



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE
CRISTAL DE LA ALÚMINA EN LA DISPERSIÓN DE LA
FASE ACTIVA SULFURO DE MOLIBDENO (MoS_2)**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
SERGIO RAFAEL ANAYA GUTIÉRREZ



MEXICO, D.F.

2008



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: Prof. Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: Prof. Rogelio Cuevas García

SECRETARIO: Profa. María de los Ángeles Vargas Hernández

1^{er} SUPLENTE: Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

2^{do} SUPLENTE: Prof. Juvenal Flores de la Rosa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.



ASESOR DEL TEMA: Dr. Rogelio Cuevas García

SUSTENTANTE: Sergio Rafael Anaya Gutiérrez

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contaminación atmosférica	1
1.2. Contaminantes criterio, el caso SO ₂	2
2. ATECEDENTES	6
2.1. Hirotratamiento	6
2.2. Hidrodesulfuración (HDS)	9
2.3. Alúmina	13
2.4. Modelo de Kasztelan	17
3. HIPOTESIS	19
4. OBJETIVOS	20
4.1. Objetivo general	20
4.2. Objetivos particulares	20
5. EXPERIMENTAL	21
5.1. Técnicas usadas	21
5.2. Preparación del catalizador	21
5.3. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores, método de BET	22
5.4. Activación del catalizador, formación del MoS ₂	22
5.5. Evaluación de la actividad catalítica, HDS de 4,6DMDBT	23
5.6. Determinación del tamaño de cristal del soporte γ -alúmina	25
5.7. caracterización de catalizadores por HRETM	26
6. RESULTADOS Y SU DISCUCIÓN	27
6.1. Determinación del tamaño de cristal de γ -alúmina	27
6.2. Evaluación de la actividad catalítica, HDS de 4,6-DMDBT	33
6.3. Determinación del tamaño del cristal de la fase activa (MoS ₂)	39

7. CONCLUSIONES	61
8. RECOMENDACIONES	63
9. ANEXOS	64
9.1. Lista de símbolos	64
9.2. Cálculos	66
10. REFERENCIAS	71

Agradecimientos

A la UNAM

Por ser el mejor de los pilares de la educación y desarrollo de México.

A la Facultad de Química

Por haberme brindado excelentes profesores para mi formación profesional.

A la UNICAT

Por haberme ofrecido las mejores instalaciones y equipos para el desarrollo de éste trabajo.

A mi asesor Dr. Rogelio Cuevas Garcia

Por la asesorarme tanto académicamente como en mi vida personal, así también por su paciencia para enseñar y su amistad.

¡Gracias por creer en mí!

Al H. Jurado

Por sus valiosos comentarios para este trabajo.

A Iván Puente Lee

Por el apoyo en el análisis de los catalizadores por HRTEM.

Dedicatorias

A mi Madre, María Guadalupe

Por tu incansable esfuerzo para que lograra todas mis metas, por tu infinito amor y comprensión en todas las etapas de mi vida.

¡Mi amor siempre contigo!

A mi Tío, Arturo

Por tu infinito apoyo, por ser el pilar central de toda mi familia, eres mi ejemplo a seguir por tu tenacidad, esfuerzo y amor.

A mis Tíos, Claudia y Ariel

Por recibirme en su casa cuando mas lo necesite, se que jamás podré pagar el apoyo que me brindaron.

A mis hermanos, David, Gerardo y Maribel

Por lo vivido y lo que nos queda por vivir. ¡Excelso futuro para la hermandad!

Al resto de mi familia

Quienes de diferentes formas me alentaron a seguir.

A mis Amigos más cercanos: Alejandro Rosas, Claudia Márquez (*Blah*), Elizabeth (*mi amada hermana Licha*), Eduardo (*El padrino*), Flor Sierra, Gabriel Gallegos, Gerardo Olvera (*Balú*), Jacobo Soto, Joel Jiménez, Karen Mejía (*Súper comadre*), Mayra Rosado, Patricia Fuentes, Virginia Mejía (*Súper comadre*), Raquel Domínguez (*Súper comadre*).

Por que con ustedes aprendí tantas cosas, les debo tanto y espero un futuro cerca de ustedes.

Cada uno de ustedes sabe cuanto le amo y que tanto hemos vivido.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación Atmosférica

Uno de los problemas a los cuales se enfrenta la sociedad, desde varias décadas atrás, es la contaminación. Ya bastante se ha hablado sobre sus impactos actuales y futuros. Actualmente, se considera que la principal causa de la contaminación es el crecimiento poblacional y la demanda de productos y servicios¹ para las comodidades de la vida diaria.

Se sabe que el ambiente tiende a estar siempre en equilibrio; sin embargo, las actividades humanas son responsables en gran medida de alterar este equilibrio de forma continua.

Un contaminante es por definición cualquier sustancia o tipo de energía que se incorpora al ambiente como consecuencia de una actividad o fenómeno natural; y que por sus propiedades y/o concentración, ejerce directa o indirectamente un efecto adverso sobre los seres vivos y/o bienes materiales en dicho ambiente.

De acuerdo a lo anterior, se consideran como contaminantes el polvo, vapores, niebla, líquidos, humo, materias particuladas, gas, sustancias aromáticas o cualquier combinación de las mismas.

De esta forma, se entiende por contaminación atmosférica a cualquier desequilibrio causado por la presencia de algún agente agregado por efecto de actividades humanas o fenómenos naturales al aire, produciendo efectos desfavorables en la hidrosfera y/o litosfera².

Este desequilibrio se manifiesta a través de diversos fenómenos; por ejemplo, el efecto invernadero, que actualmente se considera como el origen del calentamiento global, y la lluvia ácida que es la precursora de diversos fenómenos perjudiciales en la hidrosfera y litosfera.

Estos fenómenos son producto de la emisión desmedida y creciente de contaminantes atmosféricos; los cuales alteran y modifican los procesos biogeoquímicos que son los mecanismos del equilibrio intrínseco de la biósfera.

El área urbana es la principal afectada y a la vez causante de la contaminación atmosférica, ya que en este sector se ubica el núcleo económico, industrial y poblacional, de aquí surgen las más grandes emisiones de contaminantes. Los principales contaminantes en esta zona son los expedidos por la quema de combustibles y otros tóxicos atmosféricos. Los primeros son precursores de la lluvia ácida, que tiene múltiples impactos en la salud y en el ambiente. El material particulado y los tóxicos atmosféricos, están considerados como los principales causantes del efecto invernadero que no solo afectan de manera regional sino a todo el planeta³.

En la zona urbana es poco el impacto que se percibe por las emisiones biogénicas provenientes del campo donde las principales fuentes de contaminantes son los vehículos, incendios, tolvaneras, etc.

1.2 Contaminantes criterio, el caso SO₂

Los contaminantes "criterio" se denominan así debido a que son los principales compuestos que se toman en cuenta para calificar la calidad del aire. De los que destacan el CO, NO_x, SO₂, O₃ troposférico, los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}).

Es importante evaluar, estudiar y controlar los contaminantes criterio, ya que contribuyen a problemas ambientales como el "smog", la lluvia ácida, la bruma regional, y la carga de nutrientes (eutrofización); así también afectan la salud humana, provocando infartos, irritación de ojos y vías respiratorias, males respiratorios y mortalidad prematura.

Los procesos industriales y de combustión son los principales generadores de dióxido de azufre, CO y CO₂. Las fuentes móviles como los autos, camiones y vehículos son las fuentes más importantes de estos contaminantes, así también de compuestos orgánicos volátiles y de partículas, aún que en menor grado. Tanto las fuentes industriales como las móviles contribuyen de manera

significativa a las emisiones de contaminantes criterio. Las emisiones directas de partículas suspendidas provienen más a menudo de otras fuentes como las obras en construcción, caminos de tierra, campos cultivados y quema de madera. El dióxido de azufre y los óxidos nitrosos se pueden convertir en partículas suspendidas formadas químicamente en la atmósfera más que emitidos directamente por una fuente⁴. En este trabajo nos enfocaremos a las emisiones y afecciones del SO₂.

Tabla 1. Efectos ambientales y en la salud de los contaminantes ambientales.

Compuesto criterio.	Efectos nocivos en la salud	Smog	Lluvia ácida	Visibilidad o bruma	Olor	Otros.
Monóxido de carbono.	X	X				
Óxidos nitrosos.	X	X	X	X		X
Ozono	X	X	X			
Partículas	X	X	X	X		
Dióxido de azufre.	X	X	X	X	X	
COV		X		X	X	

Tabla 2. Mayores fuentes de contaminantes atmosféricos de criterio.

Compuesto criterio.	Quema de combustible. (Hogar).	Fuentes industriales.	Fuentes móviles.	Otro.
Monóxido de carbono.			X	
Óxidos nitrosos.		X	X	
Partículas.		X	X	X.
Dióxido de azufre.	X	X	X	
COV	X	X	X	

El dióxido de azufre y trióxido de azufre son los óxidos del azufre presentes en la atmósfera. El SO₂ es un gas incoloro, no inflamable, de sabor dulce y no explosivo que produce una sensación desagradable a concentraciones de 0.3 a 1.0 ppm en el aire. A concentraciones mayores de 3.0 ppm, el gas tiene un olor a acre y causa irritación de las mucosas. Cerca de las 500 ppm afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo³. El dióxido de azufre se convierte parcialmente a

trióxido de azufre y a sus sales mediante procesos fotoquímicos o catalíticos en la atmósfera. El SO_3 forma ácido sulfúrico con la humedad del aire.

1.2.1 Impacto ambiental y efectos a la salud del SO_2

La emisión de este contaminante precursor de la lluvia ácida, también genera partículas suspendidas en la atmósfera que reducen el rango visual al dispersar y absorber la luz. Los aerosoles del ácido sulfúrico y otros sulfatos constituyen del 5 al 20 % de las partículas en suspensión en el aire urbano los cuales contribuyen significativamente a la reducción de la visibilidad y son responsables de los daños más importantes ocasionados a los materiales; aceleran la corrosión de los metales al formar primero ácido sulfúrico en la atmósfera o en la superficie del metal.

La inhalación de niveles altos de dióxido de azufre (SO_2) puede provocar falta de aliento y otros problemas respiratorios, alteraciones en el tejido pulmonar y agrava los padecimientos respiratorios y cardiacos. La gente con padecimientos bronquiales y cardiacos crónicos son particularmente sensibles a este gas.

Estos efectos de salud pueden producir muerte prematura, agravamiento de los síntomas y enfermedades respiratorias, disminución de la capacidad pulmonar y alteraciones en el tejido y estructura alveolar, así como en los mecanismos de defensa del tracto respiratorio.

Las emisiones de SO_2 contribuyen de manera importante en la lluvia ácida, puede provocar daño a los peces y otros seres acuáticos, bosques, cultivos, edificios y monumentos.

1.1.2 Fuentes de SO_2

Las fuentes más importantes de SO_2 son la industria y las fuentes móviles. Las primeras aportan cerca del 49.4% de las emisiones de éste contaminante, en tanto que los automotores participan con 50.0% este porcentaje tan elevado se debe a los combustibles que consumen y el 0.6% restante corresponde a incendios forestales y emisiones volcánicas. Los sectores que más generan emisiones

de bióxido de azufre en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM) son principalmente la industria de productos químicos, papel y metálica básica, en conjunto aportan el 27% de las emisiones totales de este contaminante, lo cual indica que consumen algún tipo de combustible líquido; ya que el SO_2 se genera, principalmente, por la quema de combustibles con alto contenido de azufre (0.04% al 4%) presente en los combustibles. En la zona metropolitana del valle de México existe un parque vehicular registrado de 3, 759, 718 automotores circulando, dato reportado en el 2004; de los cuales el 34.21% provienen del Estado de México y el resto pertenecen al Distrito Federal. El tipo de combustible utilizado es de 93% gasolinas, 6% diesel y 1% GLP⁵.

Como conclusión se tiene que el contenido de azufre en los combustibles derivados del petróleo, gasolinas y el diesel principalmente es un factor importante del cual se pueden regular las emisiones de óxidos de azufre. Considerando esta conclusión los gobiernos externos e internos convocan a la reducción de este contaminante mediante la emisión de normas y tratados ambientales. En la actualidad se ha investigado métodos y técnicas para poder reducir los compuestos de azufre presentes en estos combustibles.

Como se pudo observar las emisiones de azufre son generadas por la quema de combustibles, ya sea diesel o gasolinas. El presente trabajo enfoca al tratamiento de hidrocarburos para la reducción de compuestos con azufre, en el presente **el hidrotratamiento** es una opción tecnológica enfocada a la disminución de estos compuestos en los cortes del petróleo; se basa en reacciones catalizadas con hidrógeno, donde es posible tratar diversos tipos de compuestos heteroatómicos.

2. ANTECEDENTES

En el escenario actual tanto las normas mexicanas como internacionales especifican concentraciones máximas permisibles de azufre para los combustibles. En nuestro país el contenido límite en los hidrocarburos, a partir del 2006 se exige en promedio 30 ppm para gasolinas y de 15 ppm para diesel, los cuales tienen un alta demanda. Respecto al diesel industrial el máximo es de 500 ppm y 140 para gas LP⁶. Como ya se mencionó el hidrotratamiento es una opción técnica para la reducción del azufre en los combustibles.

2.1 Hidrotratamiento

El petróleo comúnmente contiene concentraciones de azufre mayores del 1%, con variaciones importantes de un crudo a otro, y los compuestos de azufrados están concentrados en las fracciones más pesadas. Por otro lado, debido al consumo desmedido resulta que los crudos ligeros se están agotando y por lo tanto cada vez una mayor cantidad de crudos pesados y extra-pesados se extraen y se procesan. En la figura 1 se puede ver el efecto de la alta demanda sobre la extracción de petróleos.

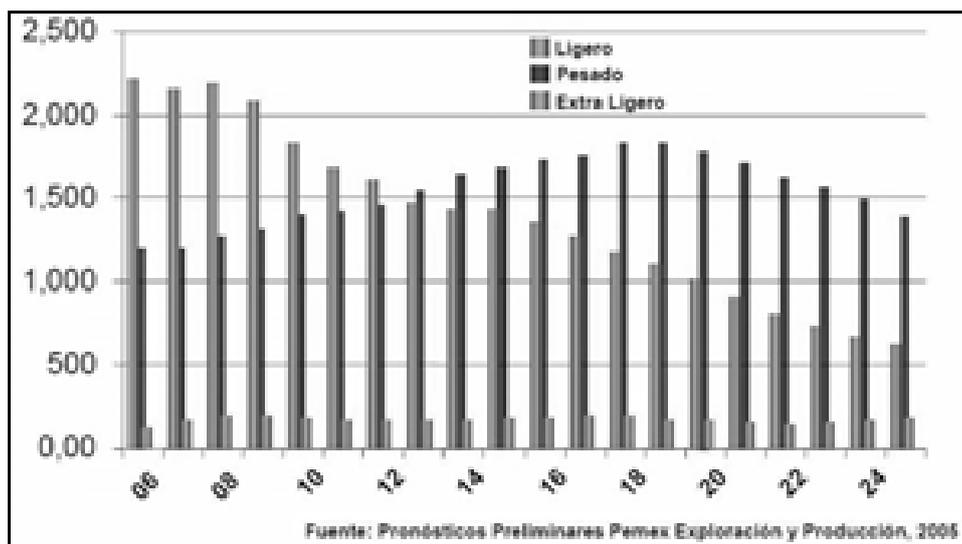


Figura 1. Pronósticos para la producción de crudo en Mbd (miles de barriles por día) por tipo de crudo (PEMEX-Exploración y producción)¹.

En la Figura 1, se observa que la producción de crudos pesados aumentará, no así los ligeros y mucho menos los extra-ligeros. Esto acentúa la necesidad de alternativas de tratamiento para éstas fracciones en el petróleo.

Independientemente del tipo de petróleo que alimenta a las industrias de los combustibles, la nueva normatividad ambiental obliga a las empresas de refinación a mantener y mejorar la calidad del diesel y las gasolinas debido a su alta demanda; ya que tienen que disminuir los contenidos de azufre. Para lograr este objetivo y evitar todo lo que implica la emisión de SO₂ por efecto del consumo de energía se usan los procesos de hidrotratamiento.

El hidrotratamiento se enfoca a la eliminación de compuestos con heteroátomos existentes en los hidrocarburos por medio de la adición de hidrógeno en condiciones severas, alta presión 50-100 atm (5066.25-10132.5 Kpa) y temperatura de 300-350° C en presencia de catalizadores sólidos. Este proceso se compone de varios tipos de reacciones que se clasifican según su objetivo. Algunas de las principales son: hidrosulfuración (HDS eliminar compuestos con azufre), hidrogenación (HDN compuestos con nitrógeno), hidrocrackeo (proceso que busca romper a los hidrocarburos transformándolos en nuevos compuestos de menor peso molecular), hidrogenación (HYD, simplemente agregar hidrógeno a los dobles enlaces), hidrosulfuración (HDA eliminación de compuestos con anillos aromáticos), hidrosulfuración (extracción de metales), hidrosulfuración (compuesto con oxígenos) e hidrosulfuración (compuestos asfaltenicos)⁷.

2.1.1 Catalizadores de Hidrotratamiento

Los catalizadores sólidos mayoritariamente son soportados, es decir están formados principalmente por una fase activa y el soporte o portador, donde la fase activa por lo general es un metal o una sal del mismo, por ejemplo: platino, molibdeno, tungsteno; y el soporte puede ser γ -alúmina, sílice, geles de sílice, arcillas, zeolitas o algún óxido como tal. Los catalizadores usados en el

hidrotratamiento han evolucionado poco desde su aplicación en la industria, ya que los mas usados son sulfuros de metales como molibdeno (Mo), tungsteno (W), cobalto (Co), vanadio (V) y combinaciones de éstos para la fase activa y algunos promotores del grupo VI como el níquel (Ni).

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener áreas superficiales externas de más de 1 m²/g por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas pequeñas⁸. Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos casi siempre son porosos.

El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de material adsorbido y su actividad como catalizador.

Algunas veces, el propio material catalítico puede prepararse en una forma con una alta área superficial. Cuando esto no es posible, se pueden usar materiales que si presenten grandes áreas, como portadores sobre los cuales se dispersa la sustancia catalítica.

Las fases activas se mantienen en las superficies de los soportes gracias a las cualidades adsorbentes de estos, afectada por la afinidad y la sinergia entre estas sustancias⁷.

En la tabla 3 se presentan algunas de las propiedades generales de diversos soportes utilizados en la industria⁹ y en el hidrotratamiento.

Tabla 3. Área de superficie, volumen de poros y radio medio de poros para algunos soportes.

Soportes	Área de superficie m ² /g	Volumen de Poros, cm ³ /g	Radio medio De poros, Å
Carbón activado	500-1500	0.6-0.8	10-20
Geles de sílice	200-600	0.4	15-100
SBA-15	600-800	1.3	70
Al ₂ O ₃ para cracking	200-500	0.2-0.7	33-150
Arcillas activadas	150-225	0.4-0.52	100
Alúmina activada	175	0.39	45
Cat. de Fe, producción de NH ₃	---	0.12	200-1000
Piedra Pómez	0.38	---	---
Gasa de cobre	0.23	---	---

De los soportes comercializados la γ -Alúmina posee las mejores características como soporte en el HDS. La alúmina es obtenida a partir de la descomposición térmica, en presencia de aire, de los cristales de hidróxido de aluminio (AlOOH) a temperaturas de 500 a 900 °C. El AlOOH produce diferentes formas de cristales durante su calentamiento, primero bohemita (100-300 °C) y a partir de 450° - 500° C el óxido de aluminio (γ -Al₂O₃) que forma otra estructura cristalina amorfa, la cual presenta áreas específicas de varios cientos de metros cuadrados por gramo.

2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

Como se indicó con anterioridad, la HDS se enfoca a la eliminación de compuestos de azufre existentes en los hidrocarburos por medio de la adición de hidrógeno en condiciones severas, alta presión 50-100 atm y temperaturas de 300-350° C, en presencia de catalizadores sólidos. Generando principalmente como productos de reacción H₂S y un hidrocarburo más limpio. Los catalizadores están formados por sulfuros de molibdeno, cobalto, níquel, mezclas promotoras como cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno, con aditivos tales como Cl, F o P soportados en titania, alúmina, zeolitas o mezcla de soportes.

Algunos de los compuestos de azufre comúnmente encontrados en combustibles se muestran en la figura 2, donde se puede observar desde el benzotiofeno el más ligero y el 4,6-DMDBT que es el compuesto más difícil de hidrodesulfurar.

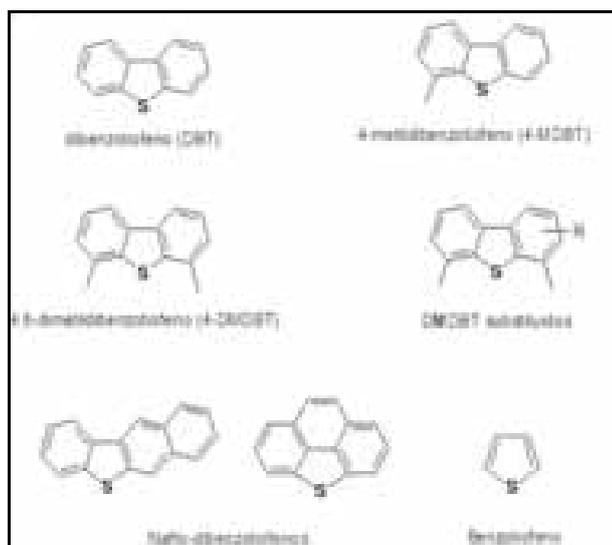


Figura 2. Compuestos de Azufre contenidos en hidrocarburos

Para que los hidrocarburos alcancen niveles bajos de azufre es necesario diseñar catalizadores con gran actividad ya que las reacciones presentes son complicadas. D. D. Whitehurts¹⁰ propone el siguiente mecanismo de reacción para el 4,6-DMDBT (figura 3), los valores que se presentan en el esquema corresponden al coeficiente cinético relativo de la hidrodesulfuración directa, el cual se le asigna el valor arbitrario de 100. Es importante saber que solo los catalizadores más activos pueden promover las reacciones de HDS de este compuesto azufrado.

La hidrodesulfuración es una etapa muy importante en el proceso de refinación del petróleo para la producción de gasolinas y diesel.

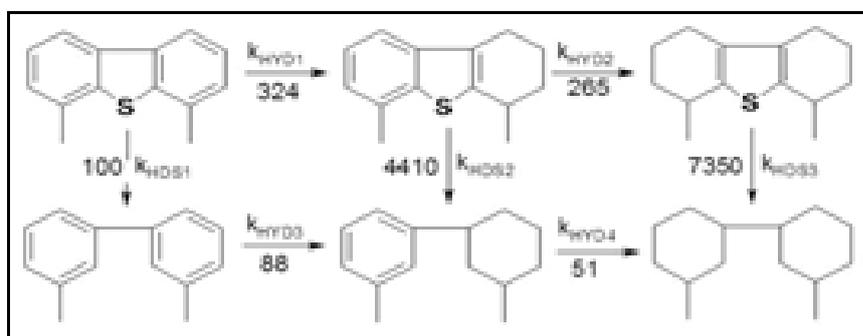


Figura 3. Mecanismo propuesto por Whitehurts para la reacción de 4,6-DMDBT.

