su objetivo principal es la eliminación de los contaminantes. Dentro de los catalizadores más usados para dicho proceso se encuentran los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Éstos son catalizadores polifuncionales con los cuales se dan reacciones de desulfuración e hidrogenación. Dentro de la composición del diésel se encuentran moléculas azufradas que tienden a reaccionar por una ruta de hidrogenación anterior a la desulfuración, este tipo de ruta de reacción se da con moléculas refractarias que presentan impedimento estérico respecto al átomo de azufre, como la molécula 4, 6 dimetildibenzotiofeno.

Con lo ya mencionado, una de las propiedades importantes de los catalizadores para hidrotratamiento es su capacidad de hidrogenar, por ello el fin de este estudio es comprender la relación estructura-actividad de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En esta sección se hablará sobre el proceso de hidrotratamiento de forma muy general y se mencionarán los catalizadores más usados en este tratamiento específicamente para la hidrosulfuración. También se abarcará el tema de la fase activa de los catalizadores CoMo y del papel que desempeña el soporte sobre la actividad catalítica. Como parte final de este capítulo se presentará el objetivo general del proyecto de investigación como también los objetivos particulares.

### Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es una sección del proceso de refinación de crudo que tiene como objetivo la eliminación de contaminantes como son el azufre, nitrógeno y oxígeno principalmente; otro de sus efectos es convertir hidrocarburos insaturados como las olefinas a hidrocarburos saturados como las parafinas, haciendo reaccionar la mezcla reactiva con hidrógeno, el cual se encuentra en exceso. La hidrogenación de hidrocarburos insaturados tiene un efecto negativo con respecto a la calidad de los productos como son las gasolinas y el diésel, ya que afecta en el número de octano o cetano.

Cuando dicho proceso es utilizado específicamente para la remoción de azufre se le conoce como hidrosulfuración (HDS). Entre los catalizadores más utilizados para este proceso tenemos los NiMo y CoMo generalmente soportados en  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) debido a su alta selectividad, se regeneran fácilmente y son resistentes al envenenamiento [7].

El proceso de HDS, usando como catalizadores NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se puede dar por una ruta de hidrosulfuración directa (DDS) o hidrogenación (HYD); sin embargo, se presentan otras reacciones simultáneamente como es la hidrosulfuración (HDS) o la hidrosulfuración (HDS). Según la literatura [7] los catalizadores NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen una mayor selectividad hacia la HDN, por otra parte, los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  son más selectivos a la HDS. Ambos catalizadores tienen la capacidad de hidrogenar y se tiene reportado que los NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen una mayor capacidad de hidrogenación que los CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7].

## Fase activa

En la HDS, hay moléculas que tienen una mayor selectividad hacia la ruta de DDS, y otras moléculas que presentan una mayor selectividad hacia la ruta de HYD, debido al impedimento estérico respecto al átomo de azufre que presentan algunas de éstas.

Existen varios modelos que tratan de explicar las características que tiene la fase activa responsable de la HYD como también de la DDS en catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre los modelos destacan el modelo Co-Mo-S propuesto por Topsøe y col. [8] y el modelo arista-borde propuesto por Chianelli y col. [9].

### Modelo Co-Mo-S propuesto por Topsøe y col.

En el modelo Co-Mo-S, propuesto por Topsøe y col. [10], considera que en los catalizadores los sitios coordinativamente insaturados (CUS) o vacantes son sitios activos y están localizados en los bordes del cristal.

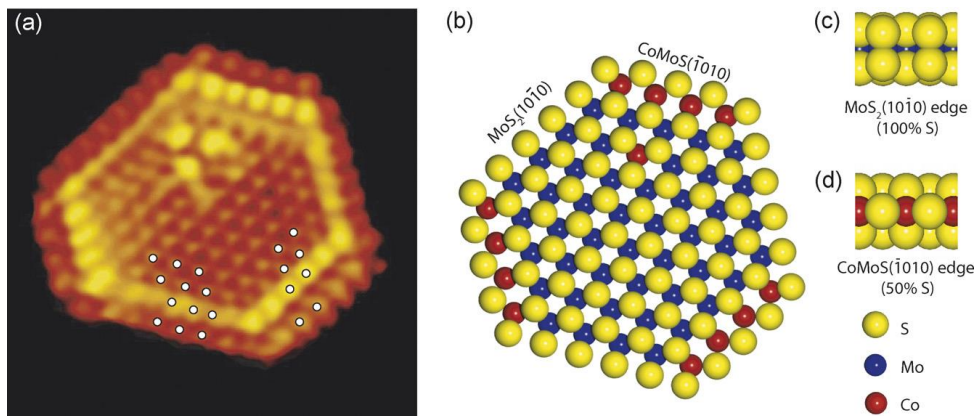


Figura 5. a) Imagen de microscopía electrónica de efecto túnel de una estructura Co-Mo-S. b) Modelo de bolas de la estructura Co-Mo-S. c) Borde de MoS<sub>2</sub> (100% Azufre). D) Borde de Co-Mo-S (50% Azufre) [11].

Existe otro tipo de sitios denominados Brim que se localizan en la parte basal del cristal cerca del borde. Estos sitios son regiones de alta densidad electrónica por lo que tienen un carácter metálico [10]. Como se puede apreciar en la Figura 5 inciso a, las secciones brillantes de la imagen representan los sitios Brim, cabe destacar

que donde se aprecia una mayor intensidad es sobre el borde más que en el centro del cristal.

Los sitios Brim tienen la ventaja de que son sitios muy “abiertos” [8] por lo tanto permiten la adsorción de las moléculas que presentan impedimento estérico. A diferencia de los sitios CUS, los sitios Brim son sitios coordinativamente saturados, por lo que no se envenenan por  $H_2S$  y por consecuencia no se inhibe su efecto en presencia de esta molécula [12].

La adsorción de hidrógeno se da en la parte basal del cristal cerca del borde, provocando la formación de grupos SH, debido al carácter metálico del plano basal del cristal de  $MoS_2$  cerca del borde. El efecto sobre la adsorción de hidrógeno del promotor, como es el cobalto o níquel, es aumentar el carácter metálico dando como resultado una promoción en la formación de grupos SH [10].

Los grupos SH son necesarios para que se dé una reacción de HYD ya que la molécula al adsorberse en un sitio Brim, los grupos SH son los que proveen el hidrógeno para la reacción [10].

En conclusión, el modelo Co-Mo-S propuesto por Topsøe y col. [8] sólo considera dos tipos de sitios: CUS y Brim, los cuales son los responsables de la desulfuración y la hidrogenación respectivamente. Los sitios Brim se encuentran en la parte basal del cristal de  $MoS_2$  y los CUS son aquellos sitios que se encuentran en los bordes ya sea borde de molibdeno o de azufre.

### **Modelo Rim-Edge propuesto por Chianelli y col.**

Otro modelo que relaciona la estructura de la fase activa con la selectividad de las reacciones de HDS como el modelo Co-Mo-S propuesto por Topsøe y col. [8] es el modelo rim-edge propuesto por Chianelli y col. [9], el cual tiene similitud al modelo anterior, pero con una importante diferencia.

En este modelo se asume que los cristales están apilados en  $n$  capas. En las capas superior e inferior en los bordes del cristal de  $MoS_2$  se encuentran los sitios llamados Rim y a los bordes de las capas que se encuentran entre éstas se les llama sitios Edge, a los sitios que se encuentran en el plano basal del cristal se les llama sitios

basales; sin embargo, estos sitios no se consideran activos para la DDS ni para la HYD [9]. En la Figura 6 se muestra de forma esquemática la ubicación de los sitios Rim, Edge y basales.

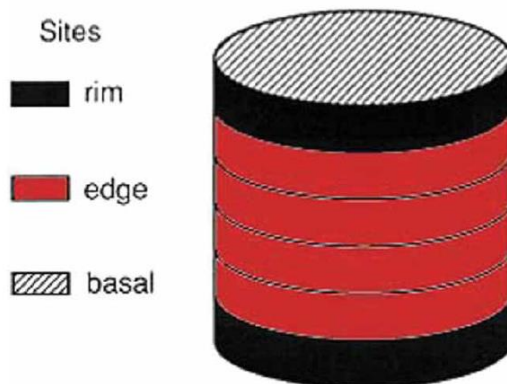


Figura 6. Modelo rim-edge propuesto por Chianelli y col. [13].

Para este modelo, en los sitios Rim domina la reacción de hidrogenación sobre la de desulfuración [9].

Comparando ambos modelos; bajo el punto de vista de funcionalidad los sitios CUS que propone el modelo de Topsøe y col. [8] son los responsables de la DDS, los cuales corresponderían con los sitios Edge que considera el modelo propuesto por Chianelli y col. [9]. La diferencia importante es que el modelo Co-Mo-S considera que los sitios basales cercanos al borde del cristal de MoS<sub>2</sub>, es decir, los sitios Rim son activos y son los responsables de la HYD, por otra parte, el modelo rim-edge considera que los sitios basales son inertes y que los sitios responsables de la HYD son los sitios Rim que se localizan en las primera y última capa del cristal de MoS<sub>2</sub>.

## Efecto del soporte

El papel que desempeña el soporte es de suma importancia, porque de éste también depende la actividad y selectividad del catalizador. Una de las ventajas de utilizar  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte es que al formarse los cristales de MoS<sub>2</sub> se obtiene una buena dispersión de éstos y así incrementa la cantidad de promotor (Co) que puede acomodarse. La interacción de la alúmina con la estructura Co-Mo-S influye en la actividad de sus sitios activos [8] obteniendo estructuras Co-Mo-S Tipo I y II.



Se ha observado que el incremento en la temperatura de sulfuración puede provocar modificaciones en las estructuras Co-Mo-S con una mayor actividad por átomo de molibdeno en sitios de borde que los que se sulfuran a baja temperatura. Estas estructuras Co-Mo-S de alta y baja actividad se denominan Co-Mo-S Tipo II y Co-Mo-S Tipo I respectivamente [8].

Las estructuras Co-Mo-S Tipo I se consideran parcialmente sulfuradas y aún quedan enlaces del tipo Mo-O-Al. La presencia de este tipo de enlaces está relacionada con las interacciones que toman lugar durante el proceso de calcinación entre el molibdeno y los grupos OH de la alúmina, provocando una monocapa de estructuras con puentes de oxígeno, las cuales son difíciles de sulfurar completamente. Una interacción débil con el soporte favorece la creación de estructuras del Tipo II. Los enlaces con el soporte pueden ser rotos por altas temperaturas de sulfuración, pero esto puede tener un efecto negativo, ya que a alta temperatura puede resultar una sinterización, lo que nos provoca una pérdida de sitios activos [8, 14].

## **Objetivo general**

Determinar la capacidad de hidrogenación de catalizadores CoMo soportados en  $\gamma$ -alúmina en la hidrogenación de naftaleno.

## **Objetivos particulares**

- Evaluar el efecto en la actividad catalítica de catalizadores soportados CoMo al variar la carga de molibdeno.
- Determinar el tipo de sitio que tiene mayor influencia en la actividad catalítica.

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los procedimientos que se siguieron durante el proyecto en cada parte de la experimentación como es el acondicionamiento del soporte, la preparación de los catalizadores, las técnicas de caracterización utilizadas y la prueba de actividad.

### Acondicionamiento del soporte

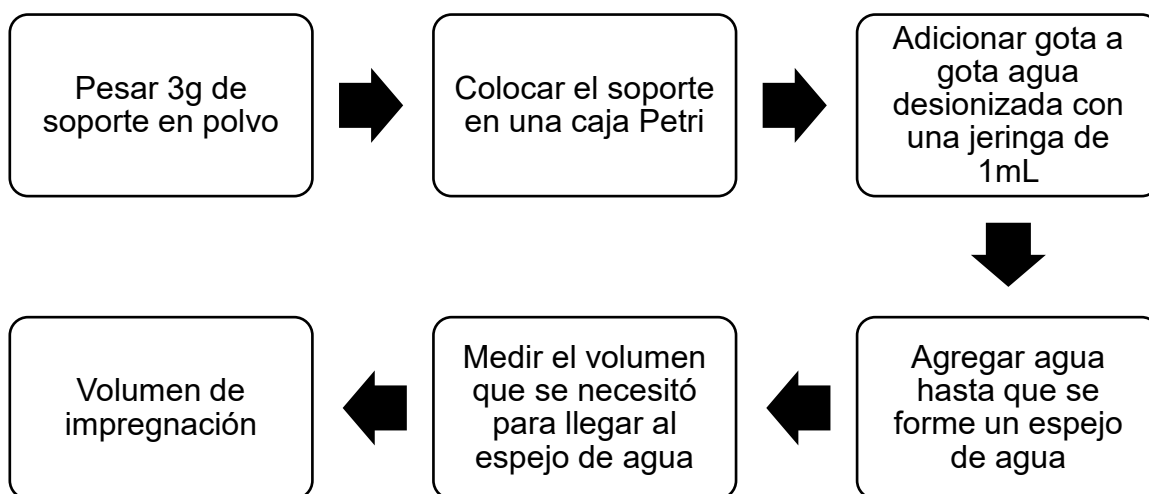
El acondicionamiento del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , consistió en moler la alúmina comercial de la marca SASOL hasta obtener un polvo fino, y después calcinarla por 4 horas a  $550^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . La calcinación se llevó a cabo en una mufla Vulcan 550.

### Preparación del catalizador

Para la preparación del catalizador se siguió el método de impregnación incipiente.

Para llevar a cabo correctamente la preparación de los catalizadores con dicho método, primero se debe de determinar el volumen de impregnación del soporte y posteriormente la adición del metal y promotor al soporte.

El volumen de impregnación es la cantidad de agua que puede contener los poros del soporte, para determinarlo se sigue el método que se muestra a continuación:

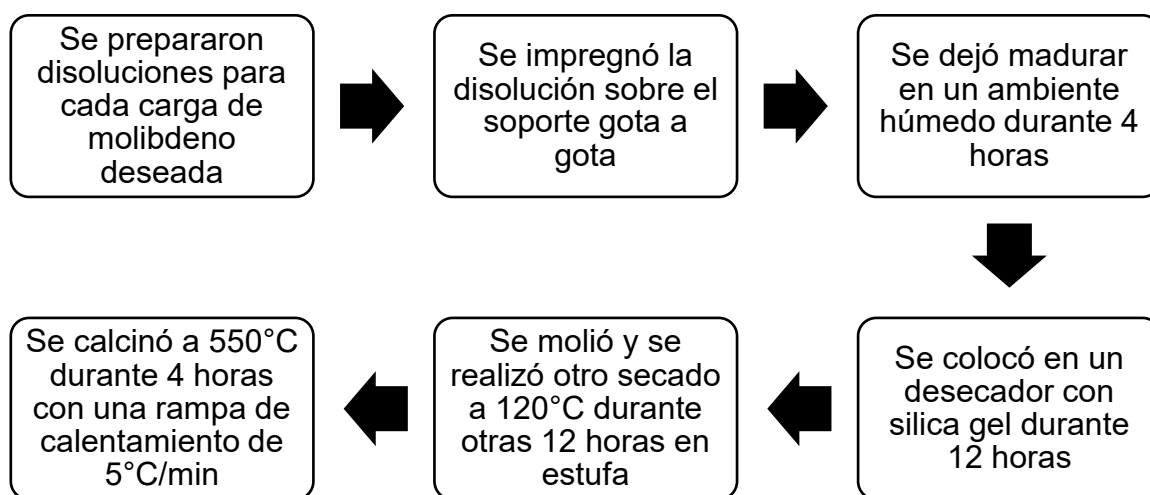


Es importante mencionar que esta etapa de la experimentación se realizó a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron las sales de heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) de la marca Sigma-Aldrich con un nivel de impureza menor al de 0.005% y nitrato de cobalto II hexahidratado (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) de la marca Baker con una pureza del 98%. Se realizaron los cálculos necesarios para determinar la cantidad de estas sales precursoras para obtener diferentes cargas de molibdeno considerando la siguiente relación atómica promotor/(metal+promotor):

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

El procedimiento que se empleó para la obtención de los catalizadores promovidos a las diferentes cargas de molibdeno se muestra a continuación:



Las disoluciones fueron hechas de las sales de heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto II hexahidratado y agua desionizada. El secado se realizó en una estufa Binder con flujo de aire transversal, y la calcinación se llevó a cabo en una mufla Vulcan 550.

En total se sintetizaron cuatro catalizadores promovidos con cargas nominales de 14, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado.

También se sintetizaron otros cuatro catalizadores no promovidos con las mismas cargas nominales, en los cuales se siguió el mismo método de preparación. El cálculo realizado para esta etapa del proyecto se muestra en el Apéndice 1, tanto para los catalizadores promovidos como no promovidos.

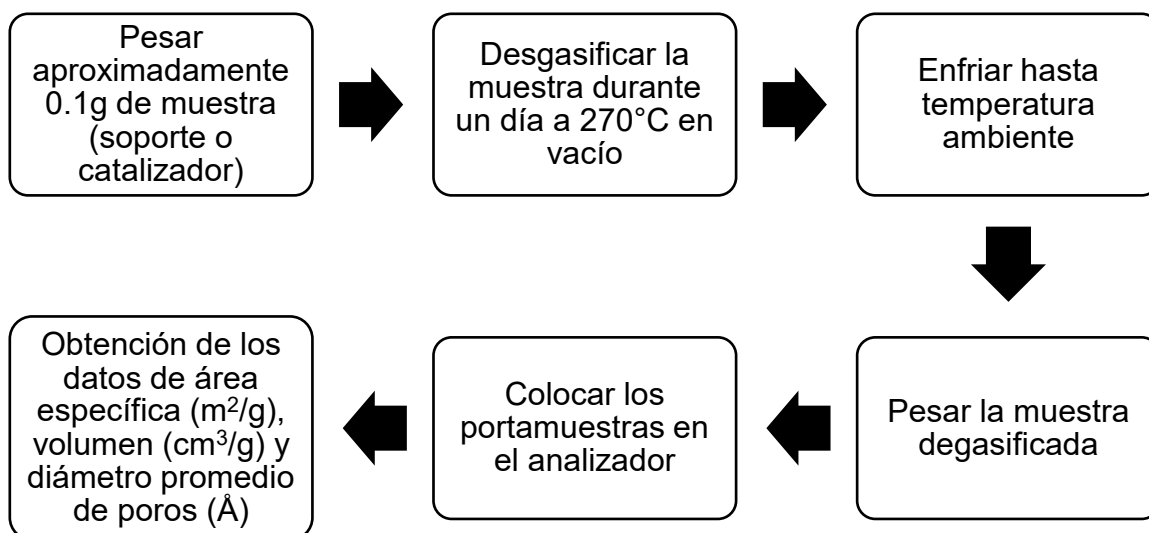
## Caracterización del soporte y de los catalizadores

### Fisisorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a temperatura de  $N_2$  líquido (77K) es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de propiedades texturales para varios sólidos. Se realizó dicha técnica utilizando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

El método de BET es de los más usados para determinar el área superficial de sistemas porosos y no porosos; por otra parte, el método de BJH nos ayuda a determinar la distribución de los diferentes tamaños de poros.

Las propiedades texturales que se desearon determinar fueron: área superficial, volumen y diámetro promedio de poro. Para esta etapa del experimento el procedimiento es el siguiente:



La degasificación de las muestras se realizó en un equipo Micromeritics Vac Prep 061, y el análisis de fisisorción de nitrógeno en un analizador automático Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer a temperatura de N<sub>2</sub> líquido (77K).

