



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

EFFECTO DE ADICIÓN DE ÁCIDO TARTÁRICO EN EL DESEMPEÑO DE  
CATALIZADORES DE NiMo EN HDS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
I.Q. ARTURO SÁNCHEZ TRUJILLO

TUTOR PRINCIPAL:  
DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FACULTAD DE QUÍMICA

CD.MX, JUNIO 2017

---



## **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 está 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:** DR. SANIGER BLESA JOSÉ MANUEL, CCADET, UNAM

**Secretario:** DRA. SOLIS CASADOS DORA ALICIA, UAEM

**Vocal:** DR. ROQUERO TEJEDA PEDRO, FQ, UNAM

**1<sup>er.</sup> Suplente:** M. en C. DÍAZ GARCÍA LEONARDO, IMP

**2<sup>do.</sup> Suplente:** DRA. KLIMOVA BERESTNEVA TATIANA E., FQ, UNAM

**Lugar donde se realizó la tesis:**  
**LABORATORIO DE NANOCÁTALISIS, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

TUTOR DE TESIS:

**DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA**

-----  
FIRMA

---

---

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la institución que me formo académicamente.

A mi asesora de tesis, la Dra. Tatiana Klimova Berestneva.

Al CONACYT, por la beca de posgrado otorgada (clave: 416212).

A los miembros del Jurado, por hacerme buenos comentarios en la revisión de la tesis.



---

## Contenido

Listado de abreviaturas.....	6
Índice de figuras.....	8
Índice de tablas.....	11
1. Introducción.....	13
2. Antecedentes.....	14
2.1 Hidrotratamiento.....	14
2.2 Hidrodesulfuración.....	14
2.2.1 Catalizadores de hidrodesulfuración profunda.....	17
2.2.2 Características de la fase activa.....	18
2.3 Preparación de catalizadores para desulfuración profunda.....	21
2.3.1 Efecto del soporte.....	21
2.3.2 Materiales mesoestructurados.....	23
2.3.4 Mejoras en las técnicas de impregnación, efecto de agentes quelantes.....	24
3. Hipótesis y Objetivo.....	28
3.1 Hipótesis.....	28
3.3 Objetivo general.....	28
3.4 Objetivos particulares.....	28
4. Metodología experimental.....	30
4.1.1 Síntesis de los soportes.....	30
4.1.2 Preparación de catalizadores.....	31
4.1.4 Espectrofotometría UV-Vis en disolución.....	32
4.1.5 Fisorción de nitrógeno.....	32
4.1.6 Difracción de rayos X (DRX) de polvos.....	33
4.1.7 Difracción de rayos X (DRX a.b.) de ángulos bajos.....	33
4.1.8 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	33
4.1.9 Reducción a temperatura programada (TPR).....	34
4.1.10 Activación de los catalizadores.....	35
4.1.11 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	35
4.1.12 Evaluación de la actividad catalítica.....	35
5. Resultados.....	37



---

5.1	Caracterización de las especies presentes en las disoluciones de impregnación .	37
5.1.1	Diagramas de existencia-predominio.....	37
5.1.2	Caracterización de las disoluciones de impregnación por espectroscopia UV-Vis.....	47
5.2	Caracterización de catalizadores .....	52
5.2.1	Propiedades texturales.....	52
5.2.2	Propiedades estructurales.....	56
5.2.3	Difracción de rayos X de polvos (DRX de polvos).....	57
5.2.4	Reducción a temperatura programada (TPR).....	60
5.2.5	Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) .....	66
5.2.6	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	69
5.3	Actividad catalítica.....	74
5.3.1	Conversión y productos de reacción del DBT.....	74
5.3.2	Conversión y productos de reacción del 4,6-DMDBT.....	80
5.3.3	Análisis cinético de la reacción de hidrodesulfuración de DBT.....	85
6.	Discusión .....	88
7.	Conclusiones.....	94
Anexo	.....	96
Anexo 1	.....	96
Anexo 2	.....	100
Anexo 3	.....	100
Anexo 4	.....	101
Anexo 5	.....	103
Referencias	.....	108



---

## Listado de abreviaturas

<b>4,6-DMDBT</b>	4,6-Dimetildibenzotiofeno
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenzeno
<b><math>\alpha</math></b>	Grado de reducción de especies oxidadas
<b><math>a_0</math></b>	Parámetro de celda
<b>AC</b>	Ácido cítrico
<b>AT</b>	Ácido tartárico
<b><math>\delta</math></b>	Espesor de pared del SBA-15
<b>BP</b>	Bifenilo
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenzeno
<b><math>d_{100}</math></b>	Distancia interplanar del plano (100) del SBA-15
<b>DCH</b>	Diciclohexilo
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>DDS</b>	Desulfuración directa
<b>DMBP</b>	Dimetilbifenilo
<b>DMBCH</b>	Dimetilbiciclohexilo
<b><math>D_p</math></b>	Diámetro de poro
<b>DRS</b>	Espectroscopia de reflectancia difusa
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X de polvos
<b>DRX a.b.</b>	Difracción de rayos X de ángulos bajos
<b><math>E_g</math></b>	Energía de borde (eV)
<b>FCC</b>	Unidad de proceso de ruptura catalítica
<b><math>f_{Mo}</math></b>	Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos
<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	Alúmina en fase gamma
<b>GRG</b>	Gradientes reducidos generalizados
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>HHDBT</b>	Hexahidrodibenzotiofeno
<b>HHDMDBT</b>	Hexahidrodimetildibenzotiofeno



---

<b>HRTEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
<b>HYD</b>	Hidrogenación
<b>HYG</b>	Hidrogenólisis
<b>LMCT</b>	Transferencia de carga del ligante al metal
<b>MCHT</b>	Metilciclohexiltolueno
$\sigma$	Desviación típica muestral
<b>SBA-15</b>	Siglas en ingles del material de sílice: Santa Barbara Amorphous No. 15
$S_{BET}$	Área específica, calculada con el método BET
$S_{\mu}$	Área específica microporosa, calculada con el método <i>t</i> -plot
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>THDMDBT</b>	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
<b>TPR</b>	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub>
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>UV-Vis</b>	Espectro ultravioleta-visible
$V_p$	Volumen de poro





---

## Índice de figuras

Figura 2.2.1. Esquema de reacción de la hidrodeshulfuración del DBT.....	16
Figura 2.2.2. Esquema de reacción de la hidrodeshulfuración del 4,6-DMDBT.....	17
Figura 2.2.3. Modelo propuesto de las vacancias de azufre . .....	18
Figura 2.2.4. Representación de una partícula de MoS <sub>2</sub> .....	19
Figura 2.2.5. Representación gráfica del modelo “rim-edge” .....	20
Figura 2.2.6. Imagen obtenida por medio de microscopía de tunelaje de la vista superior de un cristal de MoS <sub>2</sub> .....	20
Figura 2.3.1. Actividad de catalizadores NiMo/SiO <sub>2</sub> preparados por la adición de diferentes ligantes.....	25
Figura 2.3.2. Superficie de la alúmina recubierta por carbón.....	27
Figura 4.1.1. Diagrama de metodología experimental.....	30
Figura 4.1.2. Energías de bordes de absorción de diferentes especies de molibdeno.....	34
Figura 5.1.1. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) en agua.....	39
Figura 5.1.2. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) en agua.....	40
Figura 5.1.3. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) en disolución acuosa con amoníaco .....	41
Figura 5.1.4. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) y ácido cítrico en disolución acuosa .....	43
Figura 5.1.5. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) y ácido cítrico en disolución acuosa .....	44
Figura 5.1.6. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) y ácido tartárico en disolución acuosa .....	45



---

Figura 5.1.7. Diagrama de existencia predominio de las especies de Ni(II) y ácido tartárico en disolución acuosa .....	46
Figura 5.1.8. Espectros de absorción de las disoluciones de níquel .....	48
Figura 5.1.9. Espectros de absorción de las disoluciones de heptamolibdato de amonio. .	50
Figura 5.1.10. Espectros de absorción de las disoluciones de impregnación .....	51
Figura 5.2.1. Isotherma de adsorción-desorción; distribución del diámetro de poro del soporte y los catalizadores soportados en alúmina.....	53
Figura 5.2.2. Isothermas de adsorción-desorción; distribución del diámetro de poro del soporte SBA-15 y los catalizadores soportados en SBA-15.....	55
Figura 5.2.3. Patrón de difracción de rayos X en ángulos bajos.....	56
Figura 5.2.4. Patrones de difracción de rayos X: de la alúmina y catalizadores soportados	58
Figura 5.2.5. Patrones de difracción de rayos X: del SBA-15 y catalizadores soportados. ..	59
Figura 5.2.6. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en alúmina.....	60
Figura 5.2.7. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en SBA-15 .....	63
Figura 5.2.8. Espectros de UV-Vis de los catalizadores soportados en alúmina.....	66
Figura 5.2.9. Espectros de UV-Vis de los catalizadores soportados en SBA-15 .....	67
Figura 5.2.10. Microscopias de los catalizadores sulfurados .....	70
Figura 5.2.11. Distribución de longitud y apilamiento de los cristalitos de MoS <sub>2</sub> de los catalizadores soportados en alúmina.....	71
Figura 5.2.12. Distribución de longitud y apilamiento de los cristalitos de MoS <sub>2</sub> de los catalizadores soportados en SBA-15. ....	72
Figura 5.3.1. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del DBT con los catalizadores más representativos en alúmina. ....	76



---

Figura 5.3.2. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del DBT con los catalizadores más representativos en SBA-15. ....	78
Figura 5.3.3. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT con los catalizadores más representativos soportados en alúmina.....	81
Figura 5.3.4. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT con los catalizadores más representativos soportados en SBA15. ....	83
Figura 5.3.5. Mecanismo de reacción de HDS de DBT propuesto por Farg [91]......	85
Figura 6.1.1. Orientación de las partículas de MoS <sub>2</sub> .....	90
Figura 6.1.2. Detalle de microscopía y representación de los cristalitas de disulfuro de molibdeno.....	91
Figura 6.1.3. Relación del número de pilas con las constantes de velocidad de desulfuración directa (DDS) y de hidrogenación (HYD) de la molécula de DBT.....	93
Figura anexo. 1. Ejemplo de cálculo de energía de borde para los catalizadores soportados en alúmina. ....	100
Figura anexo. 2. Grafica de comparación entre los datos experimentales y los datos calculados con las constantes de velocidad obtenidas empleando el modelo de secuencia de reacción. ....	107

---

## Índice de tablas

Tabla 4.1.1. Nomenclatura de las disoluciones de impregnación y los catalizadores sintetizados.....	31
Tabla 5.1.1. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI).....	38
Tabla 5.1.2. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II).....	39
Tabla 5.1.3. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II) y el amoniaco.....	40
Tabla 5.1.4. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI) junto con ácido cítrico.....	42
Tabla 5.1.5. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II) con el ácido cítrico.....	43
Tabla 5.1.6. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI) junto con ácido tartárico.....	45
Tabla 5.1.7. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II) con el ácido tartárico.....	46
Tabla 5.2.1. Propiedades texturales de alúmina y los catalizadores soportados en alúmina. .....	52
Tabla 5.2.2. Propiedades texturales de SBA-15 y los catalizadores soportados en SBA-15.	54
Tabla 5.2.3. Características estructurales del SBA-15 y los catalizadores.....	57
Tabla 5.2.4. Comportamiento de reducción de los diferentes catalizadores soportados en alúmina. ....	61
Tabla 5.2.5. Comportamiento de reducción de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15.....	65
Tabla 5.2.6. Valores de energía de borde de los catalizadores soportados en alúmina.....	67
Tabla 5.2.7. Valores de energía de borde de los catalizadores soportados en SBA-15. ....	68
Tabla 5.2.8. Resultados de la caracterización por HRTEM .....	73
Tabla 5.3.1. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en alúmina a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción	75



---

Tabla 5.3.2. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en alúmina en hidrodesulfuración de DBT.....	76
Tabla 5.3.3. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en SBA-15 a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción .....	77
Tabla 5.3.4. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 en hidrodesulfuración de DBT.....	79
Tabla 5.3.5. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores soportados en alúmina a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción .....	80
Tabla 5.3.6. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en alúmina en hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.....	81
Tabla 5.3.7. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores soportados en SBA-15 a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción .....	82
Tabla 5.3.8. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 en hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.....	84
Tabla 5.3.9. Constantes de velocidad aparentes de los catalizadores para la reacción de DBT de la secuencia de reacción.....	86
Tabla 6.1.1. Datos del grado de apilamiento y fracción de molibdeno de las partículas de MoS <sub>2</sub> , y constantes de velocidad para desulfuración directa y la hidrogenación de DBT. ..	88



---

# 1. Introducción

Los combustibles fósiles son usados extensamente en el sector transporte, por ejemplo, en los autos, camiones, locomotoras, navíos y en otros equipos. Debido a la mayor eficiencia de los motores diésel en comparación con los motores de gasolina, se espera incrementarse la demanda de este combustible. El diésel, al ser un derivado del petróleo, contiene cantidades apreciables de azufre; por lo que al emplearlo se obtienen inherentemente emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  que son peligrosas para la salud humana [1, 2]. Además el azufre presente en el diésel también envenena al convertidor catalítico de los automóviles encargado de oxidación, reduciendo su efectividad para la oxidación del dañino monóxido de carbono, hidrocarburos y materia orgánica volátil.

El proceso de hidrotratamiento es de importancia central, porque, permite purificar las corrientes producidas en las refinerías para disminuir las emisiones de azufre a la atmósfera mitigando la lluvia ácida. Se espera que haya una disminución en la oferta de crudo liviano y mediano, aledaño a un incremento en la oferta de crudo pesado y extrapesado [3]; que junto con regulaciones ambientales más estrictas significan grandes cambios operacionales y técnicos para la industria de la refinación del petróleo.

Los usos de los catalizadores de hidrotratamiento se han diversificado, por ejemplo en empleo para tratar mezclas de compuestos derivados de la biomasa. Algunos de los derivados de la biomasa contienen un alto contenido de oxígeno, por lo que requieren ser hidrotratadas para ser usados como combustibles renovables [4, 5]. Por lo anterior, el uso de materiales catalíticos para hidrotratamiento seguirá en aumento, en los próximos años.

El presente trabajo se enfoca en realizar cambios al método de preparación de los catalizadores. Se estudia la factibilidad de emplear ácidos orgánicos, principalmente el ácido tartárico, durante la síntesis del catalizador para mejorar la actividad de catalizadores de NiMo soportados en alúmina y SBA-15.

---

## 2. Antecedentes

### 2.1 Hidrotratamiento

La remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo por tratamientos reductivos sobre sulfuros metálicos se llama hidrotratamiento. Los catalizadores de hidrotratamiento contienen molibdeno y níquel (o cobalto), comúnmente soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6]. Cuando el soporte tiene solo molibdeno, el material tiene actividad catalítica por lo que es considerado como catalizador. No obstante, los catalizadores sulfurados de  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  tienen sustancialmente mayor actividad catalítica que el  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ . Como consecuencia el cobalto y el níquel son considerados como agentes promotores de la actividad. Las formulaciones de  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  son principalmente reservadas para el hidrotratamiento de corrientes donde es indeseable la hidrogenación de dobles enlaces, tales como la alimentación a la FCC. Mientras que la formulación  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  tiene una mayor capacidad de hidrogenación y de hidrodesnitrógenación [7]. Adicionalmente a los metales activos, los catalizadores de hidrotratamiento contienen los así llamados elementos modificadores (aditivos), tales como P, B, F o Cl, que pueden influenciar la actividad catalítica, por ejemplo, modificando la acidez [8].

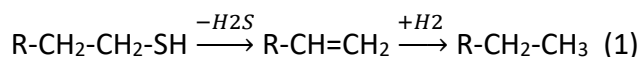
### 2.2 Hidrodesulfuración

Los compuestos organosulfurados están presentes en todas las fracciones del petróleo. Las fracciones que tienen mayor punto de ebullición contienen relativamente más compuestos

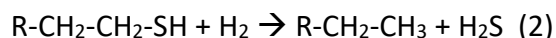
azufrados que a su vez tienen un mayor peso molecular. La reactividad de los compuestos organosulfurados depende fuertemente de su estructura. La fracción de petróleo con bajos puntos de ebullición contiene principalmente compuestos sulfurados de tipo alifático (*e.g.* tioles, sulfuros, disulfuros), que son muy reactivos y fáciles de remover.

Las fracciones de petróleo con altos puntos de ebullición, tales como gasóleo primario (diésel) [9], nafta pesada proveniente de la destilación directa y nafta ligera de la FCC; contienen principalmente tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquilados. Incluso las fracciones de las mezclas más pesadas contienen alquilbenzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. Estos últimos compuestos son más difíciles de remover que los tioles y sulfuros.

La reactividad de los compuestos en la reacción de HDS muestra el siguiente orden: tiofeno > alquiltiofeno > benzotiofeno > alquilbenzotiofeno > dibenzotiofeno, alquildibenzotiofenos > 4,6-dialquildibenzotiofenos. La desulfuración profunda de los combustibles implica cada vez más y más que los compuestos de azufre menos reactivos deben ser convertidos. Los tioles alifáticos pueden reaccionar a través de la eliminación del azufre y posteriormente pueden hidrogenarse:



Y a través de la hidrogenólisis:



Los benzotiofenos y dibenzotiofenos son más difíciles de desulfurar, puesto que el azufre se encuentra en un sistema aromático, que es muy estable [10]. Además estos compuestos pueden presentar dos principales rutas de reacción: la hidrogenación parcial o total de sus anillos aromáticos con la eliminación posterior de azufre, ruta de hidrogenación, y la hidrogenólisis del enlace C-S, conocida como ruta de desulfuración directa. En la Figura 2.2.1 se presenta el esquema de reacción para hidrodeshulfuración de la molécula de DBT.



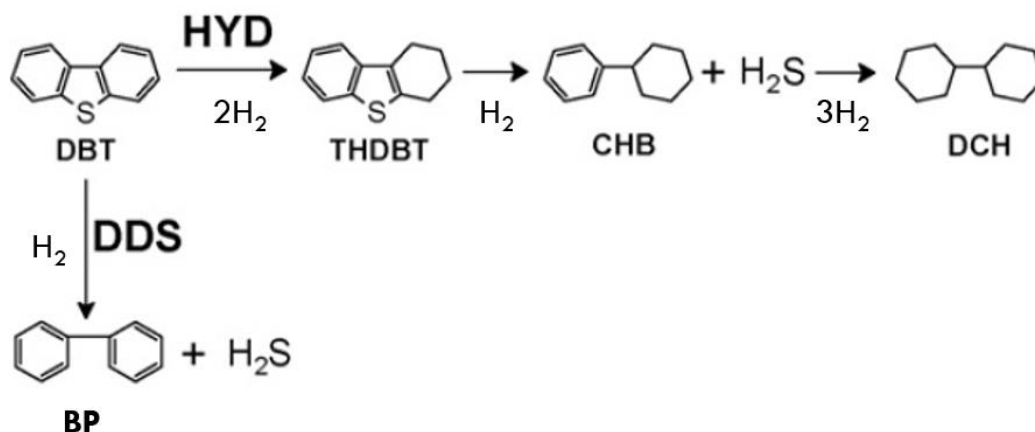


Figura 2.2.1. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración del DBT, adaptación ref. [11].

Mientras que la reacción de los dibenzotiofenos alquilados, que se sabe tiene impedimentos estéricos, ocurre con mayor dificultad. La hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ocurre a través de dos rutas paralelas, Figura 2.2.2. La ruta de la desulfuración directa (DDS) da principalmente 3,3-dimetilbifenilo (DMBP), mientras que la ruta de hidrogenación (HYD) involucra la hidrogenación preliminar de uno de los anillos aromáticos, dando 4,6-dimetil-tetrahidrobenzotiofeno (TH-DMDBT) y 4,6-dimetil-hexahidrobenzotiofeno (HH-DMDBT). Estos intermediarios posteriormente se desulfuran a 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (DMCHB) y 3,3'-dimetilbicalciclohexilo (DMBCH) [11, 12]. Se sabe que los compuestos alquilo sulfurados reaccionan principalmente, mediante ruta de hidrogenación [13].