2.2.1 Catalizadores de Hidrodesulfuración

Los catalizadores de hidrodesulfuración, en general, están hechos con diversas fases activas y diversos soportes. Como soporte usualmente se utiliza la γ -alúmina, como fase activa el Mo y los promotores usuales son el Ni y Co.

Se ha identificado que la fase activa esta asociada al sulfuro del metal base. El MoS_2 y el WS_2 presentan una estructura tipo sándwich con una capa de molibdeno entre capas de azufre, tal y como se muestra en la figura 4. De hecho, la celda unidad del MoS_2 (o WS_2) presenta la forma bipiramidal y adoptan configuraciones triangulares, trapezoidales o hexagonales. La forma que predomina es la hexagonal; pero se ha encontrado que la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en la mezcla gaseosa de activación es decisiva en la formación del cristal; así para una relación de $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2$ de 500 genera una atmósfera sulfuradora y presenta preferentemente la forma triangular. En contraste para una proporción de $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2 = 0.07$ la atmósfera se considera reductora por tanto se muestra el cristal hexagonal.

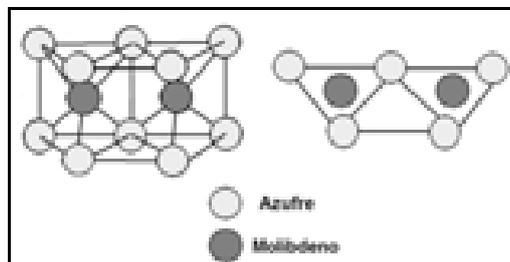


Figura 4. Celdas Unidad del sulfuro de molibdeno (MoS_2) base de los catalizadores de hidrotratamiento.

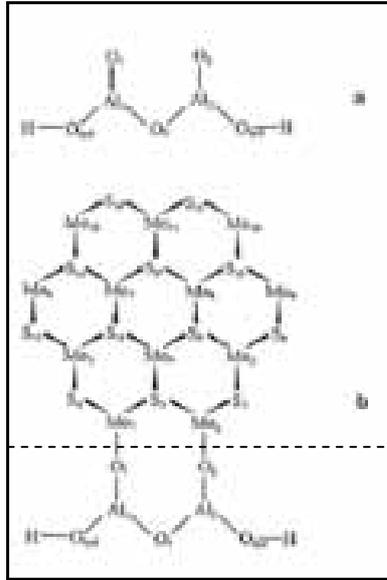


Figura 5. (a) E estructura de la γ -alúmina (simplificada), (b) presenta un cristal de Sulfuro de molibdeno que interactúa con el soporte por medio de un oxígeno.

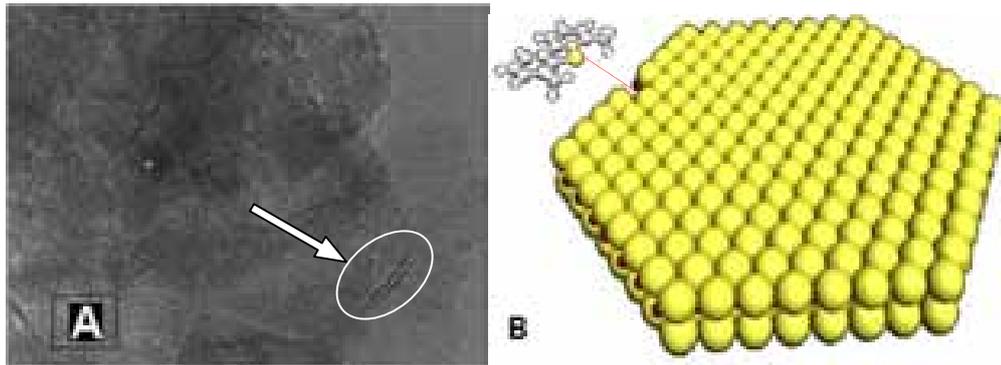


Figura 6. Catalizadores de Hidrotratamiento: A) Micrografía de un catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (cortesía de Iván Puente-USAI UNICAT Facultad de Química). B) Representación de un cristal de MoS_2 , donde se muestra un vacante CUS.

En la Figura 6, se presenta una micrografía, obtenida mediante microscopía electrónica de alta resolución por transmisión (HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy), de cristales de MoS_2 en alúmina, se identifica como el perfil del cristal de fase activa al conjunto de bandas "blanco-negro". Usualmente con esta técnica un cristal de sulfuro de molibdeno se observa sólo si el plano basal está colocado en posición perpendicular al haz de electrones y en consecuencia se observa al cristal de perfil. El sitio activo en el sulfuro de molibdeno es aceptado como una vacante

de azufre sobre el cristal, tal y como se muestra en la Figura 6-b, a estas vacantes o sitios no saturados de azufre se acostumbra llamarlos sitios CUS (Coordinative Unsaturated Sites) de azufre¹¹. Estos sitios activos se encuentran primordialmente el perímetro del cristal, en tanto otros investigadores consideraban la posibilidad de sitios activos en el plano basal¹², esta última consideración no es tomada en cuenta.

Se sabe que la dispersión de estos sitios activos en el catalizador y específicamente en la fase activa son función del modo de preparación; esto incluye: La naturaleza del soporte, las condiciones de su preparación, la existencia de un promotor o inhibidor (Ni, Pd, Pt, etc.), la presencia de un aditivo (F, P, Cl, etc.), de un segundo soporte (sílice, SBA, zeolitas, etc.). Como ya se indicó, en la industria el soporte más utilizado es la γ -alúmina; a continuación se explicaran las características de ésta.

2.3 Alúmina

En general, el término *alúmina* se refiere a tres clases de compuestos:

- Trihidróxido de Aluminio con fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Oxihidróxidos con fórmula $\text{AlO}(\text{OH})$
- Óxido de Aluminio, en los cuales es necesario distinguir entre alúminas de transición y la alfa alúmina o *Corundum*.

2.3.1 Trihidróxidos de Aluminio

Existen tres estructuras cristalinas distintas con la fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$: Gibbsita, Bayerita y *Nordstrandita*.

2.32 Oxihidróxidos de Aluminio

Correspondientes a la fórmula $AlO(OH) \cdot XH_2O$, se conocen dos estructuras: la bohemita, con una estructura similar a la lepidocrocita de hierro, y la diaspora, parecida a la goetita de hierro. Ésta es usada para distinguir una tercera forma, llamada pseudo-bohemita o bohemita microcristalina, es una estructura derivada de la bohemita, pero con propiedades específicas.

2.3.3 Alúminas de transición

La deshidratación parcial de compuestos hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio con fórmulas genéricas del tipo $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ donde $0 < n < 1$. Éstos compuestos son utilizados en aplicaciones tales como soportes de catalizadores y adsorbentes, las diversas fases se designan por letras griegas (chi χ , kappa κ , eta η , teta θ , delta δ y gama γ). Las características obtenidas en cada producto dependen del compuesto del que se parte y de las condiciones de calcinación. Existen diferentes secuencias a seguir y se presentan en la tabla 4. En todos los casos el último producto obtenido es *corundum* (α - Al_2O_3)¹³.

Tabla 4. Rutas para la preparación de las alúminas de transición.

Condiciones	Condiciones que favorecen las transformaciones	
	Ruta A	Ruta B
Presión	>1 atm	1 atm
Atmósfera	Abierta	Aire seco
Rapidez de calentamiento	>1 K/min.	< 1 K/min
Tamaño de partícula	> 100 μm	< 10 μm

2.3.4 Propiedades fisicoquímicas de la γ -alúmina

Algunas de las razones de porque la alúmina es el soporte más utilizado comercialmente, incluyendo a la industria de la refinación, se debe a sus propiedades fisicoquímicas^{7,14}, por ejemplo Hongli Guo *et al* mencionan que el SBA-15 presenta más poros y mayor área superficial que la γ -

alúmina; sin embargo, este fue menos activo con la misma cantidad de fase activa¹⁵. Algunas de las características que hacen de la alúmina un soporte muy recurrido son las siguientes:

- Estabilización de los óxidos del Grupo VIB a VIIB en alta dispersión en fase microcristalina, con bajas interacciones que formen fases inactivas.
- Estabilización de dispersiones de sulfuros correspondientes al mismo grupo.
- Alta pureza
- No produce reacciones secundarias con los hidrocarburos
- Contribución positiva de los sitios activos del soporte en la reacción
- Distribución adecuada de poros con área específica
- Fácil de moldear con fuerza mecánica
- Bajo costo
- No presenta efectos adversos en los metales a recuperar del catalizador

El grado de importancia de algunas de estas características puede variar en función de la reacción que se lleve a cabo en el hidrotratamiento.

Para la hidrodesulfuración, la estabilización de los óxidos y sulfuros del grupo VI a VIII es importante. En estos catalizadores, los metales base más usados son molibdeno y tungsteno, mientras como promotores se utiliza el cobalto o el níquel pertenecientes a este grupo. Los cuales presentan características catalíticas, generalmente ligadas a los orbitales *d* insaturados permitiendo que electrones de valencia se encuentren libres originando centros activos indispensables en el proceso de reacción.

La pureza es una exigencia en los soportes, ya que cualquier agente presente tiene un efecto sobre la catálisis, el caso en que una impureza produzca un efecto positivo sucede pocas veces, por el contrario generalmente se reduce la actividad presentándose como un veneno. Esto sugiere un gran problema debido a que se requiere una cantidad muy pequeña para reducir un porcentaje significativo la actividad del catalizador.

Es importante que durante la preparación del catalizador no se produzcan compuestos secundarios, mas allá de los productos esperados, ya que estos pueden actuar como inhibidores de la reacción.

Es preferible que el soporte tenga una actividad catalítica positiva ayudando de esta manera al desempeño del catalizador.

Las características de moldeado mecánico y bajo costo son factores importantes para la aplicación industrial. El moldeado mecánico se refiere a la facilidad para la extrusión del "pellet" catalítico. La forma del pellet es importante para acomodo dentro del reactor para poder optimizar espacios y en el proceso de transferencia de masa durante la reacción.

Resulta que todos los catalizadores cumplen con un periodo de vida útil, al final de esta etapa se desactivan. Por lo tanto esta remuneración recae sobre el costo del catalizador. Los metales presentes en la fase activa pueden ser recuperables y ser re-utilizados sobre un soporte nuevo ya que metales tales como platino, iridio, tungsteno, rutenio, etc. son considerablemente caros.

La alúmina presenta varios usos en catálisis, generalmente concernientes a la γ -alúmina. Los tres principales usos son: como soporte de catalizador, catalizador activo y promotor.

A partir de este punto, en este trabajo cuando sea mencionada la alúmina, se hará referencia a la γ -alúmina, debido a las características descritas anteriormente y por su estabilidad hacen de este soporte el más adecuado para el hidrot ratamiento.

Como se mencionó previamente el área superficial de un sólido tiene un efecto importante sobre la cantidad de material adsorbido y su actividad como catalizador; la influencia del tamaño afecta la dispersión y el tamaño de cristal de la fase activa y su poder catalítico.

H. Guo menciona que la alúmina es usada como catalizador, también que las propiedades superficiales, morfológicas y de tamaño son los directores de las características catalíticas del catalizador¹⁵.

La alúmina presenta cristales conformados como laminillas bidimensionales de forma hexagonal. En las alúminas comerciales se han estimado tamaños dentro del intervalo de 40-100 nm de diámetro. Sin embargo, considerando nuevas tecnologías de preparación es posible variar el

tamaño de las laminillas de alúmina; de tal manera que ahora se permiten sintetizar cristales de alúminas menores alcanzando tamaños de hasta 3.5 nm.

2.4 Modelo de Kasztelan

Volviendo a la estructura de la fase activa, se acepta que los cristales de sulfuro de molibdeno presentan una morfología hexagonal cuyos tamaños de cristal son de 30-40 nm² y en ocasiones de 60 Å (6 nm). Estos cristales se encuentran sobre la superficie del soporte y el más común para los catalizadores de hidrotratamiento es la alúmina.

Basándose en análisis geométrico, Kasztelan *et al.*¹⁶ presentan las siguientes ecuaciones aplicables al sulfuro de molibdeno, nuestra fase activa.

$$Mo_T = 3n^2 - 3n + 1 \quad n \text{ es el número de átomos de Mo en el diámetro máximo del cristal}$$

Mo_T es el no. átomos totales de Mo

$$Mo_e = 6$$

Mo_e es el No. átomos de Mo en las esquinas

$$Mo_o = 6n - 12$$

Mo_o es el No. átomos de Mo en las orillas

$$Mo_b = 3n^2 - 9n + 7$$

Mo_b es el No. d átomos de Mo en el plano basal.

Considerando que los átomos de molibdeno en las orillas (incluyendo las esquinas) pudiesen ser activos es posible estimar la "eficiencia" en la utilización de la carga del metal en un catalizador dado. Una medida de esta "eficiencia" sería la fracción (ϕ_i) de Mo posiblemente activo (Mo_{Ac}) (Mo en las orillas (Mo_o) + Mo en las esquinas (Mo_e)) entre el número de Mo totales (Mo_T) en un cristal dado utilizando las ecuaciones de Kasztelan:

$$\phi_i = \frac{(Mo_e + Mo_o)}{Mo_T} = \frac{(6n - 6)}{(3n^2 - 3n + 1)}$$

Con esta relación se obtiene la figura 7.

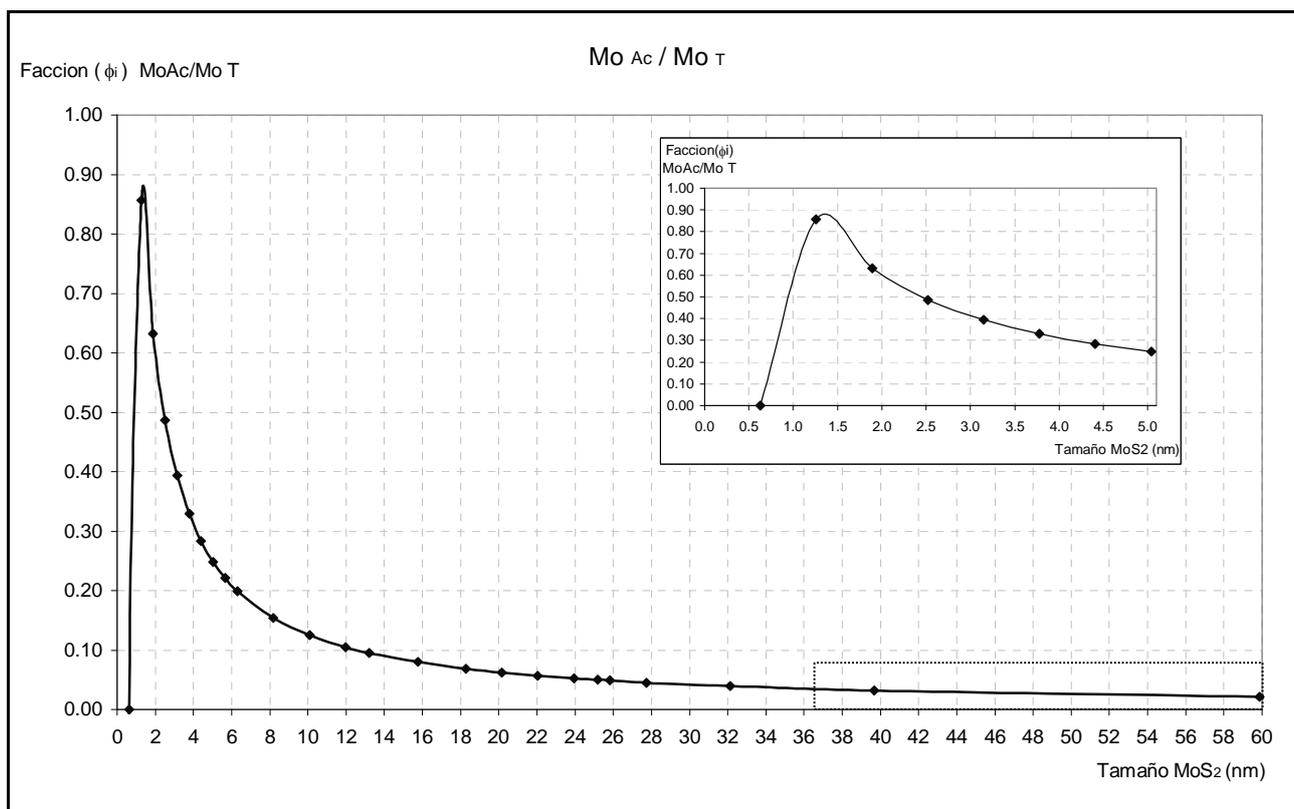


Figura 7. Relación Mo_{Ac}/Mo_T vs. Tamaño de cristal (nm), el área enmarcada corresponde a los cristales formados en alúminas comerciales.

Del análisis anterior, si un cristal de MoS₂ más pequeño expone más átomos de molibdeno entonces existen más posibilidades de generar sitios activos y, si consideramos que la alúmina limita el crecimiento del sulfuro de molibdeno, entonces se puede inferir que la superficie de las alúminas comerciales permiten el crecimiento de varios cristales de MoS₂.

Bajo estas condiciones, surge la pregunta ¿Es posible limitar el tamaño de la fase activa sulfuro de molibdeno si el tamaño del cristal de la alúmina es menor? Si la respuesta a esta pregunta es positiva; entonces con este cambio se espera una mejora en la dispersión y aumento en el número de CUS produciendo un catalizador más activo. Si esto es posible y se logra obtener cristales con dimensiones cercanas a los 5 nm o menores obtendríamos un aumento directo a la actividad del catalizador con la misma carga de metal.

3. HIPÓTESIS

Se puede inferir que un cristal de alúmina más pequeño limitaría el crecimiento de los cristales de la fase activa, generando un cristales de menor tamaño con una mayor proporción de molibdeno expuesto en el perímetro, obteniendo así una mayor cantidad de sitios activos (CUS) para la misma cantidad de fase activa y mejorando, por ello, la actividad del catalizador.

Adicionalmente, se sabe que la HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es una reacción típica en la hidrodesulfuración para la determinación de la actividad de catalizadores en este proceso, debido a que ésta es una molécula refractaria de azufre, principalmente por que presenta impedimento estérico; ya que los metilos que tiene protegen al átomo de azufre a remover¹⁷.

Esta reacción es de interés debido a que si los catalizadores utilizados tienen la capacidad de promover la HDS para la 4,6-DMDBT, entonces prácticamente se estaría asegurando la remoción de azufre de cualquier otra molécula azufrada existente en el crudo.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del tamaño de cristal de la alúmina en la dispersión de la fase activa sulfuro de molibdeno (MoS_2).

4.2 Objetivos particulares

- Preparación de prototipos de catalizadores sobre alúminas con tamaño de cristal controlado.
- Evaluación de la actividad del catalizador en la reacción de Hidrodesulfuración (HSD) de 4,6-DMDBT.
- Medición del tamaño del cristal de MoS_2 por HRTEM.

5. EXPERIMENTAL

5.1 *Técnicas usadas*

Las técnicas analíticas usadas en este trabajo se enlistan conforme fueron requeridas en la experimentación.

- Medición de propiedades texturales por el método de BET.
- Medición del tamaño de cristal de soporte por XRD y TGA-DTA
- Medición de cristales de MoS₂ por medio de micrografías por HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
- Estimación de la actividad del catalizador por cromatografía de gases.

5.2 *Preparación del catalizador*

El proceso de preparación del catalizador incluye la medición de las características del soporte como son: el volumen de poros, el tamaño de cristal, la dispersión de poros, el área superficial del soporte; la impregnación de la sal para la futura fase activa del catalizador y la activación del mismo.

El soporte utilizado es alúmina con diversos tamaños de cristal promedio 10nm (A), 15nm (B), 40nm (C) y 5 nm (D); provenientes de bohemitas especiales proporcionadas por el IMP.

De los soportes catalíticos utilizados el único que se preparó fue el D (2RBC), los otros tres catalizadores se encontraban listos para su activación.

En la preparación del soporte (D) se toma una muestra de 2g (bohemita RBC) para la calcinación en una mufla (Jerlus Two Stage Temp Master) durante 4h a 450° C (723.15 K) obteniendo 1.499g de alúmina.

La deposición de la fase activa del catalizador fue por impregnación incipiente de heptamolibdato de amonio (Merck 99%), con una nueva calcinación a 450° C (723.15 K) por 4 horas donde se obtiene el precursor oxidado (MoO_3) del catalizador sobre la alúmina. Éste adquirió un color verde claro, la muestra se dividió en dos partes con masas de 0.7475g y 0.7515g para 1 y 1.5 Mono-capas teóricas (2.8 y 4.2 átomos de Mo/nm²), respectivamente.

5.3 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores, método de BET

Las propiedades texturales son: el área superficial, el volumen y distribución de poros. Ésta medición se llevó a cabo en el Micrometrics Tri Star 3000 Surface Area and Porosity Analyzer, con el que se cuenta en el laboratorio. Usando el método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET) que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida, por lo general el gas es nitrógeno en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera, con una temperatura de ebullición normal de -195.8 ° C (471.15 K). Las muestras se sometieron a un proceso de limpieza a temperatura de 250° C (523.15 K) y presión menor a los 10 mmHg (1.333 KPa), por intervalo de 3 horas, con la finalidad de eliminar gases e impurezas en el soporte. Terminada la limpieza, se procedió con las mediciones de correspondientes, utilizando 20 puntos en la adsorción y desorción para obtener las isothermas respectivas. El equipo cuenta con el software necesario y presenta un reporte con estas propiedades.

5.4 Activación del catalizador, formación de MoS_2

Antes de realizar la reacción es necesario efectuar la activación del catalizador. Este paso consiste en pasar del óxido precursor (MoO_3) al sulfuro activo (MoS_2).

La sulfuración es el proceso de activación, se toman 0.250 g del catalizador, se usan gas nitrógeno (99%) y mezcla certificada sulfuro de hidrógeno/hidrógeno (15% mol/mol), ambos marca Praxair. Se activa el catalizador en un reactor tubular de vidrio con filtro de vidrio poroso para retener al catalizador. La sulfuración se realiza a 400° C (673 K) con una rapidez de calentamiento de 10

K/min. Se hace pasar un flujo de nitrógeno (N₂) hasta los 100° C (373 K) después se cambia por H₂S/H₂ a un flujo de 20 cm³/min. Cuando se ha llegado a la temperatura de sulfuración se mantienen las condiciones por 4 h para permitir la activación, cuando ha concluido el tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte en el reactor intermitente con la solución de 4,6-DMDBT, evitando que tenga contacto el catalizador con el aire para no regenerar el óxido de molibdeno.

5.5 Evaluación de la actividad catalítica, HDS de 4,6-DMDBT

La reacción del compuesto azufrado refiere a la preparación de la solución del 4,6-Dimetildibenzotiofeno en hexadecano y la preparación del reactor.