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

La técnica de microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy-SEM) consiste en incidir un haz de electrones sobre una muestra sólida. Los electrones disparados hacia la muestra sólida tienen una cierta energía cinética, que al impactarla la energía se disipa en una variedad de señales producidas por la interacción de los electrones con la muestra.

Entre las señales producidas por la interacción de los electrones incidentes con la muestra están los rayos-X, los cuales son producidos cuando los electrones incidentes colisionan con los electrones que están en los orbitales de menor energía. A medida que los electrones excitados vuelven a estados de energía más bajos, producen rayos-X que son de una longitud de onda fija, por lo que se producen rayos-X característicos de cada elemento. Con los rayos-X característicos de cada elemento es posible hacer un análisis semi-cuantitativo de los catalizadores por medio de un espectrómetro de rayos-X [15, 16].

Esta técnica fue realizada en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAI) de la Facultad de Química donde las muestras fueron analizadas usando un microscopio JEOL JSM-5900-LV a bajo vacío. Los catalizadores promovidos y no promovidos fueron sometidos a esta técnica.

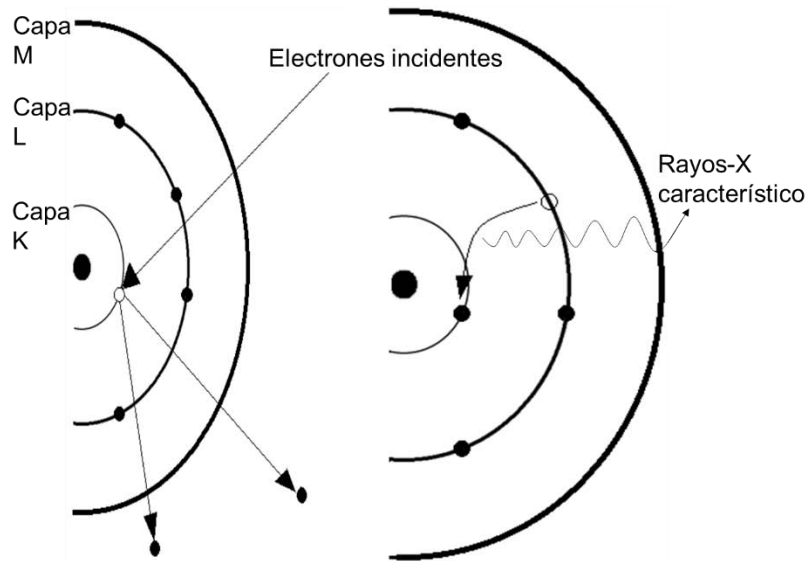


Figura 7. Principio de la generación de los rayos-X característicos.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy-TEM) consiste en incidir un haz de electrones sobre una muestra sólida, el haz de electrones al incidir en la muestra, se disipa su energía cinética produciendo diversas señales. Para la microscopía electrónica de transmisión, las señales que se detectan son el haz de electrones directo o electrones transmitidos, electrones que no sufrieron cambio alguno en su dirección, y los electrones difractados que pudieron atravesar la muestra y están ligeramente desviados con respecto al haz de electrones que incidió en la muestra [17]. En la Figura 8 se muestra las señales que son las que se detectan en la microscopía electrónica de transmisión. Para esta técnica es importante que el espesor de la muestra sea pequeño para poder obtener las señales de interés, de otra forma no podrán pasar a través de la muestra [17].

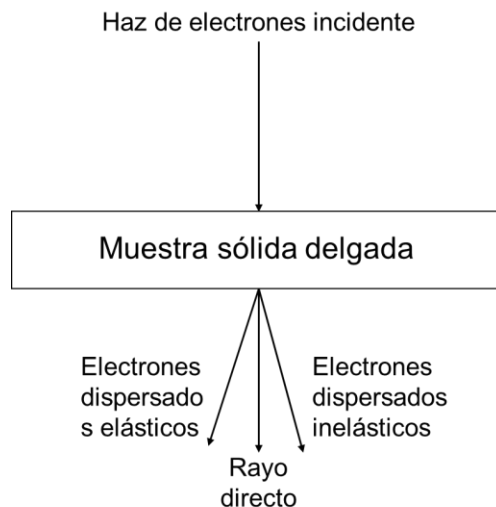


Figura 8. Diferentes tipos de electrones dispersados de una muestra con espesor pequeño.

El TEM nos puede dar información acerca de la morfología del material sólido, es decir, nos da información de la forma de la superficie del material sólido, en este caso de los catalizadores. Esta técnica fue utilizada con el fin de determinar longitud y apilamiento de la fase activa en la superficie del soporte.

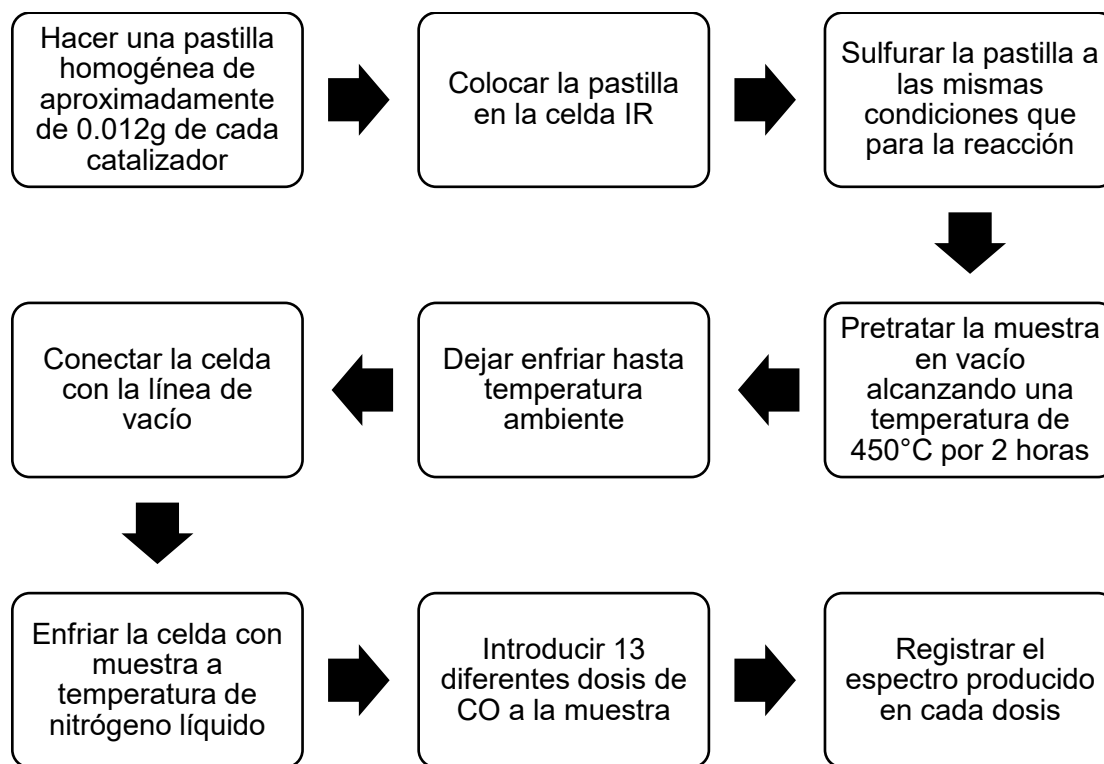
Esta técnica se realizó en la USAII y el equipo usado fue un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 1.9 Å. Las muestras fueron suspendidas en heptano después del proceso de sulfuración de los catalizadores a las mismas condiciones que para reacción. Los catalizadores sometidos a esta prueba solamente fueron los promovidos.

### **Adsorción de CO y su análisis por FTIR**

La espectroscopia de adsorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares; ya que las interacciones entre átomos que están unidos se encuentran en constante vibración sobre sus posiciones de equilibrio a una distancia conocida como longitud de enlace generando un momento dipolar que hace activa la molécula al IR [17, 18].

El espectro de infrarrojo de una molécula adsorbida se obtiene del resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida.

La técnica de análisis IR de CO adsorbido tiene como objetivo identificar y cuantificar los sitios activos tanto para la fase promovida como también para la fase no promovida en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por medio del uso de una molécula sonda que es la de CO. El procedimiento que se realizó es el siguiente:



Los catalizadores sometidos a esta caracterización fueron los promovidos y los no promovidos.

## Actividad catalítica

Para determinar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores promovidos primero tenemos que realizar un proceso de activación, que se realiza por medio de una sulfuración del catalizador.

De acuerdo con estudios anteriores se ha demostrado que al utilizar una rampa de sulfuración lenta se obtiene un catalizador con mayor actividad [14, 16], por lo que se optó por una rampa lenta la cual llega a una temperatura máxima de 350 °C.



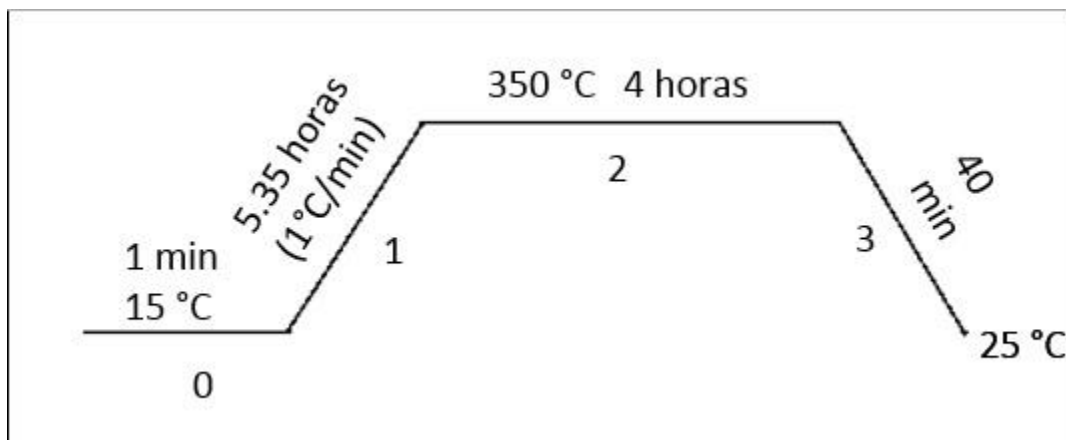
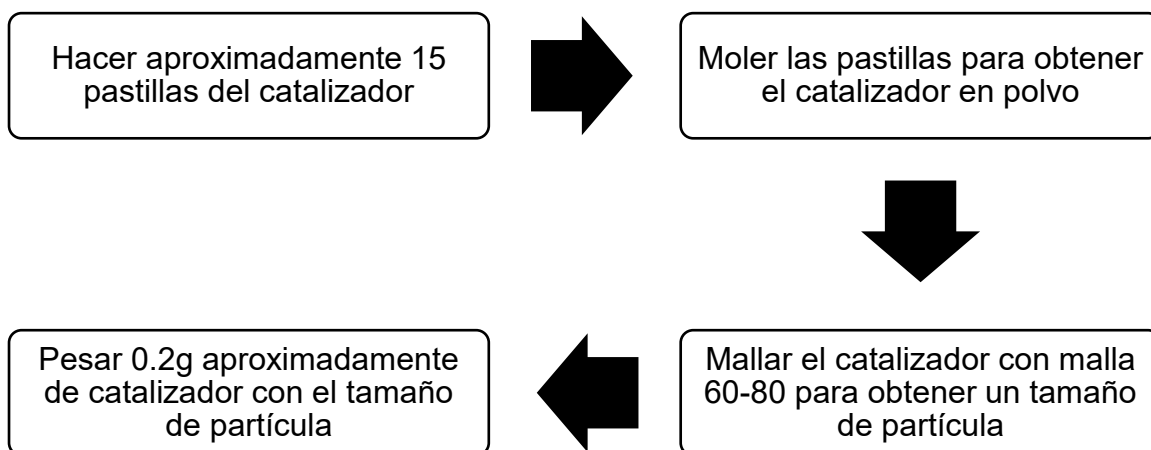


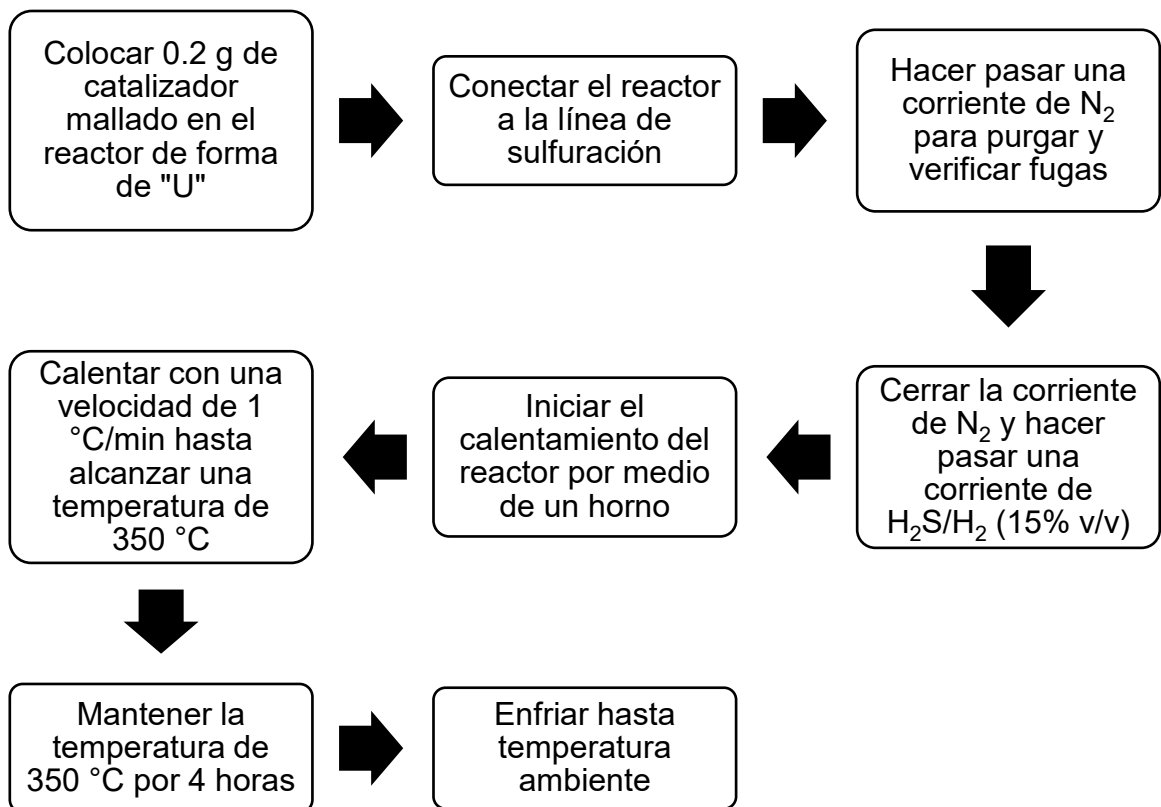
Figura 9. Rampa de sulfuración empleada para la activación del catalizador [14].

Primero se debe de preparar el catalizador en polvo con un tamaño de partícula promedio, para esto se siguió el siguiente procedimiento:

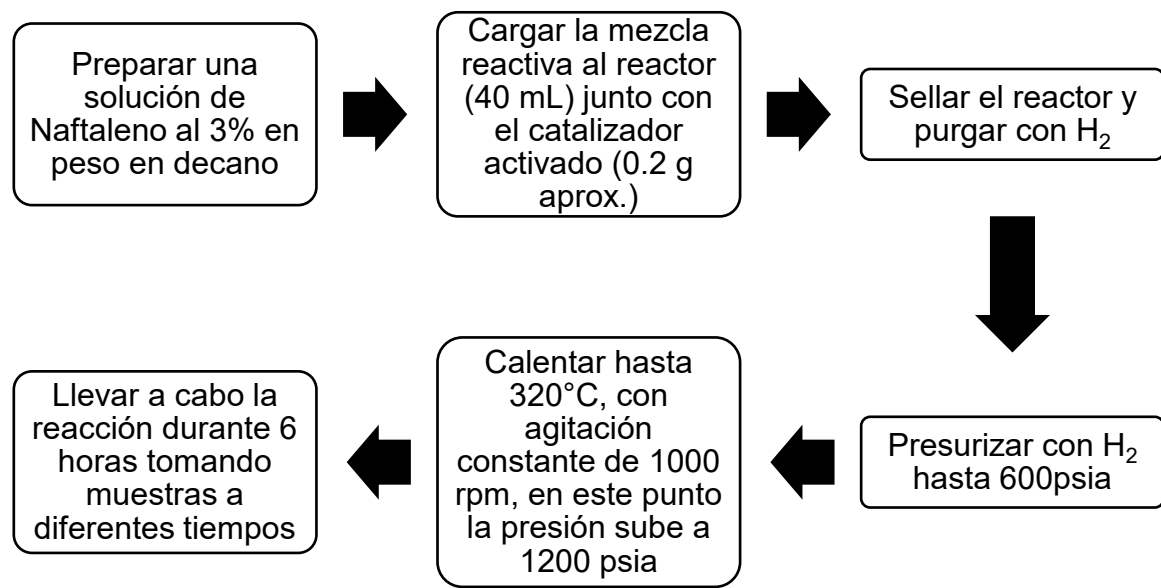


El tamaño de partícula correspondiente con la malla 60-80 es de 0.215 mm.

Una vez ya haber preparado el catalizador en polvo con el tamaño de partícula deseado, se prosigue a la sulfuración del catalizador:



Una vez sulfurado el catalizador se prosigue a realizar la prueba de actividad catalítica mediante la hidrogenación de naftaleno en un reactor por lotes de la marca Parr de acero inoxidable, según el procedimiento que se muestra a continuación:



En la etapa de carga del reactor con la disolución reactiva y el catalizador sulfurado es importante que el catalizador no tenga contacto con el aire para evitar que se oxide, para ello al desconectar el reactor en forma de U de la línea de sulfuración se debe contar con una atmósfera de N<sub>2</sub> dentro del reactor, se tapan la entrada y salida del reactor y se coloca en un frasco pequeño con N<sub>2</sub> y posteriormente se deposita en la mezcla reactiva.

Las muestras que se obtuvieron de la reacción fueron analizadas mediante la técnica de cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo marca Agilent Technologies 7890<sup>a</sup> GC System, con detector de ionización de flama.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica efectuadas a los catalizadores y soporte, así como los resultados del desempeño catalítico en la hidrogenación de naftaleno a 320°C y 1200psig.

### Notación de los catalizadores

En la Tabla 3 se muestra la notación con la que se va a identificar a los catalizadores en las secciones posteriores del presente trabajo de investigación.

Tabla 3. Nomenclatura de catalizadores Mo y CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Carga Nominal de Molibdeno (at<sub>Mo</sub>/nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Catalizador promovido</b>	<b>Catalizador no promovido</b>
1.4	CoMo1.4	Mo1.4
2.1	CoMo2.1	Mo2.1
2.8	CoMo2.8	Mo2.8
3.5	CoMo3.5	Mo3.5

### Actividad catalítica

La evaluación del poder hidrogenante de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llevó a cabo mediante la HYD de naftaleno a 320°, 1200psig y con una mezcla reactiva de 3% (w/w) de naftaleno en decano en un reactor intermitente. Por las condiciones de reacción utilizadas se consideró la hidrogenación de naftaleno como una reacción irreversible, en la Figura 10 se muestra el esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno a las condiciones de operación ya mencionadas. La primera hidrogenación se lleva a cabo muy fácilmente y se obtiene como producto tetralina, la segunda hidrogenación es más difícil obteniéndose como producto cis- y trans-decalina, sin embargo, en este caso se tomarán ambos productos como uno solo denominado decalina.