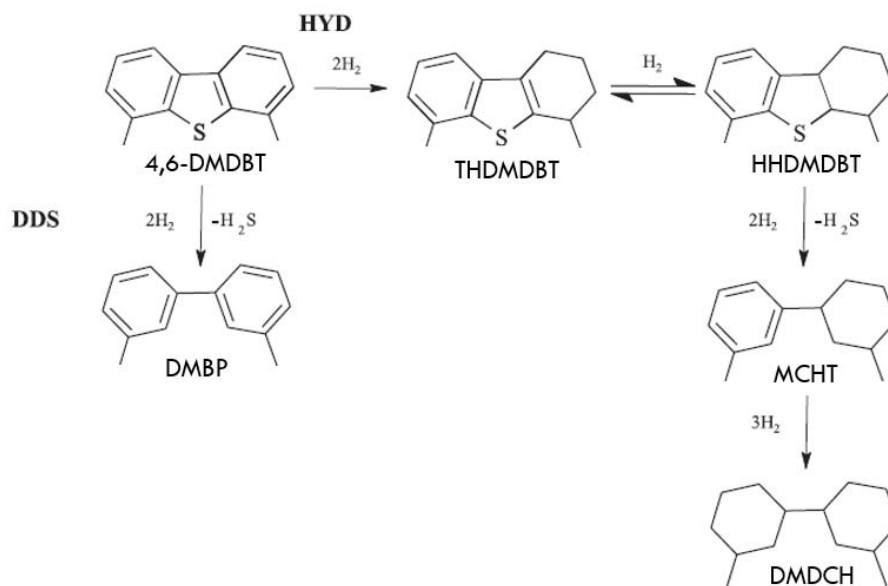


Figura 2.2.2. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT, adaptación de ref. [14].

### 2.2.1 Catalizadores de hidrodesulfuración profunda

Los catalizadores convencionales CoMo y NiMo no son lo suficientemente activos para lograr la desulfuración de diésel a niveles de ultra bajo azufre (UBA) en condiciones de operación normales. Esto requiere condiciones de operación severas tales como alta temperatura, bajo espacio velocidad y altas presiones de hidrógeno [15]. Tales condiciones extremas generalmente llevan a una rápida desactivación del catalizador, ciclos de vida más cortos y bajo rendimiento [16]. Por lo que el desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables es una de las opciones más factibles para reducir el contenido de azufre del diésel y llevarlo a niveles ultra bajos por desulfuración profunda [17].

Estudios han demostrado que se requieren de catalizadores cuatro veces más activos para reducir el contenido de azufre en el diésel de 500 a 50 ppm. Por lo tanto es necesario mejorar la actividad catalítica cuando el contenido de azufre es reducido a niveles muy bajos <15 ppm. Intensos esfuerzos han sido desarrollados por investigadores a lo largo del mundo para desarrollar catalizadores de hidrotratamiento altamente activos para la producción de

diésel UBA; una nueva generación de catalizadores con muy alta actividad en HDS ha sido continuamente desarrollada e incluso comercializada.

El desarrollo y la mejora de los catalizadores de hidrotratamiento han sido posible a través de un claro entendimiento de las propiedades clave, tales como la estructura y características del soporte, además de la naturaleza de la fase activa.

## 2.2.2 Características de la fase activa

La naturaleza de los sitios activos (o fases activas) en los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  con promotor y sin promotor ha sido extensamente estudiada y reportada [17]. Para los catalizadores sin promotor ha sido propuesto que los sitios coordinativamente insaturados (CUS) o los vacancias de azufre en los bordes y esquinas de las estructuras de  $\text{MoS}_2$  son activas en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Los planos basales son inactivos en la adsorción de moléculas y no son importantes para la reacción de hidrotratamiento. En la Figura 2.2.3 se muestra un esquema del modelo de las vacancias de azufre.

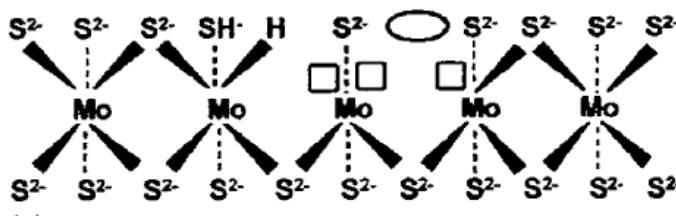


Figura 2.2.3. Modelo propuesto de las vacancias de azufre [18].

Para los catalizadores promovidos por Co y Ni, hay varios modelos estructurales propuestos: intercalación de capas, modelo de contacto sinérgico, modelo de la fase  $\text{NiMoS}$ . De estos modelos el de la fase  $\text{NiMoS}$  propuesto por Topsøe ha sido extensamente aceptado en el presente [19].

Las partículas activas son pequeños nanocristales de  $\text{MoS}_2$  (también llamados “cristalitos”) con los átomos promotores (Ni o Co) localizados en los bordes de las capas (también

llamadas “laminillas” o “pilas”) de  $\text{MoS}_2$  en el mismo plano de los átomos de molibdeno [20]. En la Figura 2.2.4 se muestra de manera esquemática la partícula de  $\text{MoS}_2$ .



Figura 2.2.4. Representación de una partícula de  $\text{MoS}_2$  [21].

Algunos estudios que correlacionaron la estructura y la actividad del sistema catalítico en alúmina, llevaron a la identificación de dos tipos de estructuras NiMoS; una de las cuales exhibe sustancialmente más actividad que la otra [22]. En la estructura NiMoS tipo I se ha propuesto que hay un incompleta sulfuración del molibdeno y éstos presentan algunos enlaces remanentes de Mo-O-Al con el soporte. La presencia de tales enlaces está relacionada con la interacción que ocurre entre el precursor de molibdeno y los grupos OH en la superficie de la alúmina, llevando a un oxígeno enlazado a una estructura de monocapa que dificulta la sulfuración completa.

En las estructuras NiMoS tipo II, el soporte interactúa ligeramente permitiendo la sulfuración completa [19, 22]. En general, la fase NiMoS es menos dispersa y es constituida por múltiples laminillas que no están enlazadas con el soporte. Estudios posteriores han mostrado que el grado de apilamiento de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  y fase NiMoS puede ser modificado por medio de un cuidadoso control en las propiedades del soporte y parámetros de preparación para alcanzar en el soporte la formación de laminillas de  $\text{MoS}_2$ . Estas estructuras tienen así una mayor cantidad de bordes que pueden acomodar mayor cantidad de átomos de níquel para formar un apilamiento con fase NiMoS tipo II.

Paralelamente al desarrollo del modelo de la fase NiMoS, Chianelli desarrolló otro modelo de fase activa conocido como “rim-edge” (bordes y tapas) [23]. Aunque en un principio el

modelo fue desarrollado para partículas no soportadas, ha sido ampliamente usado en la actualidad para partículas soportadas [24]. El modelo propone que la hidrogenólisis (HYG) puede ocurrir tanto en los sitios “rim” como “edge”, mientras que la hidrogenación ocurre en los sitios “rim”. En la Figura 2.2.5 se muestran una representación del modelo “rim-edge”.

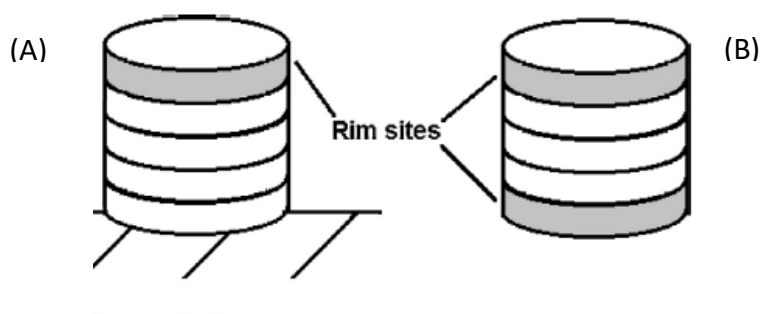


Figura 2.2.5. Representación gráfica del modelo “rim-edge” en color gris se representan los sitios rim, y en blanco los sitios edge; (A) partícula de  $\text{MoS}_2$  soportada, (B) partícula de  $\text{MoS}_2$  no soportada [24].

Recientemente Topsøe ha desarrollado un nuevo concepto de fase activa conocido como sitios “brim”. Este concepto se basa en que la hidrogenación se lleva a cabo en el borde del plano basal. Siempre y cuando el canto del cristal este decorado con níquel. Estos sitios tienen carácter metálico, y tiene la habilidad de llevar a cabo las reacciones de hidrogenación.

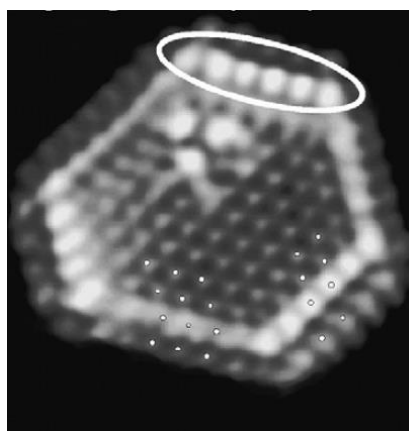


Figura 2.2.6. Imagen obtenida por medio de microscopía de tunelaje de la vista superior de un cristal de  $\text{MoS}_2$ . En el círculo blanco se encuentran los sitios “brim” identificables por ser más brillantes.

## 2.3 Preparación de catalizadores para desulfuración profunda

Es ampliamente aceptado, que en los catalizadores de hidrotratamiento, la fase NiMoS tipo II es altamente activa para HDS. Por lo que para mejorar la actividad de los catalizadores de HDS, buscando una gran cantidad de sitios tipo II, las investigaciones se han enfocado en los siguientes métodos:

- el uso de soportes modificados;
- el desarrollo de nuevos materiales;
- mejoras en el método de impregnación y técnicas de preparación;
- y el uso de aditivos o modificaciones en la formulación del catalizador.

Como se mencionó anteriormente el impedimento estérico de los compuestos refractarios del diésel requiere una mejor capacidad de hidrogenación de los anillos aromáticos de los compuestos azufrados. El uso de soportes con alta acidez puede también mejorar la hidrodesulfuración de los compuestos refractarios por la promoción de las reacciones de isomerización y alquilación, aunque en ocasiones éste efecto es indeseable debido a la disminución de la selectividad.

### 2.3.1 Efecto del soporte

El soporte usualmente provee de una gran área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa. El soporte también proporciona resistencia mecánica al catalizador. El material más extensamente usado como soporte en los catalizadores de hidrotratamiento es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene una adecuada área específica y porosidad, puede además ser extruida en formas deseadas y es barata. Sin



embargo, un gran número de materiales nuevos con gran área específica y otras propiedades convenientes, para usarse como soporte, han sido desarrollados. Estas incluyen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , carbón,  $\text{SiO}_2$ , zeolitas, etc. [25-27]. También se han hecho intentos para modificar la alúmina por la mezcla con zeolitas y otros óxidos tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , con la finalidad de obtener materiales que contengan ventajas favorables de ambos sistemas [28-30]. Los óxidos mezclados tienen razonablemente altas áreas específicas y exhiben propiedades ácido-base que son favorables para la promoción de la desulfuración de dibenzotiofenos alquilados.

La diferencia en la actividad catalítica debido a la influencia del soporte da como resultado variaciones en la interacción metal-soporte, que afecta directamente la dispersión y morfología de los componentes activos. Una fuerte interacción de los iones de níquel y cobalto con el soporte puede retardar su reducción llevando a la formación de especies menos activas. Los estudios demuestran que una fuerte interacción entre el molibdato y el soporte llevan a la formación de estructuras de baja actividad como las especies NiMoS tipo I, que están incompletamente sulfuradas y tienen enlaces remanentes Mo-O-Al. La formación de las fases activas en el catalizador y su dispersión en el soporte es fuertemente influenciada por el soporte y las sales de los metales impregnados.

La interacción con el soporte también es importante en el grado de apilamiento de las estructuras de  $\text{MoS}_2$  y NiMoS. Una muy baja interacción con el soporte resulta en la formación de apilamientos con varias láminas de la fase NiMoS tipo II, que consiste en especies de molibdeno completamente sulfuradas. Estudios recientes han mostrado que el grado de apilamiento en los catalizadores puede ser controlado mediante un cuidadoso manejo de las propiedades del soporte.

Otros estudios han sido concentrados en la naturaleza ácida y básica del soporte además de su interacción con el metal activo. Las mezclas con  $\text{TiO}_2$  han recibido mayor atención debido a que aumentan la acidez del soporte y tienen mayor actividad, en particular para el 4,6-DMDBT [31, 32], que el obtenido sobre soportes convencionales de alúmina. La relación correspondiente a ciclohexilbenzeno (CHB)/ bifenilo (BP) incrementa sobre los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ésto indica que la prehidrogenación del anillo

aromático juega un importante papel en la hidrodesulfuración del DBT, 4,6-DMDBT y sus derivados. Pruebas industriales efectuadas con destilados primarios muestran que los catalizadores con una composición de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (composición 11% molar de  $\text{TiO}_2$ ), reducen los niveles de azufre a *c.a.* 50 ppm bajo condiciones ordinarias de hidrodesulfuración [33].

El uso de soportes de sílice-alúmina amorfa para la HDS ha sido estudiado, su acidez es mediana en comparación con las zeolitas, pero lo suficientemente fuerte para modificar las propiedades de la fase activa y promover la isomerización de los grupos alquilos en el 4,6-DMDBT.

### 2.3.2 Materiales mesoestructurados

Existen materiales que han sido ampliamente estudiados, tales como los silicatos y aluminosilicatos mesoporosos *e.g.* MCM-41, Al-MCM-41, SBA-15; usados como soportes para catalizadores de  $\text{MoS}_2$  promovidos por Co y Ni [34]. La alta área específica de estos materiales permite alcanzar un alto contenido de NiMo sin restringir el acceso a la estructura de la sílice a las moléculas reaccionantes. Así, las ventajas en la actividad catalítica que presentan estos materiales son esperadas debido a las propiedades texturales (tamaños de poro de 2-30 nm, espesor de la pared de 3-7nm), mejorando la dispersión de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ . Por lo tanto se obtienen catalizadores sustancialmente más activos utilizando estos materiales en comparación con los convencionales soportados en alúmina. La acidez superficial de estos materiales puede ser modificada incorporando heteroátomos tales como Ti, Zr y Al.



### 2.3.4 Mejoras en las técnicas de impregnación, efecto de agentes quelantes

Desde que los componentes activos (*i.e.* Mo, Co y Ni) del catalizador de hidrotratamiento son depositados en la superficie del soporte por la impregnación de soluciones acuosas que contienen iones de molibdeno y níquel, el método de impregnación juega un importante rol en la estructura de la fase activa y su dispersión. Algunos de los métodos más ampliamente usados son el mojado incipiente y la adsorción al equilibrio. La impregnación incipiente consiste en poner en contacto el soporte con una disolución de la sal precursora (*e.g.* heptamolibdato de amonio) en un determinado volumen de agua, suficiente para llenar los poros. El método de adsorción al equilibrio consiste en adsorber molibdeno en la superficie del soporte de una disolución de heptamolibdato de amonio a través de un periodo extendido de tiempo hasta que el equilibrio es alcanzado, seguido por la filtración de la mezcla.

Algunas de las modificaciones en el método de impregnación, encaminadas a aumentar la formación de sitios altamente activos para HDS, es el uso de agentes quelantes. La adición a la solución de impregnación de agentes quelantes tales como ácido cítrico (AC), urea, glicol, etilendiamina (EN), ácido nitriloacético (NTA) y ácido etilendiaminotetracético (EDTA), mejoran la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento.

Cattaneo y Prins [35], estudiaron el efecto de varios agentes quelantes en la formación del complejo de níquel y molibdeno en la reacción de HDS, encontrando que la “protección” de los iones de níquel por los ligantes permite la preparación de catalizadores más activos.

Esta protección consiste en evitar la coordinación tetraédrica de los iones de níquel y los grupos silanoles del soporte ( $\text{SiO}_2$ ) Figura 2.3.1. Particularmente el uso de NTA es mejor que el EN, debido a que durante el secado se evapora este último, cambiando los ligantes por los átomos de oxígeno del soporte. También observaron que la formación de complejos con

el molibdeno, en particular  $[\text{MoO}_3(\text{NTA})]^{3-}$  cuando hay una alta concentración de ligante, es perjudicial para la actividad catalítica.

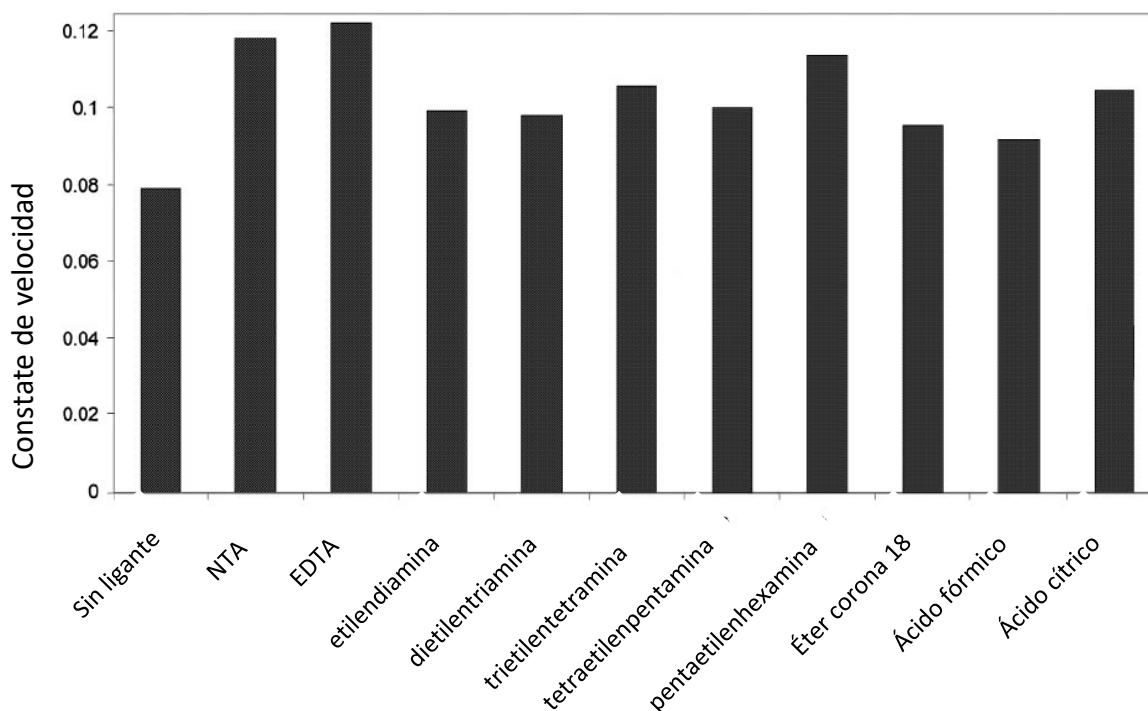


Figura 2.3.1. Actividad de catalizadores NiMo/SiO<sub>2</sub> preparados por la adición de diferentes ligantes [35].

Uno de los efectos importantes que tienen los agentes formadores de complejos es que retardan la sulfuración del metal promotor. Algunos estudios enfocados en la sulfuración han mostrado que en los catalizadores CoMo preparados sin agentes quelantes, la sulfuración del Co comienza a 50°C y es completado a 150°C, mientras que el molibdeno es completamente sulfurado a 175°C, así la sulfuración del metal promotor es completada antes de la formación de MoS<sub>2</sub>. Por otro lado en los catalizadores preparados con NTA y EDTA [36], la sulfuración del Ni comienza cerca de 150°C y es completada a 225°C. Así la fuerte interacción entre los ligandos de los agentes quelantes y los iones de Ni permite la sulfuración del promotor metálico después de la sulfuración del Mo (que comienza a 50°C y termina a 175°C) [37]. Consecuentemente, los átomos de Ni se colocan en los bordes de

los cristales de MoS<sub>2</sub> y forma la especie altamente activa llamada NiMoS tipo II. En relación a este contexto algunos trabajos mencionan la importancia de la velocidad de sulfuración [38].

En contra posición, Kobayashi y Nagai [39], estudiaron los sitios activos de catalizadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con ácido cítrico, para la reacción de 4,6-DMDBT. Algunos materiales fueron secados y luego sulfurados, mientras que otros fueron calcinados y luego sulfurados. Encontraron que el catalizador más activo y con mayor cantidad de níquel cubriendo la superficie del cristal de MoS<sub>2</sub>, fue el catalizador previamente calcinado.

Por otro lado en algunos estudios se ha cuestionado el beneficio del uso de agentes quelantes; donde Afanasiev concluye que no hay un cambio apreciable en la morfología de la fase activa con la adición de ácido cítrico, aunque propone el empleo de más caracterizaciones [40].