En la reacción se utiliza 4,6-Dimetildibenzotiofeno marca Aldrich (al 97%) el cual se encuentra disuelto en hexadecano (99%, Aldrich), a una concentración de 1000 ppm de azufre, e hidrógeno grado 5.0 (Alta pureza marca Praxair). La reacción propiamente dicha se realiza en un reactor intermitente de 300 ml, de acero inoxidable con manómetro, termopar y agitador magnético. El equipo posee tres válvulas: muestreo, alimentación y evacuación de gases, estos componentes del reactor se pueden observar en la figura 8.

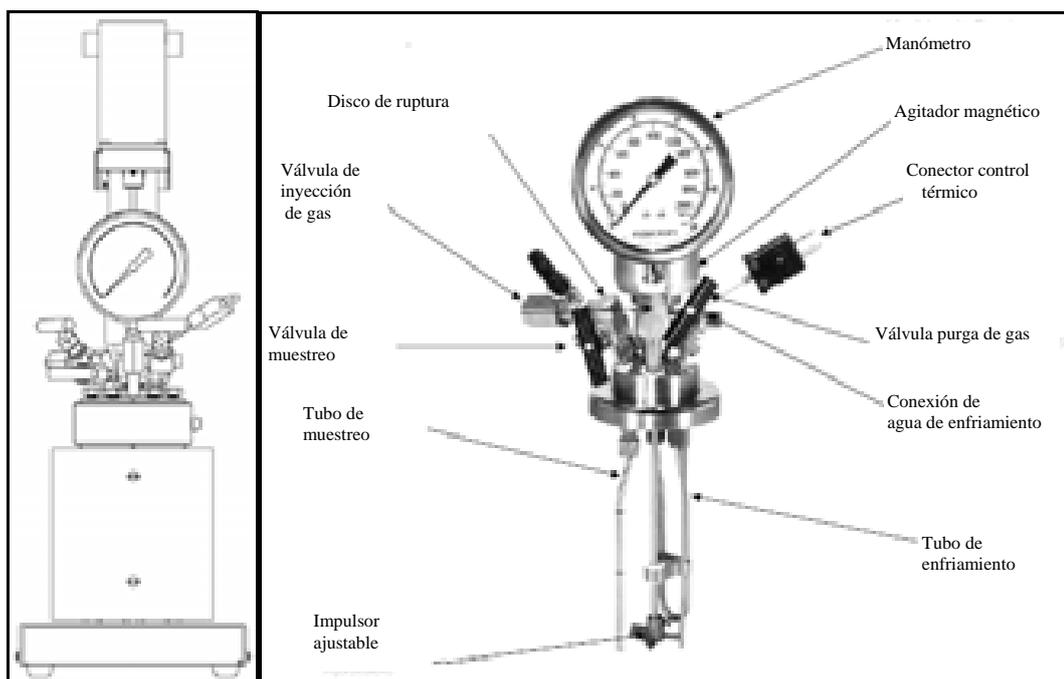


Figura 8. Muestra los principales componentes del reactor¹⁷.

La mezcla reaccionante está compuesta de hidrógeno y la solución de 4,6-DMDBT a 325° C (598.15 K) y ~1000 psia (6,892.85 KPa).

Se depositan 40 ml de solución preparada de 4,6-DMDBT en el reactor y se agrega el catalizador, rápidamente se cierra el reactor y se purga el aire con un flujo de hidrógeno, se cierran las válvulas de purga y muestreo, entonces se alimenta H₂ hasta llegar a una presión ~ 625 psia (4,308.035 KPa), se asegura que no haya fugas.

El reactor es colocado en una mantilla de calentamiento, es acoplado a un motor para la agitación y conectado a un control de temperatura y agitación.

Se comienza el calentamiento con una rapidez de calentamiento de 10 K/min hasta alcanzar la temperatura de reacción 325° C (598.15 K) entonces se extrae la muestra del tiempo cero. Se muestrea cada hora, durante 8 horas, las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases.

Para el análisis de productos y reactivos se utiliza un cromatógrafo de gases marca Varian Chrompack CP-3800 automático, que es capaz de realizar un análisis simultáneo de los compuestos de carbón (FID: Flame Ionization Detector) y azufre (PFPD: Pulsed Flame Photometric Detector).

Terminada la reacción se conserva el catalizador para su posterior análisis morfológico por HRTEM.

5.6 Determinación del tamaño del cristal del soporte γ -alúmina.

5.6.1 XRD

Un método común para la determinación de tamaños de partícula en polvos es la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés).

Esta técnica usa un sistema rotatorio sobre el cual se coloca la muestra y se inciden rayos X, éstos al incidir en un plano y un ángulo dado generan una difracción, apareciendo así un pico en el difractograma. El difractograma presenta la intensidad en las abscisas y 2θ en las ordenas.

Las intensidades corresponden directamente a un compuesto en particular, estos patrones de difracción también llamados espectros se comparan con los ya establecidos por la American Society for Testing Materials (ASTM)¹⁸, ésta información ya se encuentra guardada en la base de datos de la computadora del equipo Siemens D- 500, que usa radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5409\text{\AA}$).

La difracción de rayos X es confiable para la medición de cristales de hasta un tamaño cercano a los 30 nm, para tamaños menores la intensidad de la señal es tan pequeña que presenta valores cercanos al nivel del ruido inherente al equipo, debido principalmente al desorden de las partículas ya que al ser cristales tan minúsculos la orientación de los mismos se presenta al azar y la intensidad decae, por múltiples interferencias en el mismo polvo.

5.6.2 DTA-TGA

De las técnicas más usadas para medir propiedades físicas en los materiales están las térmicas, variando la temperatura de la muestra se obtienen cambios en las características del analito con lo que se obtienen diagramas de fases también llamados termogramas.

El análisis termo-gravito-métrico (TGA Thermo Gravimetric Analysis) es una técnica basada en la medición de la variación de la masa de la muestra cuando se aplica una "rampa" de temperaturas y el análisis térmico diferencial (DTA Differential Thermal Analysis) hace uso de la primera derivada de la temperatura/masa respecto a la temperatura. En el tratamiento de datos se identifica el punto de inflexión, donde sucede el cambio de fase también llamada temperatura de transición, la cual se observa como el punto máximo en el termograma del DTA.

En nuestro caso, la caracterización de la alúmina se basa en la pérdida de agua a lo largo de la rampa de temperaturas, generando así una gráfica de % en masa vs. Temperatura, obteniendo resultados de transición de bohemita a γ -alúmina (figura 11).

5.7 Caracterización de catalizadores por HRTEM

La microscopía electrónica por transmisión de alta resolución se basa en el análisis de imágenes por contraste de fase. Al ser radiada la muestra por un haz de electrones, que entran en contacto con ésta se producen dispersiones, transmisiones e interacciones que generan diversos fenómenos de luz. Estos fenómenos luminosos se emplean para obtener información sobre la muestra. El microscopio electrónico usa una relación transmisión/dispersión para generar imágenes. Los contrastes de fase se usan para identificar la estructura periódica de la muestra cristalina, imágenes de franjas de Moiré e imágenes de contraste de Fresnel¹⁹.

6. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

6.1 Determinación del tamaño de cristal de γ -alúmina

El primer objetivo particular es la preparación de soportes con tamaño de cristal controlado. La tecnología que permitió crear este tipo de cristales es relativamente nueva, así que las técnicas para determinar las dimensiones del cristal están limitadas. Como se dijo anteriormente los soportes fueron proporcionados por el IMP con el siguiente tamaño nominal de las alúminas: D (2RBC) 5nm, A 10nm, B 15nm y C 40nm. Nuestra primera tarea es comprobar el tamaño nominal del cristal.

Como se mencionó con anterioridad la difracción de rayos X esta limitada en cuanto a la estimación del tamaño de cristal del soporte. Se presenta en la figura 9 un difractograma de XRD de nuestras alúminas.

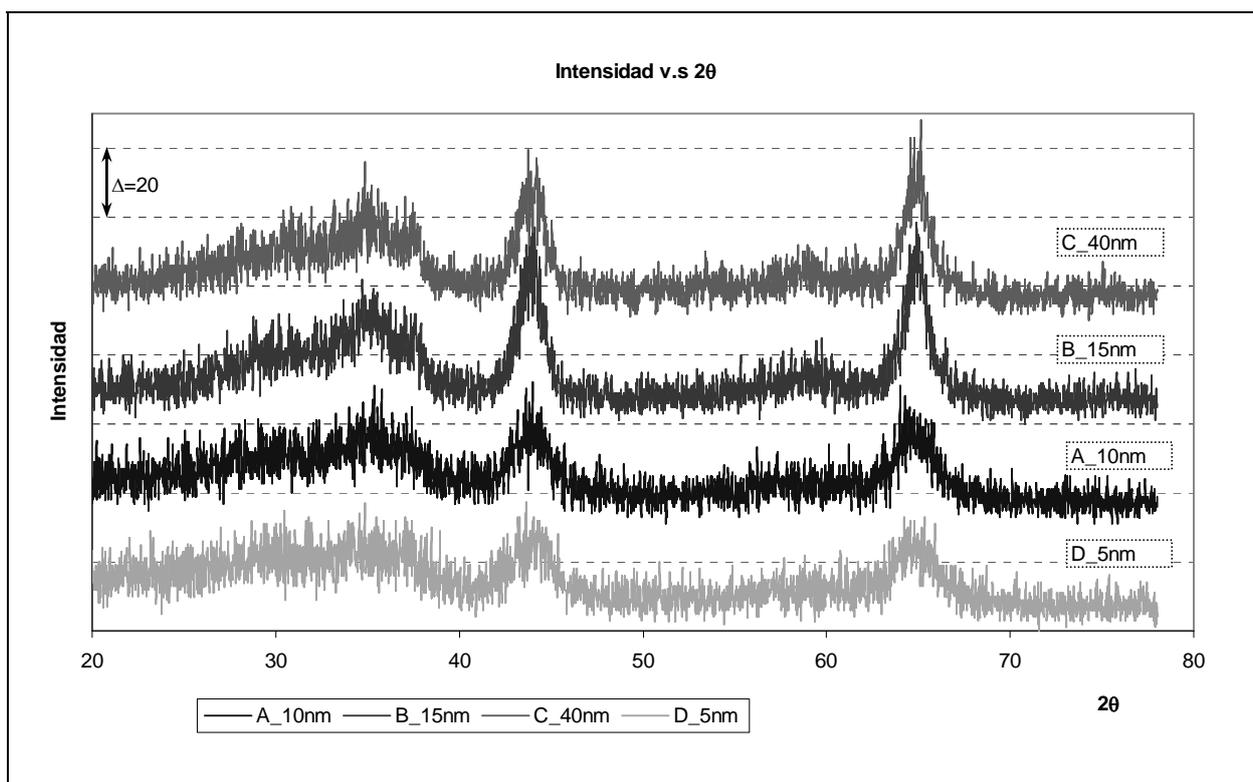


Figura 9. Difractograma de XRD, muestra los picos de análisis de las muestras (Intensidad vs. 2θ).

De los difractogramas anteriores y la ecuación de Shreder es posible determinar el tamaño del cristal; pero como se puede observar los difractogramas obtenidos son poco confiables ya que la relación de ruido/intensidad de la señal medida es muy alta. En consecuencia esta técnica no es del todo confiable para nuestros fines. Para soslayar este problema se procedió como sigue.

Tsukada²⁰ señala que la temperatura de transición cristalina de bohemita a γ -alúmina es función del tamaño del cristal y se puede utilizar TGA-DTA para la determinación. El trabajo de Tsukada consistió en tratar térmicamente varias alúminas con diferentes tamaños y determinó la temperatura de transición; dicho autor obtuvo termogramas como el que se muestra en la figura 10. Bokhimi²¹ hizo un tratamiento similar al de Tsukada, haciendo uso de un intervalo de tamaños de cristal de alúminas más amplio que el de Tsukada. Los datos reportados para los dos experimentos se presentan en la tabla 5 y, de manera grafica, en la figura 11.

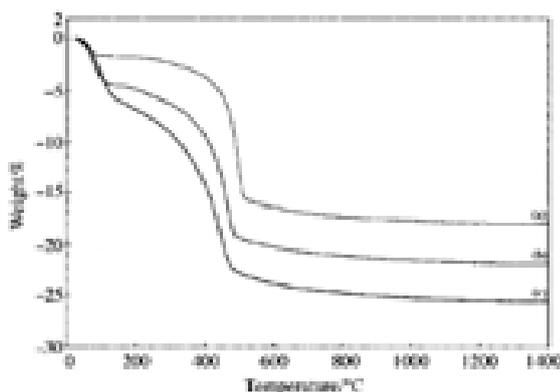


Figura 10. Muestra la gráfica del comportamiento de la pérdida de agua con respecto a la temperatura. Perfiles de diversas alúminas con diferentes tamaños de cristal, a) 21.6, b) 10.1 y c) 4.6. de acuerdo con Tsukada²¹.

En el presente trabajo se analizaron las muestras por DTA-TGA y se obtuvieron los termogramas de la figura 11 los cuales presentan los perfiles para las alúminas experimentales, la determinación se llevó a cabo en el equipo SDT-2960-TA Instruments con que se cuenta en el laboratorio.

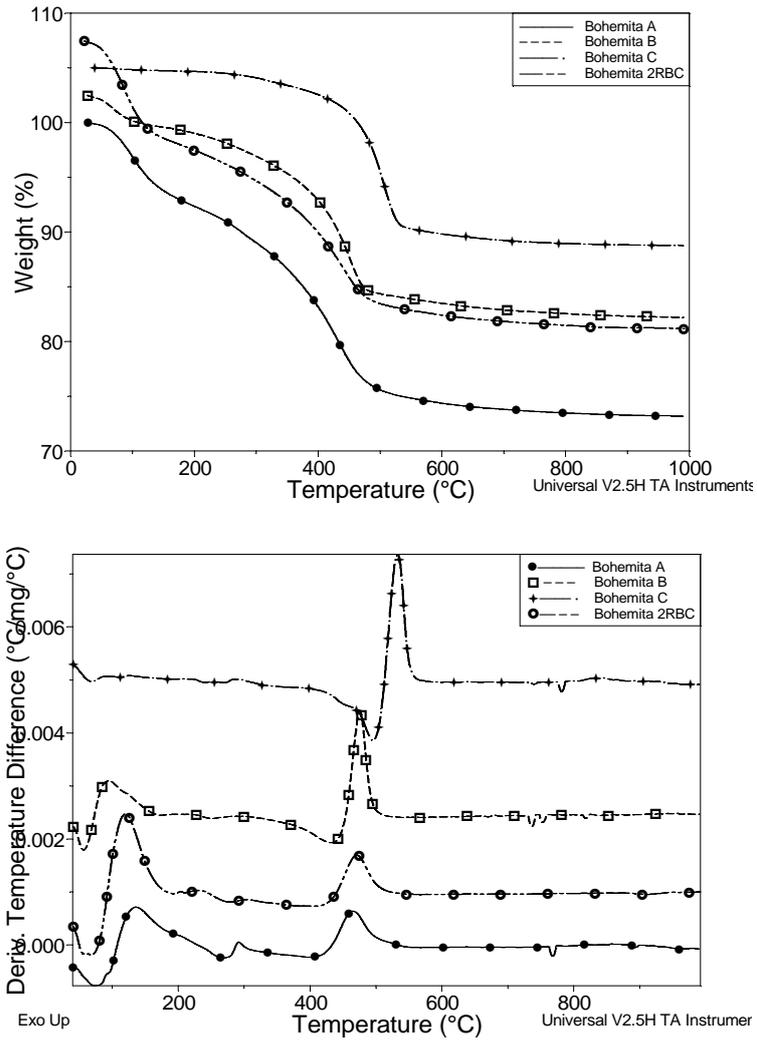


Figura 11. Curvas del TGA- DTA para las alúminas experimentales

Las temperaturas de transición obtenidas de los artículos de Tsukada y Bokhimi se transcribieron en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos usados para la regresión de las propuestas de Tsukada y Bokhimi (tomadas de las tablas 2²⁰ y 3²¹) para la figura 12.

Tsukada		Bokhimi	
Tamaño (nm)	Temperatura de Transición (° C)	Tamaño (nm)	Temperatura de Transición (° C)
===	===	1.13	380
5.1	459	1.56	403
8	463	2.04	413
10.1	472	2.42	428
13.1	480	6.90	471
20.2	497	14.2	508
21.6	503	26.3	528

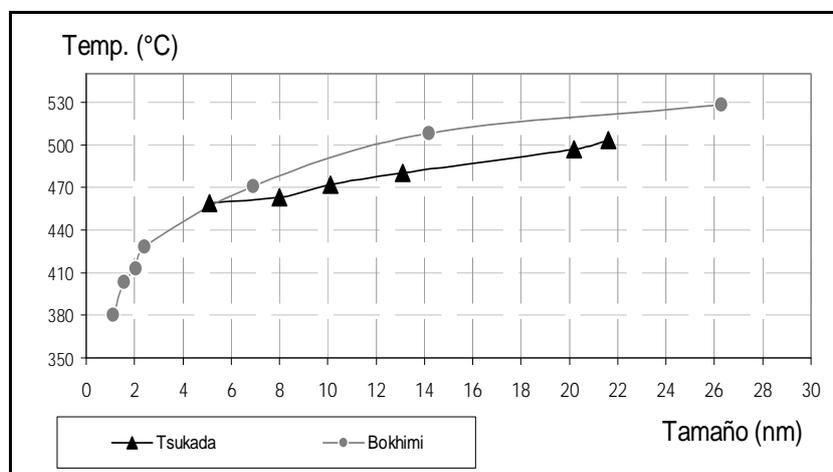


Figura 12. Temperatura de transición vs. Tamaño del cristal de alúmina, para los experimentos de Tsukada y Bokhimi.

Con la regresión obtenida con los datos proporcionados por Tsukada y Bokhimi; es posible proceder de manera inversa. Es decir, usando las temperaturas de transición se pueden calcular los tamaños de cristal de la alúmina analizada. En la tabla 6 se presenta esta metodología aplicada a los diferentes tamaños de las alúminas determinados por DTA, y con las regresiones respectivas estimamos el tamaño de cristal. Es posible ver que hay una buena correlación para los diámetros mayores a 30 nm, para cristales menores las desviaciones son importantes.

Tabla 6. Muestra los tamaños de cristal determinados por XRD y TGA-DTA.

Soporte	Área específica, (m ² /g)	XRD Tamaño de cristal (d ₍₀₂₀₎ nm)	DTA (Tsukada) Tamaño de cristal (d ₍₀₂₀₎ nm)	DTA(Bokhimi) Tamaño de cristal (d ₍₀₂₀₎ nm)
D	307	-----	4	5
A	297	4.6	10	7
B	163	13.5	14	8
C	101	38.4	40	28

Como se puede observar los tamaños estimados por el análisis térmico corresponden en buena medida con los obtenidos por XRD y a su vez con los nominales. Existen diferencias en las regresiones para Tsukada y Bokhimi, éstas son básicamente resultado de la forma de desarrollar el experimento y el método de obtención de la bohemita principalmente. Dado que los tamaños estimados por las técnicas son muy aproximados a los tamaños nominales, entonces se hará uso de estos al referirnos a los tamaños de la alúmina.

Es importante mencionar que los soportes serán citados con la siguiente nomenclatura D_5nm para el soporte D con tamaño de 5 nm, y el catalizador que hace uso de éste soporte se cita agregando la carga de metal base, dada en monocapas teóricas (mct), por ejemplo D_5nm_1mct que corresponde al soporte mencionado con carga suficiente para cubrir con una capa de fase activa la superficie del soporte.

Si nuestra hipótesis es correcta y la alúmina limita el crecimiento del sulfuro de molibdeno en su superficie y, haciendo uso del modelo de Kasztelan en nuestras alúminas se puede predecir un índice de la relación de molibdeno que se encuentra en las orillas del cristal (y que es potencialmente un sitio activo) al molibdeno total agregado al soporte y que llamamos "índice de eficiencia" (ϕ_i). Simplemente suponiendo que el tamaño máximo que alcanzaría un cristal de MoS₂ es el tamaño de cristal de alúmina sobre el cual se localiza. Esta idea se plasmó en la figura 13. Así, hipotéticamente las alúminas con menor tamaño de cristal se encuentran en posición de generar cristales más activos.

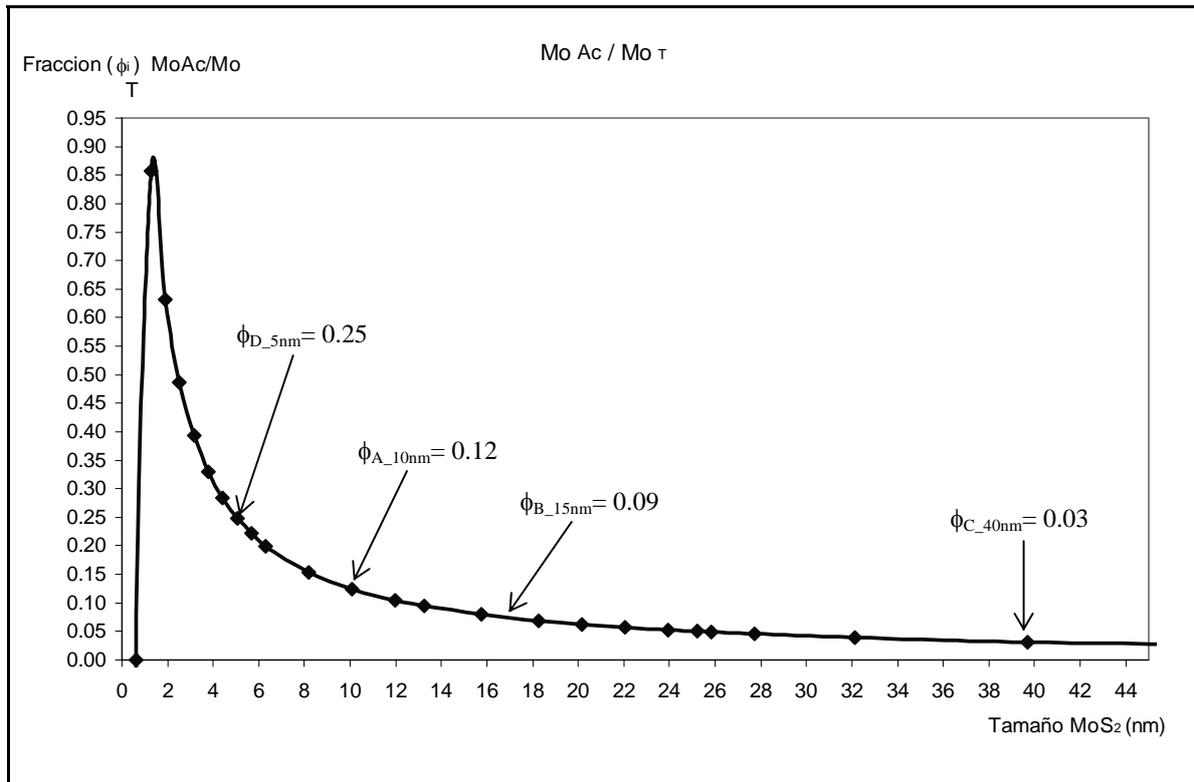


Figura 13. Predicción teórica de la eficiencia del uso de molibdeno(i) en función del tamaño de los cristales de alúmina y el modelo de Kasztelan, Fracción (ϕ_i) vs. Tamaño MoS₂.