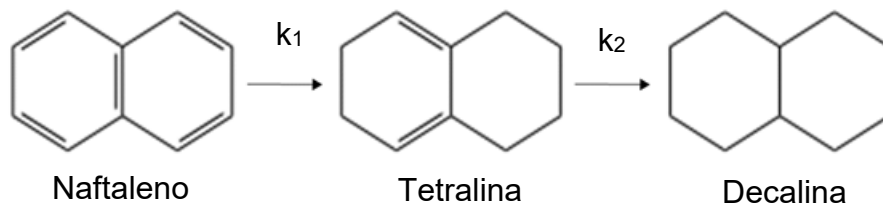


Figura 10. Esquema de reacción para la hidrogenación de Naftaleno.

Por medio de la ecuación de diseño de un reactor por lotes, se determinaron los coeficientes globales de la reacción para cada catalizador, y el orden de reacción fue determinado utilizando el método integral. Se comprobó que la reacción es de pseudo orden 1 debido a que se llevó a cabo con hidrógeno en exceso, lo cual concuerda con lo ya mencionado en la literatura [19]. Los cálculos se presentan en el Apéndice 7. En la Tabla 4 se presenta el coeficiente cinético global de la reacción de hidrogenación de naftaleno para los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4. Coeficientes cinéticos globales de la reacción de HYD de naftaleno con catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	k (cm <sup>3</sup> /s g <sub>cat</sub> ) x 10 <sup>2</sup>
CoMo1.4	2.5
CoMo2.1	3.8
CoMo2.8	5.2
CoMo3.5	2.9

Para describir la cinética de la reacción se empleó un modelo de ley de potencia, para obtener los coeficientes cinéticos de la primera y segunda hidrogenación. Con base en el esquema de reacción propuesto, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{dC_N}{dt} = -k_1 C_N$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T$$

Donde  $C_N$ ,  $C_T$  y  $C_D$  son las concentraciones de naftaleno, tetralina y decalina respectivamente,  $t$  es el tiempo,  $k_1$  y  $k_2$  son los coeficientes cinéticos que corresponden a la primera y segunda hidrogenación respectivamente. La solución del sistema de ecuaciones se presenta en el Apéndice 8.

En las Figuras 11 y 12 se presentan los resultados del coeficiente cinético para la primera y segunda hidrogenación de naftaleno respectivamente.

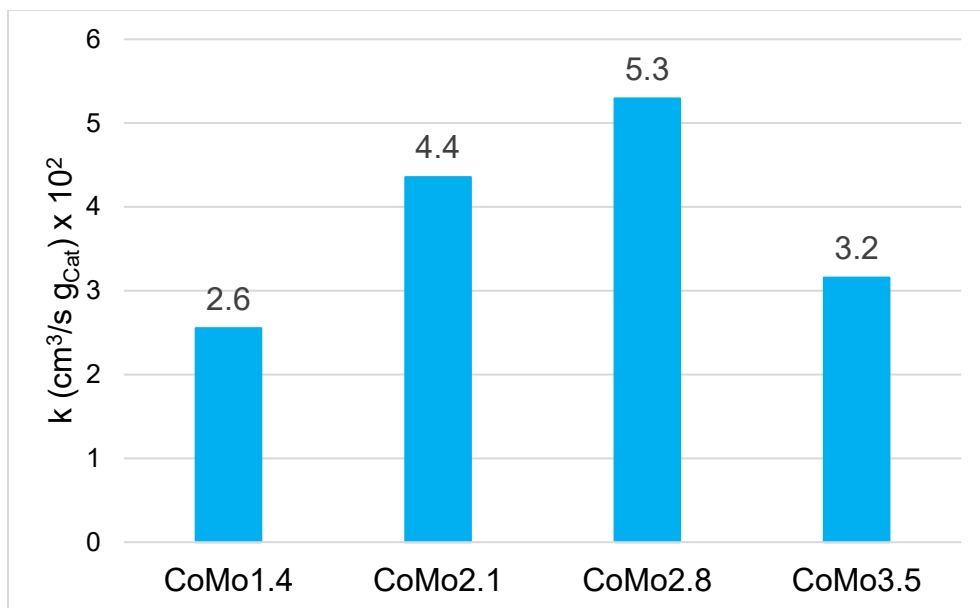


Figura 11. Coeficientes cinéticos de la primera hidrogenación de naftaleno (conversión de naftaleno a tetralina) para catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferente carga de molibdeno @  $320^\circ\text{C}$  y 1200psig, 3% (w/w) de naftaleno en decano.

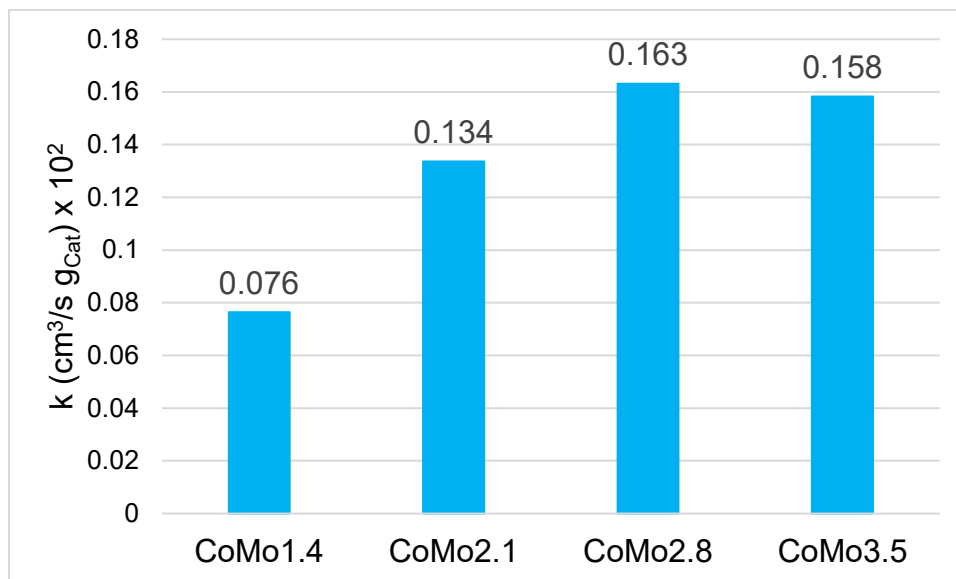


Figura 12. Coeficientes cinéticos de la segunda hidrogenación de naftaleno (conversión de tetralina a decalina) para catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno @ 320°C y 1200psig, 3% (w/w) de naftaleno en decano.

Con respecto a la primera hidrogenación de naftaleno, en la Figura 11 podemos apreciar que la actividad aumenta con la carga de molibdeno hasta llegar a un máximo, el cual le corresponde al catalizador CoMo2.8, con un crecimiento proporcional; sin embargo, para el catalizador CoMo3.5 presenta una caída en la actividad, posiblemente debido que se presentó aglomeración de los cristales de MoS<sub>2</sub> en este catalizador, provocando pérdida de sitios activos.

En el caso de la segunda hidrogenación (tetralina a decalina), de acuerdo a los resultados presentados en la Figura 12, hay una tendencia similar a la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina), un máximo correspondiente al catalizador CoMo2.8. Sin embargo, al aumentar la carga a 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado la actividad prácticamente se mantiene constante.

De acuerdo con el modelo de Topsøe y col. [10], la hidrogenación sólo puede darse en sitios Brim presentes en el plano basal del cristal de MoS<sub>2</sub>. Considerando que con una carga de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado se tiene una monocapa teórica y debido a que la segunda hidrogenación se mantiene

prácticamente constante a alta carga ( $3.5 \text{ átomos de Mo/nm}^2$ ) sugiere que no hay cambio en el número de sitios Brim. Sin embargo, para la primera hidrogenación la tendencia observada con los coeficientes cinéticos, a alta carga, no correlaciona con este tipo de sitios Brim (ver figuras 11 y 12).

Tomando como referencia el modelo de Chianelli y col. [11], la hidrogenación se da en sitios de borde de la capa superior e inferior del cristal de  $\text{MoS}_2$  (sitios Rim) y al presentarse aglomeraciones y crecimiento en la longitud de los cristales se presenta una pérdida en el número de estos sitios, lo que concordaría con el comportamiento de la primera hidrogenación.

En conclusión, de la comparación de ambos modelos, el modelo de estructura-actividad que mejor se adecúa a los resultados obtenidos de actividad es el modelo de Topsøe y col. [10], con la consideración que los sitios de borde de la capa superior del cristal tienen la capacidad de hidrogenar, lo que podría explicar cualitativamente el comportamiento que presentan ambas hidrogenaciones. No se tomará el modelo de Chianelli y col. [9] debido a que se ha mostrado que el plano basal del cristal de  $\text{MoS}_2$  no es inerte [8, 10] lo que no permite explicar el comportamiento obtenido para la segunda hidrogenación de naftaleno (tetralina a decalina).

Otra característica importante que se muestra en estos resultados es el orden de magnitud de los coeficientes cinéticos, ya que los de la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina) son un orden de magnitud mayor que los coeficientes obtenidos en la segunda hidrogenación (tetralina a decalina), lo cual nos dice que ésta se da con mayor dificultad, por lo que se concluye que la reactividad de la molécula de naftaleno puede ser hasta 20 veces mayor hacia la molécula de tetralina como se ya ha sido reportado [20].

Con el fin de dar una explicación más amplia del comportamiento que presentó la prueba de actividad para la hidrogenación de naftaleno, se procede a analizar los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones para obtener información de la longitud de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , el apilamiento y los sitios activos totales que



presentan los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y relacionar la información con los resultados obtenidos de actividad.

## Caracterización fisicoquímica

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

Como ya se mencionó, la técnica de SEM-EDS se utilizó para determinar la composición de los catalizadores sintetizados promovidos; esto nos servirá para poder comparar la carga real de molibdeno por nanómetro cuadrado que tienen con los que sería su carga nominal, la cual es la carga que se pretendió alcanzar.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 5, podemos observar que las cargas reales que se obtuvieron presentan pequeñas diferencias con las cargas nominales de molibdeno; sin embargo, éstas no son mayores al 5.78% en promedio.

La metodología de cálculo que se realizó para determinar la carga de molibdeno real se presenta en el Apéndice 2.

Tabla 5. Carga real de molibdeno en catalizadores promovidos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	%Mo (w/w)	atMo/nm <sup>2</sup> Real	atMo/nm <sup>2</sup> Nominal
CoMo1.4	5.3	1.6	1.4
CoMo2.1	7.6	2.2	2.1
CoMo2.8	9.7	2.8	2.8
CoMo3.5	11.1	3.3	3.5

### Fisisorción de nitrógeno. Propiedades texturales

Las propiedades texturales que se determinaron para los catalizadores promovidos y soporte fueron el diámetro promedio de poro, volumen promedio de poro y área superficial.

Las isothermas de adsorción-desorción relacionan la presión relativa con la cantidad de nitrógeno adsorbida por el soporte o catalizador, de estas gráficas podremos determinar tamaño y forma de poro que se tiene presente en los catalizadores y en

el soporte. Las gráficas de distribución de poro del soporte y de los catalizadores relacionan al diámetro de poro con el volumen de éstos, el volumen de poro se define como la derivada del volumen de poro con respecto al logaritmo base 10 del diámetro de poro  $\left(\frac{dV}{d \log_{10}(w)}\right)$ .

En la Figura 13 se observa que la isoterma adsorción-desorción para el soporte de alúmina corresponde a una isoterma tipo IV lo que indica que el soporte es mesoporoso, por otra parte, presenta una histéresis tipo E es decir los poros tienen forma de cuello de botella de tinta [21]. La Figura 14, correspondiente a la distribución de tamaño de poros muestra que el soporte de alúmina presenta un comportamiento monomodal, y se puede observar que el máximo en diámetro de poro está alrededor de los 70 Å.

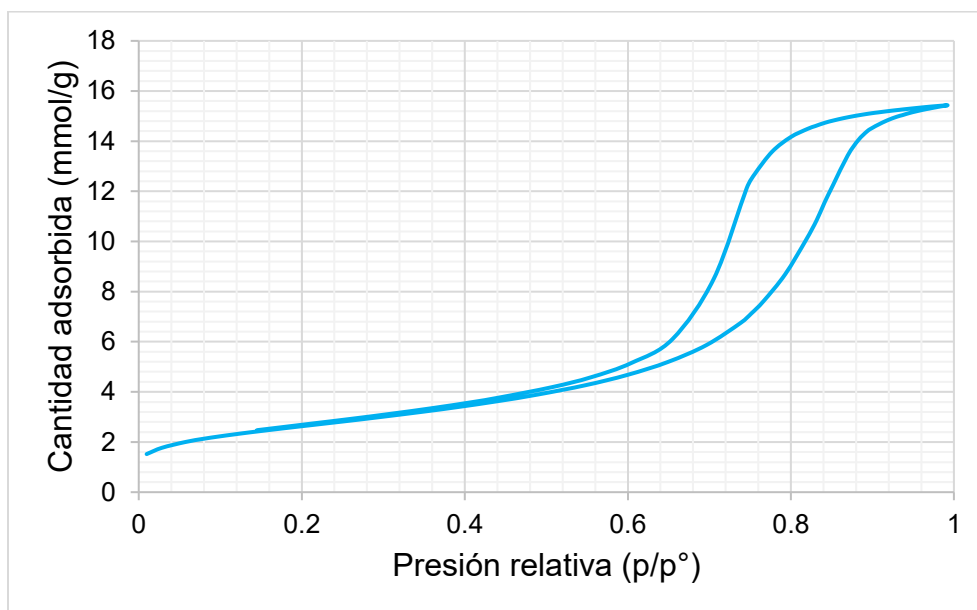


Figura 13. Isotherma adsorción-desorción del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

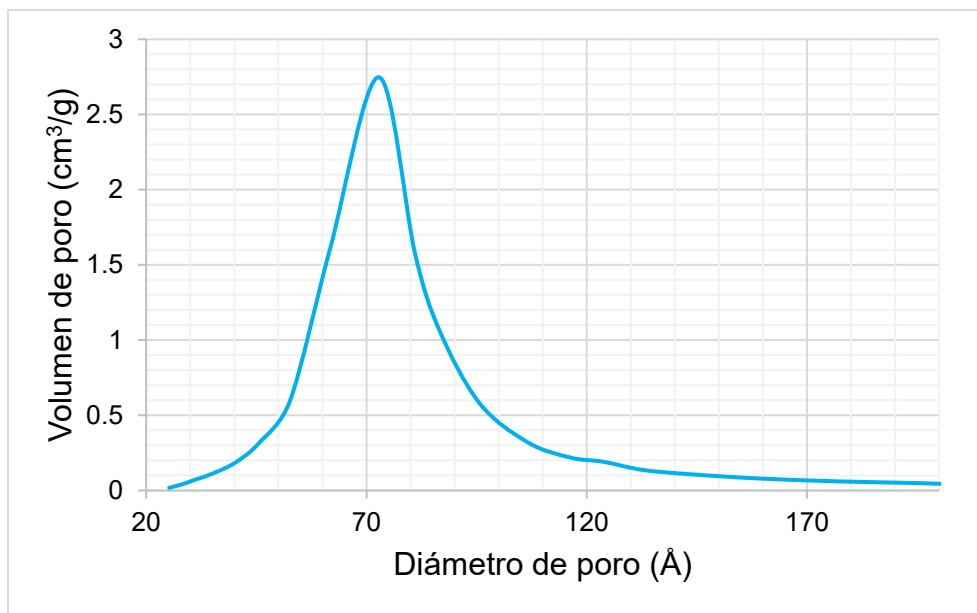


Figura 14. Distribución de tamaño de poro del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos de la fisisorción de nitrógeno, las isothermas de adsorción-desorción para los diferentes catalizadores promovidos que se presentan en la Figura 15, se puede decir que la incorporación de los metales a los diferentes soportes no cambia el tipo ni la forma de poro, es decir, se tienen sistemas mesoporosos con poros en forma de cuello de botella de tinta. En el caso de las propiedades texturales, se aprecia una variación en el área y el volumen de poro con respecto a la carga de molibdeno, cuyo comportamiento radica en que, a mayor carga, se obtiene menor área y volumen. Esto puede interpretarse como que a medida que aumenta la carga de molibdeno, los poros de menor tamaño van cubriéndose por lo que menor cantidad de nitrógeno es adsorbido por la superficie del catalizador.

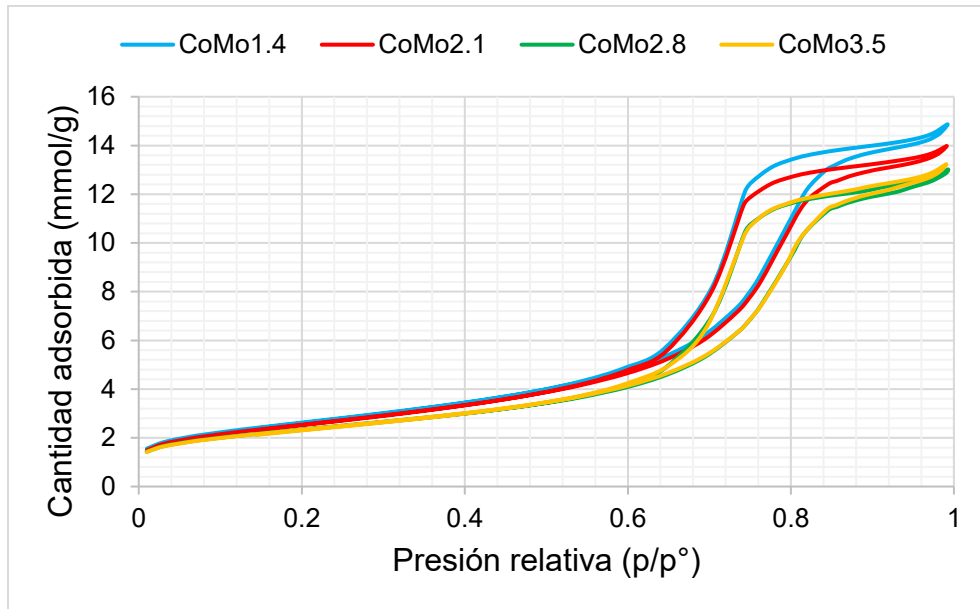


Figura 15. Isothermas adsorción-desorción de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno.

Analizando la Figura 16, podemos apreciar que todos los sistemas prácticamente son monomodales, y el tamaño de poro sólo se ve ligeramente afectado por la adición de los metales tanto en intensidad como en la posición del máximo. A mayor carga de metal podemos observar que hay un ligero corrimiento en el diámetro de poro hacia la derecha de un valor de 69Å a 72Å; es decir, presenta poros más grandes, pero también a mayor carga de metal presenta una menor intensidad; es decir, el volumen de los poros va disminuyendo.