Debido a que en ausencia de agentes quelantes, puede ocurrir una fuerte interacción entre el soporte y las especies de molibdeno; las especies de molibdeno octaédricas (polimolibdatos) se pueden disociar a monomolibdatos. Se ha identificado un mecanismo diferente donde los agentes quelantes mejoran la actividad catalítica permitiendo la formación de especies altamente activas, que consisten en la prevención de una fuerte interacción entre los metales (Ni y Mo) con el soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Escobar *et al.* [41] evaluaron el efecto de la adición del ácido cítrico, sin que se desprotonara el ácido, en diferentes etapas de síntesis del catalizador:

- impregnación del ácido cítrico al soporte de alúmina, calcinación y posteriormente la impregnación de los metales activos;
- agregando ácido cítrico a la solución de impregnación que contenía a los metales activos; y
- la impregnación de los metales activos y calcinación, después la adición del ácido cítrico al catalizador, buscando una redistribución del níquel.

Encontraron que la mayor actividad se consiguió con el catalizador al que primeramente se colocó el AC antes de los metales activos. Por lo que concluyen que existe un efecto de

“pasivación” de la superficie del soporte por parte de los agentes quelantes, en particular el ácido cítrico, y en general de los compuestos orgánicos adicionados a la disolución de impregnación. En esta línea se han presentado trabajos donde se busca recubrir la superficie de la alúmina con compuestos orgánicos como alcohol isopropílico antes de la impregnación de los metales activos [34], o mezclar la alúmina junto con algún tipo de carbón [43, 44].



*Figura 2.3.2. Superficie de la alúmina recubierta por carbón [34].*

En general es aceptado que la adición de agentes quelantes decrece la formación de sales indeseables, por ejemplo el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{CoMoO}_4$  [45, 46]; optimiza las velocidades de sulfuración, mejora la dispersión de las especies activas y reduce la interacción del metal y el soporte. Mientras que otros compuestos adicionados a la solución de impregnación, como el polietilenglicol [39, 40]; previenen la agregación de los metales activos durante la etapa de secado, incrementado el número de sitios activos para HDS.

---

## 3. Hipótesis y Objetivo

### 3.1 Hipótesis

La adición del ácido tartárico a la disolución de impregnación durante la preparación de catalizadores para hidrodesulfuración, podría mejorar la capacidad de reducción de los metales activos (molibdeno y níquel), y se espera que promueva una mayor dispersión de éstos. Con lo que habría un cambio en la morfología de los cristalitos de disulfuro de molibdeno, cambiando la selectividad y mejorando el desempeño de la fase activa.

### 3.3 Objetivo general

Desarrollar una serie de catalizadores de níquel-molibdeno (NiMo) soportados en alúmina y en SBA-15 empleando ácido tartárico (TA), durante la impregnación. Caracterizar los catalizadores preparados y evaluar su desempeño en la reacción de hidrodesulfuración; realizando una comparación con los catalizadores sintetizados con ácido cítrico y sin agente quelante.

### 3.4 Objetivos particulares

- Preparación de las disoluciones de impregnación ajustando el pH a 9, en todos los casos, adicionando ácido cítrico o ácido tartárico en las respectivas soluciones para obtener la disolución deseada.
- Síntesis de los soportes catalíticos:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15.



- Caracterización de soportes preparados por medio de la fisisorción de nitrógeno y DRX de polvos y de ángulos bajos. Con las caracterizaciones anteriores se espera obtener la información sobre las propiedades texturales de los soportes sintetizados y ordenamiento de la estructura porosa.
- Síntesis de catalizadores NiMo soportados en los materiales sintetizados, empleado como precursores metálicos: heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de níquel (NN), por el método de impregnación incipiente. Preparación de seis catalizadores con la carga metálica nominal de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% en peso de NiO (relación molar Mo:Ni=2:1).
- Caracterización de los catalizadores preparados en su forma oxidada por medio de la fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ), espectroscopia de reflectancia difusa y DRX de polvos. Con las caracterizaciones anteriores se espera obtener información sobre las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, composición química, dispersión de especies de Mo y Ni depositadas, así como su capacidad de reducción.
- Activación de los catalizadores sintetizados (“sulfuración”) y caracterización por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La caracterización anterior permite obtener la información sobre la dispersión y las características de la fase activa en diferentes catalizadores, la cual es de suma importancia para la discusión de los resultados obtenidos en la evaluación catalítica posterior.
- Evaluación del desempeño catalítico de los catalizadores preparados en la reacción modelo de HDS de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- Comparación de la actividad y selectividad de los nuevos catalizadores desarrollados con el catalizador convencional de NiMo/alúmina.

## 4. Metodología experimental

En el diagrama (Figura 4.1.1) se exponen los procedimientos experimentales empleados en la síntesis de los catalizadores, las técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores, la activación del catalizador y la evaluación de la actividad catalítica.

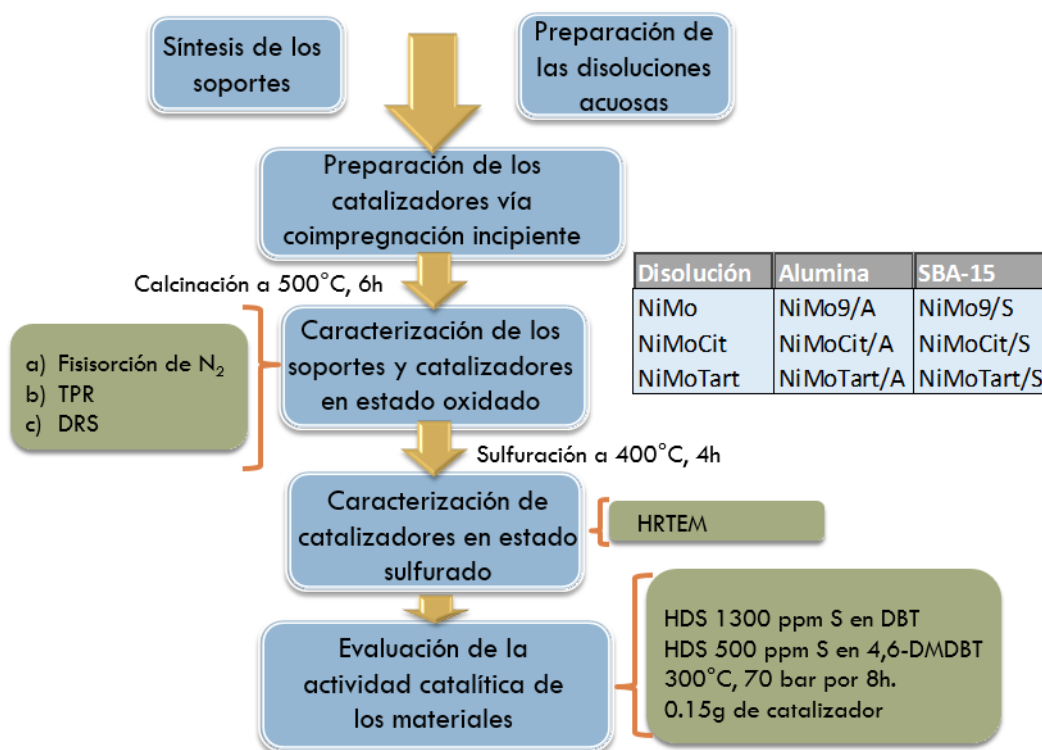


Figura 4.1.1. Diagrama de metodología experimental.

### 4.1.1 Síntesis de los soportes

La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo a partir de la calcinación de la boehmita Catapal B (Sasol) a 500°C por 6 horas .

La síntesis del SBA-15 se realizó por medio del procedimiento establecido por Zhao [49, 50]. Se pesaron 4 g del copolímero de tres bloques P123 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, masa molar promedio de 5800 g/mol (Aldrich) y se disolvió en 30 ml de agua desionizada con agitación magnética constante. Se adicionó 120 mL de HCL (2M). Se aumentó la temperatura a 35°C y se

agregaron 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y la agitación se mantuvieron por 20 h. La agitación se suspendió y la temperatura aumentó a 100°C donde se mantuvo durante 24 h. Al terminar la reacción, la mezcla se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, el sólido así obtenido se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido se calcinó a 550°C por 6 h con una velocidad de calentamiento de 0.8°C/min, con rampa de 300°C durante 30 min.

#### 4.1.2 Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados con una carga nominal 12% en peso de MoO<sub>3</sub>, 3% en peso de NiO y el porcentaje restante soporte. Los precursores para impregnar fueron el heptamolibdato de amonio (Aldrich, 99%), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, el nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Baker), el ácido cítrico monohidratado, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (Merck, 99.5%) y ácido tartárico, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (Aldrich, 99.5%). La adición de ácido tartárico se efectuó en una relación molar 3:1 con respecto al níquel y la de ácido cítrico fue de 2:1, obteniéndose una serie de seis catalizadores con la siguiente nomenclatura:

*Tabla 0.1. Nomenclatura de las disoluciones de impregnación y los catalizadores sintetizados.*

Disolución	Alúmina	SBA-15
NiMo	NiMo9/A	NiMo9/S
NiMoCit	NiMoCit/A	NiMoCit/S
NiMoTart	NiMoTart/A	NiMoTart/S



#### 4.1.4 Espectrofotometría UV-Vis en disolución

Los metales en disolución acuosa que se impregnaron al soporte se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis, ya que esta técnica permite observar los cambios en las transiciones electrónicas debidas a cambios del entorno que rodea al metal en disolución [51].

Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm en un equipo Cary 100 conc UV-vis Spectrophotometer de la marca Varian. A una concentración de 0.076 M para el níquel y 0.12 M para el molibdeno; las concentraciones corresponden a una dilución de 1:10 de la solución necesaria para hacer la impregnación del catalizador soportado en alúmina. Adicionalmente, se realizaron los espectros de absorción de las soluciones de nitrato de níquel (sin molibdeno) en distintas condiciones: sin agente quelante y sin ajustar el pH, ajustando el pH (9), con ácido cítrico y con ácido tartárico. De forma similar se hicieron disoluciones con el heptamolibdato de amonio.

#### 4.1.5 Fisorción de nitrógeno

Los experimentos de fisorción de  $N_2$  se realizaron en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Las muestras se sometieron a un procedimiento previo de desgasificación, poniéndolas a vacío de  $P < 10^{-1}$  Pa y de  $270^\circ\text{C}$ , durante 3h. Las propiedades texturales que se calcularon con los datos de fisorción de  $N_2$ , fueron el área específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) determinado a un valor de  $P/P^\circ=0.98$ , diámetro de poro de desorción ( $D_p$ ) que corresponde al máximo de la distribución de diámetro de poro obtenida de la isoterma de desorción, el área de microporos ( $S_\mu$ ) calculada con el método *t*-plot.

#### 4.1.6 Difracción de rayos X (DRX) de polvos

La técnica de DRX de polvos se usó para distinguir las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados [52]. El SBA-15 es un sólido amorfo, por lo que no permite detectar la formación de fases cristalinas, además la caracterización permite identificar en la superficie del soporte la presencia de óxidos metálicos aglomerados, siempre y cuando estos tengan un tamaño mayor a 50 Å.

Los experimentos de DRX de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). El barrido se realizó en un intervalo de  $3^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) con velocidad de  $1^\circ$  ( $2\theta$ )/min.

#### 4.1.7 Difracción de rayos X (DRX a.b.) de ángulos bajos

El arreglo de los poros de SBA-15 es hexagonal. Los planos que se identifican en DRX de ángulos bajos son el (100), (110) y (200). Siendo el primero el que se puede distinguir fácilmente debido a que es más intenso.

Con esta técnica se caracterizaron el soporte SBA-15 y los catalizadores preparados con él. El equipo utilizado fue un BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA.

#### 4.1.8 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros electrónicos de Mo(VI) pueden relacionarse con el grado de aglomeración de las especies incorporadas al soporte. Esta técnica nos da información cualitativa que permite comparar la dispersión de las especies oxidadas del molibdeno entre varias muestras. Las que absorben a menor longitud de onda se asocian con especies más

dispersas y viceversa. En la Figura 4. se presenta un esquema de las distintas especies de molibdeno que pueden estar presentes en el soporte en función de la energía de borde.

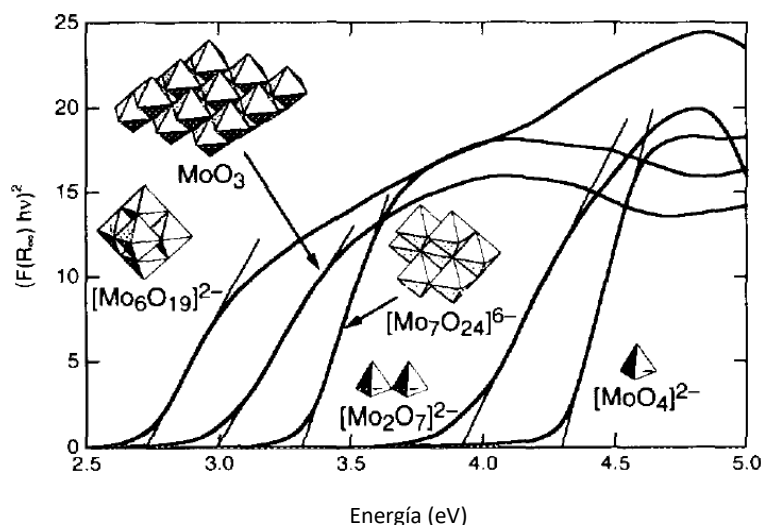


Figura 4.1.2. Energías de bordes de absorción de diferentes especies de molibdeno.

Los espectros DRS UV-Vis se obtuvieron en un equipo Cary 100 Spectrophotometer de la marca Varian equipado con un aditamento de reflectancia difusa utilizando politetrafluoroetileno como referencia. Todos los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm.

#### 4.1.9 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada se hicieron en un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con detector de conductividad térmica usando un flujo de 50 mL/min de una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (90/10 mol/mol) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar 1000°C. Las muestras se trataron térmicamente antes del TPR en una atmosfera de aire durante 3 h, a 400 °C.

#### 4.1.10 Activación de los catalizadores

Los catalizadores se activaron con una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15% volumen de  $\text{H}_2\text{S}$ ) en un reactor tubular de vidrio. Para todos los catalizadores se pesaron 0.15 g del catalizador previamente secado a  $100^\circ\text{C}$ . La activación se hizo con la mezcla, manteniendo flujo continuo de 20 mL/s a  $T=400^\circ\text{C}$  durante 6 h. Al finalizar se obtuvo un sólido de color negro, debido a la formación de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiS}$ . El material se dejó en el reactor, en atmósfera de nitrógeno hasta la evaluación de actividad catalítica, evitando en todo momento la oxidación con el aire que se sabe afecta al  $\text{MoS}_2$  [53].

#### 4.1.11 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los materiales sulfurados se analizaron por HRTEM con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Se tomaron varias micrografías en diferentes regiones de cada muestra para obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados.

#### 4.1.12 Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar la actividad de los catalizadores en HDS del DBT y 4,6-DMDBT se preparó una disolución de 1300 ppm de S de DBT (Aldrich) y otra de 500 ppm de S de 4,6-DMDBT (Aldrich) en n-hexadecano.

El contenido total del catalizador activado se transfirió a 40 mL de la disolución de DBT o 4,6-DMDBT en un reactor por lotes. El reactor se selló y se presurizó con 70 atm de  $\text{H}_2$ .



La reacción se llevó a cabo a una temperatura 300 °C con agitación constante durante 8 h. El análisis de la actividad catalítica y la distribución de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases tomando muestras de la mezcla de reacción cada hora.

El cromatógrafo de gases utilizado fue un Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 (50m X 0.32 mm y 9.52µm de espesor), con un detector de ionización de flama (FID). La identificación de los compuestos se realizó con un espectrofotómetro de masas Hewlett Packard GC-MS para monitorear el curso de la reacción y los productos formados.

---

## 5. Resultados

### 5.1 Caracterización de las especies presentes en las disoluciones de impregnación

#### 5.1.1 Diagramas de existencia-predominio

Al emplear ácidos orgánicos como ligantes en la formación de complejos de coordinación, es importante identificar las especies presentes en disolución. Se sabe además, que los ácidos orgánicos empleados, tienen diferentes etapas de desprotonación. Es importante conocer en qué condiciones de concentración y pH se presentan las diferentes especies en disolución; esto para garantizar la formación del complejo de coordinación entre los ácidos orgánicos y los iones de níquel. Por lo que en esta sección se analizarán los equilibrios en disolución acuosa.

Con el fin de determinar las especies presentes en las disoluciones de impregnación, se calcularon los diagramas de existencia-predominio con el programa MEDUSA<sup>1</sup> y empleado las constantes de formación ( $\beta$ ) de los compuestos posibles. La expresión de las constantes de formación está dada por el siguiente equilibrio de formación:



$$\beta = \frac{[ML_x^{n+}]}{[M^{n+}][L]^x} \quad (2)$$

---

<sup>1</sup> El programa MEDUSA fue desarrollado por I. Puigdomeneg, del Real Instituto de Tecnología, Estocolmo, Suecia [102].

### 5.1.1.1 Especies presentes en disolución sin ligante

El molibdeno en estado de oxidación 6+, presenta varios equilibrios químicos en disolución acuosa, estos equilibrios son fuertemente dependiente del valor de pH y de concentración del molibdeno [54]. En los equilibrios se observa que el molibdeno cuenta con diferentes especies (Tabla 5.1.1), entre los que se encuentran el ion heptamolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ), el ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e incluso el trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) en disolución.

Tabla 5.1.1. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI).

Reacción	$\log(\beta)$ [55]
$2\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7.35
$9\text{H}^+ + 7\text{MoO}_4^{2-} = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	57.23
$8\text{H}^+ + 7\text{MoO}_4^{2-} = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	52.42

En la Figura 5.1.1, se presenta el diagrama de existencia-predominio de las especies de molibdeno en función de la concentración y el pH. La línea punteada muestra la concentración de la disolución de molibdeno empleada para realizar la impregnación en alúmina de 12% de Mo, que corresponde a 1.2 M de iones de  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\log[\text{Mo}^{6+}] = 0.082$ ). Se observa que a esta concentración el molibdeno puede encontrarse como trióxido de molibdeno, ion heptamolibdato e ion molibdato dependiendo del valor de pH de la disolución.

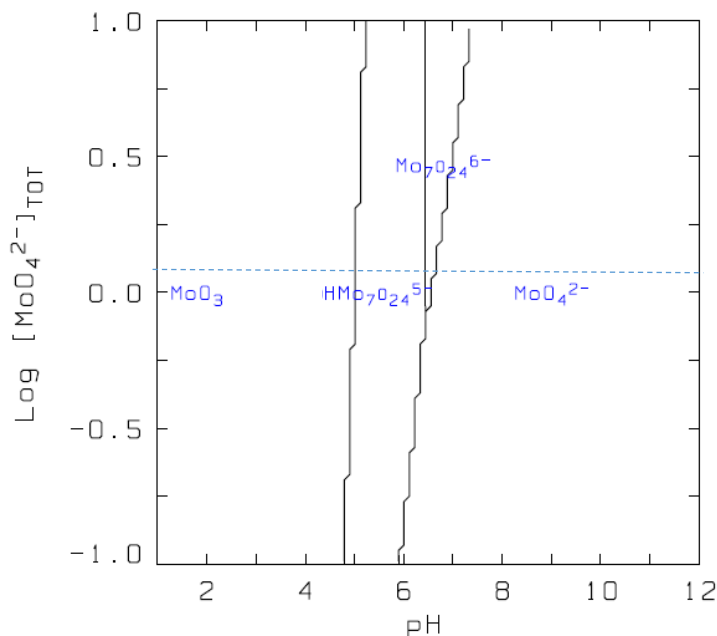


Figura 5.1.1. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) en agua. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.2 M de Mo<sup>6+</sup> (log [Mo<sup>6+</sup>]=0.082).

Para el caso de las disoluciones de impregnación que contienen níquel, en trabajos previos se ha resaltado la importancia del pH de la disolución [56]. Durante la impregnación de catalizadores, dependiendo de las condiciones de pH, el níquel puede precipitar y en consecuencia éste se deposita de manera inadecuada en el soporte. El Ni<sup>2+</sup> presenta varios equilibrios en disolución acuosa, que dependen del pH como se observa en Tabla 5.1.2.

Tabla 5.1.2. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II).

Reacción	log (β) <sup>a</sup>
Ni <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> = NiOH <sup>+</sup>	4.5
Ni <sup>2+</sup> + 2 OH <sup>-</sup> = Ni(OH) <sub>2</sub> s.	15.2
Ni <sup>2+</sup> + 3 OH <sup>-</sup> = Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.3

<sup>a</sup> tomados de la base de datos de MEDUSA.