Si esto es correcto, dado que la actividad se relaciona directamente con la cantidad de sitios activos en el cristal, entonces se esperaría que el valor de la actividad aumentara directamente con el crecimiento de la eficiencia en el uso de molibdeno e inversamente al tamaño del soporte. Considerando que las alúminas comerciales tienen tamaños de 40 a 100 nm podemos tomar la actividad esperada de 40 nm como base para comparar las actividades esperadas por efecto del tamaño del soporte (tabla 7).

Tabla 7. Comparación de la fracción (ϕ_i) y la actividad relativa a C_40nm para los soportes experimentales.

Soporte	Eficiencia ϕ_i	Actividad respecto a C_40 nm
D_5nm	0.25	8.3
A_10nm	0.12	4
B_15nm	0.09	3
C_40nm	0.03	1

6.2 Evaluación de la actividad catalítica, HDS de 4,6-DMDBT

Después de tomar las muestras de reacción estas fueron analizadas por cromatografía de gases, los tiempos de retención se encuentran ya identificados en el software del equipo. Para verificar los tiempos de retención se inyectó la alimentación (solución de 4,6-DMDBT), se inyectaron todas las muestras por triplicado. El cromatógrafo genera gráficos y reportes del área bajo la curva de cada compuesto. Las áreas correspondientes a los compuestos se relacionan directamente con la concentración de éstos en la solución, de aquí que se pueda estimar la conversión los tiempos de reacción. La figura 14 presenta un ejemplo de los cromatogramas generados en el análisis, en este se aprecia que el área sombreada enmarcada corresponde al pico del 4,6-DMDBT; el pico más grande corresponde al disolvente.

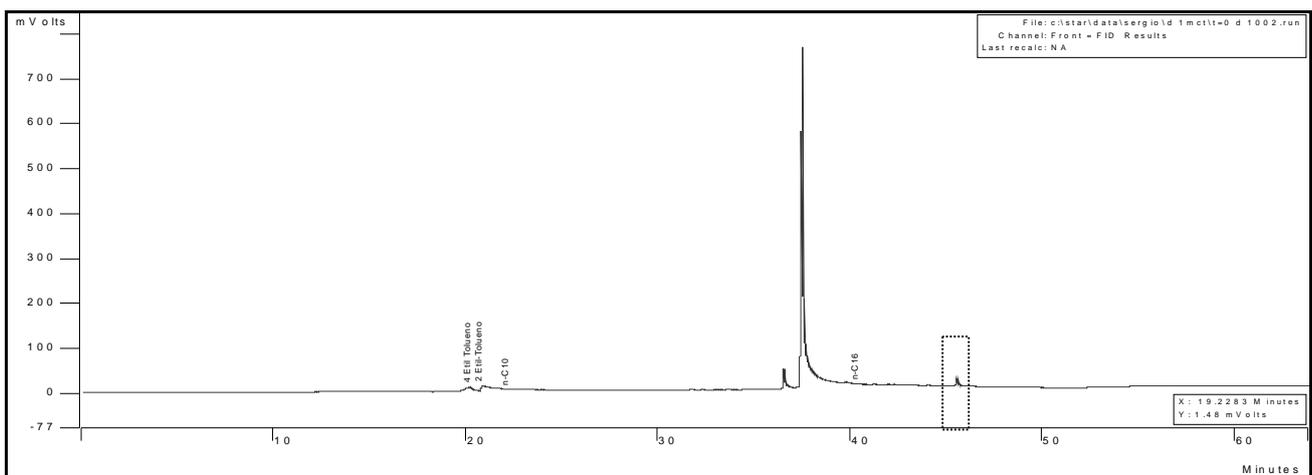


Figura 14. El cromatograma del FID para catalizador D_5nm_1mct en el tiempo cero de reacción, muestra en el recuadro la localización del pico de 4,6-DMDBT.

La conversión, para el caso del FID, se calcula a partir del área bajo la curva del compuesto azufrado; por diferencias del área correspondiente al tiempo cero con el área al tiempo (χ) de forma lineal, es decir:

$$X_A = \frac{A_0 - A_x}{A_0}$$

Es ampliamente conocido, de reportes en la literatura que para la HDS de 4,6-DMDBT el orden de reacción es uno. Por tanto, usando esto, los datos obtenidos de conversión y el método integral de análisis de datos se determinó el coeficiente cinético. Esto implica el ensayo de una ecuación cinética propuesta y se compara la curva de concentración (C_A) o conversión (X_A) vs. Tiempo y se hace la regresión usando el modelo propuesto.

Es importante mencionar que el orden uno se puede utilizar debido a que la concentración del 4,6-DMDBT es de 1000 ppm y el sistema se encuentra presurizado por hidrógeno. En estas condiciones la variación de la concentración de hidrógeno es mínima con respecto a la variación del reactivo azufrado, así la dependencia de la reacción recae sobre este último (reactivo limitante), entonces:



La ecuación cinética que describe este comportamiento es la siguiente:

$$-r_a = \frac{dX_a}{dt} = k \cdot (1 - X_a) \quad \text{en función de la conversión}$$

Se integra por separación de variables y se obtiene la siguiente expresión lineal.

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

Esta ecuación sugiere que los datos de conversión se ajustan a una regresión lineal donde la pendiente será el coeficiente cinético global de la reacción. El tratamiento de los resultados con la ecuación idealizada para el caso del catalizador con soporte A y una monocapa teórica, se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Muestra los datos de conversión y su expresión cinética, para el catalizador A con 1mct.

Tiempo (h)	X _A	-Ln(1-X)
0	0.000	0.000
1	0.075	0.078
2	0.159	0.174
3	0.376	0.472
4	0.296	0.351
5	0.347	0.427
6	0.497	0.688
7	0.463	0.621

La figura 15 presenta la regresión lineal del catalizador A_10nm_1mct, con la cual se determina el coeficiente cinético **k** global.

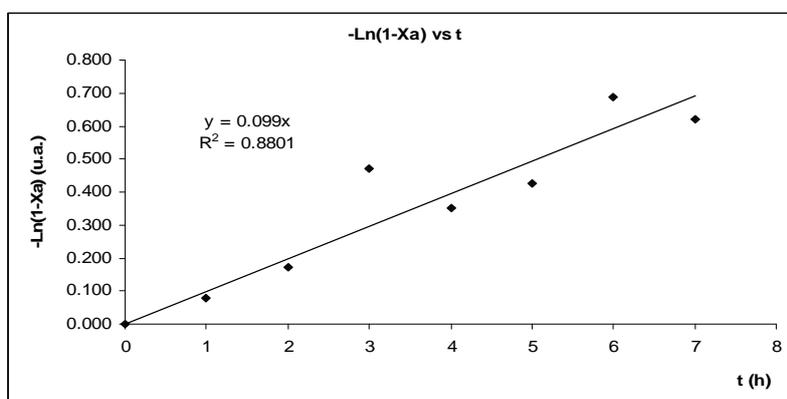


Figura 15. Determinación del coeficiente cinético global de reacción.

Dado que el modelo propuesto para la estimación del coeficiente cinético es satisfactorio, la conversión también se puede expresar de la siguiente forma:

$$X_a = 1 - e^{(-kt)} \quad \mathbf{k} \text{ es la constante global de rapidez}$$

X_a es la conversión

La regresión de las otras muestras se efectuó con la ecuación anterior en OriginPro 7.5²², de donde surgen las figuras 16 (a-h) gráficas de conversión del 4,6-DMDBT (X_{4,6-DMDBT}) vs. Tiempo (h). Los coeficientes cinéticos globales, obtenidos por este tratamiento, se presentan en la tabla 9.

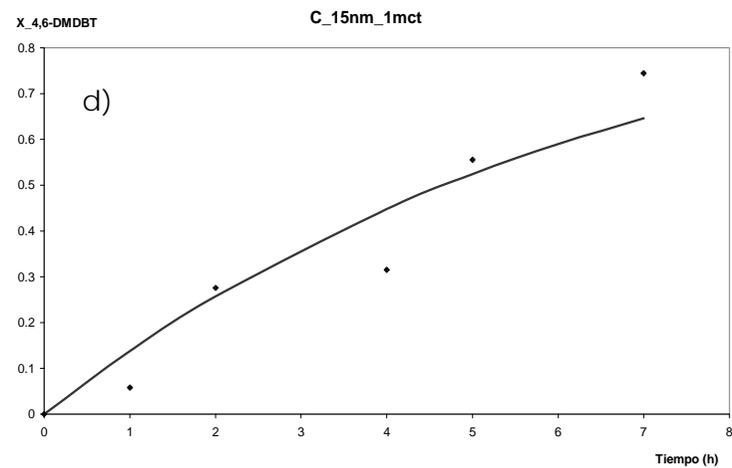
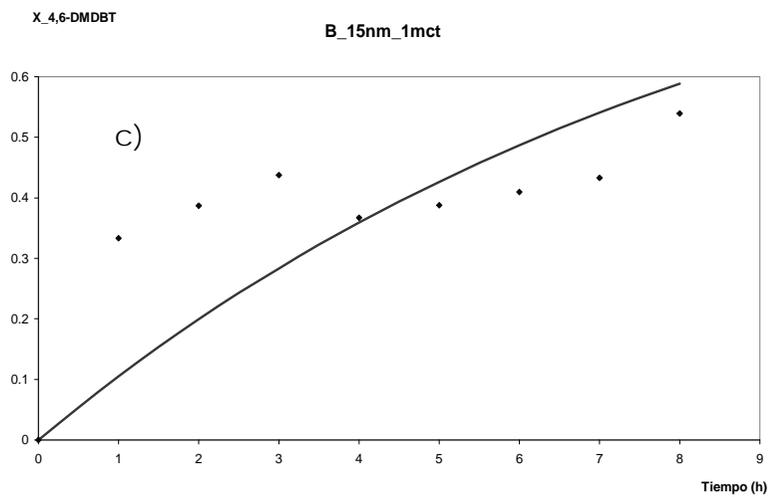
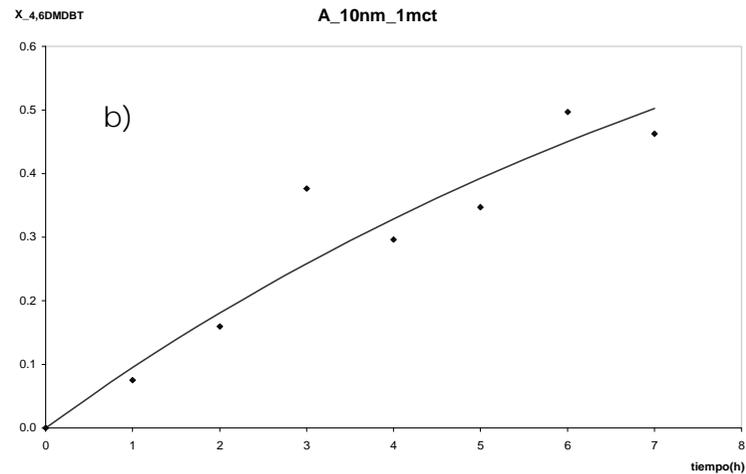
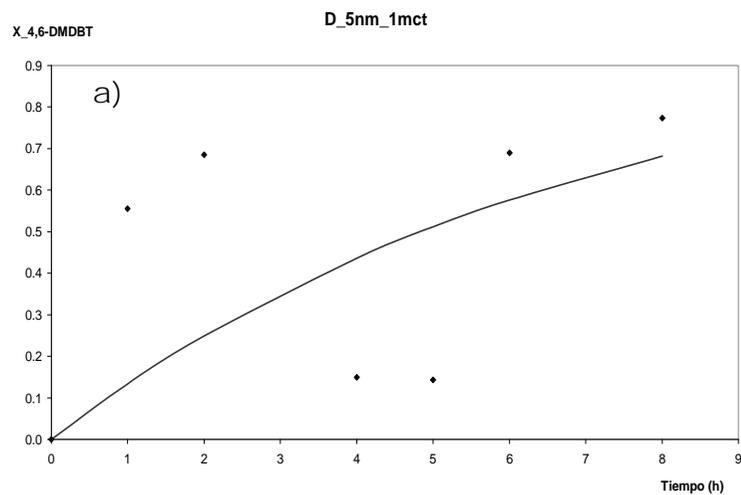


Figura 16. Conversión de 4,6-DMDBT vs. Tiempo (h) para los catalizadores a) D_5nm_1mct, b)A_10nm_1mct, c)B_15nm_1mct, d)C_40nm_1mct

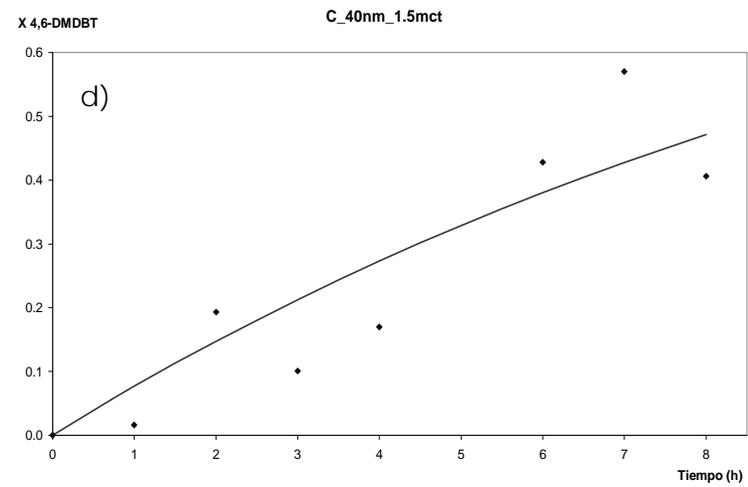
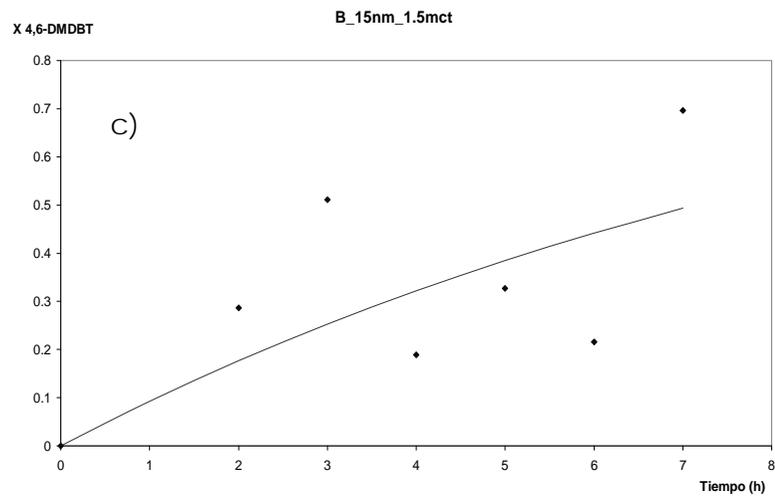
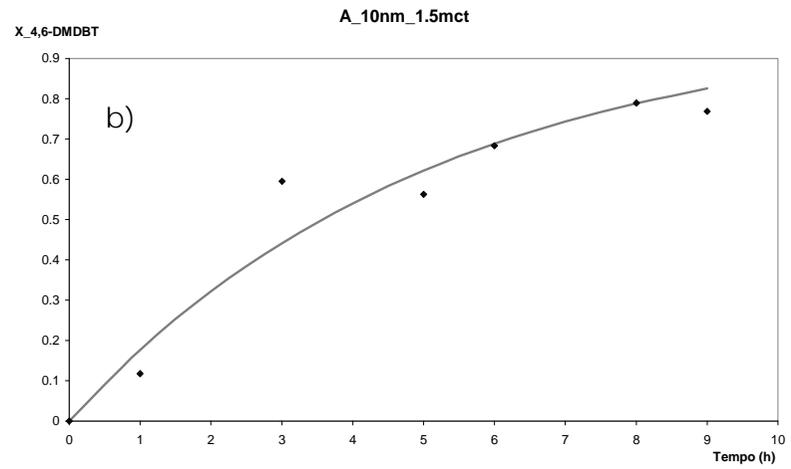
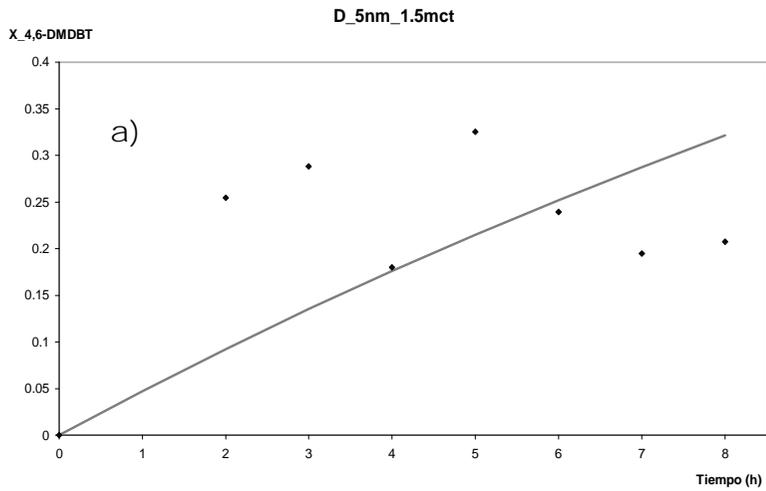


Figura 17. Conversión de 4,6-DMDBT vs. Tiempo(h), para a) D_5nm_1.5mct, b) A_10nm_1.5mct, c) B_15nm_1.5mct y d) C_40nm_1.5mct

Las graficas 16 y 17 muestran los resultados obtenidos de conversión y sus regresiones para la evaluación de la actividad catalítica, varias de las graficas muestran variaciones importantes en los valores de conversión, esto es resultado del acarreo de errores en la cromatografía de gases, ya que existen faltas muy altas como es el caso de las figuras 16-a y 17-c donde su comportamiento es muy errático. Para los otros casos el error es menor, pero éste no deja de ser importante. Los errores cometidos en la aplicación de la técnica se asocian principalmente a fugas en el inyector, en el embolo de la jeringa y divisor de inyección, una columna contaminada, el programa de análisis o secuencia de trabajo no era el adecuado, errores en la conectividad del cromatógrafo-computadora y falta de un estándar interno.

Tabla 9. Coeficientes cinéticos globales para los diferentes catalizadores con las cargas de 1 y 1.5 monocapa teórica (mct), obtenidos por regresión en OriginPro 7.5 con la ecuación cinética .

Catalizador	Tamaño	1 mct	1.5 mct	1 mct	1.5 mct
	nm	k (h ⁻¹)		K [mol _{4,6DMDBT} /(mol _{Moac} *s)]	
D	5	0.1432	0.0480	0.0514	0.0232
A	10	0.0997	0.1943	0.0402	0.0572
B	15	0.1115	0.0972	0.0610	0.0427
C	40	0.1485	0.0798	0.1145	0.0614

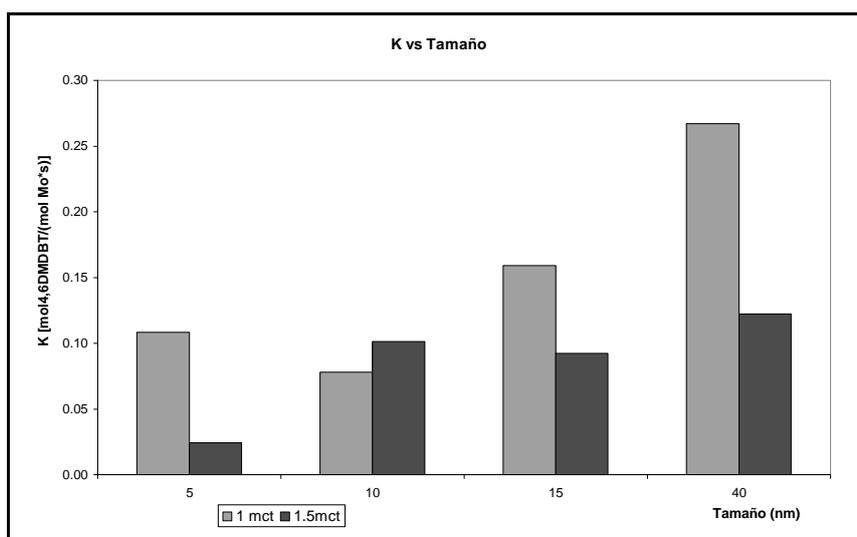


Figura 18. Coeficiente cinético K vs. Tamaño de cristal del soporte.

En la tabla 9 se presentan los valores obtenidos para el coeficiente cinético, éstos valores no tienen gran confiabilidad, desde el punto de vista estadístico ya que, como se mencionó, los errores de medición asociados fueron muy altos. Pero éstos valores son considerados para el análisis debido a que el volumen de muestra restante no permite mas inyecciones para su análisis. Considerando estos valores como aceptables, en la figura 18 se puede apreciar que para una monocapa teórica el coeficiente cinético en función del tamaño de cristal decae cuando se comparan los tamaños del cristal en el soporte de 10, 15 respecto al de 40 nm. Para el catalizador soportado en alúminas cuyo tamaño es de 5 nm el valor de coeficiente cinético de este es mayor que el correspondiente al de 10nm. Tomando en consideración que las cargas metálicas son nominalmente iguales a la monocapa, entonces cualquier cambio en la dispersión debería asociarse principalmente al tamaño del cristal del soporte. En contraste, este comportamiento no se mantiene cuando se agrega más carga activa al soporte, ya que para 1.5 mct el coeficiente cinético decae a menos de la mitad en D_5nm y B_10nm. Por el contrario el soporte A_10nm tiene un aumento de más del doble en su coeficiente, respecto a la carga de 1 mct.

En la figura 18 también se observa que los valores del coeficiente cinético tiene un mínimo en A_10nm y tiene un aumento en su actividad en D_5nm la cual es semejante en valor al de B_15nm, contrario a lo esperado por la predicción el de 40nm parece ser el más activo.

6.3 Determinación del tamaño del cristal de la fase activa (MoS₂) por HRTEM

En la figura 19 (A y B) se observa un ejemplo de las micrografías obtenidas para cada uno de los catalizadores: Las micrografías obtenidas por HRTEM presentan lo siguiente: 1) cristales de sulfuro de molibdeno en la superficie de la alúmina y 2) la cristalografía del soporte. Los cristales de MoS₂ se encuentran en la superficie de los cristales de soporte y se aprecia el perfil de este. Para observarlos bien es necesario un aumento (véase figura 20). Usualmente el MoS₂ se presenta en capas, como en la figura 6, y en algunos casos hasta tres capas con diversos tamaños.

Respecto a la morfología del soporte se tienen dos casos diferentes: dos soportes A y C presentan cristales de alúmina bien definidos; en contraste a los B y C que presentan una morfología no homogénea, lo cuál parece indicar que en su síntesis se utilizó el método sol-gel.