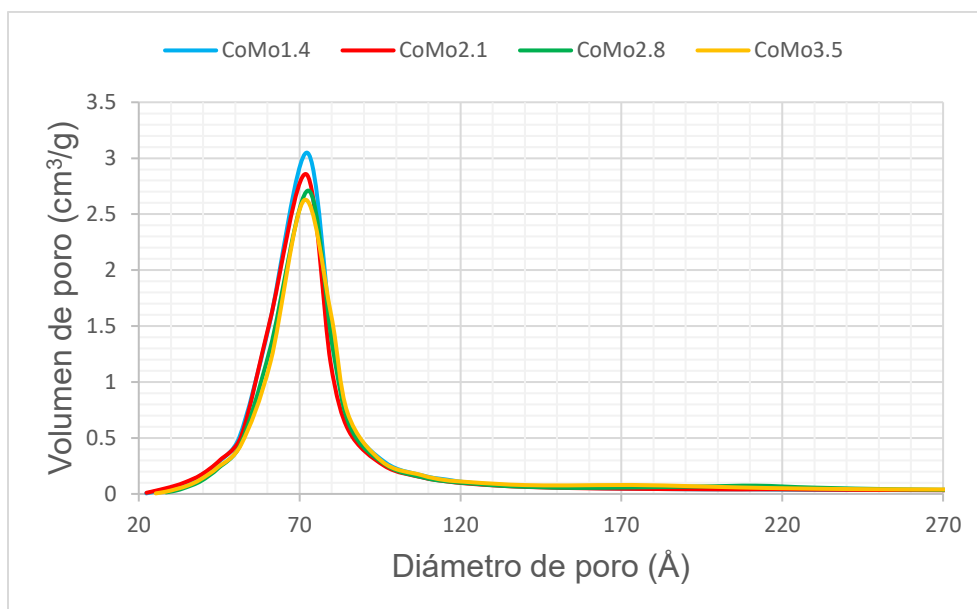


Figura 16. Distribución de tamaño de poro de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno.

En la Tabla 6 se presenta el resumen de valores de las diferentes propiedades determinadas por esta caracterización, aquí se puede observar de una manera más fácil que existe un aumento en el tamaño promedio de poro, como también la disminución del área y del volumen que se habló anteriormente.

Tabla 6. Propiedades texturales de soporte y catalizadores.

Catalizador y Soporte	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen promedio	Tamaño promedio
		de poro (cm <sup>3</sup> /g)	de poro (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	0.54	69
CoMo1.4	213	0.52	69
CoMo2.1	206	0.49	68
CoMo2.8	189	0.46	72
CoMo3.5	188	0.46	72

De acuerdo con los resultados obtenidos de fisisorción de nitrógeno, la adición de metales no afectó la forma del poro y en todos los casos se presentan sistemas mesoporosos y monomodales. La disminución en el área de poro y en el volumen promedio de poro se debe a que los metales adicionados al soporte con las

diferentes cargas ocupan superficie del soporte, por lo que nos lleva al aumento en el tamaño promedio de poro ya que los poros de menor tamaño van siendo ocupados.

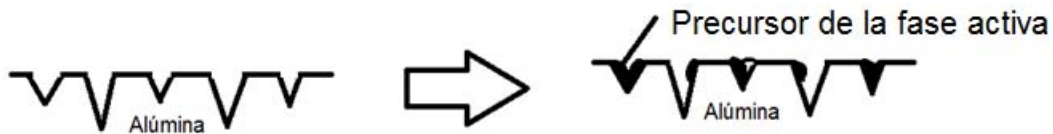


Figura 17. Ocupación de los poros de la Alúmina por las especies precursoras de la fase activa.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Otra característica importante de los catalizadores es la dispersión, la cual nos indica la fracción de metal, en este caso molibdeno, que se encuentra expuesto a la superficie del cristal de  $\text{MoS}_2$ , la longitud del cristal y qué apilamiento presenta.

Para hacer el análisis del apilamiento y de la longitud de la fase sulfurada de los catalizadores, se realizó la medición de longitud y apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  por medio de imágenes obtenidas por la técnica TEM. Para realizar la medición de longitud y apilamiento de los cristales en cada catalizador se utilizó el programa DigitalMicrograph Gatan GMS3.

En la Figura 18 se muestran ejemplos de micrografías obtenidas por TEM para cada uno de los catalizadores, es importante mencionar que se midieron alrededor de 250 cristales por catalizador.

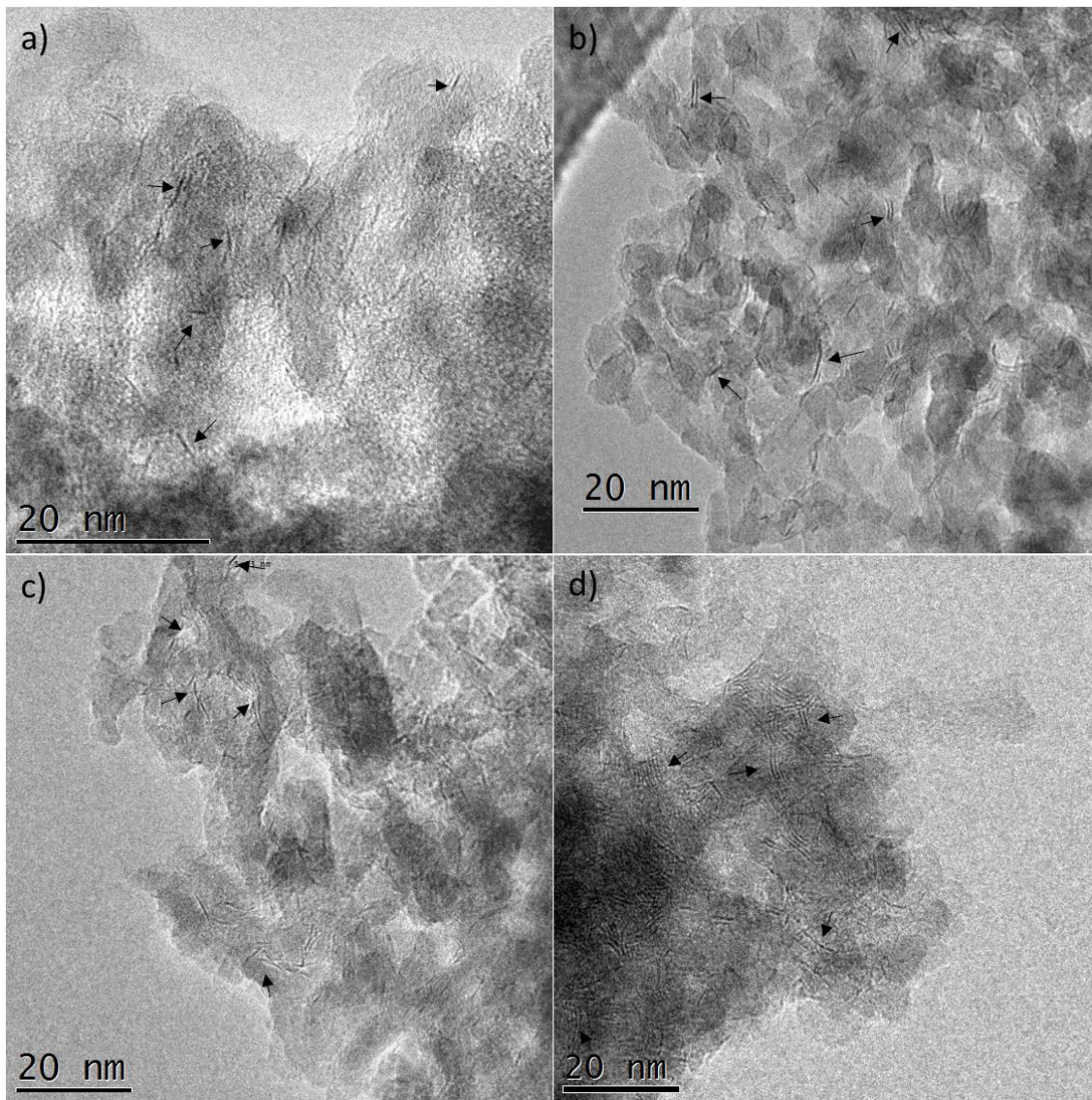


Figura 18. Micrografías de los catalizadores sulfurados. a) CoMo1.4, b) CoMo2.1, c) CoMo2.8 y d) CoMo3.5. Las flechas señalan ejemplos de cristales de MoS<sub>2</sub> medidos en las diferentes micrografías.

Analizando las imágenes que se presentan en la Figura 18 cualitativamente podemos observar el aumento en el número de cristales de fase activa (MoS<sub>2</sub>) a medida que aumenta la carga de Mo, por otra parte, podemos ver que a medida que aumenta la carga de Mo es más común encontrar cristales más largos y con un mayor apilamiento hasta llegar a aglomeraciones como las que muestran en el catalizador CoMo3.5 (Figura 18 d).

La medición de la longitud y el apilamiento se realizaron por medio del programa Gatan Digital Micrograph.

Los resultados del porcentaje de cristales que presentan apilamiento y longitudes similares se muestran en las Figuras 19 y 20.

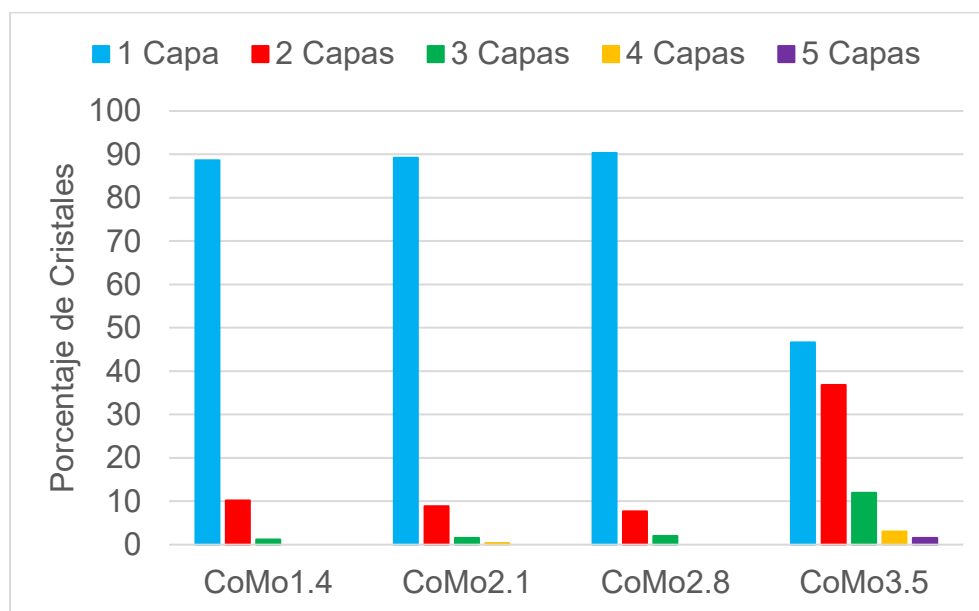


Figura 19. Porcentaje de cristales de MoS<sub>2</sub> con el mismo número de capas presentes para cada uno de los catalizadores promovidos.



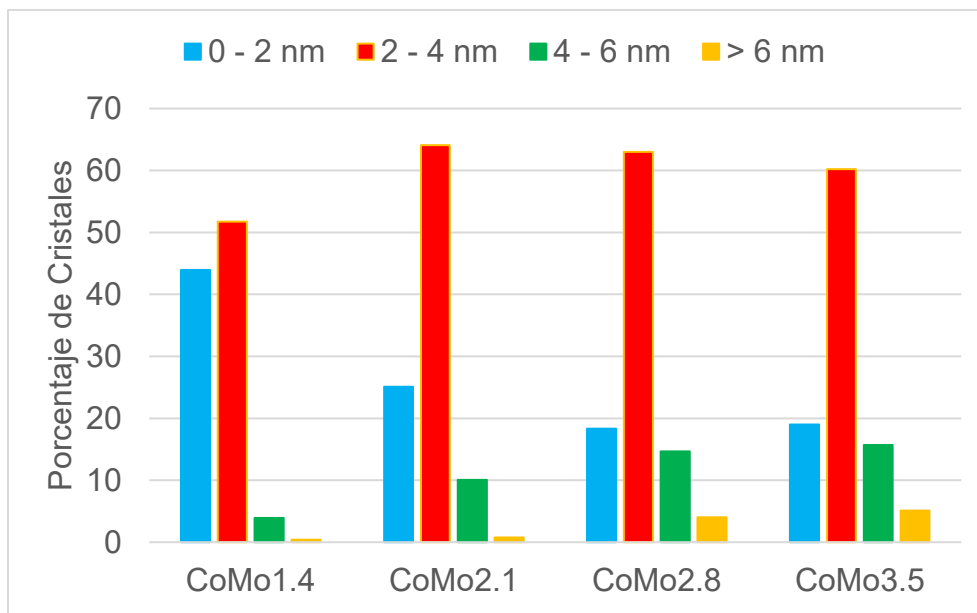


Figura 20. Porcentaje de cristales de MoS<sub>2</sub> que entran en los diferentes intervalos de longitud presentes para cada uno de los catalizadores promovidos.

Con los datos obtenidos del porcentaje de cristales de MoS<sub>2</sub> con el mismo apilamiento y rango de longitud se determinó el apilamiento y longitud promedio [22] de los cristales de MoS<sub>2</sub> presentes en los diferentes catalizadores, y con esos datos (apilamiento y longitud promedio) utilizando el modelo geométrico propuesto por S. Kasztelan y col. [23] se determinaron los átomos de molibdeno presentes en el borde de los cristales de MoS<sub>2</sub> para cada catalizador considerando que los cristales tienen la forma de un hexágono regular.

Debido a que el estudio se enfoca a la hidrogenación e importancia de los sitios de hidrogenación, se hace la consideración que los átomos de molibdeno en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> deben ser proporcionales a los sitios correspondientes a la actividad de hidrogenación de acuerdo a los modelos propuestos por Topsøe y col. [8], ya que los sitios Brim son sitios coordinativamente saturados.

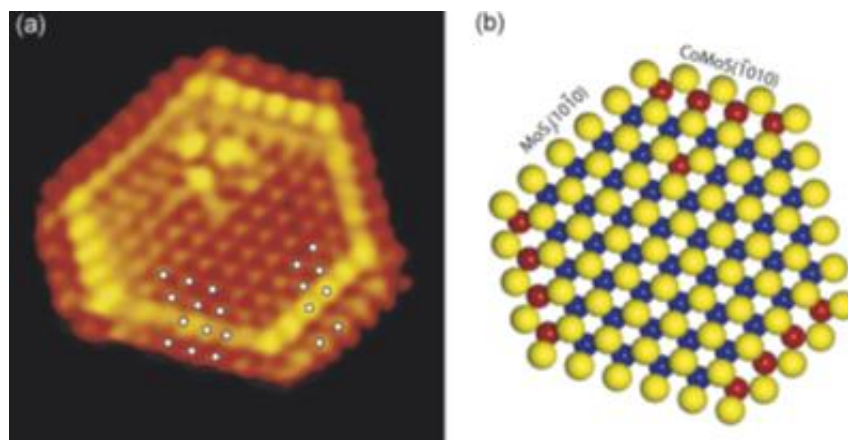


Figura 21. Modelo propuesto por Topsøe y col. a) Imagen de microscopía electrónica de efecto túnel de una estructura Co-Mo-S. b) Modelo de bolas de la estructura Co-Mo-S [11].

En la Tabla 7 se presentan los resultados de longitud, apilamiento promedio y de dispersión en el borde y total que presentaron los cristales de MoS<sub>2</sub> en los diferentes catalizadores. En la Figura 22 se grafican los átomos de borde en la capa superior presentes en los catalizadores utilizados en la prueba catalítica. En la Tabla 7 se puede apreciar que en general a medida que se incrementa la carga de metal en el catalizador, la variación de longitud promedio es pequeña hasta la monocapa teórica. Sin embargo, al pasar de la monocapa, no se presentan longitudes relativamente grandes a comparación de los catalizadores de menor carga (32 Å) como es el caso del catalizador CoMo<sub>3.5</sub>. En el caso del apilamiento promedio, observamos que prácticamente éste se mantiene constante hasta pasar la monocapa donde en la siguiente carga de 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado comienza a observarse un mayor apilamiento. Con respecto a la dispersión en el borde del cristal de MoS<sub>2</sub> se observa un comportamiento prácticamente constante, por lo que los catalizadores promovidos presentan casi la misma proporción de átomos de molibdeno expuestos en el borde del cristal. Respecto a la dispersión total, no se presenta alguna tendencia con respecto a la carga de los catalizadores; por otra parte, se aprecia que en los catalizadores que presentaron una longitud menor, la dispersión aumenta.

Tabla 7. Resultados del estudio morfológico de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados.

Catalizador	Longitud Promedio (Å)	Apilamiento Promedio (# de capas)	Dispersión Total	Dispersión en el Borde
CoMo1.4	30	1.13	0.38	0.29
CoMo2.1	27	1.13	0.41	0.3
CoMo2.8	35	1.12	0.33	0.26
CoMo3.5	32	1.76	0.36	0.28

En la Figura 22 observamos un crecimiento en el número de átomos de molibdeno en el borde superior que estaban presentes en los catalizadores sulfurados hasta el catalizador CoMo2.8, posteriormente se observa su disminución para el catalizador de mayor carga (CoMo3.5) en el que se encontraron cristales con mayor número de capas y zonas de alta aglomeración. En el Apéndice 6 se muestran las ecuaciones empleadas para el cálculo de la longitud promedio, apilamiento promedio, dispersión total y dispersión en el borde del cristal de MoS<sub>2</sub>.

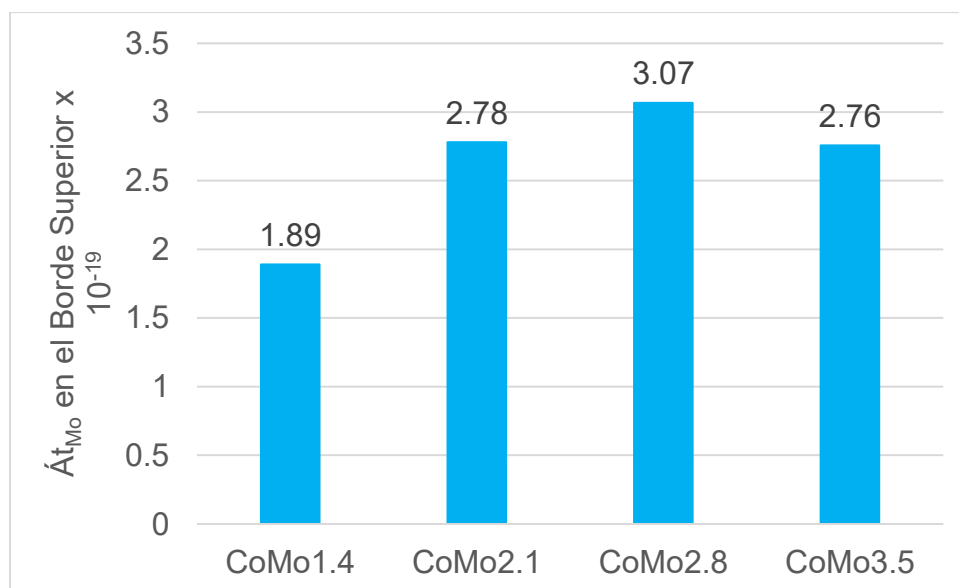


Figura 22. Átomos de molibdeno presentes en los bordes superiores de los cristales de MoS<sub>2</sub> en catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los cálculos para determinar longitud promedio, apilamiento promedio, dispersión total, dispersión en el borde y los átomos de molibdeno totales presentes en las muestras sulfuradas en la reacción de hidrogenación de naftaleno se presentan en los Apéndices 5 y 6.