En la Figura 5.1.2 se muestra el diagrama de existencia-predominio de las especies de níquel en función de la concentración y el pH. La línea punteada corresponde a la concentración del níquel en la disolución empleada para realizar la impregnación en alúmina de 3% de níquel, que corresponde a 0.576 M de iones de Ni<sup>2+</sup> (log [Ni<sup>2+</sup>]=-0.24). En el diagrama se



confirman las observaciones previas [56]; al realizar disoluciones de impregnación a pH básico, el níquel puede precipitar en forma de hidróxido ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  s.). También se puede observar que si se trabaja a pH ácido, el níquel se encuentra disuelto en forma del ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

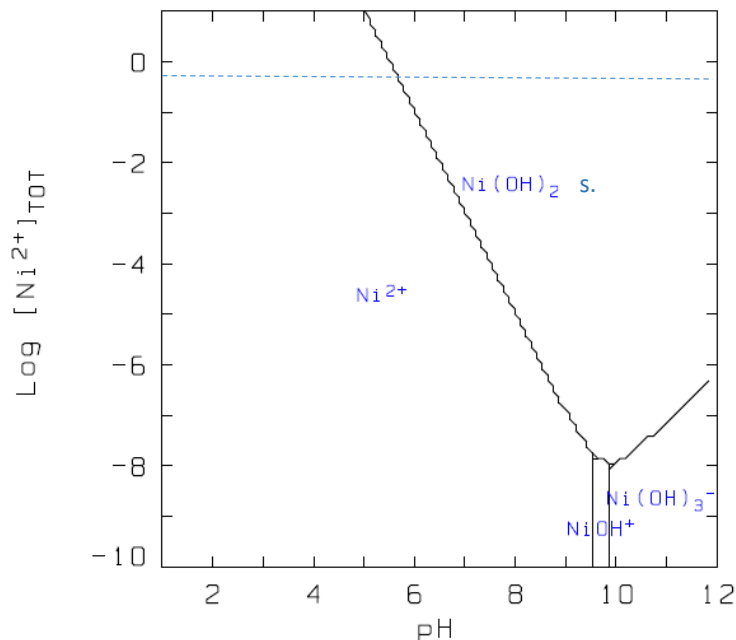


Figura 5.1.2. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) en agua. La línea punteada corresponde a la concentración de  $0.576 \text{ M}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{log} [\text{Ni}^{2+}] = -0.24$ ).

Sin embargo, cuando el pH de una disolución que contiene iones de  $\text{Ni}^{2+}$  se ajusta con una disolución de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se presentan equilibrios adicionales debido a la formación de complejos de coordinación del níquel con el amoníaco, Tabla 5.1.3. El Ni(II) en disolución se presenta en coordinación octaédrica, por lo que puede formarse un compuesto cuyo número de ligantes monodentados es de seis.

Tabla 5.1.3. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II) y el amoníaco.

Reacción	$\text{log} (\beta)$ [57]
$\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)\text{Ni}^{2+}$	2.73
$2\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)_2\text{Ni}^{2+}$	2.81
$3\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)_3\text{Ni}^{2+}$	6.85
$4\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)_4\text{Ni}^{2+}$	8.12
$5\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)_5\text{Ni}^{2+}$	8.93
$6\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} = (\text{NH}_3)_6\text{Ni}^{2+}$	9.08

El diagrama de existencia-predominio para la disolución acuosa del níquel, cuyo ajuste de pH se realiza con una disolución de hidróxido de amonio se presenta en la Figura 5.1.3. Se observa que al realizar el ajuste del valor de pH con una disolución de hidróxido de amonio, se amplía el intervalo de pH donde existe el ion  $\text{Ni}^{2+}$ , por lo que pueden existir especies de Ni(II) en disolución aun a valores de pH altos. La línea punteada de la Figura 5.1.3 muestra la concentración del níquel empleada en el trabajo, se puede observar que la formación de los complejos de níquel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ , con  $x=1-6$ , es secuencial. Se observa la formación de especies de Ni(II) con una molécula de amoniaco, y al aumentar el valor de pH con dos moléculas de amoniaco y así sucesivamente hasta alcanzar seis moléculas de amoniaco en la esfera de coordinación, formando el catión  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

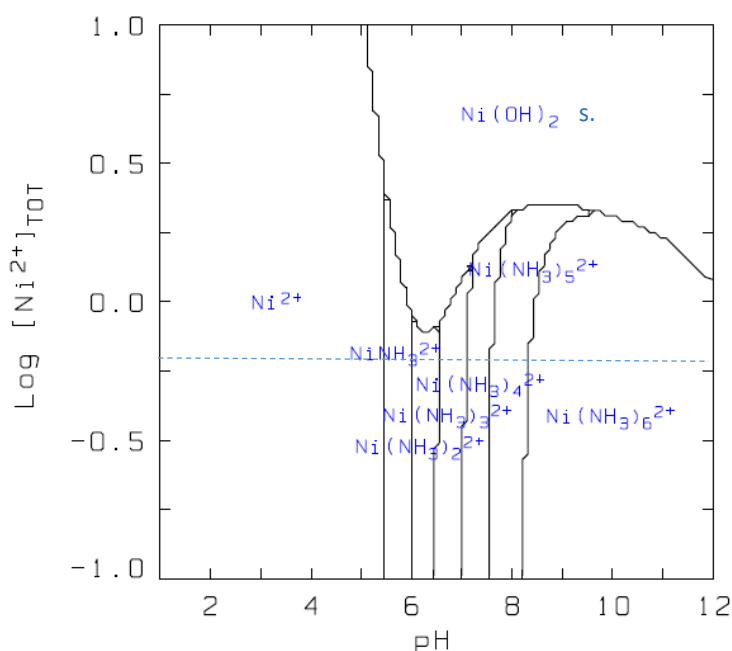


Figura 5.1.3. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) en disolución acuosa con amoniaco. La línea punteada corresponde a la concentración de 0.576 M de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\log [\text{Ni}^{2+}] = -0.24$ ).

### 5.1.1.2 Especies presentes en disolución con ácido cítrico

Es bien sabido que el ácido cítrico (AC) es un ácido poliprotónico con constantes de logaritmo de ionización ( $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$  y  $pK_{a3}$ ) iguales a 3.13, 4.47 y 6.40, respectivamente [58]. Además el ácido cítrico puede formar complejos de coordinación con el molibdeno como se puede observar en la Tabla 5.1.4.

Tabla 5.1.4. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI) junto con ácido cítrico.

Reacción	$\log(\beta)$ [59]
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{cit})]^{3-}$	8.35
$\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{Hcit})]^{2-}$	15.00
$2\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{cit})]^{1-}$	19.62

El diagrama de existencia-predominio calculado para el Mo(VI) y el AC se presenta en la Figura 5.1.4. La línea punteada corresponde a la concentración 1.16 M de AC ( $\log[\text{AC}]=0.064$ ). Se puede observar que el molibdeno forma complejos de coordinación con el AC, en un intervalo de pH que abarca de 2 a 8. Si el pH de la disolución es mayor a 8, el ácido cítrico deja de formar complejos con el molibdeno y se encuentra en forma de ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ).

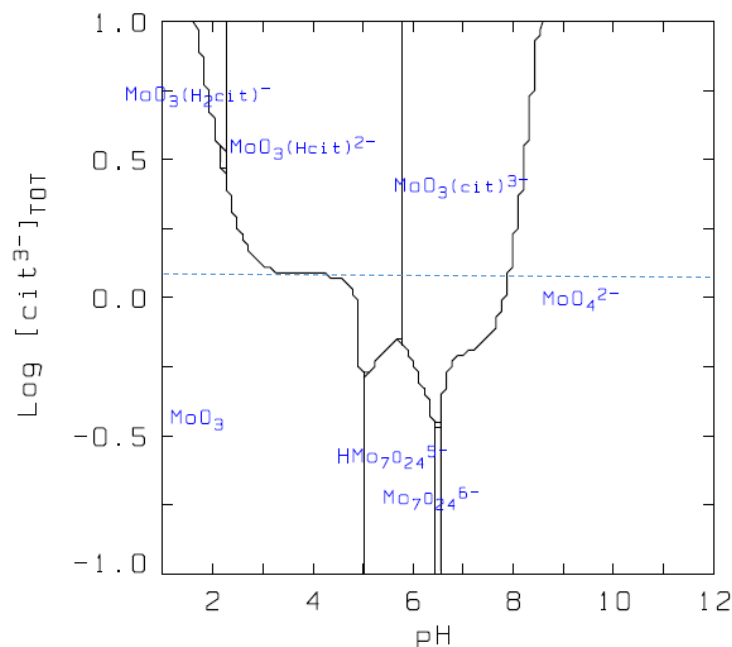


Figura 5.1.4. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) y ácido cítrico en disolución acuosa. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.16 M de AC ( $\log [AC]=0.064$ ).

El ácido cítrico también forma complejos de coordinación con los iones  $\text{Ni}^{2+}$ , esta tendencia ha sido ampliamente usada en la síntesis de catalizadores. En la Tabla 5.1.5 se presentan los valores de las constantes de formación de los complejos de coordinación que se forman entre el ion  $\text{Ni(II)}$  y el ácido cítrico.

Tabla 5.1.5. Equilibrios en disolución acuosa para el  $\text{Ni(II)}$  con el ácido cítrico.

Reacción	$\log (\beta)$ [60]
$\text{Ni}^{2+} + \text{cit}^{3-} = \text{Ni}(\text{cit})^{-}$	6.75
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{cit}^{3-} = \text{Ni}(\text{cit})_2^{4-}$	8.50
$2\text{H}^{+} + \text{Ni}^{2+} + \text{cit}^{3-} = \text{Ni}(\text{H}_2\text{cit})^{+}$	13.19
$\text{H}^{+} + \text{Ni}^{2+} + \text{cit}^{3-} = \text{Ni}(\text{Hcit})$	10.52
$\text{H}^{+} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{cit}^{3-} = \text{Ni}(\text{Hcit})(\text{cit})^{3-}$	14.80

El diagrama de existencia-predominio de las especies que se forman con el  $\text{Ni(II)}$  y el AC se presenta en la Figura 5.1.5. Para el caso de la concentración de disolución (línea punteada), se observa que el AC tiene una gran tendencia a formar complejos de coordinación con el

Ni(II), y cuando el pH de la disolución es mayor a 9.5, el níquel precipita en forma de hidróxido.

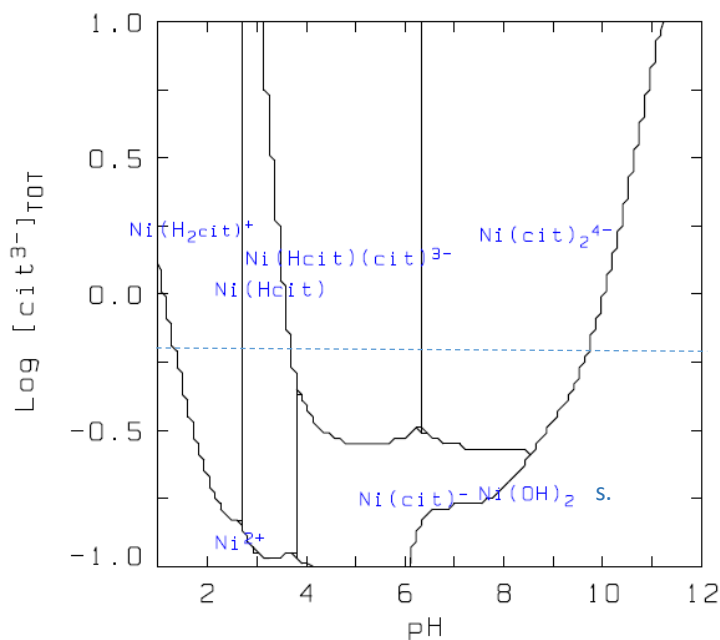


Figura 5.1.5. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Ni(II) y ácido cítrico en disolución acuosa. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.16 M de AC ( $\log [AC]=0.064$ ).

Debido a que se buscó formar una disolución de impregnación que tuviera la existencia de un complejo de coordinación con el Ni(II) y no con el Mo(VI), se seleccionó el valor de pH de 9 como condición para preparar las disoluciones de impregnación y sintetizar los catalizadores. A este valor de pH, como puede verse en la Figura 5.1.5, el Ni(II) se encuentra como un cation de citrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{cit})_2]^{4-}$  y en el Mo(VI) en forma del ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), Figura 5.1.4. Es importante resaltar que en una disolución de Ni(II) con AC y pH de 9 ajustado con disolución de amoníaco, el complejo de coordinación dominante es el  $[\text{Ni}(\text{cit})_2]^{4-}$ , que es favorecido a la formación del complejo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; la preferencia a la formación del citrato de níquel se debe a que tienen una constante de estabilidad más alta que el complejo de coordinación con amoníaco, esto es:  $\log[\text{Ni}(\text{cit})_2]^{4-}=14.80 > \log[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}=9.08$ .

## 5.1.1.3 Especies presentes en disolución con ácido tartárico

El ácido tartárico (AT) es un ácido diprotónico, con constantes de logaritmo de ionización ( $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$ ) iguales a 3.04 y 4.85, respectivamente. En la literatura se ha reportado que el ácido tartárico, puede formar complejos de coordinación con el molibdeno (VI), Tabla 5.1.6.

Tabla 5.1.6. Equilibrios en disolución acuosa para el Mo(VI) junto con ácido tartárico.

Reacción	$\log(\beta)$ [57]
$2H^+ + 2tart^{-2} + MoO_4^{2-} = MoO_4(Htart)_2^{4-}$	16.64
$4H^+ + 2tart^{-2} + 2MoO_4^{2-} = (MoO_4)_2(H_2tart)_2^{4-}$	30.90

El diagrama de existencia-predominio de los complejos de coordinación que se forman entre el molibdeno y el AT se presenta en la Figura 5.1.6. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.73 M del AT en la disolución de impregnación ( $\log [AT]=0.24$ ). Se observa que en el intervalo de pH de 3 a 8, el molibdeno se encuentra coordinado por el ácido tartárico  $[(MoO_4)_2(H_2tart)_2]^{4-}$  o por aniones derivados del ácido tartárico como el  $Htart^{-1}$  en el compuesto  $[MoO_4(Htart)_2]^{4-}$ .

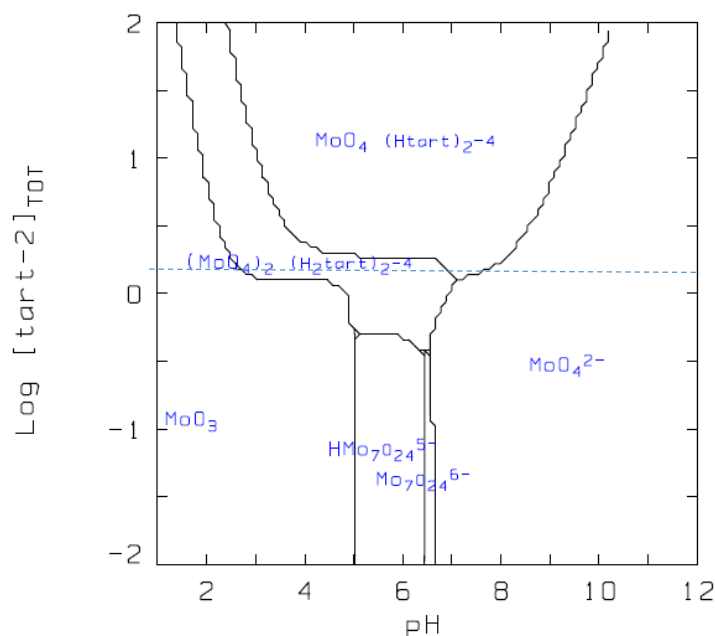


Figura 5.1.6. Diagrama de existencia-predominio de las especies de Mo(VI) y ácido tartárico en disolución acuosa. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.73 M de AT ( $\log [AT]=0.24$ ).

Los iones de níquel también pueden formar complejos de coordinación con el AT, como se puede observar en la Tabla 5.1.7.

Tabla 5.1.7. Equilibrios en disolución acuosa para el Ni(II) con el ácido tartárico.

Reacción	log ( $\beta$ )
$\text{Ni}^{2+} + \text{tart}^{-2} = \text{Ni}(\text{tart})$	6.32 [61]
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{tart}^{-2} = \text{Ni}(\text{tart})_2^{2-}$	9.67 [62]

El diagrama de existencia-predominio de las especies que se forman entre el Ni(II) y el ácido tartárico se presenta en la Figura 5.1.7. En el diagrama se muestra que a la concentración de trabajo, el níquel se encuentra formado el complejo tartrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{tart})_2]^{2-}$  en un intervalo de pH de 3 a 9.5.

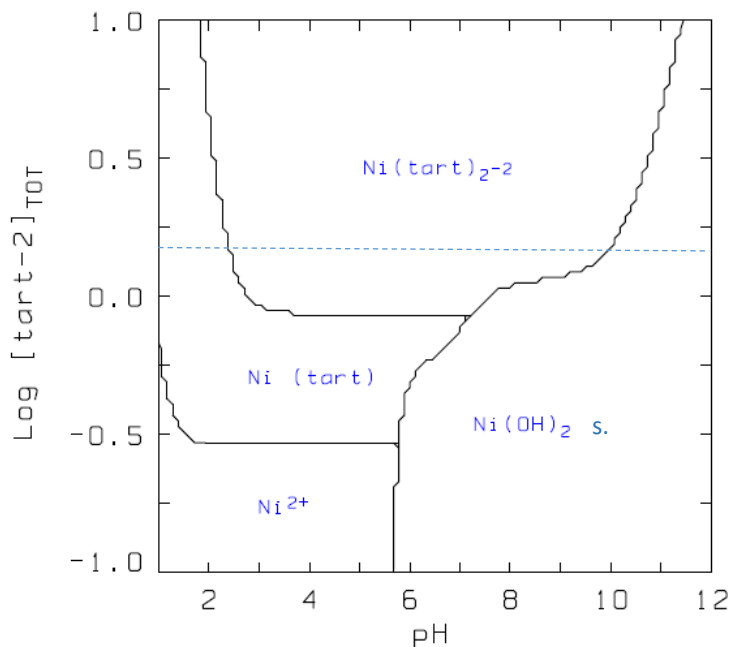


Figura 5.1.7. Diagrama de existencia predominio de las especies de Ni(II) y ácido tartárico en disolución acuosa. La línea punteada corresponde a la concentración de 1.73 M de AT ( $\text{log} [\text{AT}] = 0.24$ ).

De manera similar que en el caso de la disolución AC, una disolución que contenga Mo(VI), Ni(II) y AT presenta compuestos específicos a  $\text{pH} = 9$ . En este valor el Mo(VI) se encuentra en

forma del ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) y el Ni(II) forma preferentemente compuestos de coordinación con AT  $[\text{Ni}(\text{tart})_2]^{2-}$ .

### 5.1.2 Caracterización de las disoluciones de impregnación por espectroscopia UV-Vis

Las disoluciones de impregnación fueron estudiadas por medio de espectrofotometría de absorción en la región del espectro UV-visible. Este método es sensible a los estados de coordinación de los metales activos en solución; la formación de complejos puede ser apreciada claramente. Además se puede monitorear la sustitución de las moléculas de agua, presentes en la coordinación por otros ligantes.

Todos los espectros de absorción para las disoluciones de níquel presentan una banda de absorción común en 302 nm, como se muestra en la Figura 5.1.8, y se debe a la transición del orbital  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los contraiones de nitrato, que no forman parte del complejo. Las otras dos bandas presentes, cerca de 360-390 y de 580-720 nm, corresponden a las bandas permitidas por el spin; son transiciones características  $d-d$  de la coordinación octaédrica de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  [63, 64]. La primera banda conocida como  $\nu_3$  corresponde a la transición  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  y la segunda banda  $\nu_2$  correspondiente a la transición  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3F_{1g}(F)$ ; la banda  $\nu_1$  corresponde a longitudes de onda más altas solo apreciables en el infrarojo [63, 65].