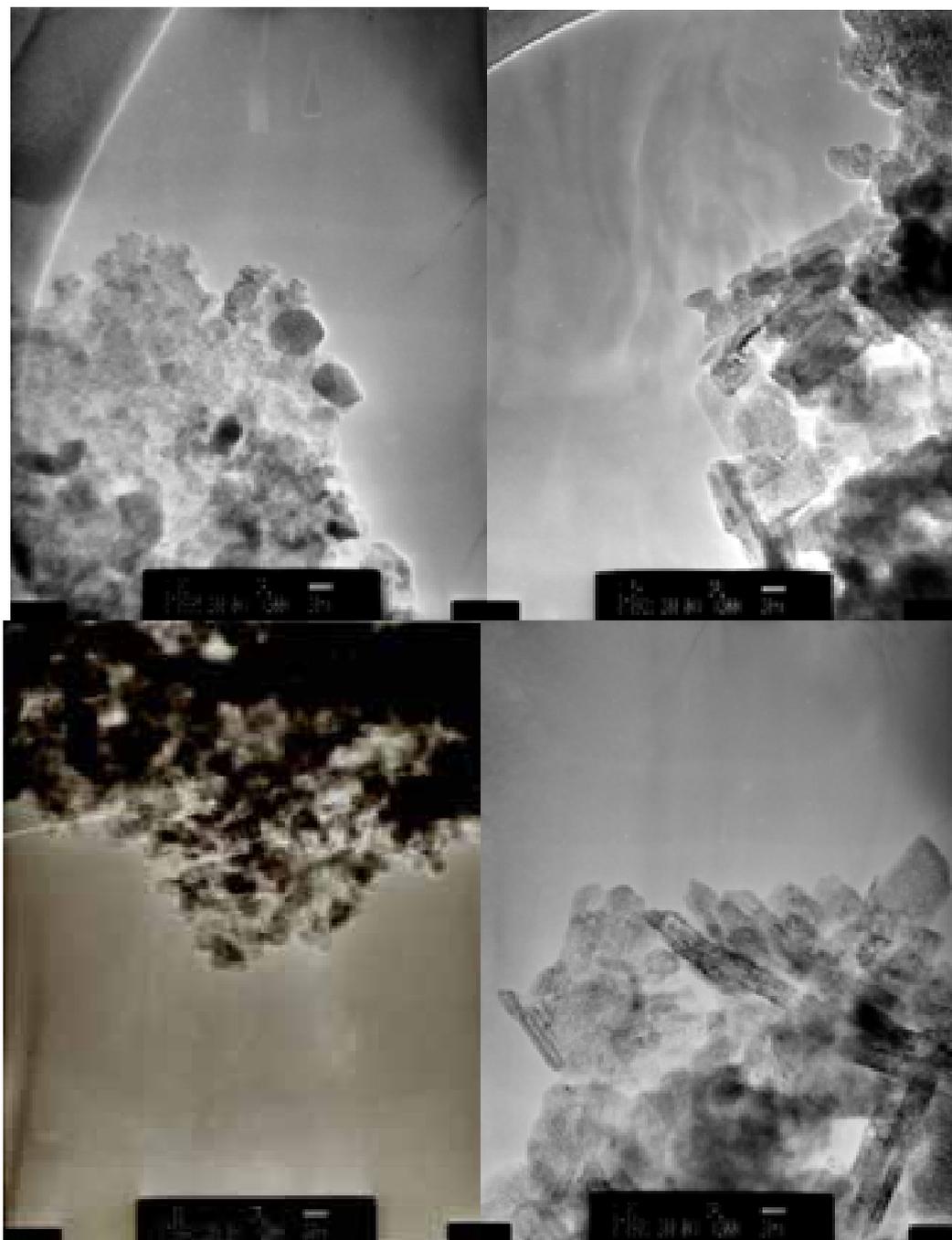


Figura 19-A. Que muestra las micrografías de las diversas alúminas para los catalizadores D_5nm_1mct, A_10nm_1mct, B_15nm_1mct y C_40nm_1mct

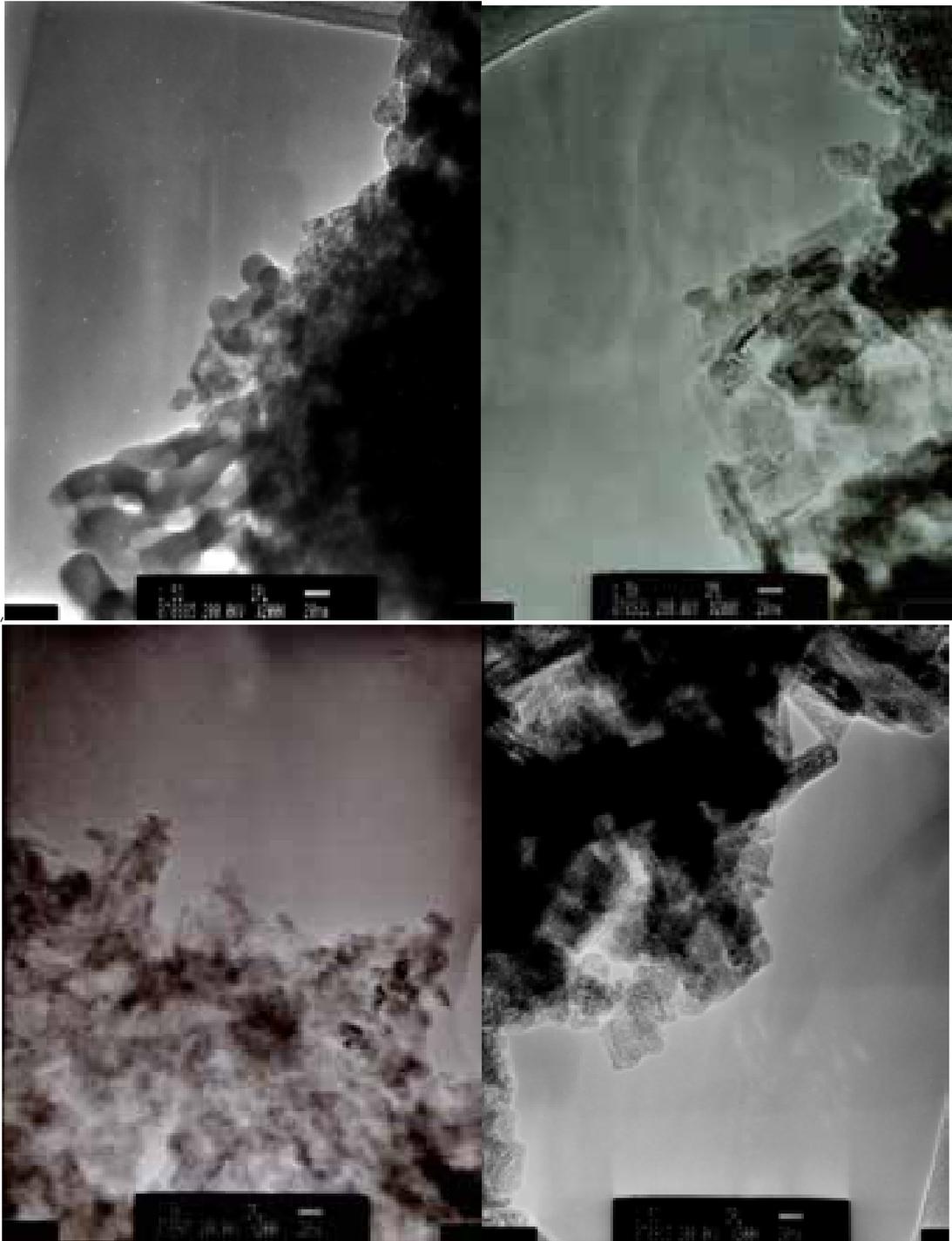


Figura 19-B. Micrografías de las diversas alúminas para los D_5nm_1.5mct, A_10nm_1.5mct, B_15nm_1.5mct y C_40nm_1.5mct

En las figuras 19-A y 19-B se pueden apreciar dos morfologías distintas, las laminares casos A_10nm, B_15nm y C_40nm y las curvas como en los casos de los catalizadores D_5nm y algunas de B_15nm estas configuraciones suponen diferencias en la sinergia de los cristales de sulfuro de molibdeno con la superficie y por consiguiente el desempeño de éstos catalizadores se ve afectado de forma directa. Para los casos A_10nm y C_40nm se puede decir que corresponde con lo esperado, la alúmina se conforma como laminillas bidimensionales, así los soportes pueden generar en conjunto figuras no curvas.

Para observar a los cristales de MoS_2 en el laboratorio se cuenta con una lupa que posee una escala de 0-20 (u.a.) con la cual se apreciaron los cristales multi-capas y se realizaron las mediciones de longitud. Como se puede observar en la figura 6-A el cristal se identifica por las bandas conjugadas negro-blanco del perfil que representa cada una de las capas de cristal.

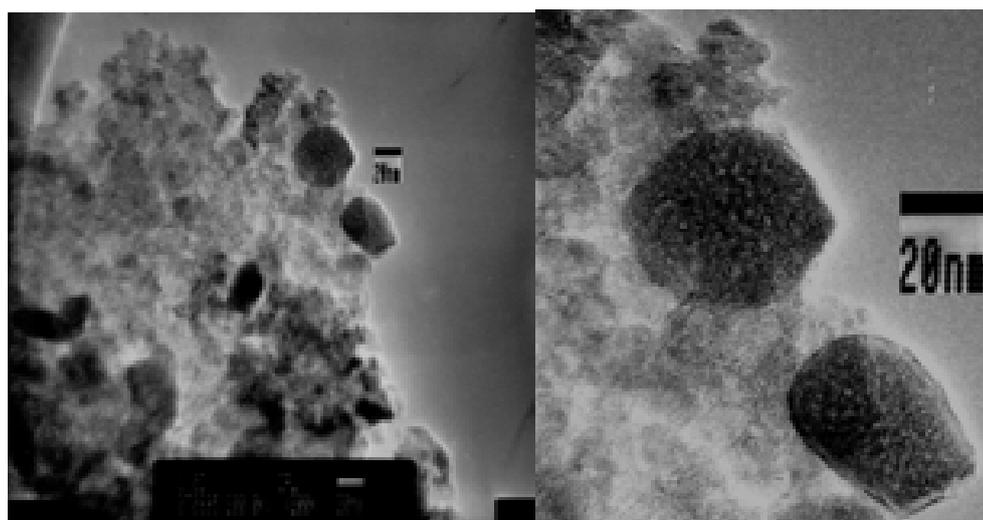


Figura 20. Muestra A) la micrografía y B) acercamiento a la micrografía donde se presenta con más detalle los cristales de alúmina y sulfuro de molibdeno.

Las micrografías fueron obtenidas a partir de los catalizadores usados en cada reacción, el análisis fue realizado por Iván Puente-USAI UNICAT Facultad de Química. Estas micrografías tienen una escala de 20 nm, la escala en la lupa corresponde a 5 unidades por 20 nm; cada unidad muestra una subdivisión de 10 (u.a.), con la cual podremos decir que el error de medición es de ± 0.25 nm.

Se realizó un conteo de cristales de sulfuro de molibdeno para cada una de las micrografías obtenidas para cada catalizador registrando la longitud de escala y la cantidad de capas que presenta cada cristal. Se analizaron al menos 7 micrografías por muestra. Los resultados del conteo se trataron de la siguiente forma:

- 1) Los cristales se contaron y estratificaron por longitud y por cristales con una, dos y tres capas, éstos resultados se presentan como frecuencias porcentuales, ya que se normalizan los conteos. De estos resultados surgen las figuras 21 y 22.

En las Figuras 21 y 22 se muestra la frecuencia porcentual contra el número de capas para los catalizadores de 1.0 y 1.5 monocapas teóricas respectivamente. Es posible apreciar que el máximo de las frecuencias de capas se localiza en la monocapa para ambos casos, además se puede observar cristales de dos y tres capas, es importante notar que en la figura 21 el catalizador A_10nm presenta una baja frecuencia de monocapas y una alta frecuencia de cristales multicapas lo que nos da un primer indicio de cómo afecta el tamaño del soporte en la dispersión de cristales de MoS_2 .

En general, la mayoría de los cristales de fase activa son de una monocapa se presentan aproximadamente en el 60-97% de los casos, para los bi-capa se tienen frecuencias de 1-33%, los tri-capa solamente se representan del 0-8% de los cristales.

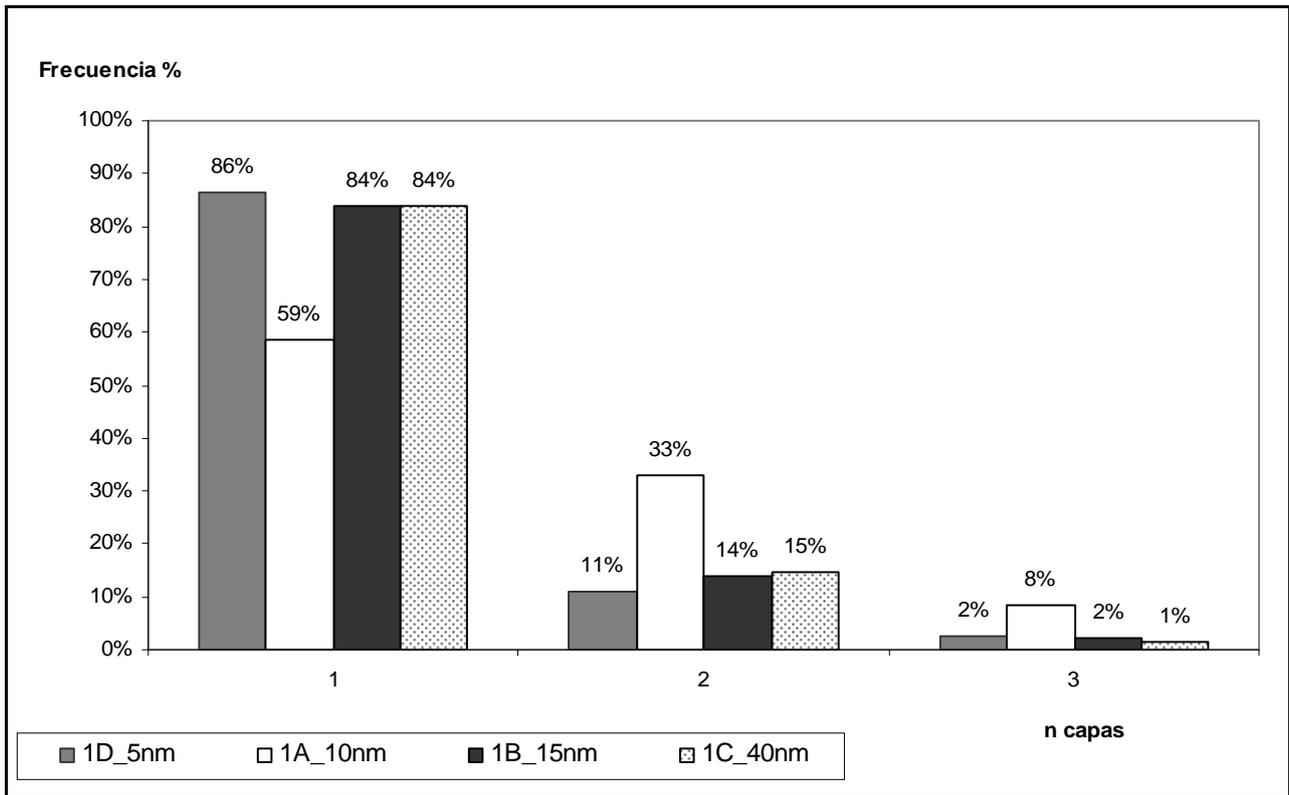


Figura 21. Histogramas de frecuencia % vs. N capas de cristal MoS₂ soportado por las diversas alúminas para 1mct.

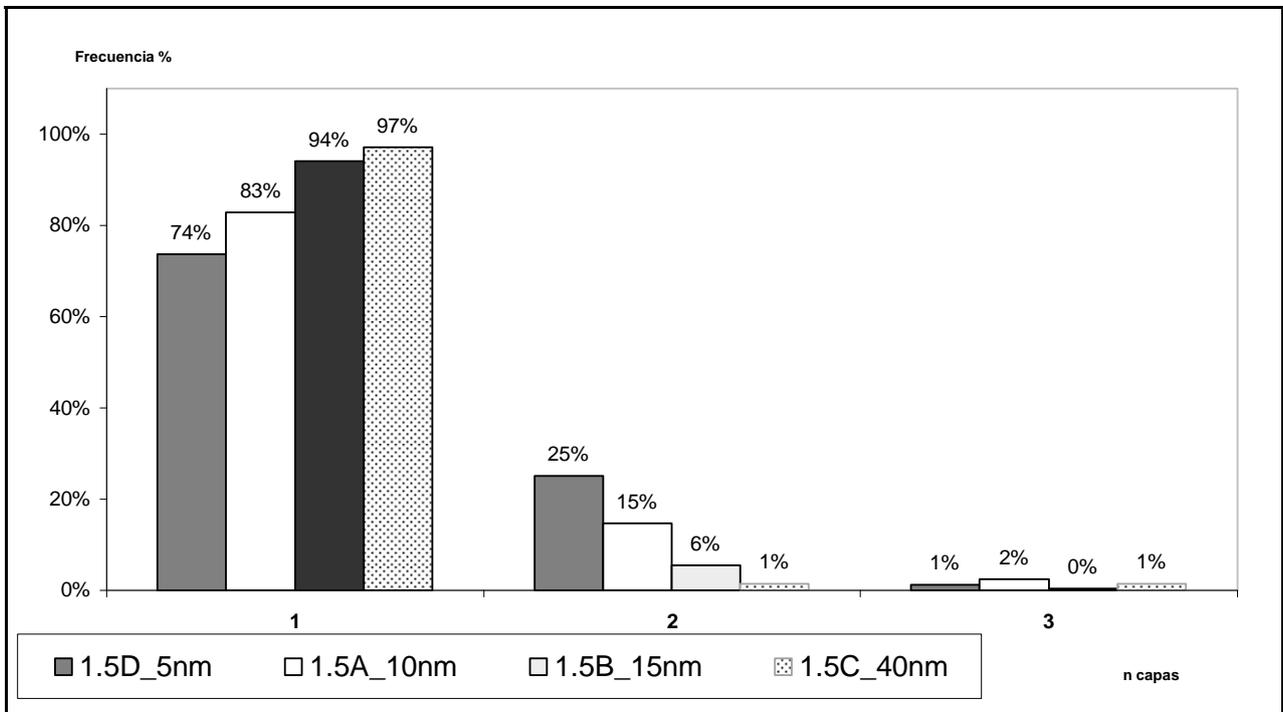
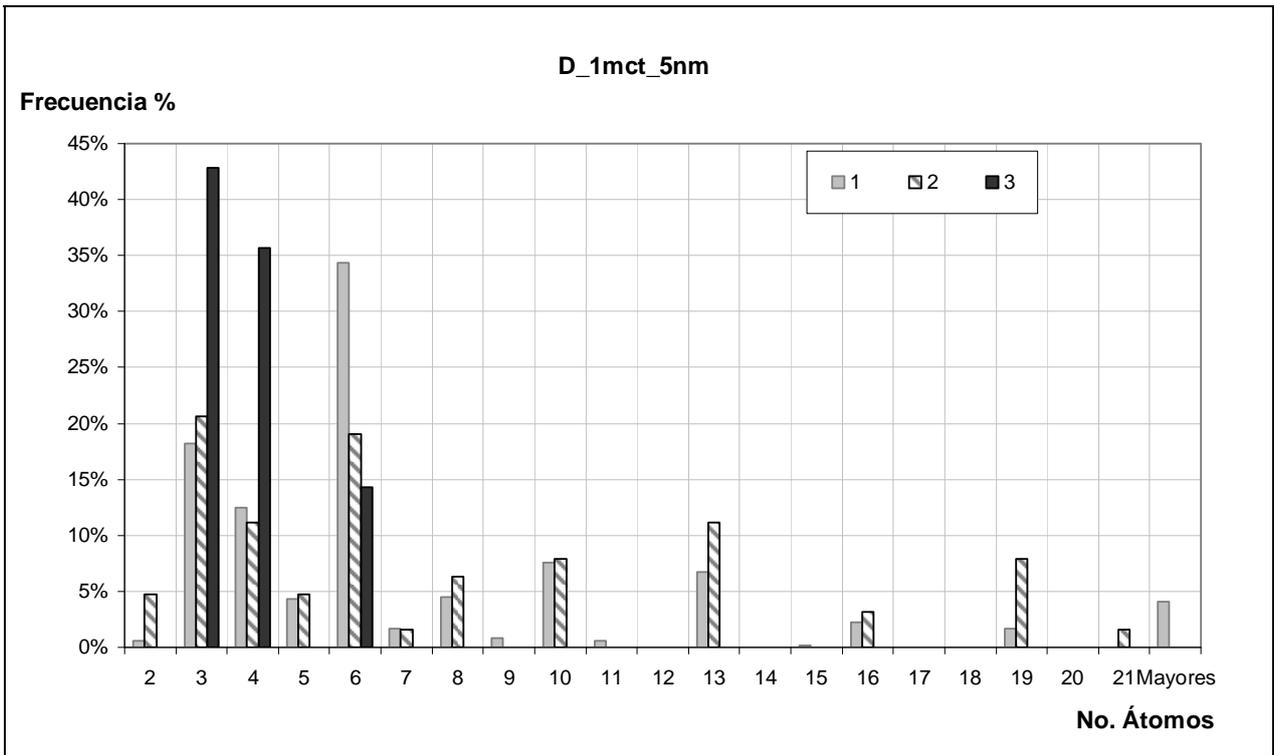


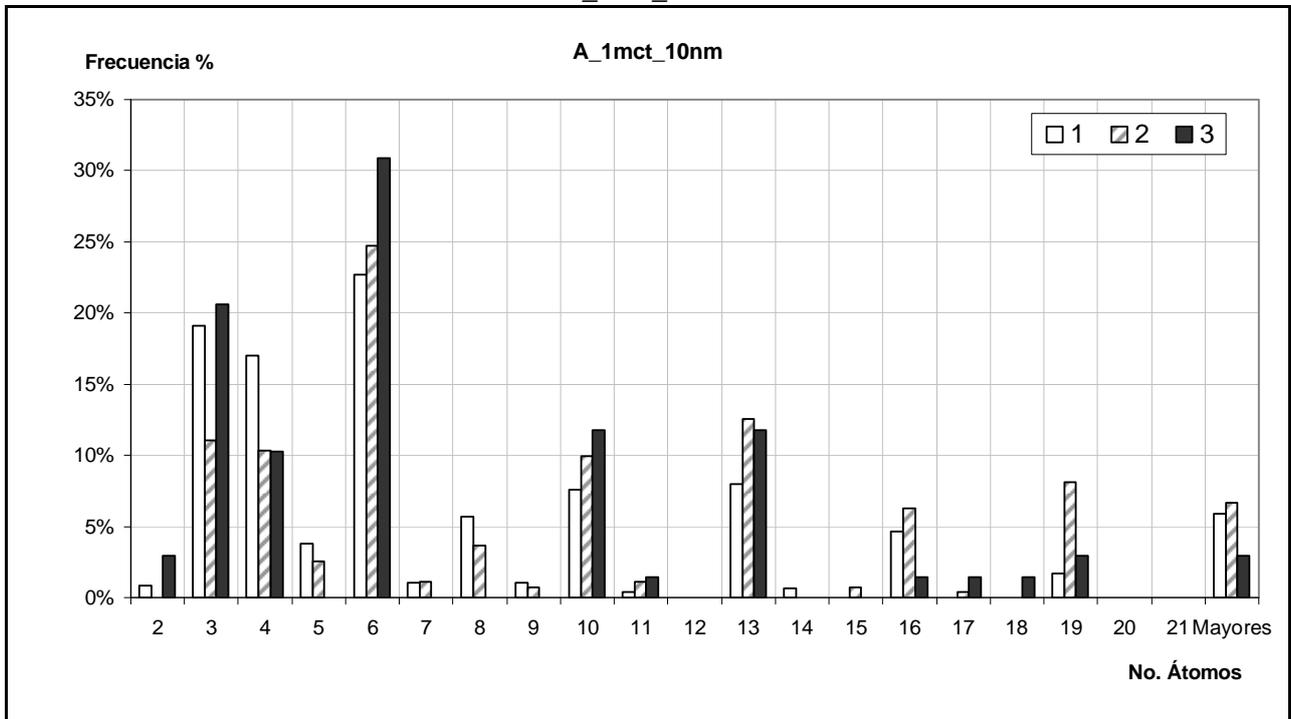
Figura 22. Histogramas de frecuencia % vs. N capas de cristal MoS₂ soportado por las diversas alúminas para 1.5mct.