### **Adsorción de CO y su análisis por FTIR en catalizadores sulfurados**

El análisis de la adsorción de CO por FTIR en los catalizadores sulfurados CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporciona información sobre las fases presentes en la superficie catalítica sitios activos y sitios del soporte.

Antes de presentar los resultados primero se describirá la forma en que puede interactuar el CO con la superficie catalítica, las asignaciones de las bandas correspondientes a cada fase que se encuentra en el catalizador y después se presentarán los espectros obtenidos.

En la Figura 23 se muestran esquemas de interacción entre el CO con el borde de molibdeno y de azufre de los catalizadores CoMo. El CO interacciona con las vacantes del borde del cristal de MoS<sub>2</sub> generando un momento dipolar, por medio de los 2 electrones libres del carbono de la molécula de CO, al interaccionar con la vacante, el molibdeno tiene la capacidad de retrodonar electrones debido a que tiene electrones en el orbital d, debilitando el enlace C-O, disminuyendo la frecuencia de vibración.

En la Figura 24 se presentan los espectros IR con CO adsorbido obtenidos en los cuales destacamos 4 bandas, localizadas en 2190 cm<sup>-1</sup>, 2151-2154 cm<sup>-1</sup>, 2111-2106 cm<sup>-1</sup> y 2070-2074 cm<sup>-1</sup> y un hombro alrededor de 2053 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con la literatura [24] para los catalizadores CoMo la banda en 2070 cm<sup>-1</sup> se asocia a la interacción de la molécula de CO en sitios coordinativamente insaturados (CUS) de molibdeno promovido por cobalto, es decir a la fase mixta CoMoS, el hombro en ~2055 cm<sup>-1</sup> se asigna a CO coordinado en CUS de centros de molibdeno con coordinación 4, adyacentes a un átomo de cobalto en un borde parcialmente sustituido, la banda que aparece en 2110 cm<sup>-1</sup> corresponde a CO coordinado en la fase no promovida, es decir en CUS de Mo sin promover. Las bandas de mayor

número de onda en  $2190\text{ cm}^{-1}$  y  $2150\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la interacción de la molécula de CO con sitios de Lewis de  $\text{Al}^{3+}$  y mediante puente de hidrógeno con los OH's presentes en el soporte de alúmina respectivamente.

Como podemos observar en la Figura 24 hay un corrimiento en el máximo de las bandas correspondientes a la fase no promovida y promovida hacia un número de onda mayor ( $2110$  a  $2104\text{ cm}^{-1}$  para la fase no promovida y de  $2070$  a  $2074\text{ cm}^{-1}$  para la fase mixta), por lo que podemos decir que el CO tiene una interacción más fuerte con el sitio.

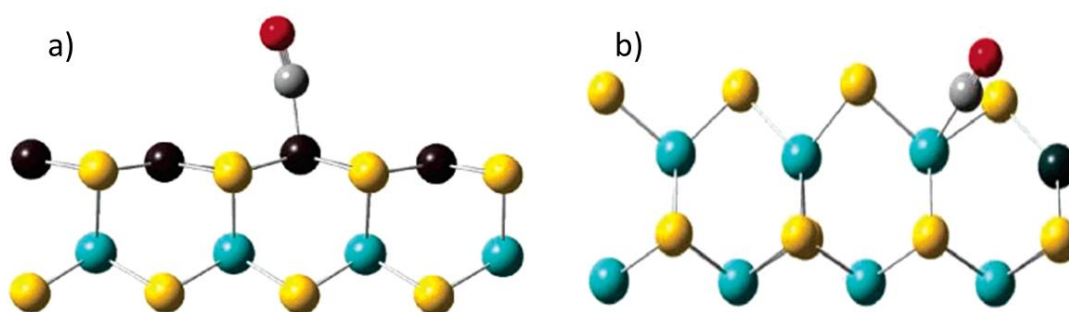


Figura 23. a) Interacción entre la molécula de CO con la fase CoMoS en el borde de molibdeno. b) Interacción entre la molécula de CO con la fase CoMoS en el borde de azufre. Bolitas rojas-O, grises-C, negras-Co, azules-Mo y amarillas-S [24].

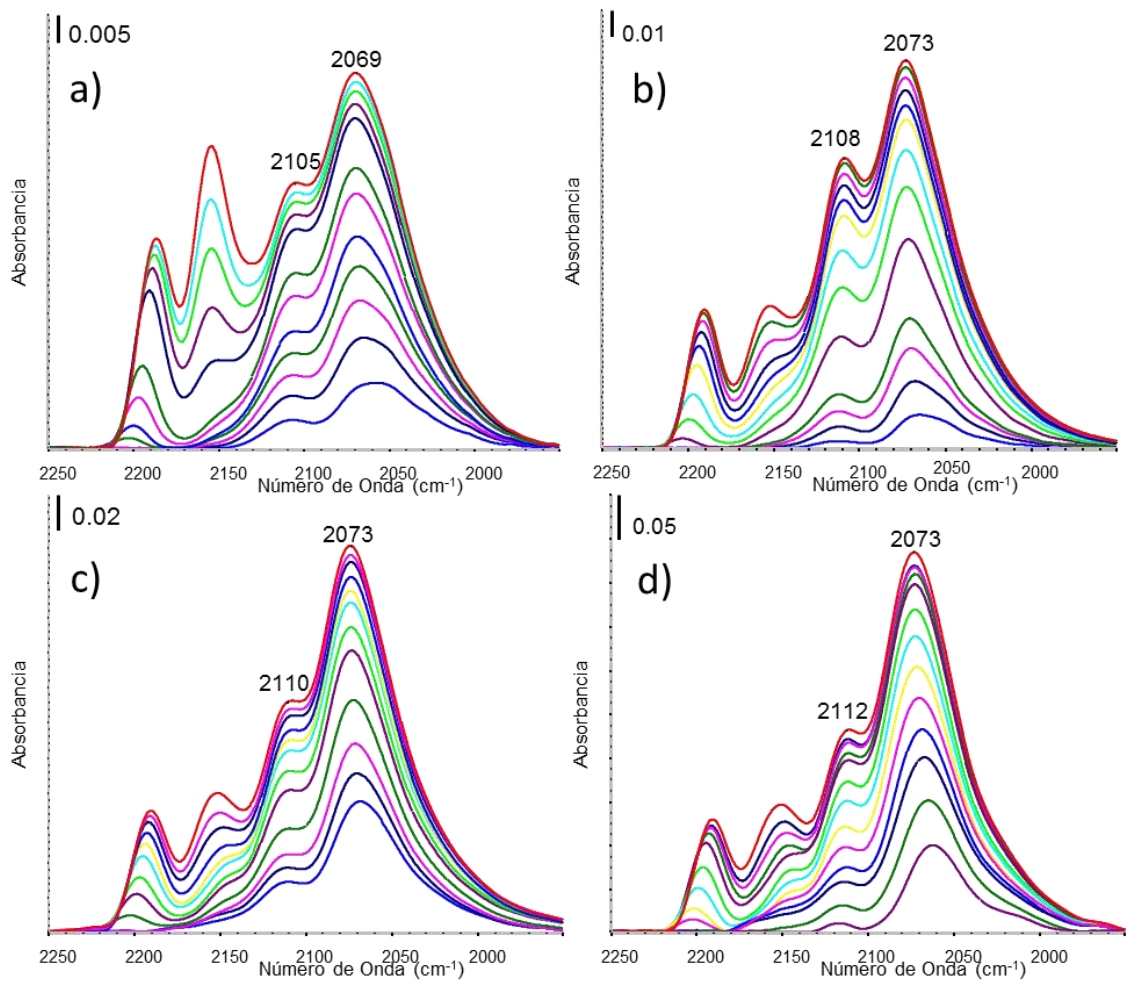


Figura 24. Espectros FTIR con CO adsorbido en catalizadores sulfurados CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) CoMo1.4, b) CoMo2.1, c) CoMo2.8 y d) CoMo3.5. Los espectros fueron obtenidos a una temperatura de 77 K y de 0.02 torr a 1 torr al equilibrio.

Para cuantificar el número de sitios activos en los catalizadores promovidos se debe determinar el coeficiente de extinción molar para cada uno de ellos por lo que primero se tendrá que realizar la determinación del coeficiente de extinción molar de los sitios de molibdeno sin promover. Para tal efecto, se prepararon catalizadores con las mismas cargas de molibdeno, pero sin agregar cobalto. Los espectros IR resultantes después de la adsorción de CO se muestran en la Figura 25. En esta figura se pueden apreciar cuatro bandas localizadas en 2188 cm<sup>-1</sup>, 2151-2152cm<sup>-1</sup>, 2106-2110 cm<sup>-1</sup> y un hombro en 2061 cm<sup>-1</sup> siendo más evidente este hombro para el catalizador CoMo3.5 (Figura 25 d). Las bandas en 2188 cm<sup>-1</sup> y 2151-2152 cm<sup>-1</sup>

corresponden a la interacción del CO con sitios Lewis de  $Al^{3+}$  y con grupos OH's presentes en el soporte de alúmina respectivamente. Las bandas en  $2106-2110\text{ cm}^{-1}$  y hombro en  $2061\text{ cm}^{-1}$  de acuerdo a la literatura [24] se asignan a la coordinación de CO en CUS de molibdeno (fase sulfurada), en bordes de molibdeno y en bordes de azufre respectivamente.

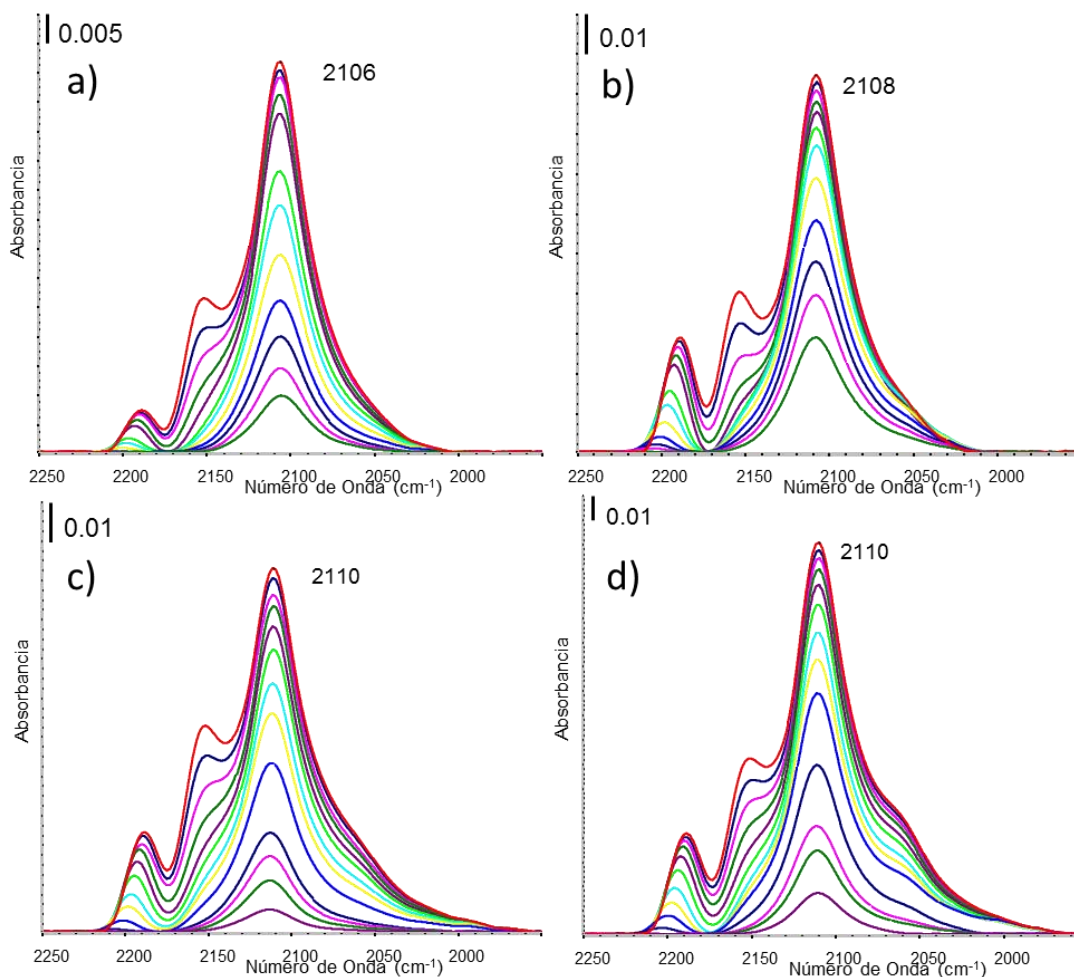


Figura 25. Espectros IR con CO adsorbido del catalizador sulfurado Mo/ $Al_2O_3$ . a) Mo1.4, b) Mo2.1, c) Mo2.8 y d) Mo3.5. Los espectros fueron obtenidos a una temperatura de 77K y de 0.02 torr a 1 torr al equilibrio.

A partir del área bajo la curva después de un proceso de deconvolución de los diferentes espectros obtenidos y utilizando el software Peakfit v4.12 se determinaron los coeficientes de extinción molar de cada uno de los catalizadores. Estos coeficientes pueden dar información sobre sus propiedades electrónicas, la estructura del sitio en donde se adsorbe la molécula de CO, así como también de

su medio ambiente [25]. De acuerdo con la literatura [24, 25] y a las bandas presentes en los espectros de IR de los catalizadores promovidos, tenemos la banda de 2104-2110  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a una estructura tetraédrica respecto al átomo de molibdeno y de acuerdo con la banda 2070-2074  $\text{cm}^{-1}$  tenemos una estructura tetraédrica respecto al átomo de cobalto en el borde de azufre y respecto al átomo de molibdeno presenta una estructura cuadrada plana en el borde de molibdeno. En la Tabla 8 se muestran los coeficientes determinados experimentalmente con esta técnica.

Tabla 8. Coeficientes de extinción molar de CO adsorbido en sitios CUS de molibdeno en catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno

Catalizador	$\epsilon$ (cm/ $\mu\text{mol}$ )
Mo1.4	11
Mo2.1	10
Mo2.8	7
Mo3.5	15
Promedio	11

Los valores reportados en la Tabla 13 no muestran una tendencia en el coeficiente con la carga de molibdeno, por lo que podemos decir que dicho coeficiente es una propiedad intrínseca del sitio [25]. El valor que se utilizará para calcular el número de vacantes en la fase no promovida se considera de  $\epsilon=11\pm 4$  cm/ $\mu\text{mol}$ .

En la Tabla 9 se reportan los coeficientes de absorción obtenidos de los catalizadores de molibdeno promovidos con cobalto. Para determinarlos se hizo la consideración que el coeficiente de extinción molar de la fase no promovida es constante.



Tabla 9. Coeficientes de extinción molar de CO en sitios CUS de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno

<b>Catalizador</b>	<b><math>\epsilon</math> (cm/<math>\mu</math>mol)</b>
CoMo1.4	9
CoMo2.1	7
CoMo2.8	19
CoMo3.5	13
Promedio	12

Comparando los valores promedio de los coeficientes de absorción molar de CO adsorbido tanto para la fase no promovida como promovida, notamos que su diferencia es pequeña (11 y 12 cm/ $\mu$ mol); sin embargo, el valor del coeficiente de extinción que presentó la fase no promovida concuerda con los valores reportados en la literatura [26], Por otra parte, para la fase promovida, su coeficiente de extinción que presentó, es muy diferente al reportado en trabajos anteriores para los catalizadores CoMo1.4, CoMo2.1 y CoMo3.5 [26]. La variación de éste coeficiente puede deberse a la baja intensidad que presentaron las bandas.

Para los siguientes resultados que se presentan en esta sección de este trabajo de investigación se tomaron como coeficientes de extinción molar tanto para la fase no promovida y la fase promovida los valores promedio. Los cálculos realizados para la determinación de ambos coeficientes de extinción molar se presentan en el Apéndice 3.

En la Tabla 10 se presenta el número de sitios CUS totales y sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> sulfurados para los diferentes catalizadores. Los valores toman en cuenta a los sitios correspondientes a la fase promovida como no promovida. Se puede observar que a medida que aumenta la carga, aumenta el número de sitios lo cual es esperado ya que al tener mayor cantidad de metal se esperarían un aumento de sitios activos.

Tabla 10. Número de sitios totales CUS en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de molibdeno.

<b>Catalizador</b>	<b>Sitios CUS totales (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>Sitios CUS en el borde superior del cristal (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>
CoMo1.4	60.5	60.5
CoMo2.1	104.6	104.6
CoMo2.8	129.1	129.1
CoMo3.5	144.9	82.3

Comparando los resultados obtenidos de TEM con los sitios totales calculados, el aumento de sitios hasta el catalizador CoMo2.8 concuerda con lo visto en la microscopía ya que aumenta el número de sitios y el número de cristales, manteniendo prácticamente una capa en promedio. Para el catalizador CoMo3.5 el resultado obtenido por la adsorción de CO y su análisis por FTIR es engañoso, ya que aparentemente aumenta el número de sitios, pero estos sitios no todos tienen la capacidad de hidrogenar; recordemos que una de las consideraciones que se toma es que los sitios del borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> tienen una capacidad hidrogenante; por lo que en realidad lo que se tiene como un aumento en los sitios en el borde del cristal, realmente es una disminución de los sitios que son capaces de hidrogenar al aumentar el apilamiento promedio de una capa a 1.76 capas con el catalizador CoMo3.5, lo cual concuerda con la Figura 22, donde se presenta una disminución en la cantidad de átomos de molibdeno en el borde superior. Ya que el coeficiente de extinción utilizado para el cálculo del número de sitios para la fase promovida no es similar, se puede considerar a estos resultados como una aproximación al valor real. El cálculo que se realizó para determinar el número de sitios CUS totales y el número de sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> se encuentra en el Apéndice 4.

En la Tabla 11 se presentan los valores aproximados obtenidos del TOF global. El TOF nos da información acerca de las veces que se da el ciclo catalítico por unidad de tiempo, dicho número está relacionado con la actividad del catalizador y con la

cantidad de sitios activos totales, otra característica importante del número de TOF es que es un valor que se considera constante.

Tabla 11. TOF (Turn Over Frequency) global para catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de Mo.

Catalizador	TOF (s <sup>-1</sup> )
CoMo1.4	0.061
CoMo2.1	0.058
CoMo2.8	0.057
CoMo3.5	0.053
Promedio	0.057

En la Figura 26 se muestra la relación que tiene la velocidad inicial de reacción de la primera hidrogenación con el número de sitios CUS en la capa superior del cristal de MoS<sub>2</sub>.

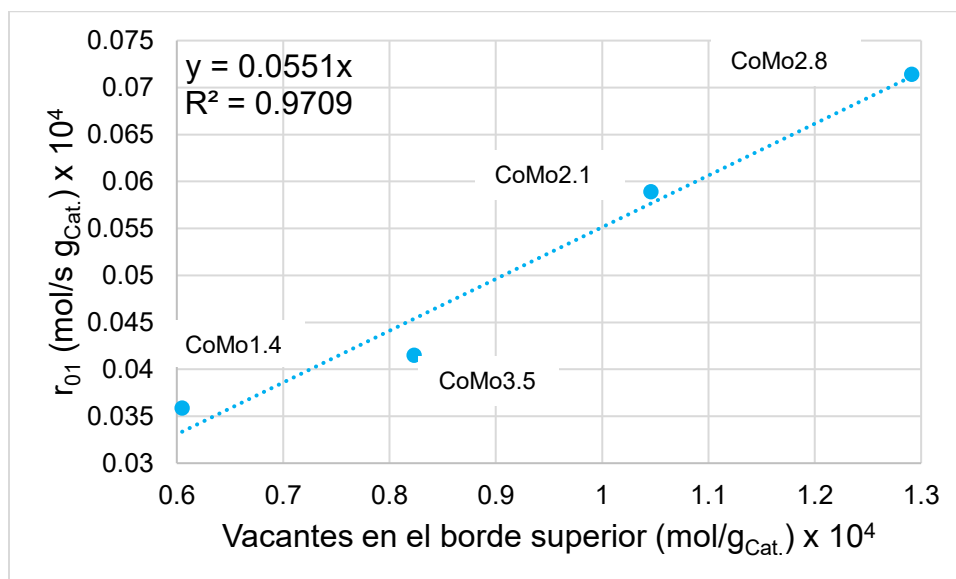


Figura 26. Relación entre la velocidad de reacción inicial de la primera hidrogenación (conversión de naftaleno a tetralina) con el número de sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>.