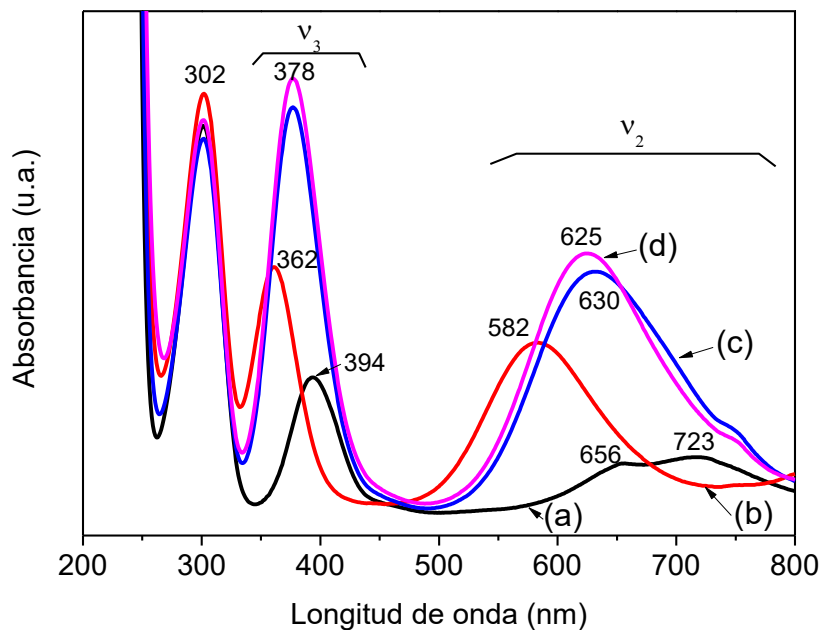


Figura 5.1.8. Espectros de absorción de las disoluciones de níquel: (a) nitrato de níquel, (b) nitrato de níquel a pH=9, (c) nitrato de níquel con ácido cítrico a pH=9, (d) nitrato de níquel con ácido tartárico a pH=9.

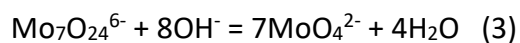
En el espectro UV-Vis del nitrato de níquel sin ajuste de pH (curva a, Figura 5.1.8) las bandas corresponden a la especie de níquel en geometría octaédrica  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [64]. Mientras que las demás disoluciones con un pH básico presentaron un corrimiento de las bandas a longitudes más bajas. En particular la del nitrato de níquel a pH=9 corresponde con la especie  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  [14, 63]; donde hay un claro corrimiento de sus bandas al violeta. Mientras que las bandas de las disoluciones con los ácidos orgánicos presentan unas bandas más intensas y de valor intermedio con respecto a los casos anteriores, confirmando la formación de los complejos con el níquel. Las dos disoluciones, preparadas, con ácidos orgánicos presentan la transición de sus bandas en el azul y son consistentes con la formación de las especies de citrato de níquel  $[\text{Nicit}_2]^{4-}$  y tartrato de níquel  $[\text{Nitar}_2]^{2-}$  [14].

El efecto hipsocrómico, cambio hacia el azul, puede ser apreciado en el desplazamiento de las bandas de absorción de las disoluciones que cuentan con ácidos orgánicos (Figura 5.1.8 (c) y (d)) en comparación a la disolución de nitrato de níquel, donde el pH no fue ajustado a un pH específico (Figura 5.1.8 (a)). En estudios previos [64], realizados empleando etilendiamina como ligante, se ha reportado que el desplazamiento está asociado con el

número de ligantes que tiene el complejo. Esta consideración está en concordancia con el corrimiento de las bandas  $\nu_2$  y  $\nu_3$  del nitrato de níquel (con 6 ligantes), ubicadas a 362 y 582 nm, respectivamente, hacia longitudes de banda más altas para los catalizadores con ácidos orgánicos (con 2 ligantes), ubicadas a 378 nm y *c.a.* de 625 nm.

Debido a que las especies de molibdeno  $\text{Mo}^{6+}$  tienen una configuración electrónica  $d^0$ , solo es observada la absorción correspondiente a la transferencia de carga del ligante al metal (LMCT)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  en el intervalo de 280-330 nm [66], Figura 5.1.9. La posición exacta de esta banda depende de los estados de coordinación y agregación de especies de  $\text{Mo}^{6+}$ .

La disolución de heptamolibdato de amonio (sin ajuste de pH y sin ligante) tiene un valor de pH=4. En esta disolución se encuentran la especie polimérica de molibdeno,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , aunque también se ha reportado la presencia de  $\text{MoO}_3$  hidratado [14]. Mientras que en las disoluciones con ajuste de pH=9 se presenta el  $\text{MoO}_4^{2-}$ , de acuerdo al siguiente equilibrio:



Con respecto a las disoluciones que tienen ácidos orgánicos, se observa una tendencia intermedia entre la disolución ácida y la disolución básica. Lo que indica que la adición de los ácidos afecta el grado de aglomeración de las especies de molibdeno en la disolución, observándose que la adición de ácido tartárico promueve un menor grado de aglomeración en la disolución.

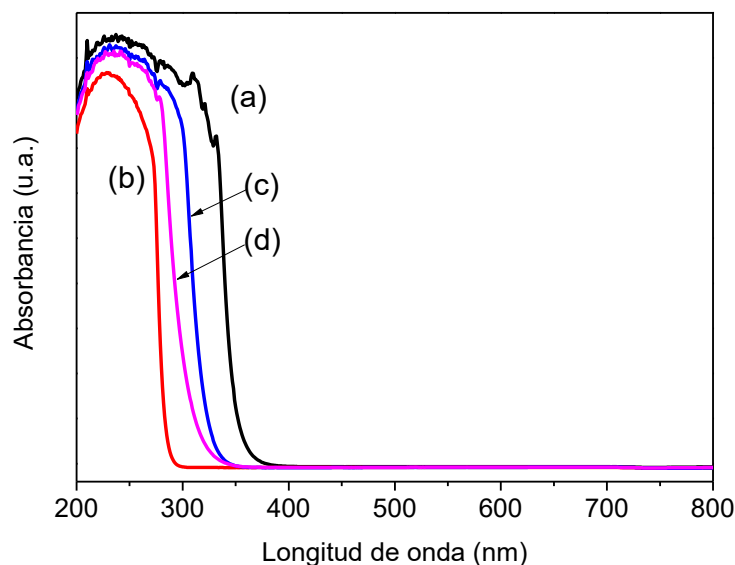


Figura 5.1.9. Espectros de absorción de las disoluciones de heptamolibdato de amonio: (a) heptamolibdato de amonio, (b) heptamolibdato de amonio a pH=9, (c) heptamolibdato de amonio con ácido cítrico a pH=9, (d) heptamolibdato de amonio con ácido tartárico a pH=9.

Los espectros de absorción de las disoluciones de impregnación se presentan en Figura 5.1.10, donde adicionalmente también se reportan los espectros de las disoluciones de nitrato de níquel y nitrato de níquel con heptamolibdato de amonio (espectros (a) y (b)) solamente para fines comparativos. La banda de absorción de transferencia de carga (LMCT) del heptamolibdato de amonio se traslapa con la banda de absorción de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del nitrato [63, 66]. Mientras que la superposición de la banda del molibdeno no afecta las transiciones electrónicas d-d del níquel. Adicionalmente, se observa que la banda de absorción del nitrato se mantiene en la misma posición para la disolución de nitrato de níquel y la disolución de éste mismo compuesto junto con heptamolibdato de amonio (curva b, Figura 5.1.10).

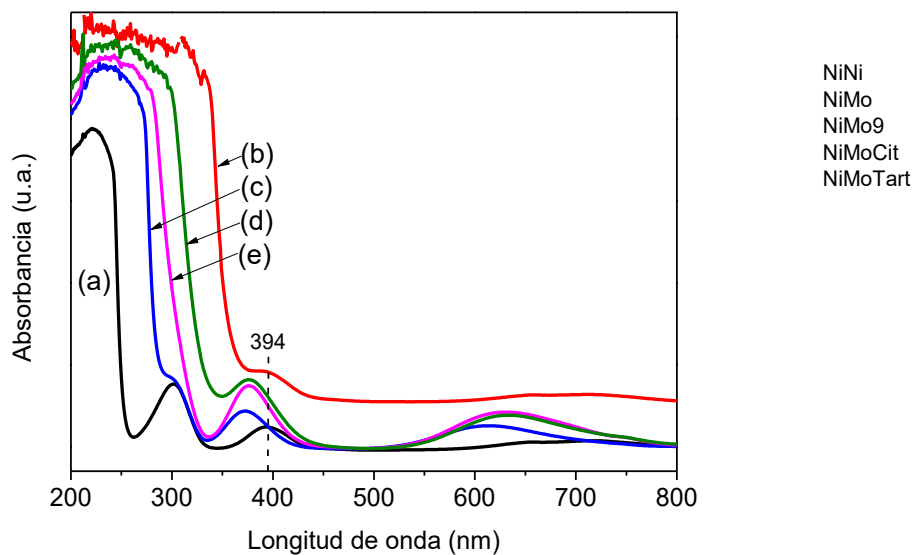


Figura 5.1.10. Espectros de absorción de las disoluciones de impregnación: (a) nitrato de níquel, (b) nitrato de níquel con heptamolibdato de amonio, (c) nitrato de níquel con heptamolibdato de amonio a pH=9, (d) nitrato de níquel con heptamolibdato de amonio y ácido cítrico a pH=9, (e) nitrato de níquel con heptamolibdato de amonio y ácido tartárico a pH=9.

## 5.2 Caracterización de catalizadores

### 5.2.1 Propiedades texturales

Las propiedades texturales ( $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\mu}$ ,  $V_p$  y  $D_p$ ) de la alúmina y los catalizadores soportados en ésta, se presentan en la Tabla 5.2.1. La alúmina presenta valores característicos en relación al área específica y volumen de poro; que concuerdan con trabajos previos [67, 68]. Se observa que la adición de metales activos disminuye el área específica BET; mientras que el diámetro de poro, tanto de adsorción como desorción, permanecen constantes. La disminución del volumen de poro se debió a que el depósito de los materiales aumentó la densidad del material [69, 70]. La adición de ácidos orgánicos a la disolución de impregnación, en comparación con catalizador que no tiene ácido orgánico, presenta una disminución ligeramente mayor de las propiedades texturales *c.a.* 30 m<sup>2</sup>/g. El catalizador sintetizado con ácido cítrico (NiMoCit/A) es el que presento una menor área específica y una mayor disminución en el volumen de poro. El diámetro de poro de adsorción y desorción de cada material no presenta cambios significativos.

Tabla 5.2.1. Propiedades texturales de alúmina y los catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (Å)	
			Ads	Des
Alúmina	258	0.47	73	62
NiMo9/A	218	0.40	73	62
NiMoCit/A	188	0.34	74	62
NiMoTart/A	196	0.37	73	61

En la Figura 5.2.1 (A), se muestran las isotermas de adsorción y desorción tanto del soporte, como de los catalizadores soportados en alúmina. Todos los materiales, de acuerdo a la

clasificación de la IUPAC [71], tienen una isoterma tipo IV que es característica de los materiales mesoporosos y presentan una histéresis del tipo H2 que corresponde a poros con diámetro diferente en el la boca y su cuerpo, identificados como poros con forma de “botella” o “tintero” [64]. La forma de la histéresis se mantiene, confirmado que no existen cambios apreciables en la estructura del soporte. En la Figura 5.2.1 (B), se presenta la distribución de diámetro de poro de adsorción. Se observa que la impregnación de materiales activos disminuye ligeramente la distribución del volumen de poro, sin embargo, el máximo del pico de diámetro de poro para todos los materiales (c.a. de 73 Å) permanece constante, esto indica que no hay cambios significativos en la estructura.

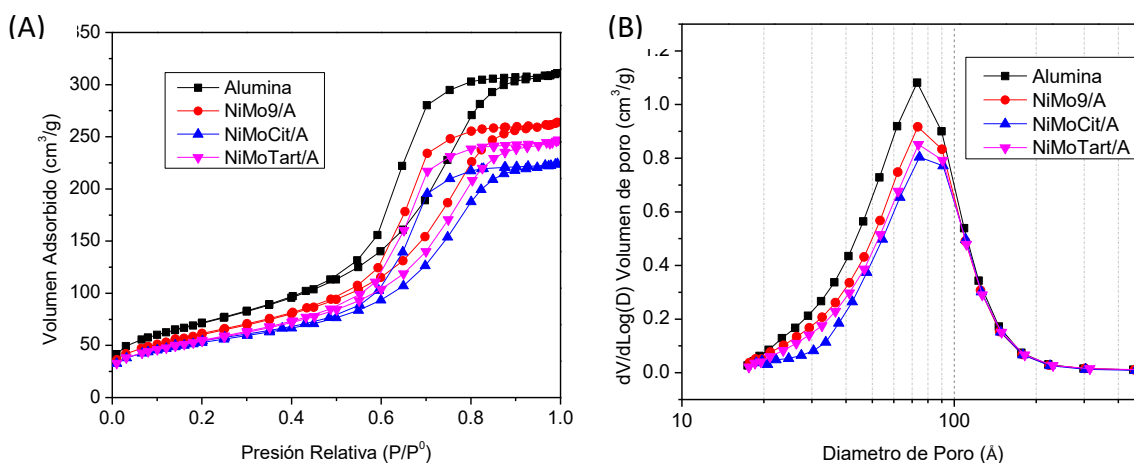


Figura 5.2.1. Isotherma de adsorción-desorción (A); distribución del diámetro de poro del soporte y los catalizadores soportados en alúmina (B).

Las propiedades texturales del soporte SBA-15 y catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 se muestran en la Tabla 5.2.2. Se observa que los materiales tipo SBA-15 tienen una mayor área específica en comparación con los materiales soportados en alúmina, y además, éstos presentan área microporosa, concordando con valores reportados en la literatura [73, 74]. En la tabla, se observa que la impregnación ocasiona una disminución, tanto en el área específica, como en el área microporosa. La disminución es esperada debido al depósito de los metales activos, y específicamente la disminución del volumen de poro se debe al aumento de la densidad del material. Al igual que los materiales soportados en alúmina, la

adición de ácidos orgánicos a las disoluciones de impregnación ocasiona una disminución relativamente mayor en las propiedades texturales. El ácido cítrico presentó una disminución del área específica y volumen de poro ligeramente mayor en comparación con el catalizador al que se le adicionó ácido tartárico. Los valores del diámetro de poro, tanto de adsorción, como de desorción, cambian ligeramente, disminuyendo conforme se depositan los metales activos.

Tabla 5.2.2. Propiedades texturales de SBA-15 y los catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\mu}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å)	
				Ads	Des
SBA-15	693	75	1.08	96	65
NiMo9/S	466	46	0.87	94	63
NiMoCit/S	416	47	0.79	91	62
NiMoTart/S	429	49	0.82	93	62

En la Figura 5.2.2, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de los materiales soportados en SBA-15. Los materiales presentan una isoterma tipo IV, característica de los materiales mesoporosos, y una histéresis tipo H1 que corresponde a materiales con poros cilíndricos [74]. Se observa que a medida que se depositan los metales activos en el soporte la forma de la histéresis no cambia, indicando que la estructura de los mesoporos se mantiene. En la Figura 5.2.2 (B), se muestra la distribución de tamaño de poro de los catalizadores soportados en SBA-15. Se observa que los catalizadores soportados en SBA-15, tienen una distribución de volumen de poro monomodal característica de los materiales mesoestructurados.

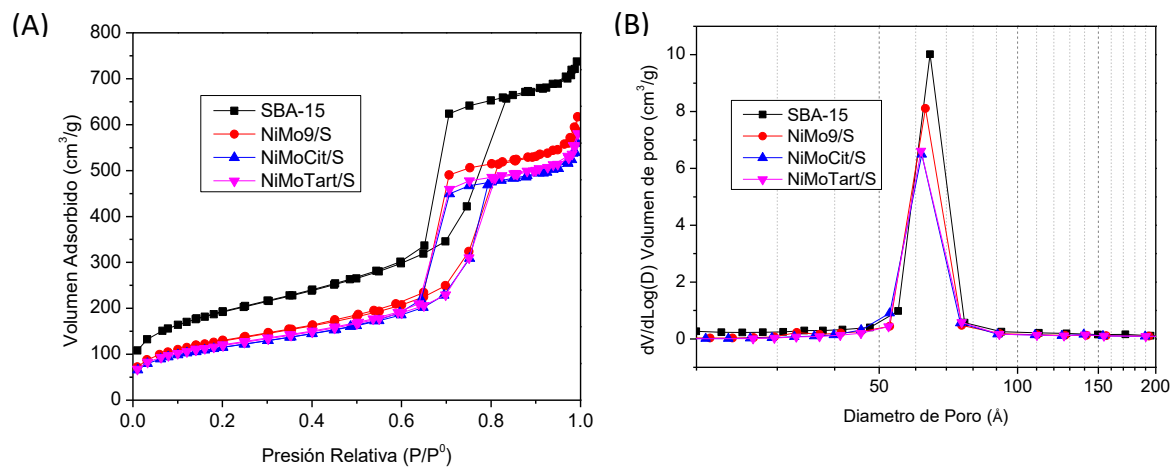


Figura 5.2.2. Isothermas de adsorción-desorción (A); distribución del diámetro de poro del soporte SBA-15 y los catalizadores soportados en SBA-15 (B).



## 5.2.2 Propiedades estructurales

Las curvas de DRX de ángulos bajos de las muestras sintetizadas empleando SBA-15, se presentan en la Figura 5.2.3. Este material tiene una estructura de poros ordenada en dos dimensiones (2D), donde fueron observados tres picos bien definidos: un pico muy intenso cerca de  $0.7^\circ$  ( $2\theta$ ) y dos señales menos intensas a  $1.3^\circ$  ( $2\theta$ ) y  $1.6^\circ$  ( $2\theta$ ). Estos tres picos pueden ser asignados a los planos de reflexión: (100), (110) y (200); asociadas con una simetría hexagonal  $p6mm$  característica de los materiales SBA-15 [75, 76]. Las señales de los planos se mantienen a medida que se depositan los metales activos, indicando que la estructura no presenta cambios significativos; este hecho está en concordancia con los datos de fisorción.

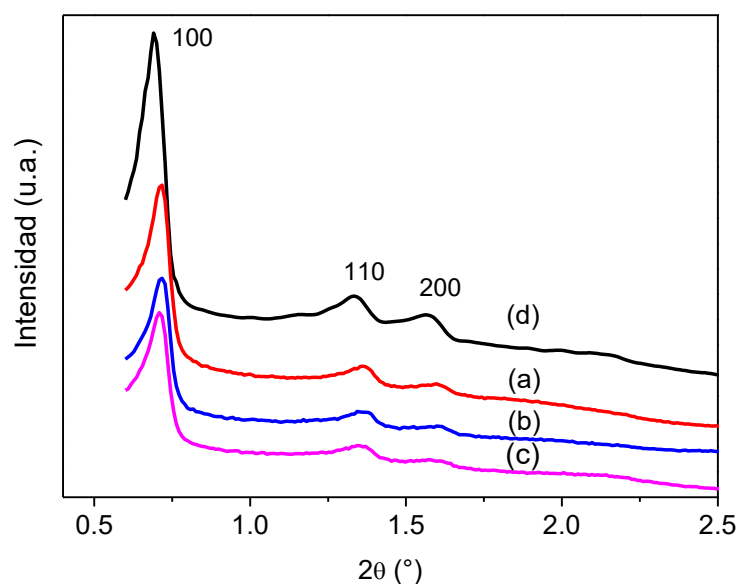


Figura 5.2.3. Patrón de difracción de rayos X en ángulos bajos: (a) NiMo9/S, (b) NiMoCit/S, (c) NiMoTart/S, (d) SBA-15.

Las reflexiones producen unos valores de parámetro de celda unitaria ( $a_0$ ) en un intervalo de 142-148 Å (Tabla 5.2.3). En trabajos anteriores [69], se ha reportado un parámetro de celda más bajo *i.e.* 106 Å, sin embargo, las condiciones de síntesis del soporte de SBA-15

que ellos usaron, fueron a una temperatura de tratamiento hidrotérmico de 80 °C mientras que en este trabajo la temperatura de tratamiento hidrotérmico fue de 100°C.

Con el valor del parámetro de celda, se calculó el espesor de pared. El espesor de pared presenta cambios, sin embargo, no hay una tendencia clara respecto al depósito de los metales activos. Esto es atribuido al tamaño de paso con que se realiza la mediación, que corresponde a un tamaño de paso de  $0.01\ 2\theta$  (°). Que en términos del parámetro de celda, corresponde a  $\pm 2\text{Å}$ . Lo que indica que los cambios en el espesor de la pared no son significativos.

Tabla 5.2.3. Características estructurales del SBA-15 y los catalizadores soportados en este material.

Material	$d_{100}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})^a$	$Dp_{ads}(\text{Å})^b$	$\delta_{ads}(\text{Å})^c$
SBA-15	128	148	96	52
NiMo/S	123	142	94	48
NiMoCit/S	123	142	91	51
NiMoTart/S	125	144	93	51

<sup>a</sup> $Dp_{ads}$ , diámetro mesoporoso correspondiente al pico máximo de la distribución de tamaño de poro, obtenido de la isoterma de adsorción por el método BJH.