2) Se calculó la longitud de los microcristales de MoS_2 , a partir de la medición de escala en la lupa, en nanómetros y posteriormente se estimó el número de átomos que componen el diámetro máximo dentro del cristal por medio de la distancia, se considera una distancia Inter-atómica $\mathcal{L} = 3.15 (+/-) 0.1 \text{ \AA}$. Dado que en las micrografías se observa el costado del cristal con distancia (de un lado) \mathcal{D} entonces el diámetro máximo \mathcal{D}_m es dos veces esta distancia.

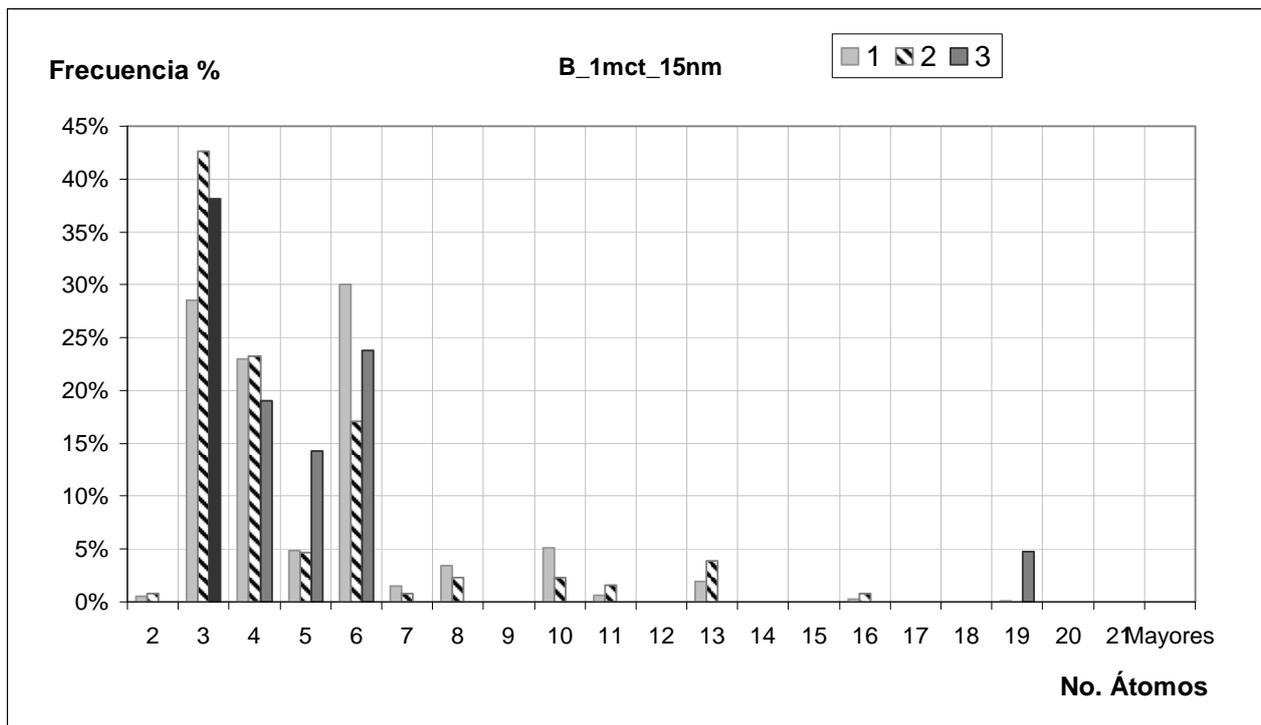
La distribución de frecuencias porcentuales de dispersión de los cristales de MoS_2 , en lo sucesivo frecuencias porcentuales, vs. n átomos de Mo para cristales de una, dos y tres capas de fase activa para las diferentes alúminas (5, 10, 15 y 40 nm respectivamente) se pueden apreciar en las figuras 23-30 para 1 y 1.5 monocapas teóricas de fase activa.



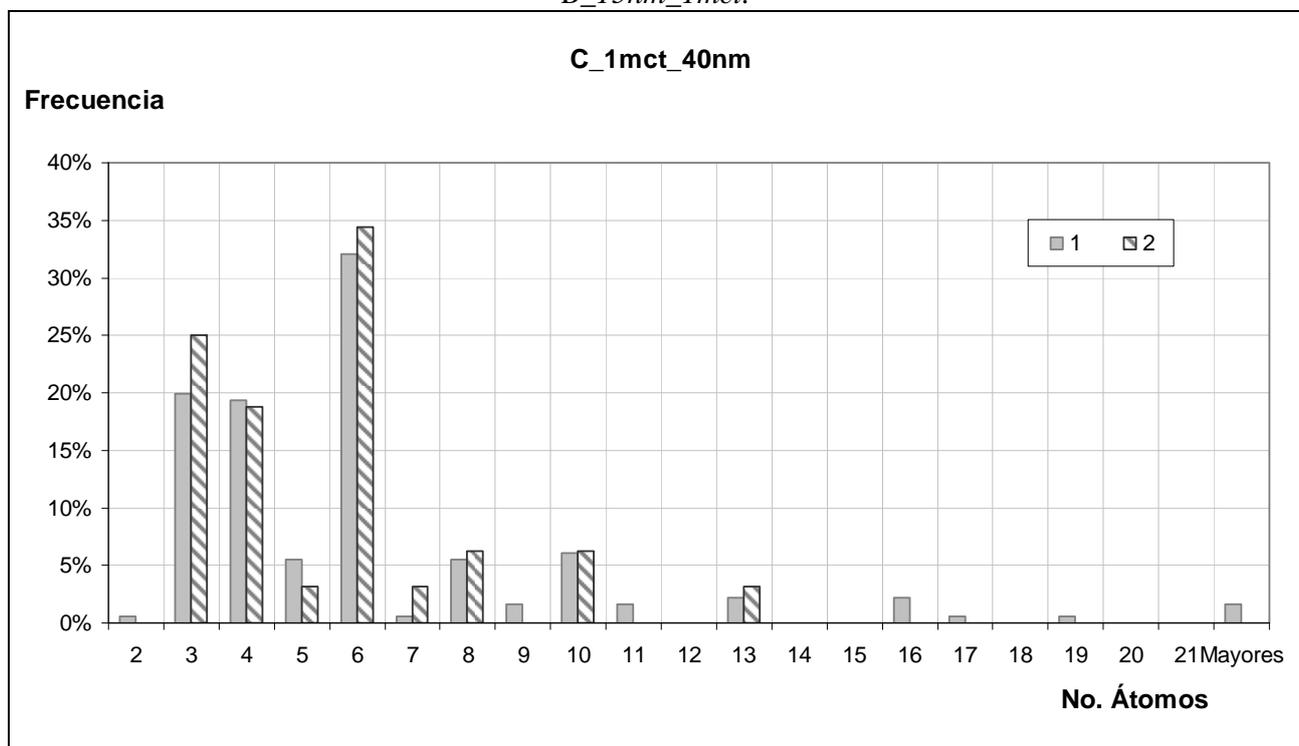
Figuras 23. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores D_5nm_1mct.



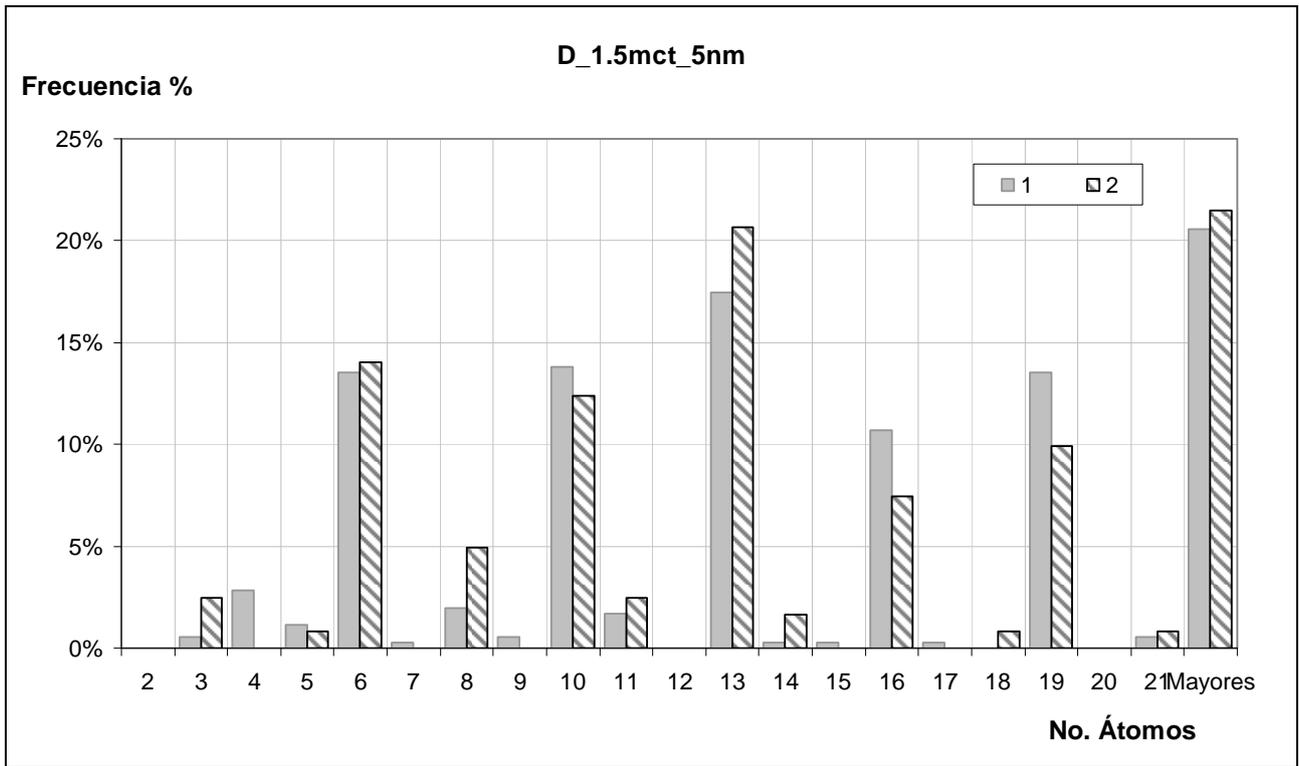
Figuras 24. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores A_10nm_1mct.



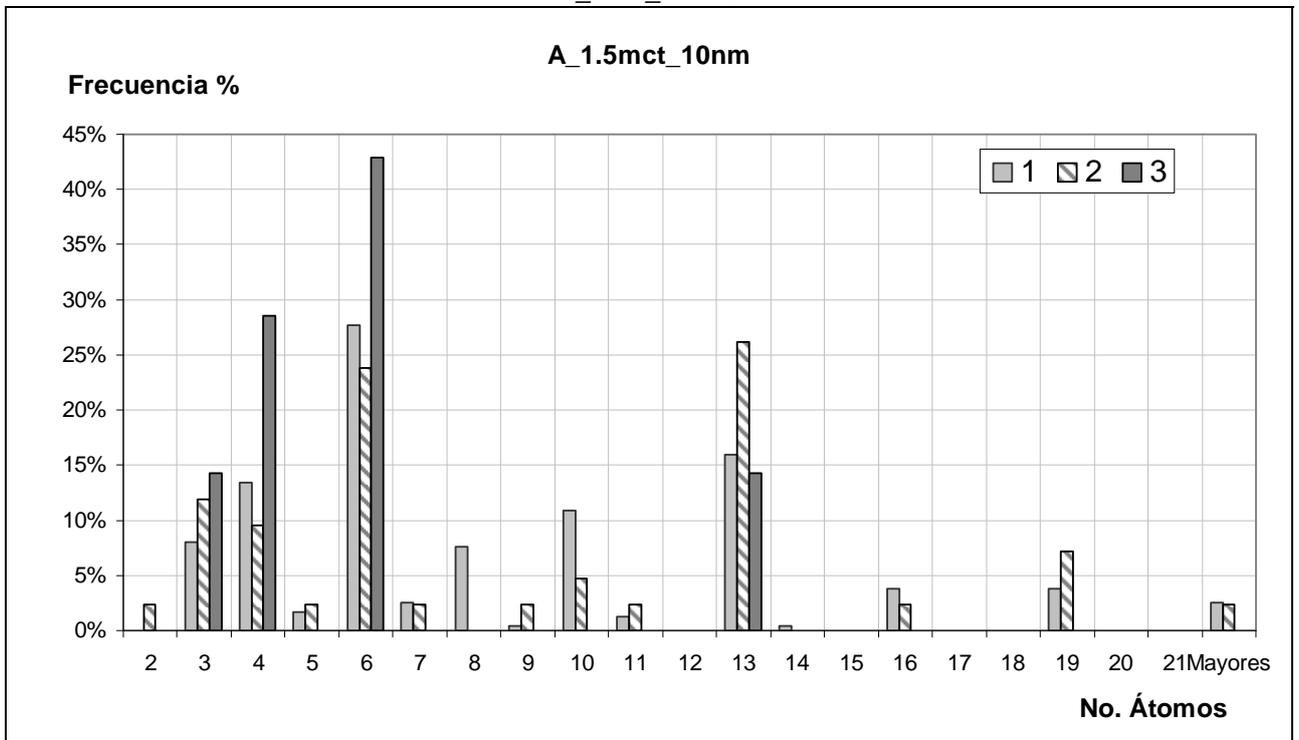
Figuras 25. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores B_15nm_1mct.



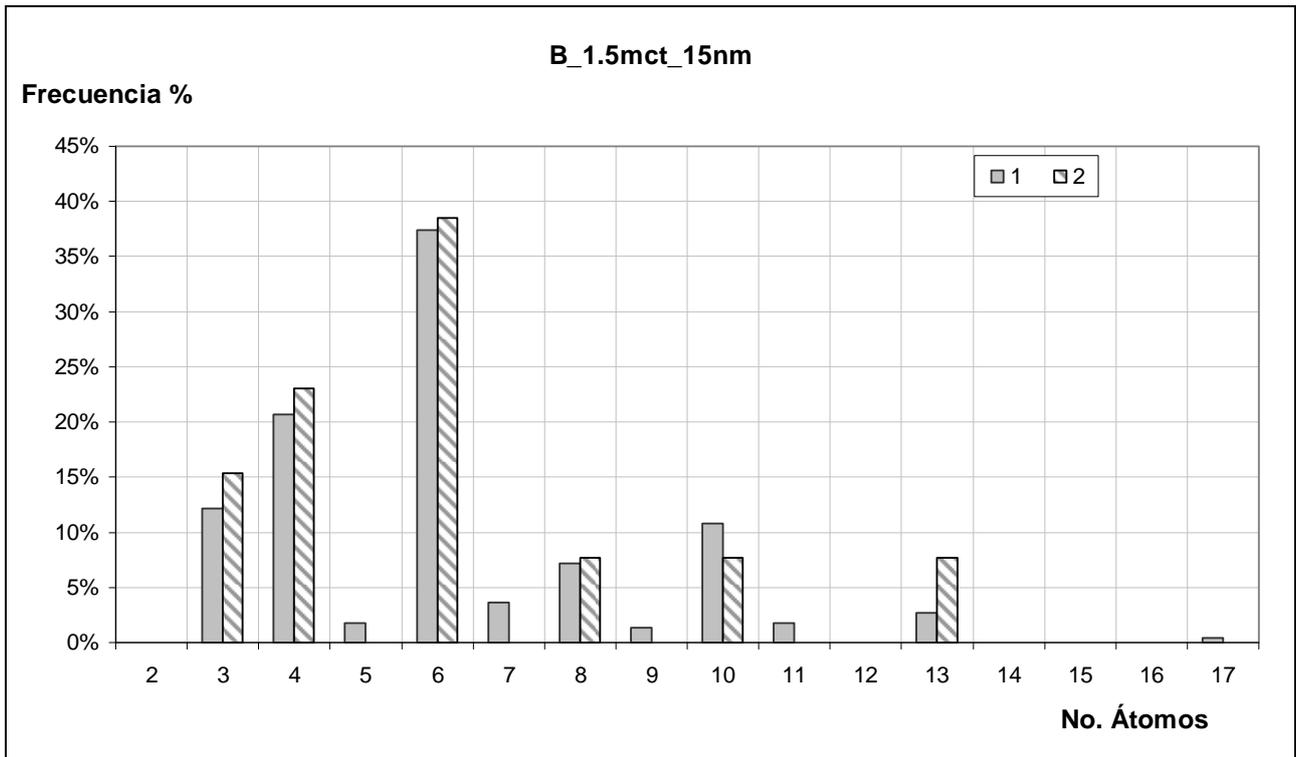
Figuras 26. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores C_40nm_1mct.



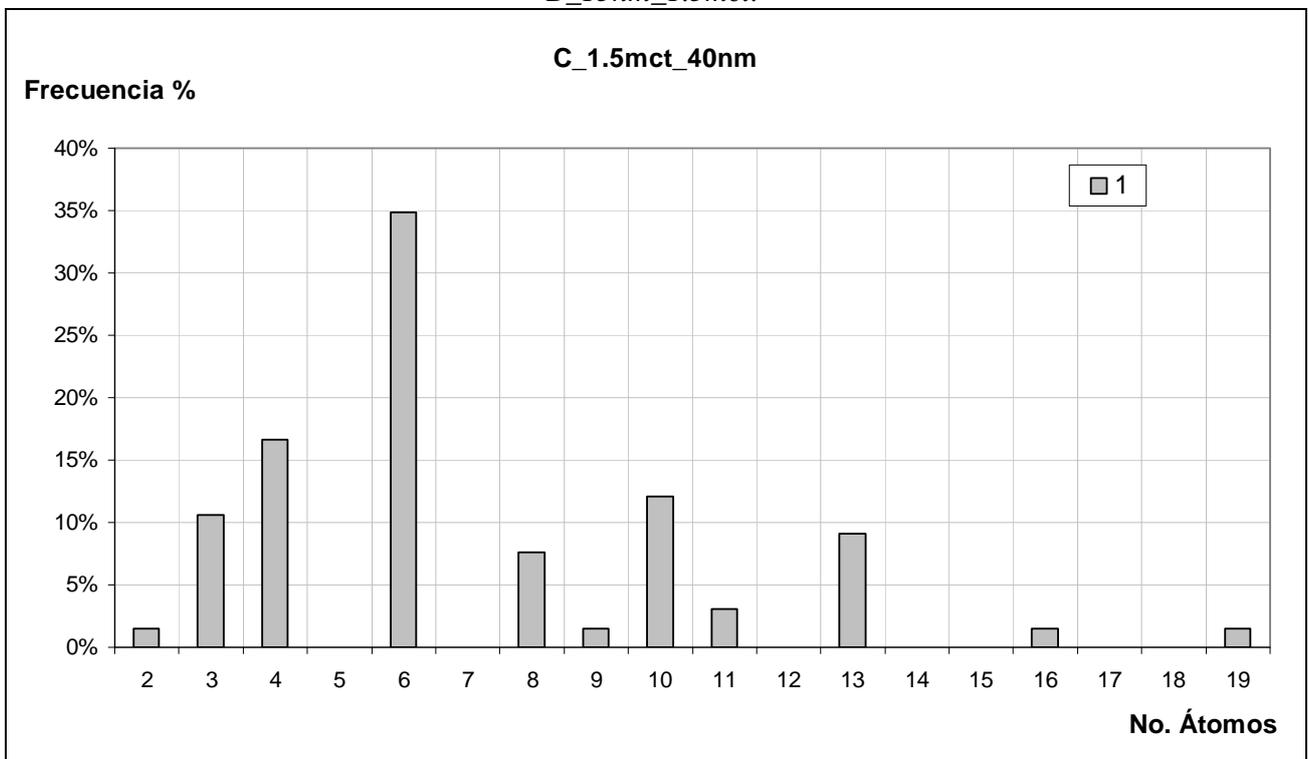
Figuras 27. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores D_5nm_1.5mct.



Figuras 28. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores A_10nm_1.5mct.



Figuras 29. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores B_15nm_1.5mct.



Figuras 30. Frecuencias vs. No. átomos en el cristal para 1, 2 y 3 monocapas en catalizadores C_40nm_1mct.

Los histogramas de las figuras 21 y 22 muestran la distribución de frecuencias de capas de cristal de la fase activa. En estas imágenes se observa los efectos que tiene el tamaño de cristal del soporte, la carga de fase activa y probablemente al método de preparación.

Las figuras 23-30 nos indican la distribución de frecuencias porcentuales de longitud de los cristales vs. No. de átomos del sulfuro de molibdeno, identificadas por el número de capas de los cristales.

Es importante notar que los cristales presentan una moda, para casi todos los casos, en 6 átomos lo que implica una longitud de 4 nm, así al parecer los cristales de sulfuro de molibdeno no crecen de forma continua en toda la superficie del soporte, estos saturan en zonas específicas de forma discontinua, esto sugiere que en la superficie hay una afinidad heterogénea a la fijación de sulfuro de molibdeno, así también se aprecia que los cristales generalmente no saturan la superficie de forma total y la monocapa no se forma.

En el caso de D_5nm para 1 y 1.5 mct (figuras 23 y 27) no presenta una distribución concentrada en un valor como los otros catalizadores, por el contrario presentó una dispersión importante en tamaños y capas ya que mostró cobertura continua en diversos casos, lo que explica parte de la variabilidad de tamaños.