Como se puede ver en la Figura 26 la relación entre la velocidad de reacción inicial de la primera HYD de naftaleno con las vacantes en el borde superior es lineal y cuya pendiente corresponde al TOF, y su valor numérico es prácticamente igual al TOF promedio anteriormente reportado en la Tabla 11, por lo que ambos métodos pueden considerarse equivalentes.

Comprobado que por el método gráfico se puede determinar una aproximación del TOF para la primera hidrogenación de naftaleno, se utiliza el mismo método para determinar el TOF de la segunda hidrogenación de naftaleno; con la diferencia de que la velocidad de reacción inicial de la segunda hidrogenación se relaciona con los moles de molibdeno en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> que correspondería a los sitios Brim, en la Figura 27 se muestra dicha relación.

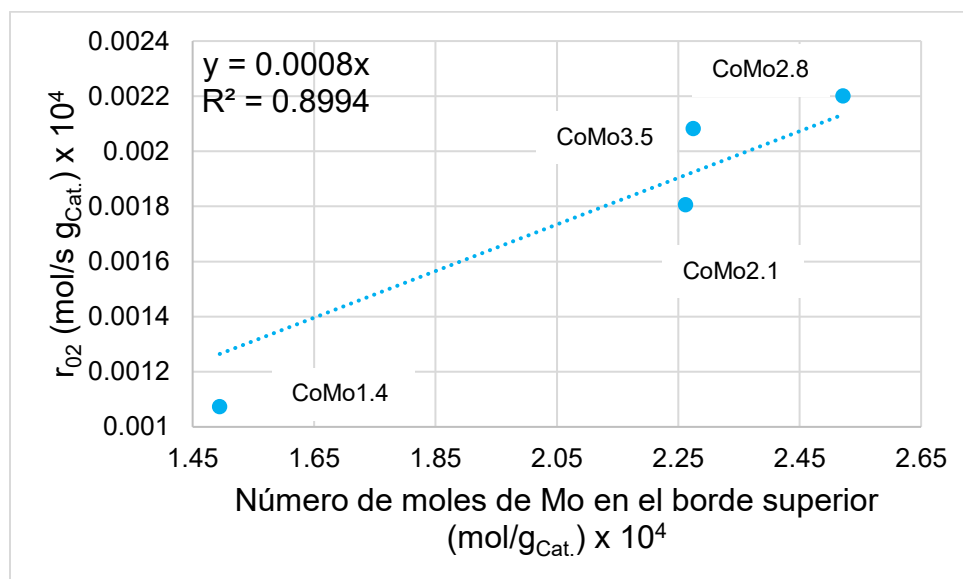


Figura 27. Relación entre la velocidad de reacción inicial de la segunda hidrogenación (conversión de tetralina a decalina) con el número de moles de molibdeno en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>.

En la Tabla 12 se muestran los valores de las aproximaciones del TOF para la primera y segunda hidrogenación. Los cálculos realizados para el método gráfico para determinar el TOF de cada hidrogenación y el TOF global se muestra en Apéndice 5.

Tabla 12. TOF (Turn Over Frequency) para catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente carga de Mo para la primera y segunda hidrogenación de naftaleno.

Hidrogenación	TOF (s <sup>-1</sup> )
Primera (naftaleno-tetralina)	0.551
Segunda (tetralina-decalina)	8 x 10 <sup>-4</sup>

## Relación estructura-actividad

En este apartado se discutirá la relación estructura-actividad que presentan los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La relación que se muestra en esta sección del trabajo de investigación tiene las siguientes consideraciones:

- Los sitios activos (CUS) en la capa superior del cristal de MoS<sub>2</sub> tienen capacidad hidrogenante
- Los átomos de molibdeno en el borde están distribuidos de forma uniforme; es decir, el número de átomos de molibdeno en todos los bordes son los mismos
- Los átomos que se encuentran en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> son proporcionales a los sitios Brim, considerando que estos sitios se encuentran próximos al borde del cristal de MoS<sub>2</sub> [8].
- La cantidad de sitios activos (CUS) en el borde del cristal de MoS<sub>2</sub> es uniforme; es decir, cada una de las capas que presenta el cristal tiene el mismo número de sitios activos.

En la Figura 28 y 29 se presenta la correlación de los coeficientes cinéticos correspondientes a la primera y segunda hidrogenación con los átomos de molibdeno en el borde superior respectivamente.

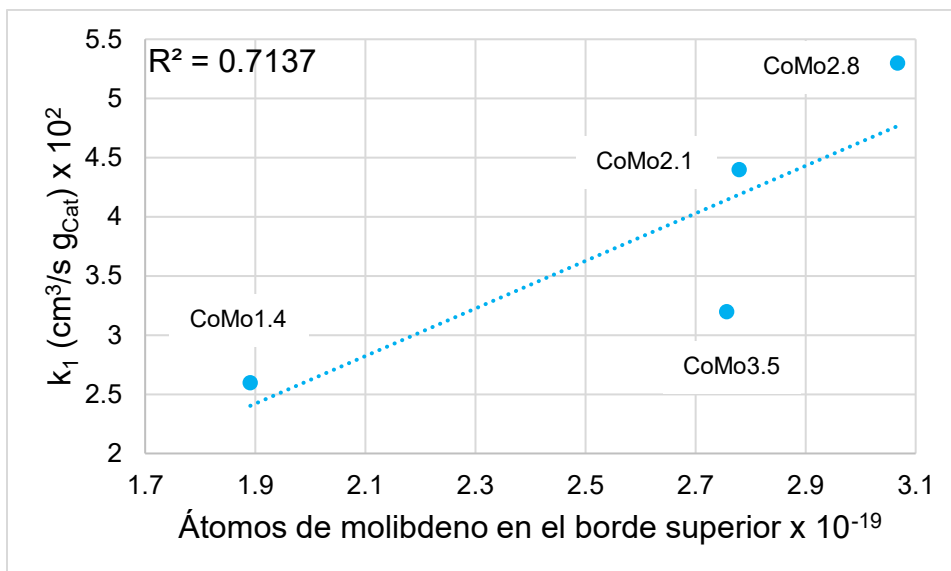


Figura 28. Correlación entre la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina) con los átomos de molibdeno en el borde superior del cristal de  $\text{MoS}_2$ .

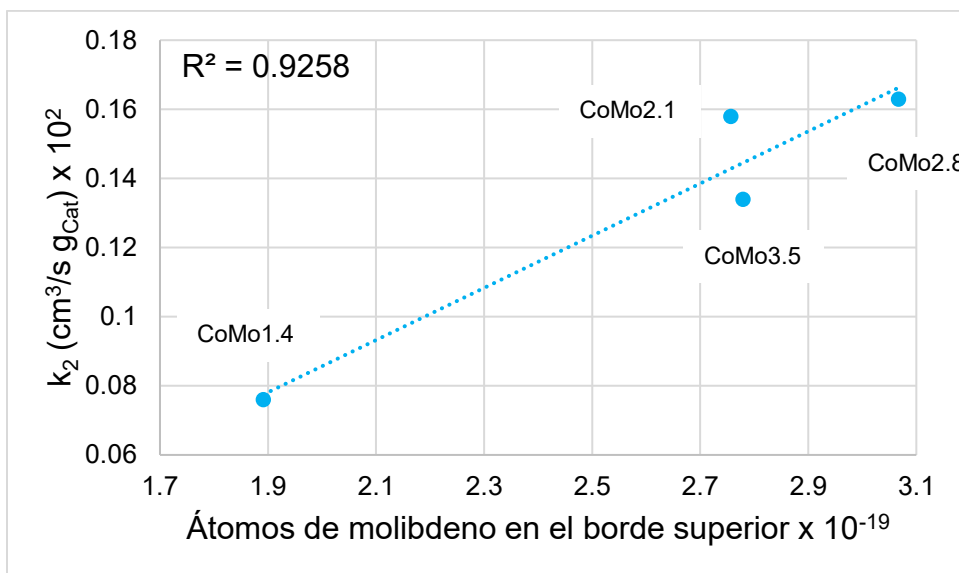


Figura 29. Correlación entre la segunda hidrogenación (tetralina a decalina) con los átomos de molibdeno en el borde superior del cristal de  $\text{MoS}_2$ .

Como podemos observar en las Figuras 28 y 29, la primera hidrogenación no correlaciona completamente con los átomos de molibdeno de borde superior; por otra parte, la segunda hidrogenación sí presenta un coeficiente de correlación aceptable. Estos resultados permiten concluir que la segunda hidrogenación se da

preferentemente en los átomos de molibdeno del borde superior, es decir, en los sitios Brim. La primera hidrogenación aun cuando no presenta un coeficiente de correlación adecuado, se puede observar que los sitios Brim también contribuyen en esta reacción (naftaleno a tetralina).

En la Figura 30 y 31 se presenta la correlación de la primera y segunda hidrogenación respectivamente con los sitios totales.

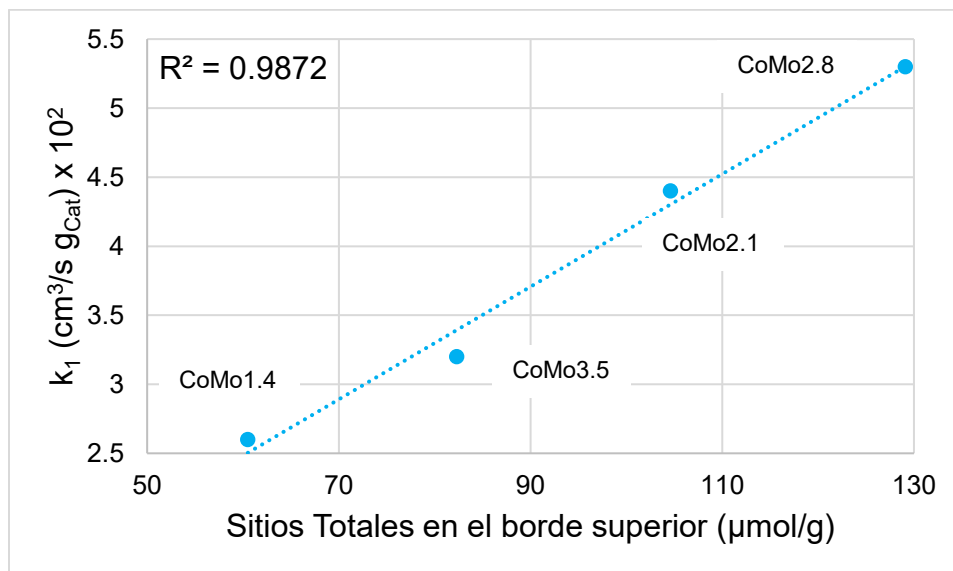


Figura 30. Correlación entre la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina) con los sitios totales presentes en los cristales de  $\text{MoS}_2$  en la capa superior del cristal.

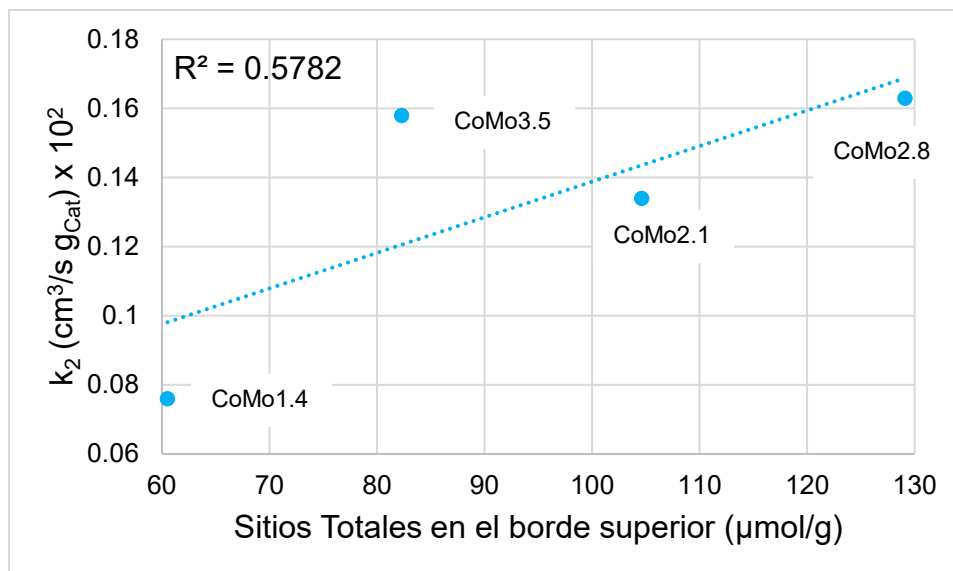


Figura 31. Correlación entre la primera hidrogenación (tetralina a decalina) con los sitios totales presentes en los cristales de MoS<sub>2</sub> en la capa superior del cristal.

Como podemos observar en las Figuras 30 y 31, la primera hidrogenación presenta una muy buena correlación con respecto a los sitios totales presentes en los cristales de MoS<sub>2</sub>; es decir con los sitios coordinativamente insaturados. El efecto contrario sucede con la segunda hidrogenación donde se observa que no existe correlación con los sitios totales presentes en los cristales de MoS<sub>2</sub>.

Podemos concluir con los resultados anteriormente mostrados en esta sección del trabajo de investigación, que la primera hidrogenación se efectúa posiblemente en los sitios Brim y en los sitios del borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>. La segunda hidrogenación aparentemente sólo se da en sitios Brim, ya que no se ve una contribución importante en la actividad de hidrogenación de naftaleno a tetralina por los sitios del borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha evaluado la influencia de la carga de molibdeno en la capacidad hidrogenante de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación de naftaleno.

La máxima hidrogenación de la molécula de naftaleno se obtiene con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. A mayor carga de molibdeno (3.5 átomos/nm<sup>2</sup>), la actividad disminuye 39.62% para la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina) y 3.07% para la segunda (tetralina a cis-decalinas), por lo que ésta se considera constante.

Entre las propiedades que más afectan la capacidad hidrogenante de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son el número de sitios coordinativamente insaturados (CUS) y el número de átomos de Mo que se encuentren en la capa superior del cristal de MoS<sub>2</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos de TEM y FTIR y su correlación con los resultados de actividad, se concluye que la primera hidrogenación, de naftaleno a tetralina, puede efectuarse tanto en sitios Brim\* como en sitios CUS presentes en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>. Por el contrario, en la segunda hidrogenación es decir de tetralina a decalina, el sitio que tiene mayor influencia en la actividad es el sitio con carácter metálico (Brim\*).

La adsorción de monóxido de carbono y su análisis por espectroscopia de infrarrojo permite identificar los sitios activos del catalizador de hidrotratamiento (sitios coordinativamente insaturados-CUS) por lo que es factible cuantificar los diferentes sitios presentes en la superficie catalítica, así como determinar el coeficiente de extinción molar.

Se necesita una investigación mucho más rigurosa que consistirá en realizar mínimo 3 veces cada experimento de adsorción de CO en catalizadores de CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes cargas de molibdeno (desde 1/2 monocapa hasta 1 1/2 monocapas) y analizarlos por espectroscopia infrarroja. Los resultados obtenidos permitirán calcular de manera precisa el coeficiente de extinción molar para las fases

\*Considerando que los átomos de Mo en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> son proporcionales a los sitios adyacentes al borde del cristal (BRIM).

promovida y no promovida y así determinar el nivel de promoción. Esto permitirá diseñar estrategias de síntesis de catalizadores más activos en el proceso de hidrodesulfuración de fracciones pesadas de petróleo permitiendo cumplir con regulaciones ambientales en cuanto a contenido de azufre en combustibles de transporte.

## REFERENCIAS

1. Secretaría de Energía SENER, Sistema de Información Energética SIE, consultada el 31 de mayo de 2016. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=PMXD1C01>.
2. Secretaría de Energía SENER, Sistema de Información Energética SIE, consultada el 31 de mayo de 2016. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C01>.
3. Davis, Mackenzie L.; Masten, Susan J. (2005). Ingeniería y ciencias ambientales (1ra Ed.). Editorial McGraw Hill, México.
4. NORMA Oficial Mexicana Emergente NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Consultada el 31 de mayo de 2016. [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015).
5. Instituto Mexicano del Petróleo. Tipos de Petróleo, consultada el 31 de mayo de 2016. <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
6. PMI Comercio Internacional. Comercialización. Tipos de Petróleo Crudo. Consultada el 31 de mayo del 2016. <http://www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14&IdPag=53>.
7. James, H. Gary; Glenn, E. Handwerk. (2001). Petroleum refining, technology and economics (4th Ed.). Marcel Dekker, Inc, USA.
8. Topsøe Henrik. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. Applied Catalysis A: General 322 (2007) 3-8.
9. M. Daage; R. R. Chianelli. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The "Rim-Edge" model. Journal of Catalysis 149 (1994) 414-427.
10. Topsøe Henrik; Hinnemann Berit; Nørskov Jens; Lauritsen Jeppe; Besenbacher Flemming; Hansen Poul; Hytoft Glen; Egeberg Rasmus; Knudsen Kim. The role of reaction pathway and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. Catalysis Today 107-108 (2005) 12-22.