<sup>a</sup> $a_0$ , parámetro de celda unitario determinado de la posición de la línea de difracción (100) como  $a_0=d_{100}\cdot 2/\sqrt{3}$ .

<sup>b</sup> $\delta$ , espesor de pared calculado como  $\delta=a_0-Dp_{ads}$ .

### 5.2.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX de polvos)

Los difractogramas obtenidos mediante la difracción de rayos X de polvos de la alúmina y los catalizadores soportados en alúmina se presentan en la Figura 5.2.4. Se observa que la única señal presente corresponde a la fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 29-0063)<sup>2</sup>, obtenida después de la calcinación de boehmita a 500°C. Las señales se mantienen a medida que se depositan

<sup>2</sup> Las tarjetas de los patrones de difracción de los compuestos pueden verse en el Anexo 1.

los metales activos. No se presentan señales pertenecientes a otros compuestos, indicando que las especies de níquel y molibdeno se encuentran en forma de cristales menores a 50 Å.

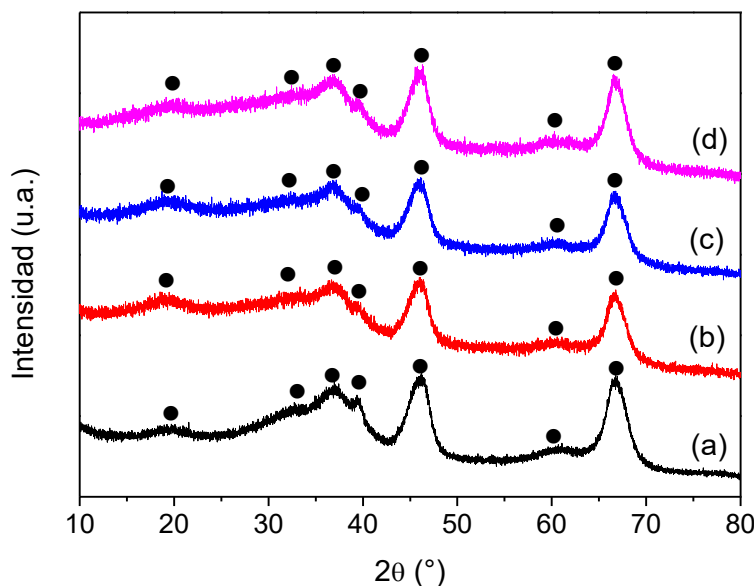


Figura 5.2.4. Patrones de difracción de rayos X: de (a) alúmina, (b) NiMo9/A, (c) NiMoCit/A, (d) NiMoTart/A. •  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-0063).

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de la SBA-15 y de los catalizadores de NiMo preparados se presentan en la Figura 5.2.5. No se presentan señales cristalinas de ningún tipo en el soporte de SBA-15, esto debido a que se trata de un material amorfo (Figura 5.2.5, a). El catalizador preparado sin agente quelante (NiMo9/S) muestra la presencia de fases cristalinas provenientes de los compuestos: NiMoO<sub>4</sub> (JCPDS 33-0948) y del MoO<sub>3</sub> (JCPDS 35-609), indicando que se en este catalizador los óxidos metálicos depositados se encuentran aglomerados. La falta de dispersión se debió a la precipitación de sales, conocidas como sales de Anderson [73, 77], dependiendo del pH de la disolución y las especies presentes, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Al calcinar la especie  $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$  conocida como sal de Anderson, se obtiene como resultado molibdato de níquel ( $\text{NiMoO}_4$ ) y  $\text{MoO}_3$ . Como se puede observar estas reacciones están fuertemente influenciadas por el valor del pH [73]. Aunque en trabajos anteriores [63], se ha propuesto que los grupos funcionales del soporte interactúan de manera activa en el depósito de las especies, especialmente con el níquel, no se encontraron evidencias que puedan indicar la existencia de  $[\text{Ni}(\equiv\text{SiO})_2\text{L}_4]$ , donde L es un ligante monodentado ( $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$ ).

Con respecto a la presencia de trióxido de molibdeno, se puede atribuir a que en la disolución a  $\text{pH}=9$  sin agente quelante se encuentra preponderantemente las especies del tipo  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . Mientras que la presencia de ácido cítrico promueve la presencia de especies de molibdeno polimérico en disolución, del tipo de las que se encuentran a pH ácidos. Sin embargo, el ácido tartárico tiene un efecto intermedio entre la presencia de ácido cítrico y sin agente quelante; generando especies ligeramente aglomeradas de  $\text{MoO}_3$ . Por lo que creemos que la génesis de la aglomeración de los metales está íntimamente relacionada con los equilibrios en disolución.

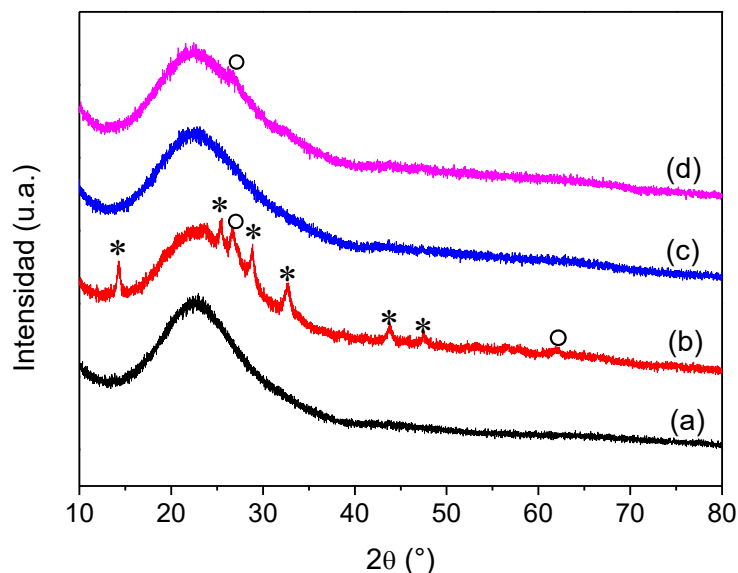


Figura 5.2.5. Patrones de difracción de rayos X: (a) SBA-15, (b) NiMo9/S, (c) NiMoCit/S, (d) NiMoTart/S. \*  $\text{NiMoO}_4$  (JCPDS 33-0948), °  $\text{MoO}_3$  (JCPDS 35-609).

### 5.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los termogramas de los catalizadores soportados en alúmina se presentan en la Figura 5.2.6. Las curvas de los catalizadores soportados tienen una forma típica de reducción de catalizadores con formulación níquel-molibdeno en alúmina, donde se han identificado tres intervalos de reducción de las especies de molibdeno [78]. El primer intervalo corresponde a la primera etapa de reducción de las especies de molibdeno octaédrico ( $\text{Mo}_{(\text{Oh})}^{+6} \rightarrow \text{Mo}_{(\text{Oh})}^{+4}$ ) débilmente enlazado al soporte y con diferentes grados de aglomeración, ubicadas en un rango de 300-500°C. El segundo intervalo corresponde a la segunda etapa de reducción de las especies de molibdeno octaédrico ( $\text{Mo}_{(\text{Oh})}^{+4} \rightarrow \text{Mo}_{(\text{Oh})}^0$ ) y pequeños agregados de  $\text{MoO}_3$ , ambos fenómenos ubicados en un rango de 500-700°C. El tercer intervalo de reducción corresponde a la primera etapa de reducción de los especies de molibdeno tetraédrico ( $\text{Mo}_{(\text{Th})}^{+6} \rightarrow \text{Mo}_{(\text{Th})}^{+4}$ , en un rango de 700-1000°C [79, 80].

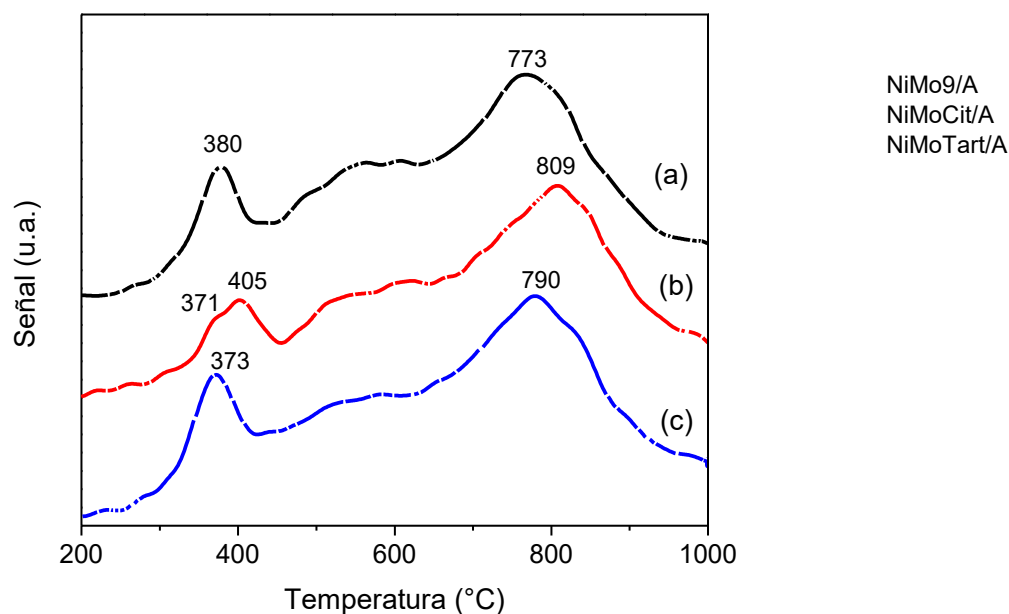


Figura 5.2.6. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en alúmina: (a) NiMo9/A, (b) NiMoCit/A, (c) NiMoTart/A.

En la Figura 5.2.6 se observa que la adición de ácidos orgánicos lleva a una disminución de la temperatura de reducción del molibdeno *c.a.* de 10°C, indicando que la síntesis del

catalizador con estos compuestos disminuye la fuerza de interacción con el soporte [39]. Por otro lado, la adición de ácido cítrico permitió la formación de especies de molibdeno octaédrico en diferentes grados de aglomeración, formando dos picos diferenciables entre sí durante la primera etapa de reducción, estos picos se ubican en la temperatura de 371 y 405 °C. El catalizador cuya impregnación se efectuó en presencia de ácido tartárico, presentó un pico de mayor intensidad en el primer intervalo de reducción de las especies de molibdeno octaédrico, que junto con la disminución de la temperatura de reducción son condición necesaria para la formación de sitios altamente activos.

El grado de reducción " $\alpha_R$ " se presenta en la Tabla 5.2.4. El grado de reducción se relaciona con el consumo de hidrógeno en función de la temperatura y suele dividirse en dos regiones de temperatura. Se observa que la adición de ácido tartárico durante la síntesis del catalizador provoca un mayor consumo de hidrógeno en la primera región de temperatura *i.e.* 200-600°C, la región se relaciona con la presencia de molibdeno octaédrico, con un consumo de 0.9 mmol/g<sub>cat</sub>; en general éste catalizador presenta un grado de reducción mayor ( $\alpha_R=0.86$ ) en comparación a los otros catalizadores soportados en alúmina. Por otro lado, la adición de ácido cítrico no tuvo efectos benéficos con respecto al consumo de hidrógeno. Debido a que consume 0.32 mmol/g<sub>cat</sub> de hidrógeno menos que el catalizador sin agente quelante.

Tabla 5.2.4. Comportamiento de reducción de los diferentes catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol/g) <sup>a</sup>			$\alpha_R$ <sup>b</sup>
	200-600°C	600-1000°C	Total	
NiMo9/A	0.84	1.62	2.47	0.85
NiMoCit/A	0.60	1.55	2.15	0.74
NiMoTart/A	0.90	1.60	2.50	0.86

<sup>a</sup> consumo de hidrógeno determinado de los resultados de TPR.

<sup>b</sup>  $\alpha_R$ , grado de reducción de Ni y Mo determinado del consumo total de cada muestra y el valor teórico correspondiente a su reducción completa (2.90 mmol/g).

Las curvas de reducción de los catalizadores soportados en SBA-15 se muestran en la Figura 5.2.7. Los intervalos de reducción de estos materiales son similares a los catalizadores

soportados en alúmina. Sin embargo, se observa que todos los catalizadores soportados en SBA-15, en comparación con los soportados en alúmina, tienen un mayor consumo de hidrógeno y un pico más intenso en el rango de reducción de 300-500°C. Este comportamiento se atribuye a que el soporte de sílice promueve la formación de especies de molibdeno octaédrico [81, 82].

El catalizador sin agente quelante presenta un pico *c.a.* 630°C, atribuido a la reducción de las especies de NiMoO<sub>4</sub>. La formación de estas especies es esperada en este material catalítico, desde que estos catalizadores fueron preparados sin agente quelante, lo que favorece la formación de sales de Anderson (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ni(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·4H<sub>2</sub>O en la solución de impregnación que precipita en la superficie del soporte y después de la calcinación da como resultado el compuesto NiMoO<sub>4</sub> [64]. Este resultado está en concordancia con los resultados de DRX de polvos.

La curva de reducción del catalizador NiMoCit/S de la Figura 5.2.7 muestra que el primer pico es más amplio indicando que la adición de ácido cítrico promueve la formación de especies de molibdeno octaédrico de diferentes grados de aglomeración. La adición de ácido tartárico, provoca una disminución en la temperatura de reducción de las especies de molibdeno octaédrico en 10°C en comparación al catalizador NiMo9/S, sintetizado sin agente quelante.

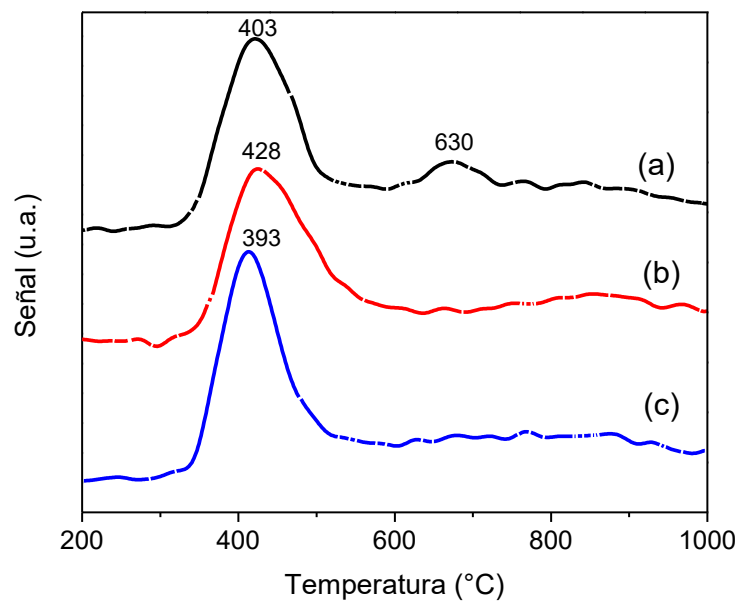


Figura 5.2.7. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en SBA-15: (a) NiMo9/S, (b) NiMoCit/S, (c) NiMoTart/S.

Con respecto al consumo de hidrógeno, reportado en la



Tabla 5.2.5, se observa que tanto la adicción de ácido cítrico, como ácido tartárico lleva a un aumento en el consumo de hidrógeno a temperaturas bajas. Esto indica que los catalizadores NiMoCit/S y NiMoTart/S cuentan con especies de molibdeno con gran capacidad de reducción y sulfuración. Aunque en algunos trabajos se considera a  $\alpha_R$ , como un factor preponderante en la capacidad de reducción de los catalizadores, en el presente trabajo se ha observado que este valor no es representativo. Las especies de molibdeno más altamente activas se encuentran en el intervalo de reducción a bajas temperaturas, mientras que el grado de reducción también involucra a las especies que se reducen a alta temperatura; para el caso particular de este estudio el consumo de hidrógeno a altas temperaturas consiste en la reducción de las especies de molibdato de níquel ( $\text{NiMoO}_4$ ), que son difíciles de sulfurar y, además, están muy aglomeradas.

Tabla 5.2.5. Comportamiento de reducción de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol/g) <sup>a</sup>			$\alpha_R$ <sup>b</sup>
	200-600°C	600-1000°C	Total	
NiMo9/S	1.24	1.12	2.36	0.81
NiMoCit/S	1.27	0.79	2.06	0.71
NiMoTart/S	1.32	0.91	2.24	0.77

<sup>a</sup> consumo de hidrógeno determinado de los resultados de TPR.

<sup>b</sup>  $\alpha_R$ , grado de reducción de Ni y Mo determinado del consumo total de cada muestra y el valor teórico correspondiente a su reducción completa (2.90 mmol/g).

### 5.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La Figura 5.2.8 muestra los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores soportados en alúmina, que se encuentran en un rango de longitud de onda entre 200-500 nm. Los espectros confirman la presencia de molibdeno tetraédrico en un rango de 230-260 nm y el molibdeno octaédrico de diferentes grados de aglomeración: 260-300 nm para el  $\text{Mo}_{(\text{Oh})}$  disperso y 300-330 nm para el  $\text{Mo}_{(\text{Oh})}$  aglomerado [66, 83]. En el espectro del catalizador NiMo9/A se observa la presencia de las diferentes especies de molibdeno, el espectro muestra una absorción en la región del molibdeno tetraédrico. Con respecto a los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos; se observa que la presencia de estos compuestos orgánicos aumenta la cantidad de  $\text{Mo}_{(\text{Oh})}$  disperso y disminuye la proporción de molibdeno tetraédrico  $\text{Mo}_{(\text{Th})}$ .

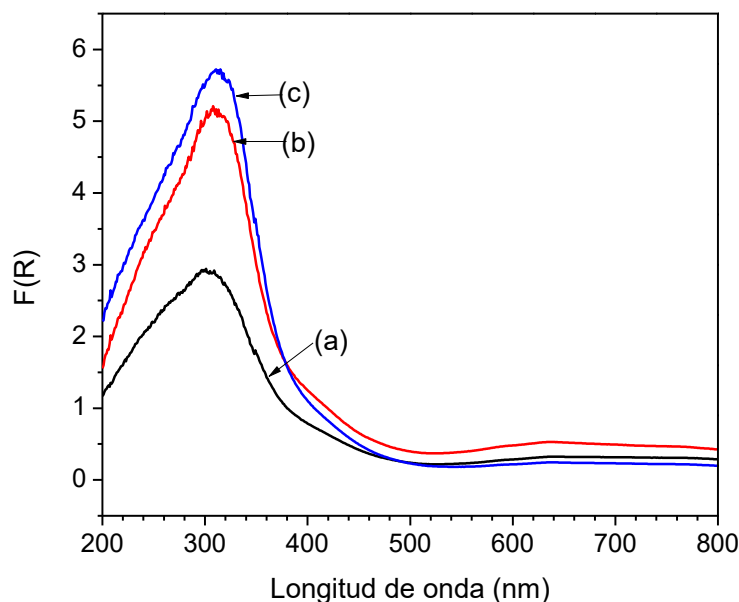


Figura 5.2.8. Espectros de UV-Vis de los catalizadores soportados en alúmina: (a) NiMo9/A, (b) NiMoCit/A, (c) NiMoTart/A.

Mediante la función de Kubelka-Munk se calcularon los respectivos valores de energía de borde de absorción [83], ver Anexo 2. Los valores calculados se muestran en la Tabla 5.2.6. De acuerdo con la literatura [84], la energía de borde se relaciona con el estado de coordinación de las especies y además indica el grado de dispersión de las especies de

molibdeno presentes en la superficie del soporte. La energía de borde para el catalizador NiMo9/A preparado sin agente quelante fue de 3.3 eV, mientras que la energía de borde para los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos fue de 3.4 eV, indicando que la adición de ácidos orgánicos promueve la dispersión de los metales activos sobre el soporte.

Tabla 5.2.6. Valores de energía de borde de los catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	Eg (eV)
NiMo9/A	3.3
NiMoCit/A	3.4
NiMoTart/A	3.4

Los espectros de los catalizadores soportados en SBA-15 se muestran en la Figura 5.2.9. Se observa que los catalizadores soportados en este material presentan una mayor proporción de molibdeno octaédrico en comparación con los catalizadores soportados en alúmina, debido a que los metales activos tienen una menor interacción en los soportes de sílice. Los ácidos orgánicos provocaron la aparición de una banda de absorción correspondiente a las especies de molibdeno octaédricas dispersar con el máximo en 290 nm.