Es posible considerar que esto sucede debido a la distribución de sitios activos en la superficie del soporte, entendiendo por sitio activo de soporte al punto de anclaje ó alojamiento de la fase activa sulfuro de molibdeno en la alúmina.

La formación de los cristales sucede por la impregnación de la superficie con MoS_2 , los primeros cristales forman la monocapa. A continuación, otros se acomodan de manera que forman cristales bi-capa y de tres capas. Recordando que la impregnación de heptamolibdato de amonio se calcula considerando la cantidad de material necesario para cubrir idealmente toda la superficie del soporte con una capa de cristal de fase activa. Al observar la presencia de diversas capas y tamaños, entonces parece que la superficie es no homogénea y tiene influencia directa en el tamaño del cristal de MoS_2 .

En las figuras 24, 25, 26, 28 y 29 se aprecia que, conforme aumenta la carga de molibdeno la frecuencia de cristales monocapa decae y aumenta la proporción de cristales con bi-capa de los tamaños 5, 10 y 15, excepto para el catalizador C_40 nm (figura 30) su frecuencia de cristales bi-capa es baja y aumenta los de la monocapa.

Se sospecha que estos resultados se relacionan con la cantidad de sitios hidróxilo (-OH) que tiene cada soporte y que tiene un efecto sobre la dispersión del sulfuro de molibdeno. En la figura 31 se presentan los resultados de Bokhimi que muestra una alúmina de transición (γ -alúmina). Se puede observar como cambia la fracción ($X_{\text{-OH}}$) de hidroxilos como función del tamaño del cristal y se interpretan como una medida del grado de des-hidroxilación de la superficie, teniendo el valor de 2 la bohemita y el extremo 0 se presenta para la α -alúmina completamente des-hidroxilada, por otra parte J. Reradon *et al*²³ mencionan que en la alúmina existen diferentes tipos de hidroxilos de los cuales algunos presentan alta reactividad capaces de coordinar al molibdeno de forma que éste termina inactivo, muestra su existencia con resultados de Espectroscopia por Infra-Rojo con Transformada de Fourier (FT-IR).

Bokhimi²¹ explica que la relación de hidroxilos se ve afectada por el tamaño de cristal de la alúmina debido principalmente a que el tamaño de cristal disminuye, el área de éste se incrementa generando así una mayor adsorción de agua precursora de estos sitios hidroxilos en la superficie, de aquí que se presente un máximo en alúminas con tamaño nominal bajo.

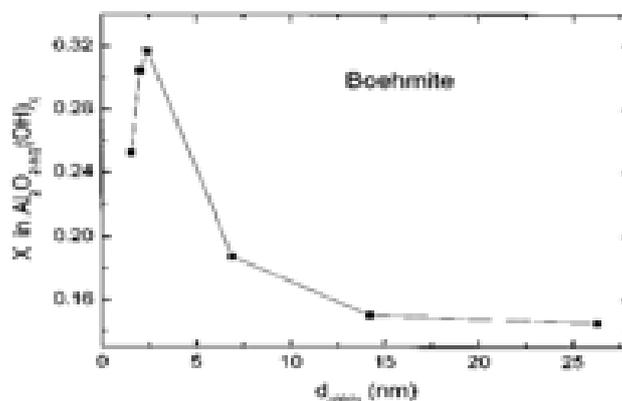


Figura 31. Comportamiento de la fracción de hidroxilos en la superficie vs. el tamaño de cristal de γ -alúmina.

H. Knözinger²⁴ identifica 5 tipos de (-OH) en la superficie de la alúmina, él explica que éstos grupos surgen por fallas en el cristal en presencia de agua químisorbida o físisorbida, la superficie posee cargas heterogéneas con espacios ácidos o básicos considerados como sitios activos, estos sitios son los espacios de “anclaje” de la fase activa. Considerando ésta idea la superficie del soporte tiene en algunas zonas alta afinidad al MoS₂ y en otras baja.

Se debe recordar que en nuestras preparaciones de una monocapa se utiliza la cantidad de metal necesaria para cubrir “idealmente” toda la superficie del soporte con una monocapa; pareciera que esto se debe a la heterogeneidad de hidroxilos en la superficie, para la dispersión del Mo en el soporte, ocurre que las zonas más activas alteran esta dispersión “idealizada” del cristal de MoS₂ generando una deficiente cobertura, teniendo zonas libres de fase activa y otras con cristales multicapa.

Al parecer los hidroxilos más reactivos influyen sobre el crecimiento del cristal. Como ya se mencionó, al aumentar la carga en la superficie por un lado del soporte D_5nm se generan cristales más grandes para monocapa y bi-capa, correspondiendo así al crecimiento y dispersión de cristales que se considera como ideal, en tanto para los soportes A_10nm y B_15nm mantienen el tamaño moda y aumentan la frecuencia de cristales multicapas, empero el catalizador C_40nm presenta prioritariamente la monocapa.

Los histogramas de distribución de frecuencia (figuras 23-30) para cada tamaño de alúmina con una monocapa teórica nos indican como actúan éstas, cuales son los efectos que implican el tamaño de partícula y principalmente se puede apreciar el efecto que tiene la superficie sobre la dispersión de la fase activa.

Recordando que la moda de cristales se encuentra en 4 nm donde corresponde a una zona cercana al máximo de la fracción (X) de hidroxilos de la figura 31 de Bokhimi,; contrario a esto el soporte D para 1.5 mct genera cristales con diversos tamaños y con una relación de frecuencia de cristales monocapa con bi-capa casi uno a uno, correspondiendo a una saturación de la superficie.

En el soporte D con 1.5 mct tiene una dispersión de los tamaños de cristal más amplia, teniendo tamaños desde 2 nm hasta 12 nm e incluso mayores. La obtención de tamaños de cristal de MoS₂ mayores que el tamaño reportado de la γ -alúmina se explica al recordar que este tamaño en particular muestra una cristalografía semiesférica con gran superficie respecto a las otras formas, Knözinger menciona la existencia de esta morfología. Ya se mencionó que esta configuración se presenta en preparaciones sol-gel que dan lugar a alúminas reactivas que podrían llevar al final a catalizadores con baja actividad, ejemplo de esto se puede ver en el trabajo de R. Iwamoto²⁵. Si esto es cierto, es posible que la interacción del molibdeno- γ -alúmina sea muy fuerte. De hecho esto puede observarse en la figura 20 donde se presentan cristales que rodean al soporte, forzando geoméricamente los enlaces del MoS₂ a doblarse.

Como resultado de esta interacción "fuerte" se pueden presentar dos efectos.

- 1) Los enlaces internos del MoS₂ compiten contra los enlaces del Mo con el soporte. Si los enlaces del Mo-Soporte son lo suficientemente fuertes el molibdeno permanece fijo al soporte; pueden tensionar a los enlace internos MoS₂ y entonces el MoS₂ sigue la curvatura del soporte. Esto puede observarse en las diversas micrografías.
- 2) Si la interacción Mo-soporte es demasiado fuerte de modo que no exista la sulfuración y las zonas no cubiertas por sulfuro de molibdeno sean espacios de óxido de molibdeno no activado.

Así entonces si la fuerza es lo suficientemente fuerte es posible que no se forme la fase activa o no generen cristales de MoS₂ y consecuentemente sitios activos (Mo en las orillas) al cubrir el soporte. De hecho ya ha sido probado que los hidroxilos más reactivos (hidroxilos IB en el modelo de Knözinger) dan lugar a especies de molibdeno tetraédricas (Mo^{VI}); los óxidos de Mo con esta estructura son mas difíciles de sulfurar por la fuerza de enlace; como consecuencia se tiene una caída en la actividad de los catalizadores²⁶.

En este trabajo se puede indicar que el aumento en la fuerza de las interacciones entre el soporte y el Mo, se observa en la figura 20 donde los cristales de sulfuro de molibdeno son curvos.

Es posible apreciar que el soporte D_5nm presenta tamaños muy superiores a los que limita el soporte, esto se debe principalmente debido a que se presentó un efecto de aglutinamiento en algunas partículas de alúmina dando como resultado que haya cristales de alúmina unidos por el sulfuro de molibdeno.

Retomando que el soporte D_5nm se presenta como una semiesfera entonces podemos asumir que el D_m de impregnación no está en la misma proporción. Por un lado, se considera que las otras alúminas como láminas y debido a lo que observamos en las micrografías, el perfil del cristal de MoS₂ es prácticamente el "perímetro" del soporte, entonces una aproximación de la relación con el diámetro de las partículas hexagonales es:

$$D_m = \pi D$$

Lo que indica que la limitante de la superficie en el soporte D_5nm cambia y para poderlo considerar y comparar como una laminilla hexagonal se toma un diámetro máximo equivalente.

Con la fórmula anterior el soporte de 5nm se puede considerar como una laminilla con un diámetro de 15nm y retomando el modelo de Kasztelan se obtiene una eficiencia de 0.09 en el uso de Mo (figura 31), la eficiencia se corrige por la forma del soporte.

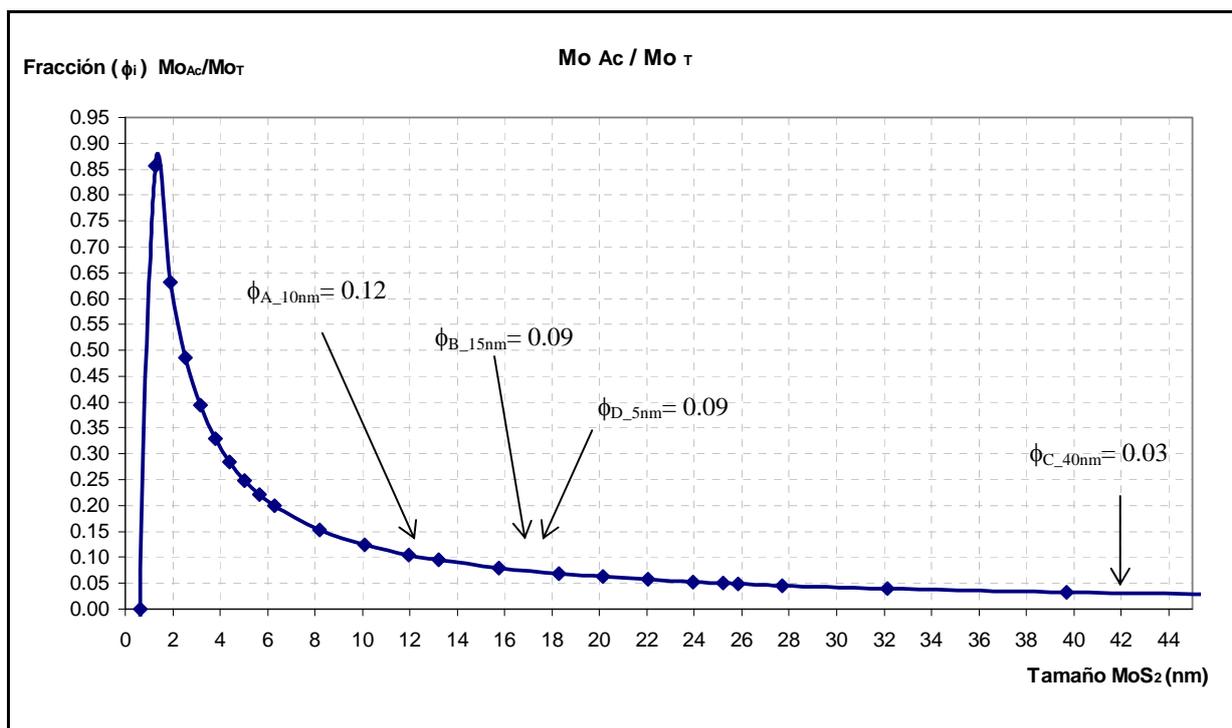


Figura 32. Eficiencia vs. Tamaño de cristal, muestra la corrección del tamaño del catalizador D_5nm a D_15nm.

Con los datos de frecuencias % vs. No. átomos podemos evaluar el promedio ponderado de la "eficiencia" de la fase activa en todo el catalizador y se obtiene la figura 33 donde apreciamos el efecto del tamaño de cristal sobre estos índices de eficiencia del catalizador.

De acuerdo al modelo de Kasztelan, los sitios activos se presentan en las orillas de los cristales de molibdeno. Con esta idea podemos calcular los sitios potencialmente activos en un cristal de la siguiente manera:

$$\phi_i = \frac{\text{número de átomos de molibdeno en el perímetro}}{\text{número total de átomos de molibdeno en el cristal}}$$

Para tomar en cuenta lo que ocurre en los cristales de cada catalizador se utiliza el promedio ponderado, este índice nos daría una medida de origen estadístico sobre como dispersa cada soporte. Este promedio de la eficiencia consiste en: La suma de los *productos* *i* entre frecuencia de un cristal *i* y su eficiencia individual *i*, este índice de eficiencia nos muestra el efecto del tamaño del soporte en la dispersión y creación de orillas, los resultados se muestran en la tabla 10 y figura 33.

$$\phi_{prom} = \sum_{i=2}^n f_i \cdot \phi_i$$

Donde f_i es la frecuencia porcentual del tamaño cristal i

ϕ_i Es la fracción de molibdeno posiblemente activo en el cristal i

i Es el tamaño de cristal en nm.

Tabla 10. Muestra las eficiencias en el uso de Mo, para cada uno de los catalizadores para 1 y 1.5 mct.

Tamaño	Longitud	ϕ_{prom}	
		1mct	1.5mct
D	5	0.3588	0.1778
A	10	0.3299	0.3015
B	15	0.4437	0.3686
C	40	0.3972	0.3389

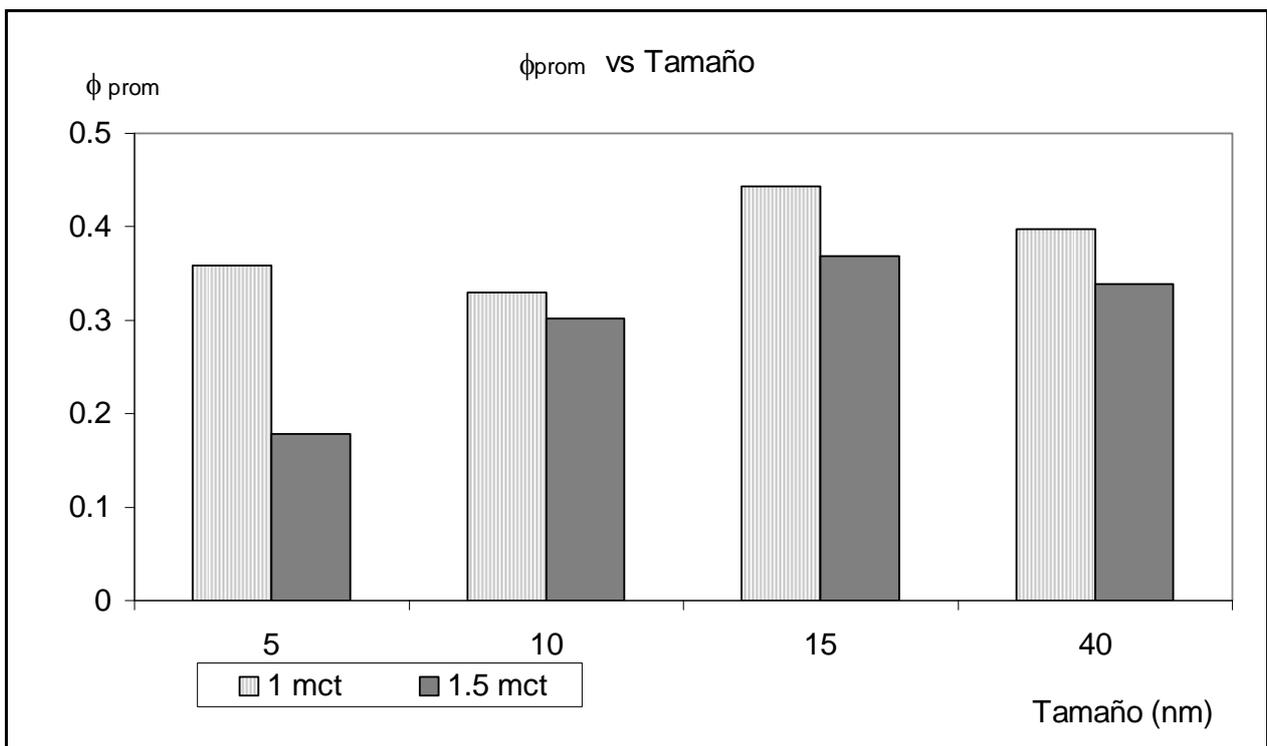


Figura 33. Que muestra los valores de "Eficiencia" de Mo vs. Soportes y K vs. Soportes para los diferentes catalizadores.

Este valor de ϕ_{prom} es una variable intensiva y nos indica la influencia del soporte en el uso de la fase activa. La figura 34 presenta la localización sobre la gráfica de la eficiencia del catalizador en el uso de molibdeno según el tamaño de cristal de la fase activa. Las flechas sólidas indican la eficiencia de una monocapa teórica y las punteadas muestran la eficiencia para 1.5 mct.

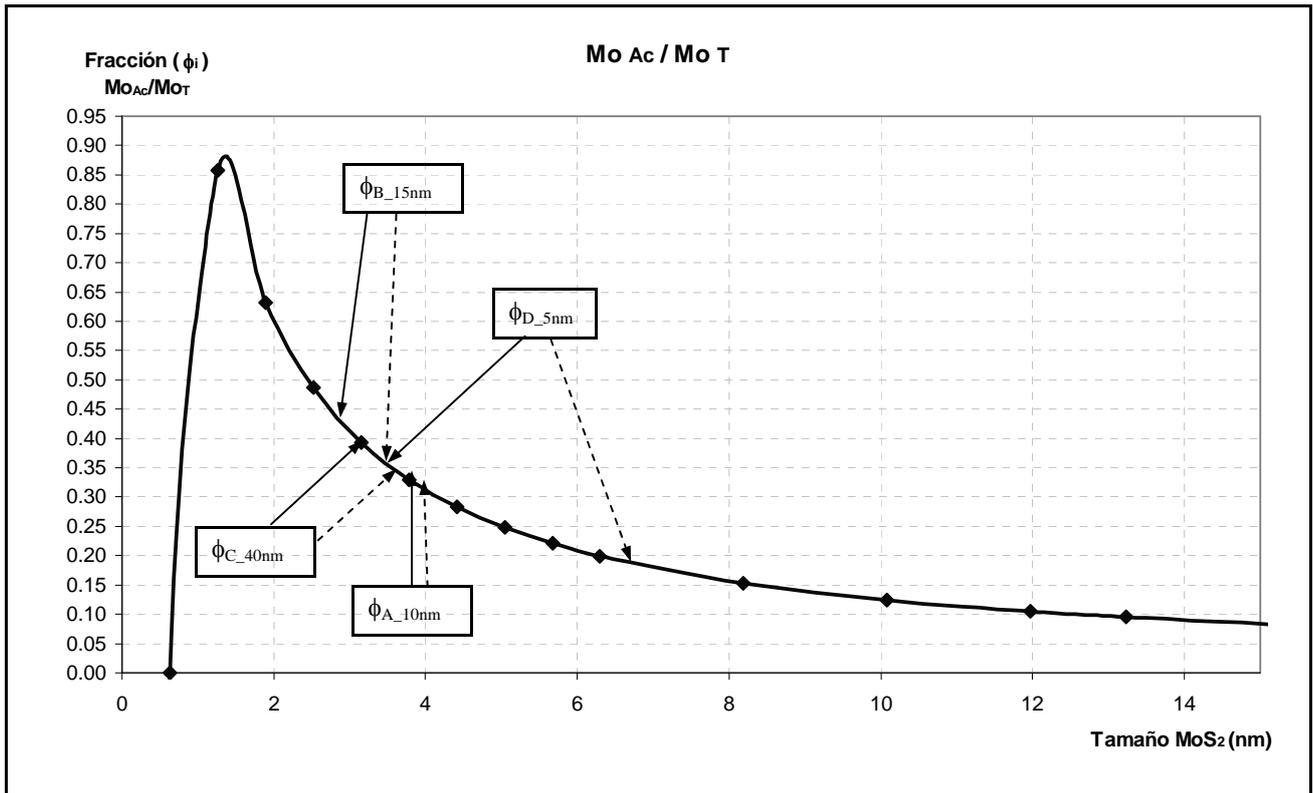


Figura 34. Que muestra la localización de la Eficiencia de cada catalizador vs. el tamaño del MoS₂ para cada catalizador par las cargas de 1 y 1.5 mct.

En la figura 34 se puede observar que la eficiencia de los catalizadores en el uso de molibdeno es $B > C > D > A$ para una monocapa, para la carga de 1.5 la serie es $B > C > A > D$. Con esta predicción se esperaría que la actividad correspondiera de forma directa a la creación de orillas. Es importante recordar que se puede ver a la eficiencia como un índice de creación de orillas.

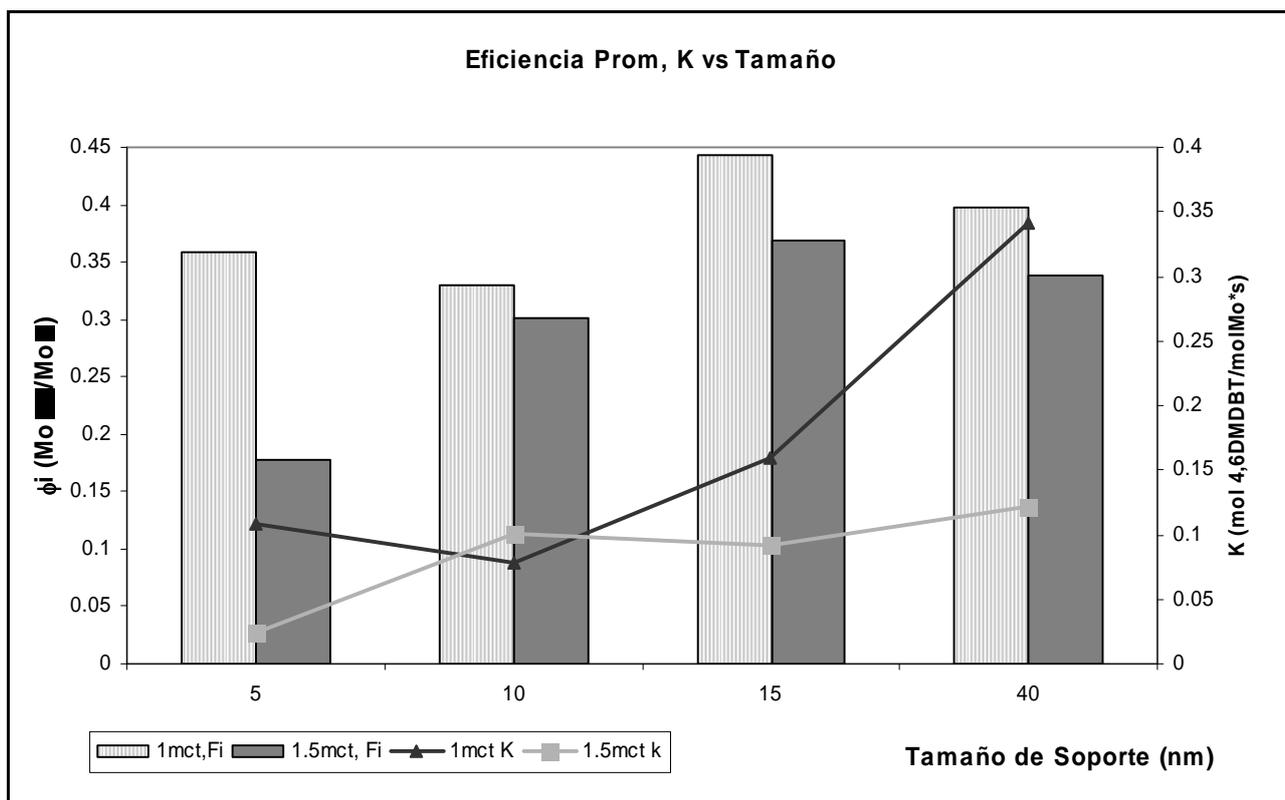


Figura 35. Muestra las gráficas de los coeficientes cinéticos y ϕ_{prom} Vs. tamaño de cristal del soporte

Como conclusión de la figura 35: se tomaron dos variables distintas 1) la geométrica relacionada con la fase activa y 2) la variable cinética respecto a todo el catalizador comparadas sobre sus concernientes soportes, la forma general de la curva cinética corresponde en cierta medida con la predicción geométrica, esto parece indicar que la base de la hipótesis es correcta respecto al tamaño del cristal de sulfuro de molibdeno, pero en lo que concierne al efecto limitante del soporte las consideraciones deben ser replanteadas, ya que como se mencionó los efectos del tamaño posiblemente afectan a la dispersión y actividad de los sitios hidroxilos en el soporte. Dicho de otra forma el coeficiente cinético se postula como una función del tamaño de cristal, aún que no de forma directa ya que se tienen que considerar otros factores, tales como los tipos de hidroxilos en la superficie y el porcentaje que corresponda a las vecindades de éstos sitios, el proceso y otros factores de control en la de síntesis del soporte, etc.