11. Jeppe V. Lauritsen; Jakob Kibsgaard; Georg H. Olesen; Poul G. Moses; Berit Hinnemann; Stig Helveg; Jens K. Nørskovb; Bjerne S. Clausen; Henrik Topsøe; Erik Lægsgaard; Flemming Besenbacher. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis* 249 (2007) 220–233.
12. Meena Marafi; Antony Stanslaus; Edward Furimsky. (2010). *Handbook of spent hydroprocessing catalysts* (1st Ed.). Elsevier. UK.
13. Chianelli Russell R.; Siadati Mohammad H.; Perez De la Rosa Myriam; Berhault Gilles; Wilcoxon Jess P.; Bearden Roby Jr.; Abrams Billue L. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 48 (2006) 1-41.
14. Villarreal, Aline; Ramírez, Jorge; Cedeño Caero, Luis; Castillo Villalón, Perla; Gutiérrez Alejandro, Aída. Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today* 250 (2014) 60-65.
15. I. Goldstein, Joseph; E. Lyman, Charles; E. Newbury, Dale; Lifshin, Eric; Echlin, Patrick; Sawyer, Linda; C. Joy, David; R. Michael, Joseph (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (3rd Ed.). Kluwer Academic/Plenum Publisher. New York.
16. Ramírez Díaz, Florencia Margarita (2015). Estudio del método de preparación en la adición de trietilenglicol en catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción HDS de 4,6 DMDBT (Tesis de la licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
17. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
18. Osorio Hernández, Jorge Omar (2011). Catalizadores de hidrotratamiento NiMoP/TiO<sub>2</sub> preparados con heteropolícompuestos reducidos (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

19. Ajit V. Sapre; Bruce C. Gates. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reactivities and reaction networks. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68-73.
20. Sánchez Minero, Felipe; Ramírez, Jorge; Gutiérrez Alejandre, Aída; Fernández Vargas, César; Torres Mancera, Pablo; García, Rogelio. Analysis of the HDS of 4, 6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(x)$  catalysts. *Catalysis Today* 133-135 (2008) 267-276.
21. Anderson, John R.; Boudart, Michel. *Catalysis. Science and Technology. Volume 2.* (1981). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
22. E. Payen; R. Hunbaut; S. Kasztelan; O. Poulet; J. Grimblot. Morphology study of  $\text{MoS}_2$ - and  $\text{WS}_2$ - based hydrotreating catalysts by high-resolution electron microscopy. *Journal of Catalysis* 147 (1994) 123-132.
23. Kasztelan S.; Oulhoat H. T.; Grimblot J.; Bonnelle J.P. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis* 13 (1984) 127-159.
24. A. Travert; C. Dujardin; F. Maugé; E. Veilly; S. Cristol; J.-F. Paul; E. Payen. CO adsorption on CoMo and NiMo sulphide catalysts: A combined IR and DFT study. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1261-1270.
25. Castillo Villalón, Perla; Ramírez, Jorge; Castañeda, Rocío. Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co–Mo–S sites: Infrared study of adsorbed CO. *Journal of Catalysis* 294 (2012) 54–62.
26. Castillo Villalón, Perla; Ramírez, Jorge; Vargas Luciano, J. Antonio. Analysis of the role of citric acid in the preparation of highly active HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 320 (2014) 127-136.

# APÉNDICES

## Apéndice 1. Preparación del catalizador

Para determinar la masa que se requiere de heptamolibdato de amonio (HMA) en un gramo de soporte se realizó el siguiente cálculo:

$$\frac{\text{gramos de HMA}}{\text{g de soporte}} = \text{CNom}_{\text{Mo}} * \frac{1}{N_A} * A_{\text{Sop}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} * \text{PM}_{\text{HMA}} * 10^{18}$$

Dónde  $\text{CNom}_{\text{Mo}}$  corresponde a la carga nominal que se desea de átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado,  $N_A$  corresponde al número de Avogadro,  $A_{\text{Sop}}$  es el área superficial del soporte, cuyo valor numérico se muestra en la Tabla 6, y por último  $\text{PM}_{\text{HMA}}$  es el peso molar de la sal HMA que es 1235.86 g/mol.

Tabla 13. Masa de la sal de HMA por gramo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para cada carga nominal de molibdeno.

Carga nominal de molibdeno ( $\text{at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$ )	Masa de HMA ( $\text{g}_{\text{HMA}}/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )
1.4	0.09
2.1	0.13
2.8	0.18
3.5	0.22

Para los catalizadores no promovidos el siguiente paso a calcular sería la disolución de la sal; sin embargo, se presentará antes el cálculo para determinar la cantidad de promotor (cobalto) para los catalizadores promovidos.

Una vez obtenida la masa de HMA que corresponde a un gramo de soporte para la carga de molibdeno deseada, se calcula la masa que se debe usar de nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{NCo}$ ) para un gramo de soporte considerando la relación atómica promotor/(metal+promotor).

$$\frac{\text{at}_{\text{Co}}}{\text{at}_{\text{Mo}} + \text{at}_{\text{Co}}} = 0.3$$

Despejamos  $at_{Co}$  obteniendo la siguiente expresión:

$$at_{Co} = \frac{3}{7} at_{Mo}$$

Tabla 14. Carga de cobalto.

<b>Carga de molibdeno nominal (<math>at_{Mo}/nm^2</math>)</b>	<b>Carga de cobalto calculada (<math>at_{Co}/nm^2</math>)</b>
1.4	0.6
2.1	0.9
2.8	1.2
3.5	1.5

Ahora que se tiene la carga de cobalto para cada carga de molibdeno, podemos determinar los gramos NCo que se requiere en un gramo de soporte de la siguiente forma:

$$\frac{\text{gramos de NCo}}{\text{g de soporte}} = C_{Cal_{Co}} * \frac{1}{N_A} * A_{Sop} * \frac{1 \text{ mol NCo}}{1 \text{ mol Co}} * PM_{NCo} * 10^{18}$$

Donde  $C_{Cal_{Co}}$  es la carga calculada de cobalto que corresponda para cada carga de molibdeno que se desea y  $PM_{NCo}$  es el peso molecular de la sal NCo cuyo valor es 290.93 g/mol.

Tabla 15. Masa de la sal de NCo por gramo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para cada carga nominal de molibdeno.

<b>Carga nominal de molibdeno (<math>at_{Mo}/nm^2</math>)</b>	<b>Masa de NCo (<math>g_{NCo}/g_{Al_2O_3}</math>)</b>
1.4	0.06
2.1	0.09
2.8	0.12
3.5	0.16

Una vez obtenidos los valores de la masa de ambas sales por gramo de soporte, se prosigue al cálculo de la masa de sal que se requiere para una solución de 10mL de HMA + NCo + H<sub>2</sub>O desionizada, y en el caso de los catalizadores no promovidos una solución de 5mL de HMA + H<sub>2</sub>O desionizada. El cálculo realizado fue el siguiente:

$$\text{gramos de sal} = V_{\text{im}_{\text{Sop}}} * \frac{\text{gramos de sal}}{\text{g de soporte}} * V$$

Dónde  $V_{\text{im}_{\text{Sop}}}$  es el volumen de impregnación del soporte, que para la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es de 0.76 g/mL, V es el volumen de la solución, ya sea 10mL para el caso de los catalizadores promovidos y 5mL en caso de los no promovidos.

Tabla 16. Masa de la sal utilizada para la solución de impregnación en la preparación de los catalizadores no promovidos.

<b>Carga nominal de molibdeno (at<sub>Mo</sub>/nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Masa de HMA (g)</b>
1.4	0.33
2.1	0.50
2.8	0.67
3.5	0.83

Tabla 17. Masa de las sales que corresponden a la solución para la impregnación simultánea de los catalizadores promovidos.

<b>Carga nominal de molibdeno (at<sub>Mo</sub>/nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Masa de HMA (g)</b>	<b>Masa de NCo (g)</b>
1.4	0.67	0.47
2.1	1.00	0.71
2.8	1.34	0.94
3.5	1.67	1.18



## Apéndice 2. Cálculo para la determinación de la carga real de molibdeno

Para determinar la carga real de molibdeno en los catalizadores tanto promovidos como no promovidos se usaron los resultados de porcentaje peso por elemento que fueron obtenidos de la técnica SEM-EDS.

Para el cálculo de carga real de molibdeno se realizó lo siguiente:

$$CR_{Mo} = \frac{\%Mo}{100} * N_A * \frac{1}{PM_{Mo}} * \frac{1}{A_{Sop}} * 10^{-18}$$

Dónde  $CR_{Mo}$  es la carga real de molibdeno,  $\%Mo$  es el porcentaje en peso de molibdeno en el catalizador, su valor está reportado en la Tabla 5 para los catalizadores promovidos y no promovidos respectivamente y  $PM_{Mo}$  es el peso molecular del molibdeno. Los resultados del cálculo están reportados en la Tabla 5.

### **Apéndice 3. Determinación de los coeficientes de extinción molar**

Para determinar los coeficientes de extinción molar de los diferentes catalizadores tanto promovidos como no promovidos se necesitan los espectros IR obtenidos de cada catalizador dónde solamente se presente adsorción de CO en la fase sulfurada, generalmente los primeros 4 espectros de cada catalizador.

Se utilizó el software Omnic para crear la línea base de los espectros, es importante mencionar que a los espectros mostrados en el presente trabajo se les realizó un suavizado y en seguida se creó la línea base de forma automática tomando el mismo criterio para todos los espectros.

Se integra el área bajo de curva del espectro que corresponde a cada banda con el objetivo de poder diferenciar los diversos tipos de sitio por medio de deconvoluciones. El software que se utilizó para realizar las deconvoluciones fue PeakFit v4.12.

Como datos adicionales tenemos las condiciones de operación como es la temperatura a la que se realizó el experimento, el volumen de la línea de vacío como también el volumen de la celda, el área de la pastilla, la presión inicial de la línea conectada con la celda, las presiones que correspondan a cada pulso y las presiones de equilibrio de cada pulso.

La presión en la celda que corresponde a cada pulso será igual a la presión de equilibrio del pulso anterior, lo cual se expresa de la siguiente forma:

$$p_C = p_{Eq,i-1}$$

Dónde  $p_C$  es la presión en la celda y  $p_{Eq,i-1}$  es la presión de equilibrio en el pulso  $i$  menos uno.

La presión ideal, la cual corresponde a la presión que se presentaría por el cambio de volumen en el momento de conectar la línea de vacío con la celda y no se presentara adsorción de CO en la pastilla con la siguiente ecuación se calcula de la siguiente forma:

$$p_I = \frac{f(V_C p_C + V_{LV} p_{LV})}{V_T}$$

Dónde  $f$  es un factor de corrección que corresponde a la línea de vacío y tiene un valor de 0.9525,  $V_C$  y  $V_{LV}$  son los volúmenes de la celda y de la línea de vacío cuyos valores son 0.257L y 0.2185L respectivamente.  $V_T$  es el volumen que corresponde a la suma del volumen de la celda más la línea de vacío; por último,  $p_C$  y  $p_{LV}$  son las presiones que corresponde a la que se tiene en la celda y a la línea de vacío o pulso respectivamente.

Una vez calculada la presión ideal se calcula una diferencia de presiones entre la ideal y la de equilibrio, la cual corresponde a cantidad de CO que se adsorbió en el catalizador.

$$\Delta p = p_I - p_{Eq}$$

Para determinar la cantidad de CO que se adsorbió en el catalizador se utiliza la ley de gas ideal.

$$n_{CO} = \frac{\Delta p V_T}{RT} * 10^6$$

Dónde  $T$  es la temperatura cuyo valor es 100 K y  $R$  es la constante de los gases, se tomó el valor de 62.36 L torr/K mol y el  $10^6$  corresponde a un factor de conversión de unidades de mol a  $\mu\text{mol}$ .

Una vez obtenida la cantidad de CO adsorbido en  $\mu\text{mol}$  para cada pulso, se calcula la cantidad de CO acumulada adsorbida. Ésta se calcula simplemente con la suma de la cantidad acumulada del pulso anterior más los moles adsorbidos en el pulso correspondiente.

Finalmente, se divide tanto el área integrada del espectro de cada banda y la cantidad de CO adsorbida en el catalizador entre la masa del catalizador.

Tabla 18. Resultados obtenidos de la adsorción de CO para catalizadores sulfurados no promovidos, caso del catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carga de 1.4 átomos de molibdeno por nm<sup>2</sup> con una masa de 0.0108 g.

Pulso	$p_{LV}$	$p_{Eq}$	$p_C$	$p_I$	$\Delta p$	$n_{CO}$	$n_{CO}$	$C_{CO}$ Ads. Ac. ( $\mu\text{mol/g}$ )	Área $\times 10^2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Área ( $\text{cm}^{-1}/\text{g}$ )
	$\times 10^2$ (torr)	$\times 10^2$ (torr)	$\times 10^2$ (torr)	$\times 10^2$ (torr)	$\times 10^2$ (torr)	$\times 10^2$ Ads. ( $\mu\text{mol}$ )	$\times 10^2$ Ads. ( $\mu\text{mol}$ )			
0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0
1	1.99	0.80	0.01	0.88	0.07	5.70	5.70	5.27	41.3	38.3
2	4.05	2.58	1.77	2.68	0.10	7.91	12.6	11.7	88.7	82.1
3	5.04	3.42	2.58	3.53	0.11	8.71	21.3	19.8	124	115

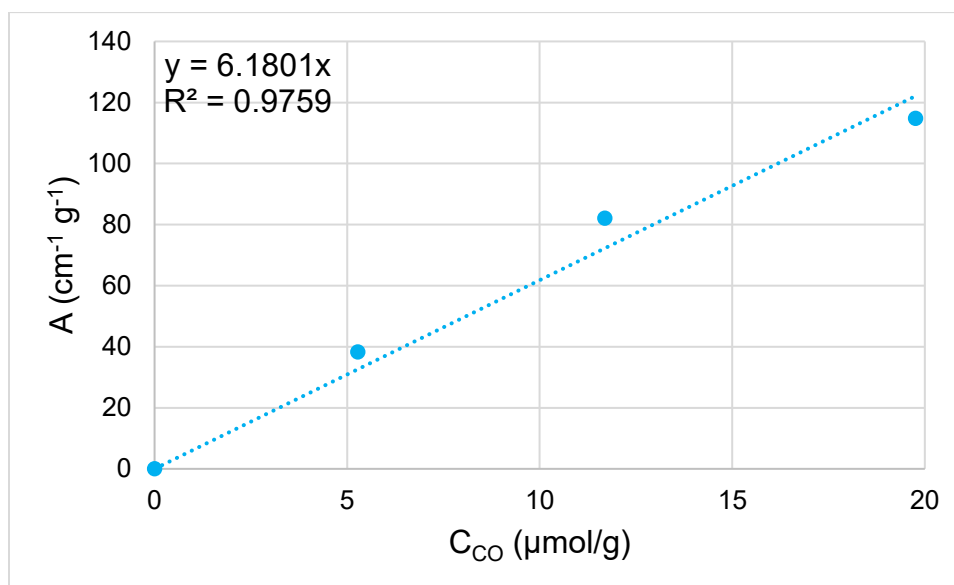


Figura 32. Relación entre el área integrada y la cantidad adsorbida de CO para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carga de 1.4 átomos de molibdeno por nm<sup>2</sup>, considerando solamente los pulsos 1, 2 y 3.

De la Figura 32 podemos apreciar que la relación entre el área integrada y la cantidad adsorbida de CO por gramo de catalizador tiene una relación lineal, para obtener el coeficiente de extinción molar, se multiplica la pendiente por el área de la pastilla.

En el caso de los catalizadores promovidos el procedimiento es similar, salvo que se considera constante el valor del coeficiente de extinción molar de los catalizadores no promovidos para la fase no promovida, con el fin de separar las moles de CO adsorbidas en la fase CoMoS y MoS, y así obtener el coeficiente de extinción para la fase promovida.

Los resultados de los coeficientes de extinción se presentan en las Tablas 8 y 9.

## Apéndice 4. Determinación del número de sitios CUS totales y sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>

Para calcular el número de sitios CUS totales presentes en cada catalizador se requiere el área integrada del pulso a 1 Torr en equilibrio de la fase promovida como de la no promovida y el coeficiente de extinción de ambas fases.

Se utiliza la ecuación de Lambert-Beer:

$$A_{\text{Banda}} = \frac{\varepsilon * C_{\text{CO}}}{A_{\text{Pastilla}}}$$

Despejando la concentración de CO de la ecuación se obtiene:

$$C_{\text{CO}} = \frac{A_{\text{Banda}} * A_{\text{Pastilla}}}{\varepsilon}$$

Dónde  $A_{\text{Banda}}$  es el área integrada de la banda ya sea de la fase promovida o no promovida en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Pastilla}}$  es el área de la pastilla expuesta a la adsorción de CO en  $\text{cm}^2$  y  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar ya sea de la fase promovida o no promovida en  $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ .

Se considera que a cada mol de CO adsorbido le corresponde una mol de molibdeno por lo que directamente se obtiene el número de sitios de la ecuación anterior por gramo de catalizador.

El número de sitios totales se calculan con la siguiente expresión:

$$C_{\text{CO}}^{\text{Total}} = C_{\text{CO}}^{\text{Fase Promovida}} + C_{\text{CO}}^{\text{Fase no Promovida}}$$

Para determinar el número de sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>, con ayuda de la consideración que la cantidad de sitios activos en el borde del cristal de MoS<sub>2</sub> es uniforme, se empleó la siguiente expresión:

$$C_{\text{CO}}^{\text{Borde Superior}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{Total}}}{S}$$

Dónde  $C_{\text{CO}}^{\text{Borde Superior}}$  corresponde a los  $\mu\text{mol}$  de CO por gramo de catalizador en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>,  $C_{\text{CO}}^{\text{Total}}$  es la cantidad de CO en  $\mu\text{mol}$  por gramo

de catalizador, lo cual corresponde a los sitios totales que se presenta en el catalizador, y  $\bar{S}$  corresponde al apilamiento promedio. Los resultados de la determinación de los sitios CUS totales y en borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> se muestran en la Tabla 10. Es importante mencionar que de acuerdo a los resultados expuestos del apilamiento promedio en la Tabla 7, se considera que el apilamiento promedio para los catalizadores de CoMo1.4, CoMo2.1 y CoMo2.8 es prácticamente igual a 1; por otra parte, para el catalizador CoMo3.5, el cual presentó un mayor apilamiento promedio, se tomó el valor expuesto en la Tabla 7.

## Apéndice 5. Aproximación del TOF para la primera y segunda hidrogenación de naftaleno y la aproximación del TOF global

Para realizar una aproximación del número de TOF, primero se determinan los CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> presentes en la reacción simplemente multiplicando  $C_{CO}^{\text{Borde Superior}}$  por la masa de catalizador utilizada en la reacción. También se requiere saber los moles de naftaleno presentes al inicio de la reacción; es decir, al tiempo 0. Para calcular los CUS

$$n_{CUS}^{\text{Borde Superior}} = C_{CO}^{\text{Borde Superior}} * m_{Cat}^{\text{Reacción}}$$

$$n_{Naf}^{t=0} = C_{Naf}^{t=0} * \text{Volumen}$$

Dónde  $n_{CUS}^{\text{Borde Superior}}$  es el número de sitios CUS en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub> en  $\mu\text{mol}$ ,  $C_{CO}^{\text{Borde Superior}}$  son los  $\mu\text{mol}$  de CO por gramo de catalizador en el borde superior del cristal de MoS<sub>2</sub>,  $m_{Cat}^{\text{Reacción}}$  es la masa del catalizador utilizado en la reacción,  $n_{Naf}^{t=0}$  son los moles de naftaleno al tiempo 0 de reacción,  $C_{Naf}^{t=0}$  es la concentración de naftaleno al tiempo 0 de reacción en mol por cm<sup>3</sup> y el volumen corresponde al volumen de reacción que corresponde a 40cm<sup>3</sup>.

Ya que el TOF se define como el número de moles transformadas por sitio CUS por tiempo, dicho número se calcula de la siguiente forma:

$$\text{TOF} = \frac{k * n_{Naf}^{t=0}}{n_{CUS}^{\text{Borde Superior}}}$$

Dónde k es el coeficiente cinético en unidades de s<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos por medio de la ecuación anterior se presentan en la Tabla 11, los cuales fueron calculados con la k global en las unidades correspondientes; por lo que los resultados expuestos en la Tabla 11 corresponde al TOF global.



El número de TOF se considera constante por ser el mismo tipo de catalizador, éste determinó, por medio de un método gráfico para la primera y segunda hidrogenación.

Se calcula la velocidad de reacción inicial para cada catalizador correspondientes a la primera y segunda hidrogenación, por medio de la siguiente expresión:

$$r_{0x} = k_x * C_{\text{Naf}}^{t=0}$$

Dónde  $r_{0x}$  corresponde a la velocidad de reacción inicial para la primera o segunda hidrogenación en unidades de mol por segundo gramo de catalizador,  $k_x$  corresponde al coeficiente cinético para la primera o segunda hidrogenación en unidades de  $\text{cm}^3$  por segunda gramo de catalizador,  $C_{\text{Naf}}^{t=0}$  es la concentración inicial de naftaleno en  $\text{mol por cm}^3$ .