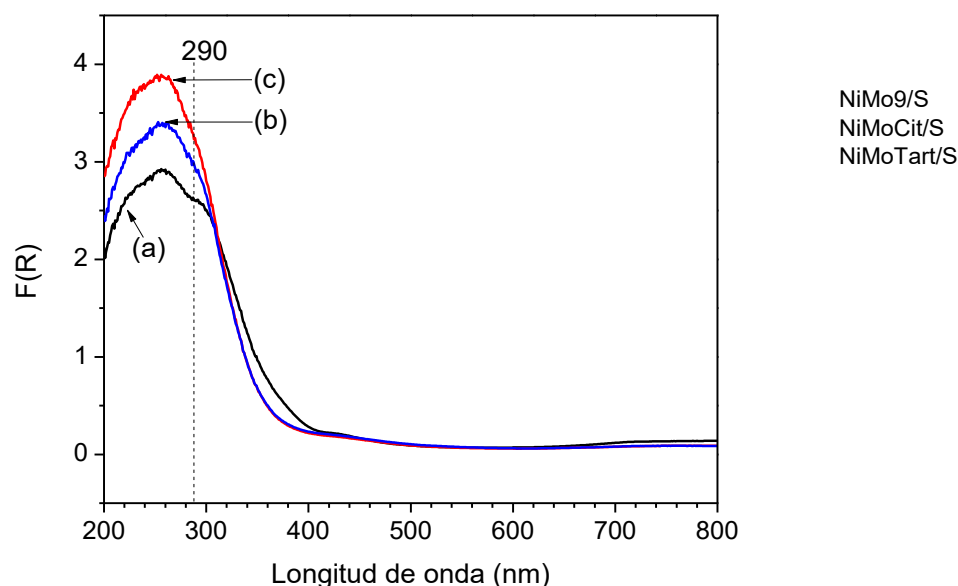


Figura 5.2.9. Espectros de UV-Vis de los catalizadores soportados en SBA-15: (a) NiMo9/S, (b) NiMoCit/S, (c) NiMoTart/S

La mayor dispersión de las especies de molibdeno octaédricas fue confirmada con los valores de la energía de borde de absorción calculada para la serie de catalizadores soportados en SBA-15, Tabla 5.2.7. Estos valores son más altos (3.5-3.7 eV) que los reportados para los catalizadores soportados en alúmina. Se observa, además, que la adición de agentes quelantes aumenta la energía de borde en 0.2 eV para los catalizadores sintetizados con ácido cítrico y ácido tartárico (NiMoCit/S y NiMoTart/S, respectivamente) con referencia al catalizador base NiMo9/S. En trabajos anteriores se ha reportado que la caracterización de catalizadores soportados en SBA-15 permite diferenciar plenamente cambios en el método de impregnación o precursores de metales activos [77]. La diferencia en los valores de la energía de borde presentada por los catalizadores sintetizados empleando agentes quelantes, radica en que la adición de ácidos orgánicos y en particular la de ácido tartárico promueve una mayor dispersión de la fase activa.

Tabla 5.2.7. Valores de energía de borde de los catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	Eg (eV)
NiMo9/S	3.5
NiMoCit/S	3.7
NiMoTart/S	3.7

## 5.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La caracterización de los catalizadores sulfurados por HRTEM fue efectuada con la finalidad de obtener información acerca de la morfología de los cristales de sulfuro de molibdeno en los distintos soportes, y los distintos métodos de preparación. La Figura 5.2.10 muestra diferentes micrografías seleccionadas de cada uno de los catalizadores. Se observó que las láminas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  tienen una distancia interplanar de 0.61 nm, característica de estos cristales [86]. En general, todas las partículas de  $\text{MoS}_2$  soportadas en alúmina, en el catalizador NiMo9/A, presentaron 1-3 pilas con longitudes de 2-6 nm. Mientras que los cristallitos de sulfuro de molibdeno de los catalizadores sintetizados empleado ácidos orgánicos, soportados en alúmina, presentan un apilamiento de 2-3 láminas por cristal.

En tanto, los catalizadores soportados en SBA-15 muestran un mayor grado de apilamiento, que los catalizadores soportados en alúmina, con 3-4 pilas por cristallito de sulfuro de molibdeno.

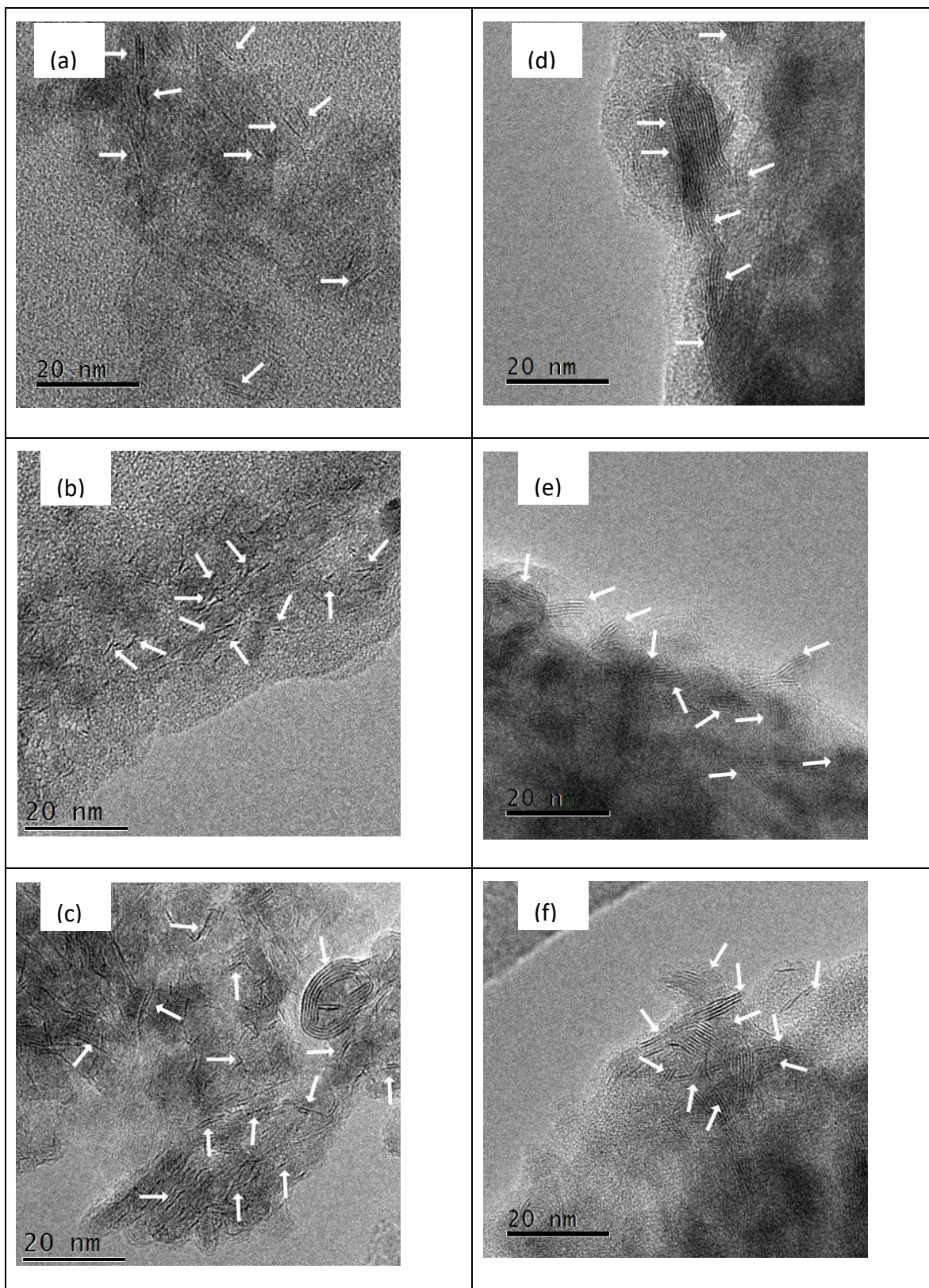


Figura 5.2.10. Microscopías de los catalizadores sulfurados: (a) NiMo9/A, (b) NiMoCit/A, (c) NiMoTart/A, (d) NiMo9/S, (e) NiMoCit/S, (f) NiMoTart/S.

A partir de las micrográficas se realizó un estudio estadístico por medio del conteo de más de 100 partículas de sulfuro de molibdeno para cada catalizador. Los datos tanto de la distribución de las longitudes y grado de apilamiento de los catalizadores soportados en alúmina se muestran en la Figura 5.2.11. Se observa que la adición de ácidos orgánicos a la disolución de impregnación no tiene efectos en la longitud de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  que se encuentra entre 2-6 nm. La adición de ácidos orgánicos a la disolución de impregnación no ocasiona cambios significativos en el número de pilas, que presentan los cristalitas de disulfuro de molibdeno.

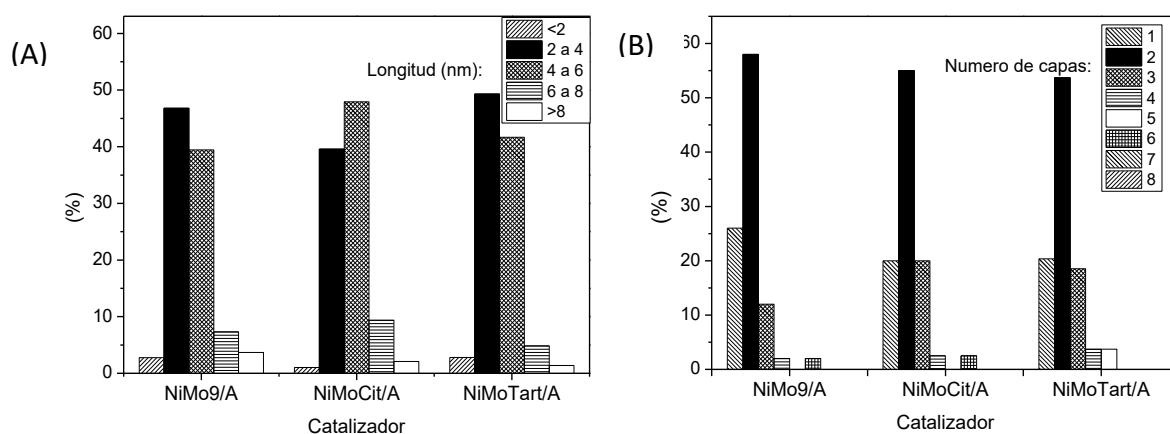


Figura 5.2.11. Distribución de longitud (A) y apilamiento (B) de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  de los catalizadores soportados en alúmina.

Las gráficas de la distribución de la longitud y grado de apilamiento para los catalizadores soportados en SBA-15 se muestran en la Figura 5.2.12. Se observa que la adición de ácidos orgánicos disminuye la longitud de los cristales de sulfuro de molibdeno, aumentando la proporción de los cristales que tienen una longitud de 2-4 nm. En general en la Figura 5.2.12 (B), se observa que los catalizadores soportados en SBA-15 tienen un mayor grado de apilamiento que los catalizadores soportados en alúmina, lo que se atribuye a la menor interacción con el soporte. El grado de apilamiento máximo disminuye de 4 (sin agente quelante) a 3 pilas cuando se emplean ácidos orgánicos durante la síntesis del catalizador. Este comportamiento afecta directamente a la actividad catalítica y selectividad del catalizador.



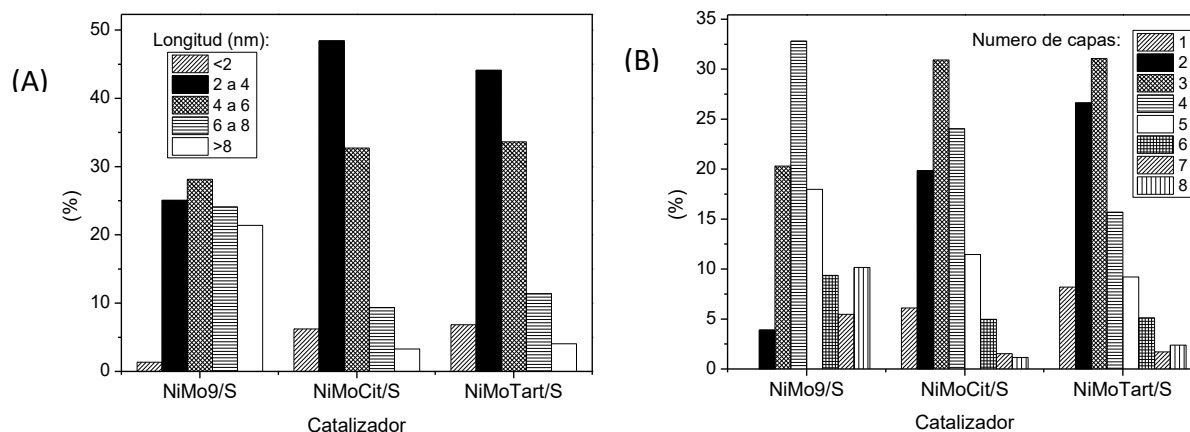


Figura 5.2.12. Distribución de longitud (A) y apilamiento (B) de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  de los catalizadores soportados en SBA-15.

Estas observaciones fueron confirmadas por el cálculo de la longitud promedio ( $L$ ) y el número de pilas promedio ( $N$ ) de cristales de  $\text{MoS}_2$  en diferentes catalizadores. Estas características promedio fueron usadas para estimar la fracción de átomos de Mo ( $f_{\text{Mo}}$ ) localizadas en los bordes de la superficie de los cristales  $\text{MoS}_2$ . La fracción  $f_{\text{Mo}}$  fue calculada usando ecuaciones reportadas en la literatura (Anexo 3). Estas fracciones pueden ser consideradas como un indicativo de que la cantidad de las especies de molibdeno localizadas en la superficie activa de las partículas de  $\text{MoS}_2$ . Los resultados muestran que los valores de  $f_{\text{Mo}}$ , encontrados para todos los catalizadores NiMo soportados en alúmina, son similares. Mientras que para los catalizadores soportados en SBA-15, se observó un incremento en la fracción de molibdeno disponible para los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos. Cabe resaltar que los cálculos de fracción de molibdeno disponible se basan en la suposición de que las partículas de sulfuro de molibdeno tienen forma de hexágonos perfectos y están enlazados al soporte por medio del plano basal de manera paralela.

Tabla 5.2.8. Resultados de la caracterización por HRTEM de los catalizadores sulfurados: longitud promedio, grado de apilamiento y fracción estimada de molibdeno.

Catalizador	Longitud (nm)	Grado de apilamiento	$f_{\text{Mo}}$
NiMo/A	4.19	1.85	0.25
NiMoCit/A	4.37	2.15	0.24
NiMoTart/A	4.06	2.17	0.27
NiMo/S	6.62	4.66	0.13
NiMoCit/S	4.05	3.42	0.25
NiMoTart/S	4.24	3.25	0.32

---

## 5.3 Actividad catalítica

En el presente estudio, la actividad de todos los catalizadores NiMo se evaluó en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), y posteriormente en la reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Tanto el DBT, como el 4,6-DMDBT son empleados como moléculas modelo debido a que se consideran representativas de los compuestos refractarios presentes en la fracción diésel [87]. La actividad de los respectivos catalizadores (constantes de velocidad reacción normalizadas por cantidad de metal activo) fue comparada con dos catalizadores NiMo, uno soportado en alúmina y otro en SBA-15, sintetizados por el método de impregnación incipiente estándar (sin ajustar el pH a un valor específico); llamados Ref-NiMo/A para el catalizador soportado en alúmina y Ref-NiMo/S para el catalizador soportado en SBA-15.

### 5.3.1 Conversión y productos de reacción del DBT

En la Tabla 5.3.1 se muestra la conversión del DBT obtenida a 2, 4 y 8 horas de reacción, para los catalizadores soportados en alúmina. El catalizador con mayor actividad en los primeros tiempos de reacción fue el catalizador sintetizado con ácido tartárico, con una conversión de 36% en las primeras 2 h de reacción. A medida que avanza el tiempo de reacción es más difícil diferenciar el efecto de la adición de ácidos orgánicos en la disolución de impregnación para los catalizadores sintetizados.

Se realizó el cálculo de las velocidades de reacción asumiendo una reacción de pseudo-primer orden con respecto al DBT [41, 88]; linealizando la curva  $(-\ln(1-x)=kt)$  y haciendo un ajuste a los datos experimentales, por medio del método de suma de mínimos cuadrados (ver Anexo 4). Con respecto al valor de las constantes de velocidad de reacción, se observa que la adición de ácidos orgánicos a la solución de impregnación aumenta ligeramente la

velocidad de reacción de los catalizadores soportados en alúmina. La constante de velocidad más baja es la del catalizador de referencia, en seguida está el catalizador sintetizado sin agente ligante; las constantes de velocidad ligeramente más altas son las de los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos, usados como agentes ligantes.

Con la finalidad de conocer que tan representativos son los valores de las constantes de velocidad, se calculó el intervalo de confianza para los valores reportados de la constante de velocidad; donde se obtuvo la desviación típica maestra ( $\sigma$ ). Se observa que la desviación típica maestra es de *c.a.* del 6%, para el catalizador sintetizado con ácido cítrico y mayor para el catalizador sintetizado con ácido tartárico. Este valor, junto con la constante de velocidad, indicó que los valores de las constantes de velocidad de reacción, son muy ceros entre sí y las diferencias que presentan son muy cercanas.

*Tabla 5.3.1. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en alúmina a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción normalizadas por mol de molibdeno.*

Catalizador	DBT conversión (%)			k x 10 <sup>3</sup> (L s <sup>-1</sup> mol <sub>Mo</sub> <sup>-1</sup> )	±σ <sup>a</sup>
	2 h	4 h	8 h		
NiMo9/A	40	83	100	27.97	1.00
NiMoCit/A	41	75	100	32.32	2.16
NiMoTart/A	36	73	98	30.77	4.18
Ref-NiMo/A	42	69	91	27.53	0.88

<sup>a</sup> desviación típica muestral del valor de la constante de velocidad.

La molécula de DBT reacciona mediante dos rutas de reacción ampliamente estudiadas, (I) la ruta de desulfuración directa que da como producto bifenilo y (II) la de hidrogenación con subsecuente desulfuración dando primero ciclohexilbenceno y posteriormente dicitclohexilo.

La Figura 5.3.1 muestra la distribución de productos de reacción del DBT para los catalizadores soportados en alúmina. Se observa que el principal producto de reacción del DBT es bifenilo (BF) seguido del ciclohexilbenceno (CHB), y en las conversiones de DBT más altas hay pequeñas trazas de dicitclohexilo (DCH), que corresponde principalmente a los tiempos finales de reacción. La distribución de productos cambia ligeramente al añadir

ácidos orgánicos a la disolución de impregnación; se observa que la cantidad de BP disminuye cuando el catalizador es sintetizado con ácidos orgánicos, en particular con ácido tartárico, mientras que la cantidad de CHB aumenta. Esto indica que el catalizador tiene una mayor capacidad de hidrogenación.

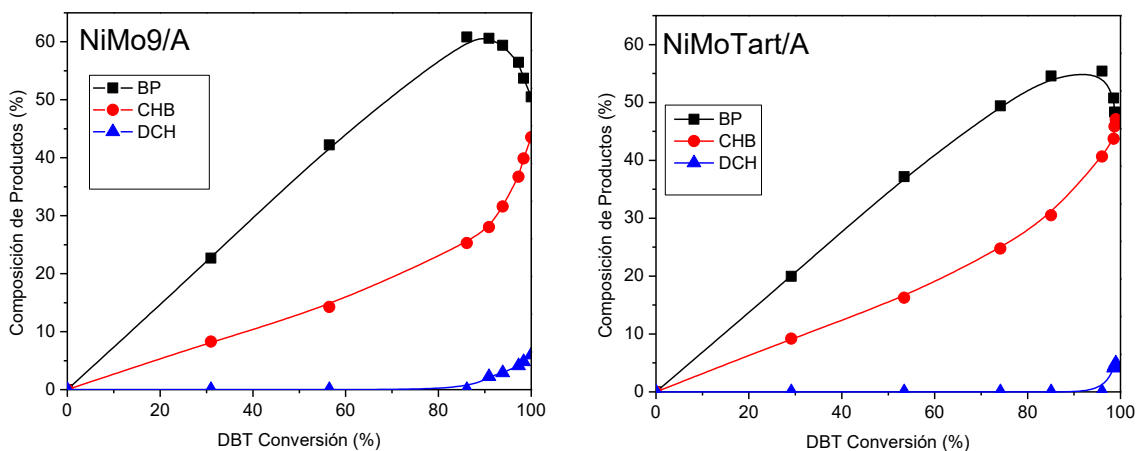


Figura 5.3.1. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrosulfuración del DBT con los catalizadores más representativos en alúmina.