Considerando las similitudes, entre el catalizador D_5nm con la corrección del tamaño se esperaría un comportamiento similar al de B_15nm en la predicción, esto no sucede en la predicción más aún hay una similitud en la actividad, que se ve realizada por la baja actividad de A_10nm. Es importante notar que el modelo de predicción solo considera cristales monocapa de allí que se explique el porque la baja eficiencia promedio de A_10nm muestra con respecto a la esperada por la predicción. Retomando las diferencias de D_5nm con respecto a B_15nm se pueden explicar por un lado el efecto de la interacción entre el Mo y el soporte es mayor, se debe recordar que el método sol-gel da alúminas más reactivas que pueden generar Mo tetraédricos que no se sulfuran fácilmente y que no se perciben en HRTEM, para demostrar su existencia hay que hacer uso de otras técnicas.

El comportamiento del coeficiente cinético puede ser explicado por la relación de hidroxilos en la superficie de alúmina ya que el tamaño, como lo muestra Bokhimi es un factor en la concentración (X) de (OH-), dado que hay una mayor concentración de hidroxilos conforme el tamaño de cristal del soporte decae, así entonces la formación de óxidos de molibdeno con estructura cristalina tetraédrica y no saturables puede ser mas favorecida, de aquí se puede considerar que conforme cae el tamaño, al momento de pasar de bohemita a alúmina, la concentración y dispersión de hidroxilos que favorecen la formación de sulfuro de molibdeno se reduce, es importante considerar para investigaciones futuras los efectos de las temperaturas de calcinación en la preparación de alúmina y la caracterización de su superficie.

De los gráficos 32-35 podemos decir que el aumento de carga, promueve el crecimiento de cristales multicapas para los casos A, B y D, lo cual los hace más ineficientes ya que el hecho de tener multicapas genera un desperdicio de molibdeno; por el contrario este efecto no se observa en C debido a que probablemente la concentración de hidroxilos de "mediana" fuerza en la superficie parecen ser constantes y por tanto tienen una dispersión de sitios de anclaje casi invariable, por ello la superficie es mas susceptible de impregnación de cristales monocapa.

El soporte D, como ya se mencionado, presenta cristalografía esférica debido posiblemente por el método de preparación por sol-gel, esto combinado con el efecto de aglutinamiento explica

la frecuencia de cristales mayores al diámetro de la partícula y explica la baja actividad de sus cristales, éste efecto de soportes esféricos lo comparte con el soporte B_15nm que en algunas micrografías presentaron esta cristalografía.

7. CONCLUSIONES

El tamaño de cristal del soporte tiene diversos efectos sobre la actividad del catalizador para la HDS del 4,6-DMDBT.

Respecto a la determinación del tamaño del soporte se puede concluir que el tamaño nominal provisto por el IMP es adecuado.

En la determinación del tamaño de cristal del sulfuro de molibdeno en los catalizadores por HRTEM podemos concluir que la morfología mostrada por D_5nm es del tipo semi-esférica o curvada, no de laminilla. El soporte C_40nm presento la mayor frecuencia de cristales monocapa, los cuales según el modelo de Kasztelan son los más eficientes

En la predicción de la actividad por el modelo de Kasztelan se puede observar que la correlación con la actividad es suficientemente buena; por ejemplo, en el caso de los catalizadores con soporte C_40nm, que presentan cristales de tamaño menor al de 40nm y mostró mayoritariamente cristales monocapa; pareciera ser este el de mayor actividad catalítica en la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT, esto lo podemos ver en las figuras 18, 26 y 30.

Considerando lo anterior se puede entonces el tamaño de 40nm como el mas recomendable, bajo las condiciones de reacción y análisis, para la HDS del 4,6DMDBT.

El tamaño del cristal de alúmina no es el único factor que se debe considerarse, ya que el método de preparación afecta la actividad de la superficie del soporte y la morfología de los cristales, con sus implicaciones en la génesis de los cristales de óxidos de Mo (tetraédricos), los cuales se ven favorecidos por ciertos grupos de hidroxilos identificados como 1B por Knözinger.

El promedio ponderado de eficiencia del catalizador que tiene un origen geométrico y estadístico presenta la parte correspondiente a la fase activa, mas aun así el efecto que el soporte tiene sobre la eficiencia tiene su origen en las posibles vecindades de sitios -OH en la superficie que podrían ser los directores del crecimiento y desempeño de los cristales del MoS₂.

Es importante notar que la concentración de hidroxilos juega un papel importante tanto en la dispersión, el tamaño de los cristales de fase activa y la cantidad de capas de fase activa en los catalizadores.

En el caso del soporte D_5nm podemos concluir que la fase activa aprovecha la forma del soporte debido a la actividad de la alúmina que forzó al Mo a curvarse sin quebrarse. Cuevas²⁶ menciona este efecto, y propone la adición de flúor (F⁻) el cuál reacciona preferentemente con los hidroxilos 1b (los más activos) favoreciendo los MoO_x octaédricos y por tanto una mayor actividad del catalizador.

8. RECOMENDACIONES

Es importante mencionar que los errores de la cromatografía de gases no permiten que los resultados sean totalmente concluyentes ya que en el proceso se acarrearon diversos errores que se pueden apreciar en los datos de conversión vs. tiempo. Se recomienda hacer uso de un estándar interno para tener un factor de atenuación de errores, puede ser sulfurado para trabajar con el detector PFPD del cromatógrafo y/o un compuesto como el decano para poder trabajar mejor el detector FID.

Se recomienda hacer una caracterización de la superficie del soporte para conseguir certeza respecto a la actividad de los hidróxidos, también se recomienda hacer investigación en los efectos de las temperaturas de calcinación respecto a la concentración y tipos de hidróxidos en superficie.

Es posible mejorar la predicción del modelo de Kasztelan si se consideran las variables de las capas múltiples, así también se podría agregar una variable que considere el promedio de cristales por micrografía o mas detalladamente hacer mediciones del área que se aprecia en éstas, obteniendo así una estimación de cristales por área para poder comparar.

9. ANEXOS

9.1 Lista de símbolos

M_{OT}	Mo total en un cristal de sulfuro de molibdeno
M_{Oo}	Mo en las orillas de un cristal de sulfuro de molibdeno
M_{OE}	Mo en las esquinas de cristal de sulfuro de molibdeno
M_{OAc}	Mo con posibilidades de ser activo en el cristal de sulfuro de molibdeno
θ	Angulo de rotación en el análisis XRD
X_A	Conversión del reactivo A
A_i	Área bajo la curva del reactivo A en el tiempo i, extraído por cromatografía de gases
A_E	Área específica de soporte [m^2/g]
ρ_{solv}	Densidad del hexadecano [g/cm^3]
ρ_{sol}	Densidad de la solución [g/cm^3]
g_{sop}	Gramos de soporte [g]
g_{cat}	Gramos de catalizador [g]
Q	Carga de fase activa en el soporte [$mol Mo/g_{cat}$]
Q_L	Carga de fase activa en el soporte por lote [$mol Mo/Lote$]
$-r_a$	Rapidez de desaparición de A
k	Coefficiente cinético de reacción en [h^{-1}]
K	Coefficiente cinético de reacción en [$mol_{4,6DMDBT} / (mol_{MOac} * s)$]
\mathcal{L}	Longitud interatómica azufre-azufre en los cristales de sulfuro de molibdeno
\mathcal{B}	Longitud de un lado del cristal de sulfuro de molibdeno hexagonal [nm]
\mathcal{D}_m	Diámetro máximo del cristal de sulfuro de molibdeno hexagonal [nm]
ϕ_i	Eficiencia de un cristal i de sulfuro de molibdeno

ϕ_{prom}	Eficiencia del catalizador por la contribución de cada cristal i de sulfuro de molibdeno
V	Volumen del lote de solución [ml]
V_p	Volumen de poro del soporte [cm^3/g]
g_L	Gramos de catalizador por lote [g_{cat}/lote]
N	Número de capas
n	Número de átomos un lado del sulfuro de molibdeno hexagonal

9.2 Cálculos

9.2.1 Preparación del catalizador

La solución de impregnación se preparó para tener como carga teórica 1 mct y 1.5 mct que implican 2.8 átomos/nm² y 4.2 átomos Mo/nm² respectivamente, con los datos el área superficial y volumen de poros de las alúminas se calcula la concentración de la solución.

Ejemplo catalizador D_5nm_1mct, con impregnación incipiente de heptamolibdato de amonio, Merck al 99%.

$A_E = 307 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$, $PM_{HMA} = 1,235.68 \text{ g/mol}$, 1mct = 2.8 atm. Mo/nm², Masa = 0.7475 g.

El volumen de solución (V_s) es el suficiente para generar una humectación de la muestra, es suficiente solo para cubrir el volumen vacío en el soporte.

$$V_s = \text{Masa} \cdot V_p = 0.7475 \text{ g} \cdot 0.52 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 0.388 \text{ cm}^3$$

$$\text{Mol}_{\text{Mo}} = \text{masa} \cdot A_E \cdot \text{carga}$$

$$\text{Mol}_{\text{Mo}} = 0.7475 \text{ g} \cdot \frac{307 \text{ m}^2}{\text{g}} \cdot \frac{2.8 \text{ atm Mo}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atm Mo}}$$

$$\text{Mol}_{\text{Mo}} = 1.067 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}$$

Dado que el heptamolibdato de amonio contiene 7 átomos de Mo, entonces la relación es de 7:1.

$$\text{Mol}_{\text{HMA}} = 1.067 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{\text{HMA}}}{7 \text{ mol}_{\text{Mo}}} = 1.524 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{HMA}}$$

Considerando la pureza del HMA la masa es:

$$M_{\text{HMA}} = 1.524 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{HMA}} \cdot \frac{100}{99} \cdot \frac{1235.86 \text{ g}_{\text{HMA}}}{1 \text{ mol}_{\text{HMA}}} = 0.1903 \text{ g}_{\text{HMA}}$$

Posterior a la impregnación se pasa a un proceso de calcinación y posteriormente a la activación del catalizador.

9.2.2 Procedimiento de los datos cinéticos

Conversión del tiempo 2 para el catalizador A_10mn_1mct.

$$A_0 = 50,824, A_2 = 42,725; X_A = \frac{A_0 - A_x}{A_0} = \frac{50,824 - 42,725}{50,824} = 0.1593$$

El coeficiente cinético se obtuvo por regresión en Excel usando el método integral para probar el orden de la reacción, dado el modelo a estimar se hizo uso de Origin Pro 7.0 para la estimación del coeficiente k , este se encuentra en unidades de $[h^{-1}]$, para que sea comparable el coeficiente cinético se transforma a K con unidades de $[\text{mol}_{4,6\text{-DMDBT}} / (\text{mol}_{\text{Moac}} \cdot \text{s})]$.

$$k = 0.0997 \text{ h}^{-1}, \rho = 0.778 \text{ g/cm}^3, 1\text{mct} = 2.8 \text{ átomos Mo/ nm}^2, A_{E_A_10\text{nm}} = 297 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{sop}},$$

$$C_{4,6\text{-DMDBT}} = 1000 \text{ ppm}, PM_{4,6\text{-DMDBT}} = 188 \text{ g/mol}, V = 40 \text{ mL}, g_L = 0.25 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{lote} = 0.0025 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{lote}$$

$$C_{4,6\text{-DMDBT}} = 1000 \text{ ppm} = \frac{1000 \mu\text{g}_a}{1 \text{ g}_{\text{solv}}} \cdot \frac{1 \text{ g}_{\text{solv}}}{1 \text{ g}_{\text{sol}}} \cdot \frac{1 \times 10^{-6} \text{ g}_a}{1 \mu\text{g}_a} \cdot \frac{0.778 \text{ g}_{\text{sol}}}{1 \text{ mL}_{\text{sol}}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_a}{188 \text{ g}_a} \cdot \frac{40 \text{ mL}_{\text{sol}}}{1 \text{ lote}} =$$

$$C_{4,6\text{-DMDBT}} = 1.6553 \times 10^{-04} \frac{\text{mol}_{4,6\text{-DMDBT}}}{\text{lote}}$$

$$Q = \frac{2.8 \text{ at. Mo}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ at Mo}} \cdot \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \cdot \frac{297 \text{ m}^2}{1 \text{ g}_{\text{sop}}} \cdot \frac{1 \text{ g}_{\text{sop}}}{1 \text{ g}_{\text{cat}}} = 0.001380 \frac{\text{mol}_{\text{Mo}}}{\text{g}_{\text{cat}}}$$

$$Q_L = \frac{0.0025 \text{ g}_{\text{cat}}}{1 \text{ lote}} \cdot \frac{1.380 \times 10^3 \text{ mol Mo}}{1 \text{ g}_{\text{cat}}} = 3.4523 \times 10^{-07} \frac{\text{mol}_{\text{Mo}}}{\text{lote}}$$

$$K = 0.0997 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{1.6553 \times 10^{-04} \text{ mol}_{4,6\text{-DMDBT}}}{\text{lote}} \cdot \frac{\text{lote}}{3.4523 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{Mo}}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} =$$

$$K = 1.3278 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}_{4,6\text{-DMDBT}}}{\text{mol}_{\text{Mo}} \cdot \text{s}}$$

A este coeficiente cinético hay que hacerle correcciones por la eficiencia en el uso del molibdeno con el coeficiente ϕ_i .

9.2.3 Cálculos geométricos

El cálculo del tamaño en nanómetros se calcula a partir del tamaño en escala, como ya se había mencionado la lupa presentaba una regla de 0-10 correspondiendo a 5 u.a. por 20 nm, por ello una unidad corresponde a 4 nm.

Ejemplo: Catalizador A_10nm_1mct tamaño de escala 1.1,

$$D_m = 1.1 \text{ u.a.} \cdot \frac{4 \text{ nm}}{1 \text{ u.a.}} = 4.4 \text{ nm}$$
$$B = \frac{D_m}{2} = \frac{4.4 \text{ nm}}{2} = 2.2 \text{ nm}$$

Dado que la distancia interatómica $\mathcal{L} = 0.315 \text{ nm}$ entonces en número de átomos en \mathcal{B} es

$$n = \frac{B}{0.315} = 2.2 \text{ nm} \cdot \frac{1 \text{ atm.Mo}}{0.315 \text{ nm}} = 6.984 \text{ atmMo} = 7 \text{ atmMo}$$

La "eficiencia" (ϕ) de este cristal es la relación entre los átomos con posibilidades de ser activos (Mo_{act}) y el total de átomos de molibdeno (Mo_T).

$$\phi_i = \frac{(\text{Mo}_E + \text{Mo}_O)}{\text{Mo}_T} = \frac{(6n - 6)}{(3n^2 - 3n + 1)} = \frac{(6(7) - 6)}{(3(7)^2 - 3(7) + 1)} = \frac{36}{127} = 0.283$$

9.2.4 Análisis estadístico del tamaño de cristal por HRTEM

Después de contabilizar los cristales en cada micrografía se estratificaron por número de capas de cristal y posteriormente se contaron por longitud de cristal, con estos conteos se calcularon las frecuencias porcentuales de cristales de una dimensión dada. Con los datos de dimensión se puede calcular, con el modelo de Kasztelan el número de átomos en las orillas y en las esquinas. En la tabla 11. Se pueden ver los resultados para el catalizador A_10nm_1mct, para cristales con una capa, el total en las micrografías es de 815.

Tabla 11. Conteos y frecuencia % del catalizador A_10nm_1mct, cristales de una capa.

Tamaño		No. átomos en D_m	Cantidad de cristales	Frecuencias %
Escala	nm			%
0.3	1.26	2	4	0.84%
0.5	1.89	3	91	19.12%
0.6	2.52	4	81	17.02%
0.8	3.15	5	18	3.78%
0.9	3.78	6	108	22.69%
1.1	4.41	7	5	1.05%
1.3	5.04	8	27	5.67%
1.4	5.67	9	5	1.05%
1.6	6.3	10	36	7.56%
1.7	6.93	11	2	0.42%
1.9	7.56	12	0	0.00%
2.0	8.19	13	38	7.98%
2.2	8.82	14	3	0.63%
2.4	9.45	15	0	0.00%
2.5	10.08	16	22	4.62%
2.7	10.71	17	0	0.00%
2.8	11.34	18	0	0.00%
3.0	11.97	19	8	1.68%
3.2	12.6	20	0	0.00%
3.3	13.23	21	0	0.00%
Mayores			28	5.88%
Total			476	100%

Estratificación de conteos por capas:

Tabla 12. Estratificación de capas para el catalizador A_10nm_1mct.

A_10nm_1mct	Cantidad	Frecuencia
n	de cristales	%
1	476	58.4%
2	271	33.25%
3	68	8.35%
Total	815	100%

10. REFERENCIAS

- ¹ Cuevas Gracia Rogelio, Obtención de Combustibles Limpios, Memorias del Ciclo de conferencias: La ciencia mas allá del Aula, (2006), Facultad de química, UNAM, Por publicar.
- ² Anie-Marie Brault, Para comprender el clima y el medio ambiente (2002), Publicaciones CITEM, pp. 84, 97.
- ³ Wark, Kenneth *et al*, Contaminación del Aire. Origen y Control 1990(1990), ED: Limusa, México, DF, pp. 22-58.
- ⁴ Comisión para la Cooperación Ambiental de América del norte en Balance, Emisiones y Trasferencias de contaminantes en América del norte 2002, mayo 2005 Canadá. pp. 33-54
- ⁵ Inventario de emisiones en la zona metropolitana del valle de México año (2004), pp. 43, 47, 270-272.
- ⁶ NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, 1ª Sección, Enero 30, 2006, pp. 64.
- ⁷ Villegas Ortega Eduardo, Preparación y evaluación de soportes de alúmina recubiertos de carbón para catalizadores de hidrotreatmento (2001), Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 2- 6.
- ⁸ F. Luck, (1991), A reveiw of support effects in the activity and selectivity of hidrotreating catalysts, *Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 100, 781-790.*
- ⁹ J. M. Smith, Ingeniería de la cinética química (1986), continental ED.
- ¹⁰ D.D. Whitehurst *et al*. Assements of limitations an potentials for improvements in deep dezulfurizations through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways, *Catalysis Today* 45, 299-305, (1998)
- ¹¹ Monterra Claudio, G. Magnacca, *Cat. Today*, 27(1996) 497-532
- ¹² S. Kasztelan, A descriptive model of surface sites on MoS₂(WS₂) particles, *Langmuir* 6, 590-595 (1990)
- ¹³ Alvin B. Stiles, *Catalyst supports and supported catalysts Theoretical and applied concepts* (1987), Butterworth's Publishers, pp 11-57.
- ¹⁴ Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry* (1992), John Wiley & Sons Ed, pp 393-406.
- ¹⁵ H. Guo *et al.*, Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on γ -Al₂O₃, SBA-15, and HZSM-5, *Cat. Today* (2007), doi:10.1016/j.cattod.2007.07.007
- ¹⁶ S. Kasztelan *et al.* A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalyst, *Appl. Cat.* 13, 127-159 (1984).
- ¹⁷ http://www.parrinst.com/doc_library/members/445M.pdf

¹⁸ Vargas Tah Ana Alejandra, Síntesis y Evaluación de las Hidrotalcitas Ternarias Mg-Zn-Al como precursores de Aditivos para la reacción de SO_x en el proceso FCC (2001), Universidad Nacional Autónoma de México.

¹⁹ http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html

²⁰ T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori. K. Okada, Crystallinity of Boehmite and Its Effect on the Phase Transition temperature of Alumina, *Journal of Materials Chemistry*, 99, (1999), 549-553

²¹ X. Bokhimi, *et al*, Dependence of Boehmite Thermal Evolution on its Atom Bond lengths and crystal Size, *J. of Solid State Chemistry* 161, 319-326, (2001).

²² Origin.Pro 7.5 SR0 v7.5714(B714), 1991-2003 Origin Lab Corp.

²³ John Reardon, Abhaya K. Datye, and Allen G. Sault, Tailoring alumina surface chemistry for efficient use of supported MoS₂, *J. of Cat.* 173, 145-156(1998)

²⁴ H. Knöziger and P. Ratnasamy, Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites, *Cat. Rev. Sci.* 17, 31-70 (1978)

²⁵ R. Iwamoto, J Grimblot, Genesis, characterization and HDS activity of Mo-P alumina based hydrotreating catalysis prepared by a sol-gel method, *Studies in surface Sci. and Cat.* 106, 195-210(1997)

²⁶ Rogelio Cuevas, Jorge Ramirez, Guido Busca, Fluoride modification of Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts Characterization of the changes induced in support and Mo phases, *Journal of Fluorine Chemistry* 122 151-158 (2003).

²⁷ Hedin, Lars O. y Likens, Gene E. Polvo atmosférico y lluvia ácida, (1997) Investigación y Ciencia. Barcelona: Prensa Científica.

²⁸ Ramírez Menses Elizabeth, Estudio de la influencia de las propiedades del soporte en la dispersión de la fase activa en catalizadores de hidrotreatmento (MoS₂/Al₂O₃) (2002), Universidad Nacional Autónoma de México.