El coeficiente cinético de la primera hidrogenación de naftaleno presenta una buena correlación con las vacantes del borde superior como se puede ver en la Figura 30; por ende, para obtener la aproximación del número de TOF correspondiente a esta hidrogenación, se tiene que correlacionar la velocidad de reacción inicial de la primera hidrogenación con las vacantes en el borde superior del cristal de  $\text{MoS}_2$  en unidades de mol por gramo de catalizador como se muestra en la Figura 26.

De forma análoga, debido a que el coeficiente de reacción de la segunda hidrogenación presenta una buena correlación con el número de átomos de molibdeno en el borde superior del cristal de  $\text{MoS}_2$ , como se muestra en la Figura 29, la velocidad de reacción inicial de la segunda hidrogenación de naftaleno se grafica con los moles de molibdeno en el borde superior del cristal de  $\text{MoS}_2$  por gramo de catalizador para obtener el número de TOF correspondiente a esta hidrogenación como se puede ver en la Figura 27.

## Apéndice 6. Determinación de la longitud, apilamiento promedio, dispersión total y dispersión en el borde de los cristales de MoS<sub>2</sub>

Para determinar la longitud promedio que presentan los cristales de MoS<sub>2</sub> en cada catalizador promovido soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se midió la longitud de cada cristal que se pudo observar en las imágenes de TEM como las que se muestran en la Figura 18.

Ya que se tiene los datos de longitud de cada cristal se utilizó la siguiente ecuación:

$$\bar{L} = \frac{\sum n_i * L_i}{\sum n_i}$$

Dónde  $\bar{L}$  es la longitud promedio y  $n_i$  son los cristales con longitud  $L_i$ . Es importante mencionar que para los cristales que presentaban apilamiento; es decir, más de una capa, se consideró que todas las capas tienen la misma longitud y se determina dicha longitud por medio de un promedio aritmético.

Para determinar el apilamiento promedio, es similar al caso de la longitud promedio; con la diferencia que se debe de determinar el número de cristales con el mismo apilamiento, ya sea una capa o más. Una vez ya medido el número de cristales con el mismo número de capas se utiliza la siguiente ecuación:

$$\bar{S} = \frac{\sum n_i * S_i}{\sum n_i}$$

Dónde  $\bar{S}$  es el apilamiento promedio y  $n_i$  son los cristales con apilamiento  $S_i$ .

Los resultados correspondientes a la longitud promedio y el apilamiento promedio de los cristales de MoS<sub>2</sub> se presenta en la Tabla 7.

Para determinar los átomos de molibdeno en el borde se utilizó el modelo estructural que propone Kasztelan y col. [23], como consideración importante es que se supone que los cristales tienen forma de hexágonos perfectos.

Para determinar el número de átomos de molibdeno que se encuentran en el lado del cristal que se midió se utilizó la ecuación:

$$\bar{L} = 3.2(2n - 1)$$

Dónde n son los átomos de molibdeno.

Despejando la ecuación se obtiene:

$$n = \frac{\bar{L}}{6.4} + 0.5$$

Para determinar los átomos de Mo totales que se encuentran por cristal se utilizó la ecuación:

$$Mo_{Total} = 3n^2 - 3n + 1$$

Para determinar los átomos de Mo totales que se encuentran en el borde por cristal se utilizó la ecuación:

$$Mo_{Borde} = 6n - 12$$

Y por último ya que se considera que los cristales son hexágonos perfectos los átomos de Mo en las esquinas son igual a 6.

$$Mo_{Esquina} = 6$$

Una vez determinado el número de átomos que se presenta en el borde por cristal, se prosiguió a determinar el número de átomos de molibdeno en el borde presentes durante las reacciones. Para esto se necesitan como datos la composición del catalizador por medio de la caracterización SEM y la masa de catalizador utilizada en la reacción.

Para determinar el número de cristales presentes en el catalizador se utilizó la siguiente ecuación:

$$\#Cristales = \frac{\%Mo (W/W) * m_{Cat}^{Reacción} * N_A}{100 * PM_{Mo} * Mo_{Total}}$$

Ya determinado el número de cristales presentes en los diferentes catalizadores, se determina los átomos de molibdeno en el borde total usando la siguiente ecuación:

$$Mo_{\text{Borde}}^{\text{Total}} = \# \text{Cristales} * Mo_{\text{Borde}}$$

Por último, ya que la reacción de hidrogenación se da principalmente en el borde superior de los cristales se determina los átomos de molibdeno totales de la capa superior para cada catalizador usando la siguiente ecuación:

$$Mo_{\text{Borde Superior}}^{\text{Total}} = \sum \frac{Mo_{\text{Borde}}^{\text{Total}}}{i}$$

Dónde  $i$  es el número de apilamiento (1, 2, 3, ...).

Para el cálculo de dispersión se utilizó las siguientes ecuaciones:

Dispersión total

$$D_T = \frac{Mo_{\text{Borde}} + Mo_{\text{Esquina}}}{Mo_{\text{Total}}}$$

Dispersión de borde

$$D_B = \frac{Mo_{\text{Borde}}}{Mo_{\text{Total}}}$$

Los resultados correspondientes a la dispersión total y dispersión en el borde de los cristales de  $MoS_2$  se presentan en la Tabla 7.

## Apéndice 7. Determinación de los coeficientes cinéticos globales y gráfica de regresión

La determinación de los coeficientes cinéticos globales se realizó por medio de la ecuación de diseño de un reactor por lotes la cual es:

$$\frac{dC_N}{dt} = r_N$$

Se propuso una velocidad de reacción de primer orden para la rapidez de reacción de naftaleno transformando la ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{dC_N}{dt} = -k_{Global}C_N$$

Resolviendo la ecuación diferencial obtenemos:

$$-\ln \frac{C_N}{C_{N0}} = k_{Global}t$$

Se puede ver a simple vista que la ecuación ya integrada tiene forma de una función lineal, por lo que si se grafica el tiempo (t) como variable independiente y el  $-\ln \frac{C_N}{C_{N0}}$  como variable dependiente, la pendiente de la línea resultante será el coeficiente cinético global de la reacción ( $k_{Global}$ ).

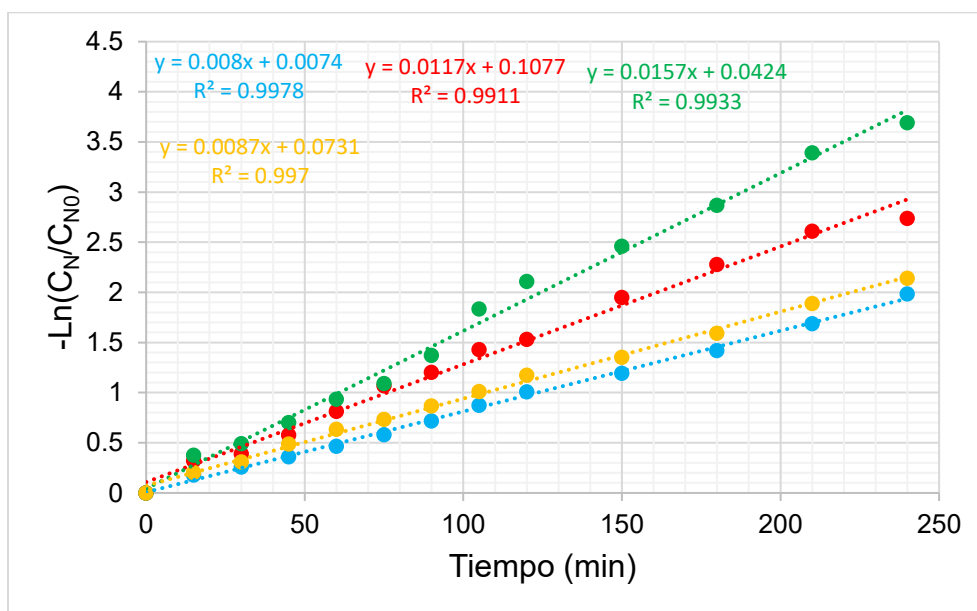


Figura 33. Regresión lineal de los datos obtenidos por medio de la ecuación de diseño de un reactor por lotes para catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes cargas de Molibdeno @ 320°C y 1200psig. Azul-CoMo1.4, rojo-CoMo2.1, verde-CoMo2.8 y amarillo-CoMo3.5.

Los resultados de los coeficientes globales se presentan en la Tabla 4.

## Apéndice 8. Solución del sistema de ecuaciones y su ajuste a los datos experimentales de actividad

El sistema de ecuaciones propuesto considerando reacción irreversible es el siguiente:

$$\frac{dC_N}{dt} = -k_1 C_N$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T$$

La solución de este sistema es realmente sencilla, se comienza con la primera ecuación diferencial del sistema, la cual se resuelve de la siguiente manera:

$$\int_{C_{N0}}^{C_N} \frac{dC_N}{C_N} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_N}{C_{N0}} = -k_1 t$$

$$C_N = C_{N0} e^{-k_1 t}$$

Una vez ya obtenida la expresión de  $C_N$  en función del tiempo, la sustituiremos en la segunda ecuación diferencial obteniendo:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_{N0} e^{-k_1 t} - k_2 C_T$$

Reordenando la expresión tenemos:

$$\frac{dC_T}{dt} + k_2 C_T = k_1 C_{N0} e^{-k_1 t}$$

La cual tiene forma de la siguiente expresión general:

$$x'(t) + p(t)x(t) = q(t)$$

La cual como solución tiene la siguiente forma:

$$x(t) = e^{-\int p(t)dt} \left[ \int e^{\int p(t)dt} q(t) dt \right]$$

Llevando esta solución al caso de nuestro sistema obtenemos una solución de la forma:

$$C_T = e^{-\int_0^t k_2 dt} \left[ \int_0^t e^{\int_0^t k_2 dt} k_1 C_{N0} e^{-k_1 t} dt \right]$$

Resolviendo las integrales obtenemos la solución para  $C_T$ :

$$C_T = \frac{k_1 C_{N0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Finalmente sustituimos la función de  $C_T$  en la tercera ecuación diferencial obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{N0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Que se resuelve por variables separables, y como resultado nos da la siguiente función de  $C_D$ .

$$C_D = \frac{C_{N0}}{k_2 - k_1} [k_1 (e^{-k_2 t} - 1) - k_2 (e^{-k_1 t} - 1)]$$

Ya determinadas las ecuaciones que describen la concentración de los compuestos que están involucrados en la reacción, se determinan los coeficientes cinéticos por medio de un método numérico. El método numérico utilizado para el ajuste del modelo teórico a los datos experimentales fue la minimización de la suma del cuadrado de los errores.



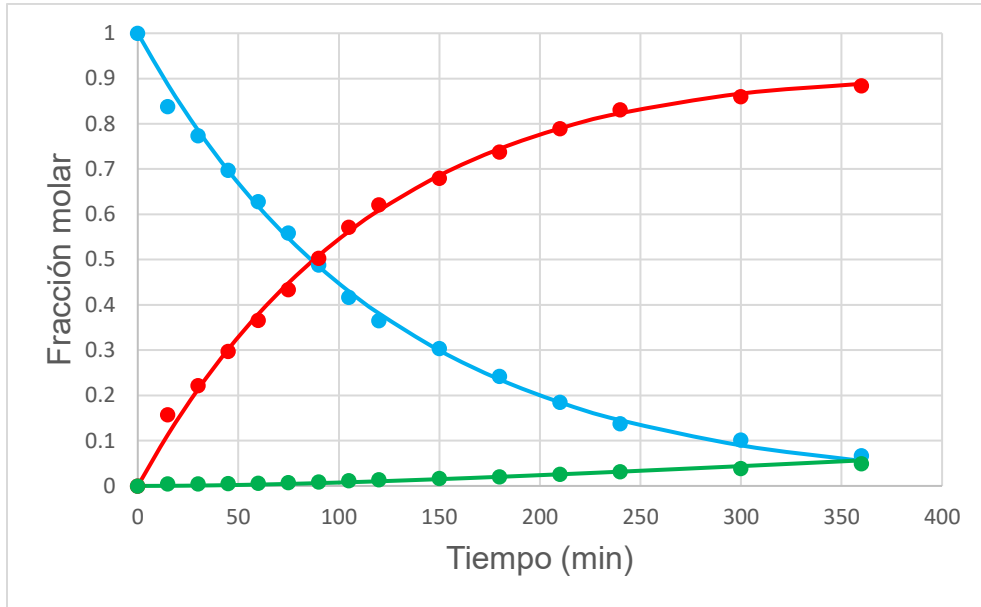


Figura 39. Ajuste de la hidrogenación de naftaleno usando el catalizador CoMo1.4 @ 320°C y 1200psig. Azul-naftaleno, rojo-tetralina y verde-decalina.

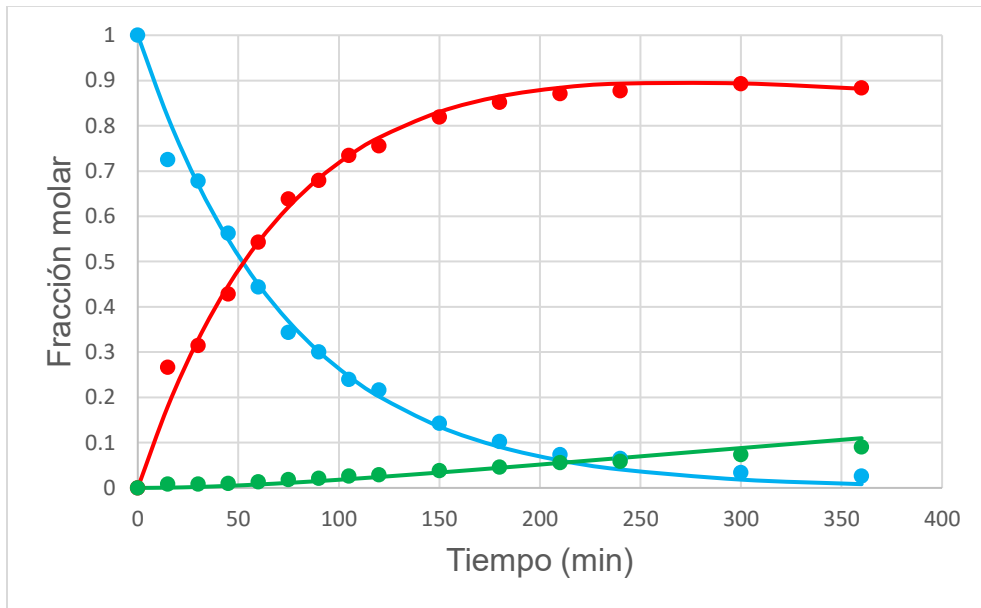


Figura 40. Ajuste de la hidrogenación de naftaleno usando el catalizador CoMo2.1 @ 320°C y 1200psig. Azul-naftaleno, rojo-tetralina y verde-decalina.

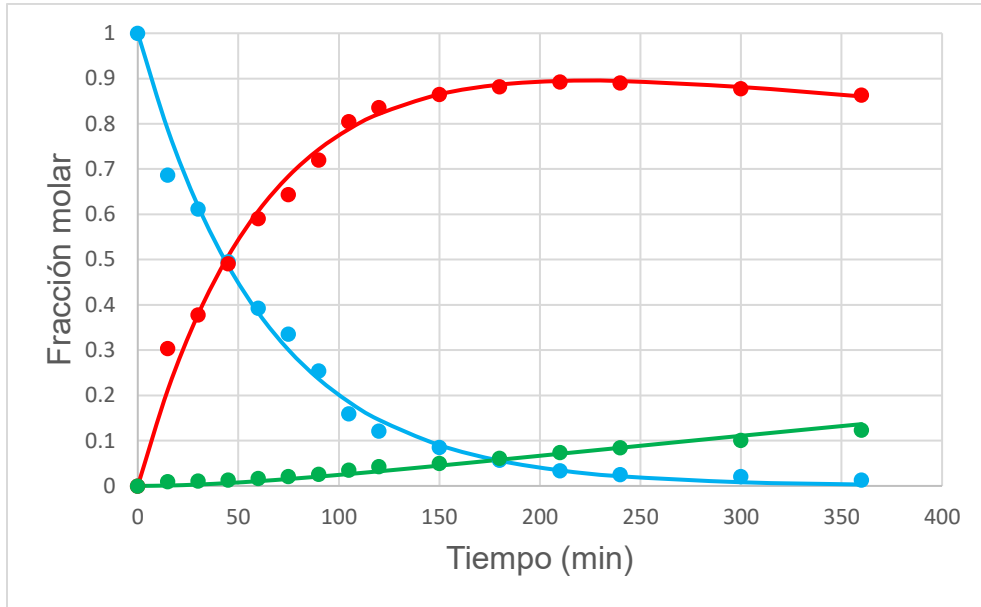


Figura 41. Ajuste de la hidrogenación de naftaleno usando el catalizador CoMo2.8 @ 320°C y 1200psig. Azul-naftaleno, rojo-tetralina y verde-decalina.

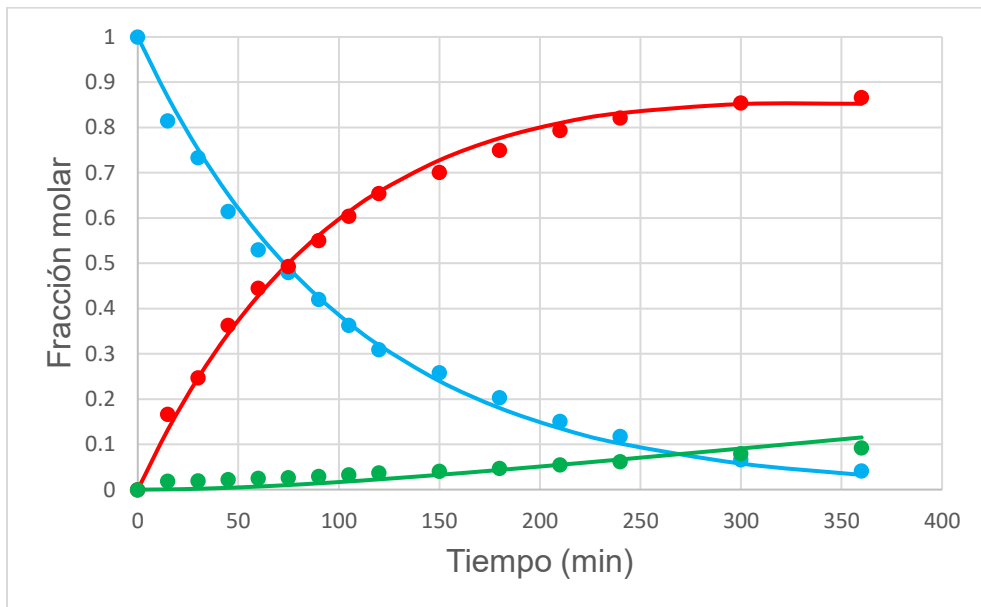


Figura 42. Ajuste de la hidrogenación de naftaleno usando el catalizador CoMo3.5 @ 320°C y 1200psig. Azul-naftaleno, rojo-tetralina y verde-decalina.

Los resultados de los coeficientes cinéticos de la primera y segunda hidrogenación se presentan en las Figuras 11 y 12 respectivamente.