En la Tabla 5.3.2 se reportan las cantidades de los productos de reacción a un valor de conversión del 50%, además se presenta la relación de productos que indica la ruta de reacción preferente para cada catalizador. El catalizador NiMo9/A presenta una relación de productos de reacción (DSD/HYD = 2.84), que disminuyó cuando el catalizador fue sintetizado con ácidos orgánicos. La relación de productos de reacción para el catalizador sintetizado con ácido cítrico fue de 2.57 e incluso menor para el ácido tartárico *i.e.* 2.13. La disminución en la relación de productos de reacción indica que la ruta de reacción del DBT es la desulfuración directa, para todos los casos, sin embargo, la contribución de la ruta de hidrogenación crece al adicionar a la disolución de impregnación ácidos orgánicos, especialmente ácido tartárico.

Tabla 5.3.2. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en alúmina en hidrosulfuración de DBT.

Catalizador	Productos de Reacción (%)			Relación de ruta de reacción DDS/HYD <sup>a</sup>
	BP	THBT	CHB	
NiMo9/A	37	0	13	2.84



NiMoCit/A	36	0	14	2.57
NiMoTart/A	34	0	16	2.13
Ref-NiMo/A	35	0	15	2.33

<sup>a</sup> Relación de productos de reacción a una conversión del 50 % para el DBT.  $DDS/HYD = BP/(THDBT+CHB)$ . BP, bifenilo; THDBT, tetrahidrodibenzotiofeno; CHB, ciclohexilbenzeno.

En la Tabla 5.3.3 se muestran las conversiones del DBT para los catalizadores soportados en SBA-15 a diferentes tiempos de reacción. Se observa que la adición de ácidos orgánicos durante la síntesis del catalizador mejora la conversión del DBT desde etapas tempranas de reacción. Con respecto a las constantes de velocidad de reacción se observa un comportamiento en concordancia con las conversiones en función de los respectivos tiempos. Las constantes de velocidad de reacción son más altas para los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos llegando a ser casi el doble para el catalizador NiMoTart/S, con ácido tartárico, en comparación al catalizador sintetizado sin agente quelante (NiMo9/S) y el catalizador de referencia (Ref-NiMo/S).

El porcentaje de desviación para el valor de la constante de velocidad para el catalizador sintetizado a pH=9 sin agente ligante es del 12% y menor para los demás catalizadores. Aunque el valor de la desviación es alto, no se considera significativo debido a que los valores de las constantes de velocidad son muy diferentes.

*Tabla 5.3.3. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en SBA-15 a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción normalizadas por mol de molibdeno.*

Catalizador	DBT conversión (%)			$k \times 10^3$ ( $L s^{-1} mol_{Mo}^{-1}$ )	$\pm \sigma^a$
	2 h	4 h	8 h		
NiMo9/S	21	49	90	17.81	2.14
NiMoCit/S	33	62	93	26.21	1.36
NiMoTart/S	33	85	95	35.00	2.44
Ref-NiMo/S	19	38	88	17.11	2.24

<sup>a</sup> desviación típica muestral del valor de la constante de velocidad.

La Figura 2.2.1 muestra la distribución de productos de reacción del DBT para los catalizadores soportados en SBA-15. En general, los catalizadores soportados en SBA-15

tienen una mayor proporción de CHB que de BP, esto indica que los catalizadores soportados en SBA-15 hidrogenan más que los soportados en alúmina. Se observa que el catalizador NiMoTart/S tiende a hidrogenar la molécula BP durante la reacción y este efecto es más notable a partir del 80% de conversión del DBT.

A diferencia de los catalizadores soportados en alúmina, los catalizadores soportados en SBA-15 producen pequeñas cantidades de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) en los primeros tiempos de reacción. Esta porción desaparece a medida que avanza la reacción, esto debido a que los catalizadores soportados en SBA-15 tienen una mayor capacidad de hidrogenación [89]. En tiempos posteriores de reacción se observa la presencia de DCH tal como en los catalizadores soportados en alúmina.

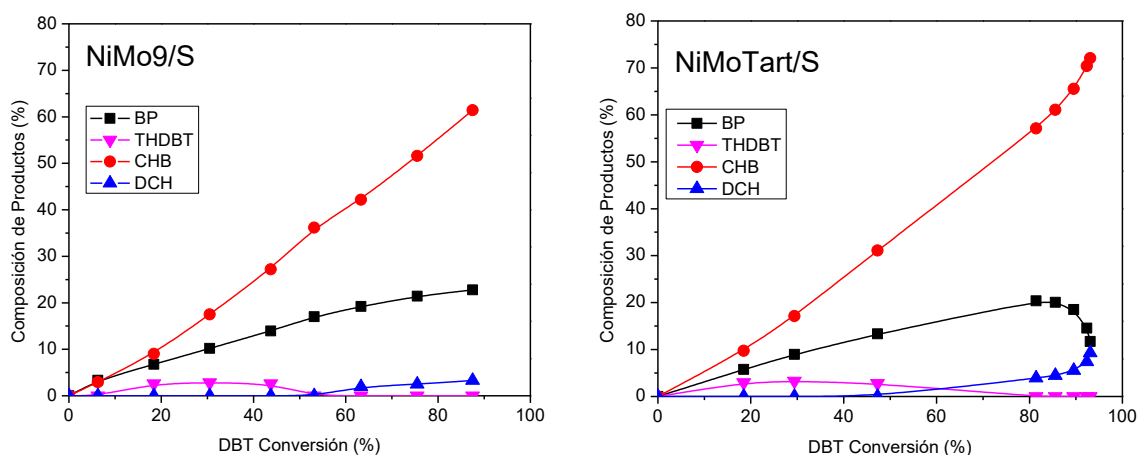


Figura 5.3.2. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del DBT con los catalizadores más representativos en SBA-15.

En la Tabla 5.3.2, se presenta la selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15. Se puede observar que el catalizador de referencia, tiene el valor más alto de la relación DDS/HYD, indicando que sobre este catalizador la reacción se lleva a cabo preferentemente por medio de desulfuración directa, mientras que los catalizadores sintetizados a pH básicos, tienen una mayor preferencia a la ruta de hidrogenación. La adición de ácidos orgánicos promueve la ruta de hidrogenación, siendo ligeramente mayor la capacidad de hidrogenación para el catalizador sintetizado con ácido tartárico.

Tabla 5.3.4. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 en hidrodesulfuración de DBT

Catalizador	Productos de Reacción (%)			Relación de ruta de reacción DDS/HYD <sup>a</sup>
	BP	THBT	CHB	
NiMo9/S	17	1	32	0.52
NiMoCit/S	16	2	33	0.47
NiMoTart/S	14	3	33	0.39
Ref-NiMo/S	17	3	30	0.52

<sup>a</sup> Relación de productos de reacción a una conversión del 50 % para el DBT.  $DDS/HYD = BP/(THDBT+CHB)$ . BP, bifenilo; THDBT, tetrahidrodibenzotiofeno; CHB, ciclohexilbenzeno



### 5.3.2 Conversión y productos de reacción del 4,6-DMDBT

En la Tabla 5.3.5 se muestra la conversión del 4,6-DMDBT obtenida a diferentes tiempos de reacción para los catalizadores soportados en alúmina, junto con las constantes de velocidad de reacción calculadas asumiendo una reacción de pseudo-primer orden para el 4,6-DMDBT. Se observa que en los primeros tiempos de reacción, el catalizador preparado sin ligantes (NiMo9/A) presenta una mejor actividad que los catalizadores sintetizados con ligantes. Sin embargo, en los tiempos finales de reacción los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos presentaron una mayor conversión de 4,6-DMDBT. Los valores de las constantes de velocidad son ligeramente mayores para los catalizadores sintetizados con ácido orgánicos. El catalizador de referencia (Ref-NiMo/A) tiene el valor más alto de la constante de velocidad, de reacción para el 4,6-DMDBT, en comparación con los demás catalizadores soportados en alúmina, lo que indica que la síntesis de los catalizadores con disoluciones de impregnación a pH básicos con o sin ligantes, no contribuye de manera significativa a la actividad del catalizador para la reacción del 4,6-DMDBT específicamente para la alúmina.

La desviación para el valor de la constante de velocidad del catalizador NiMoTart/A es del 1%, y para los demás catalizadores es menor. Por lo que la diferencia de los valores de las constantes se consideran significativas.

*Tabla 5.3.5. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores soportados en alúmina a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción normalizadas por mol de molibdeno.*

Catalizador	4,6-DMDBT conversión (%)			k x 10 <sup>5</sup> (L s <sup>-1</sup> mol <sub>Mo</sub> <sup>-1</sup> )	±σ <sup>a</sup>
	2 h	4 h	8 h		
NiMo9/A	30	50	69	9.37	0.08
NiMoCit/A	21	42	71	10.65	0.04
NiMoTart/A	22	46	76	10.72	0.10
Ref-NiMo/A	25	52	80	12.54	0.18

<sup>a</sup> desviación típica muestral del valor de la constante de velocidad.

En la Figura 5.1.8, se muestra la distribución de productos obtenidos para los catalizadores NiMo9/A y NiMoTart/A. No se observan cambios significativos en la distribución de productos de reacción entre el catalizador sintetizado sin ligantes y el sintetizado con ácido tartárico.

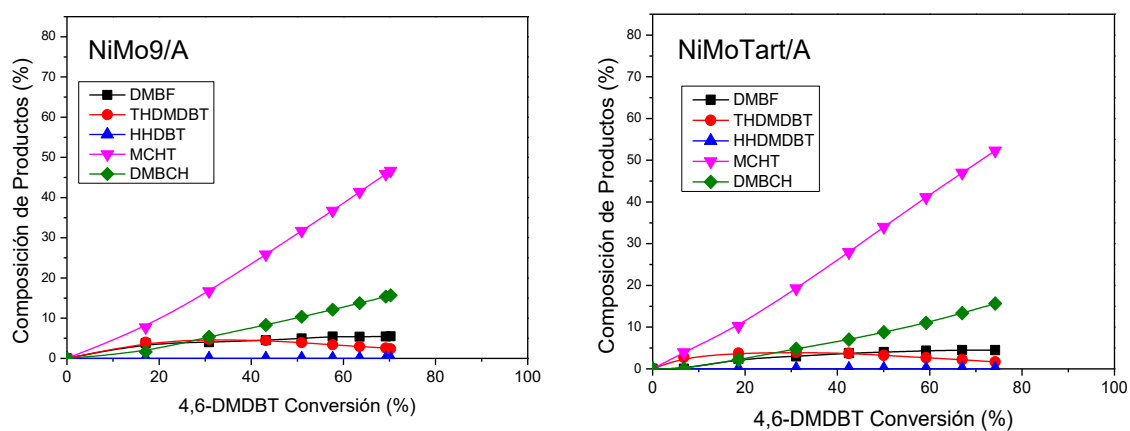


Figura 5.3.3. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT con los catalizadores más representativos soportados en alúmina.

En la Tabla 5.2.1 se muestran los datos de selectividad para los catalizadores soportados en alúmina. Se observa que los productos de reacción cambian dependiendo del catalizador utilizado. Sin embargo, la relación de los productos de reacción, es similar en todos los casos, a excepción del catalizador sintetizado con ácido tartárico que presenta una relación menor, indicando que sobre este material la reacción se lleva a cabo preferentemente por la ruta de hidrogenación.

Tabla 5.3.6. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en alúmina en hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Catalizador	Productos de reacción (%)					Relación de ruta de reacción
	THDMDBT	HHDMDBT	DMBP	MCHT	DMBCH	DDS/HYD <sup>b</sup>
NiMo9/A	4	0	5	31	10	0.11
NiMoCit/A	3	0	5	34	8	0.11
NiMoTart/A	3	0	4	34	9	0.09



Ref-NiMo/A      2                      0                      5                      34                      9                      0.11

<sup>b</sup> Relación de productos de reacción a una conversión del 50 % de 4,6-DMDBT. DDS/HYD = DMBP/(THDMDBT + HHDMDBT + MCHT + DMDCH). THDMDBT, tetrahydro-4,6-dimetilbenzotiofeno; HHDMDBT, hexahydro-4,6-dimetildibenzotiofeno; DMBP, dimetilbifenilo; MCHT, meticiclohexiltolueno; DMBCH, dimetilbiciclohexilo.

En la Tabla 5.3.7 se presentan las conversiones junto con las constantes de velocidad para los catalizadores soportados en SBA-15 en la reacción del 4,6-DMDBT. Se observa que la adición de ácidos orgánicos aumenta significativamente las conversiones en todos los tiempos de reacción. Esta tendencia se confirma al comparar las constantes de velocidades de reacción. Se observa que la adición de ácido tartárico a la disolución de impregnación (en un valor de pH=9) mejora la actividad catalítica en casi 3 veces en comparación con el catalizador sin ligante, y en 2 veces comparando con el catalizador de referencia. Lo anterior indica que la adición de ácidos orgánicos y en particular del ácido tartárico promueve la producción de sitios activos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, en los catalizadores soportados en SBA-15.

La desviación para el valor de la constante de velocidad del catalizador NiMoTart/A es de *c.a.* 10%, y para los demás catalizadores es menor. Aunque, la desviación es alta, los valores de las constantes de velocidad son muy diferentes.

*Tabla 5.3.7. Conversiones de 4,6-DMDBT obtenidas con los catalizadores soportados en SBA-15 a diferentes tiempos de reacción, y constantes de velocidad de reacción normalizadas por mol de molibdeno.*

Catalizador	4,6-DMDBT conversión (%)			k x 10 <sup>5</sup> (L s <sup>-1</sup> mol <sub>Mo</sub> <sup>-1</sup> )	±σ <sup>a</sup>
	2 h	4 h	8 h		
NiMo9/S	18	38	67	10.28	0.08
NiMoCit/S	19	47	88	20.29	1.39
NiMoTart/S	29	59	95	28.05	3.14
Ref-NiMo/S	19	40	72	16.93	0.80

<sup>a</sup> desviación típica muestral del valor de la constante de velocidad.

En la Figura 5.3.4 se muestra la distribución de productos de reacción del 4,6-DMDBT para los catalizadores soportados en SBA-15. Se observa que el catalizador NiMoTart/S tiene una mayor cantidad de MCHT que el catalizador NiMo9/S.

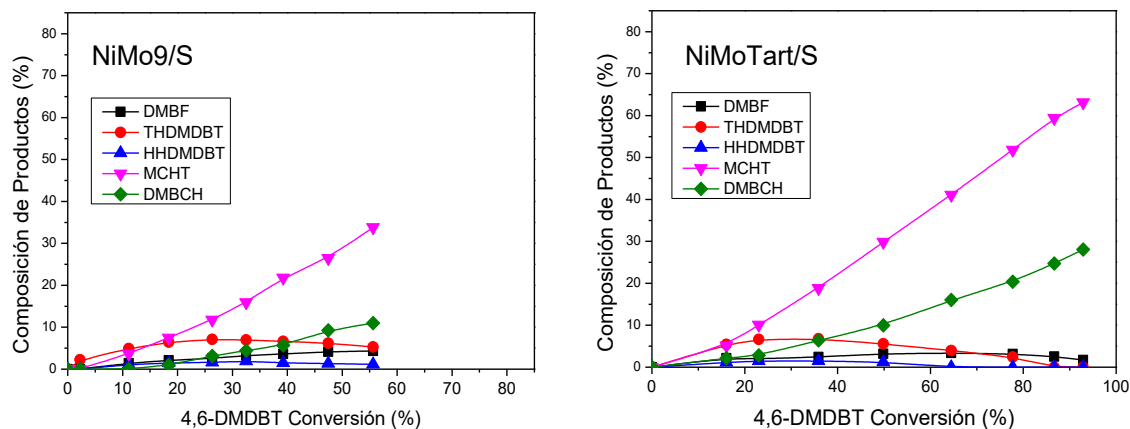


Figura 5.3.4. Composición de productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT con los catalizadores más representativos soportados en SBA15.

En la Tabla 5.3.8 se presenta los datos de selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Se puede observar que la cantidad de los productos cambia en función del catalizador. No obstante, la relación de productos de reacción permanece prácticamente constante; con excepción del catalizador NiMoTart/S que presenta la relación más baja (DDS/HYD) de todos los catalizadores. Esto indica, una vez más, que el catalizador sintetizado con ácido tartárico presenta una mayor capacidad de hidrogenación; esta cualidad es útil para eliminar moléculas refractarias. Ha sido plenamente identificado que las moléculas refractarias, difíciles de desulfurar, en la fracción diésel reaccionan principalmente por la ruta de hidrogenación [90]. De esta forma, el catalizador NiMoTart/S alcanzó un alto valor de conversión (*i.e.* 95%) de la molécula del 4,6-DMDBT.

Tabla 5.3.8. Selectividad de los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 en hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Catalizador	Productos de reacción (%)					Relación de ruta de reacción DDS/HYD <sup>b</sup>
	THDMDBT	HHDMDBT	DMBP	MCHT	DMBCH	
NiMo9/S	6	1	4	29	10	0.09
NiMoCit/S	5	1	4	29	11	0.09
NiMoTart/S	5	1	3	30	11	0.06
Ref-NiMo/S	4	0	4	29	13	0.09

<sup>b</sup> Relación de productos de reacción a una conversión del 50 % de 4,6-DMDBT. DDS/HYD = DMBP/(THDMDBT + HHDMDBT + MCHT + DMDCH). THDMDBT, tetrahydro-4,6-dimetilbenzotiofeno; HHDMDBT, hexahydro-4,6-dimetildibenzotiofeno; DMBP, dimetilbifenilo; MCHT, metilciclohexiltolueno; DMBCH, dimetilbiciclohexilo.

### 5.3.3 Análisis cinético de la reacción de hidrosulfuración de DBT

Los cambios en la selectividad en los distintos catalizadores debidos al uso de distintos soportes y diferentes métodos de impregnación, fueron estudiadas a partir de sus constantes de velocidad. Estas constantes fueron calculadas empleando el modelo cinético propuesto por Farag [91, 92]. Este modelo se basa en asumir la existencia de dos diferentes sitios activos: de (i) hidrogenación y (ii) desulfuración directa. En esta aproximación, la velocidad de reacción puede ser expresada como:

$$R_{\text{Total}} = R_{\text{HYD}} + R_{\text{DDS}} \quad (6)$$

$$R_{\text{Total}} = k_1 K_1 \cdot C_{\text{DBT}} + k_2 K_2 \cdot C_{\text{DBT}} \quad (7)$$

$$R_{\text{Total}} = (k_1 K_1 + k_2 K_2) \cdot C_{\text{DBT}} \quad (8)$$

$$R_{\text{Total}} = (k_0) \cdot C_{\text{DBT}} \quad (9)$$

Donde  $k_0 = (k_1 K_1 + k_2 K_2)$ ,  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad intrínsecas tanto para la reacción de desulfuración directa como para la de hidrogenación, y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de adsorción de DBT sobre los sitios catalíticamente activos para la reacción de DDS y HYD, respectivamente. Las dos constantes se juntan para formar una, i.e.  $k_0$ . Las suposiciones del modelo y otras ecuaciones pueden verse en el Anexo 5. El esquema de reacción se presenta en la Figura 5.3.5.

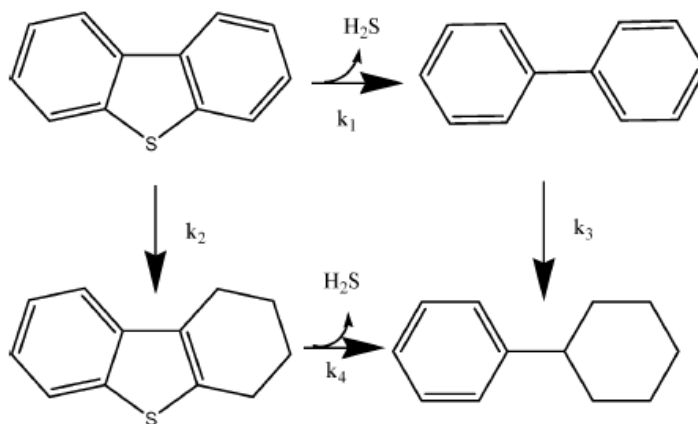


Figura 5.3.5. Mecanismo de reacción de HDS de DBT propuesto por Farag [91].

Las constantes de velocidad  $k_1^*$  y  $k_4^*$ , están relacionadas con la hidrogenólisis (HYG), mientras que las constantes  $k_2^*$  y  $k_3^*$  corresponden a las reacciones de hidrogenación (HYD) del DBT. Este modelo permite relacionar las constantes de velocidad con los diferentes tipos de sitios activos de HYD y HYG. Debido a que la constante de velocidad  $k_1^*$  es la constante de la reacción del DBT→BP en ocasiones suele verse como la constante de reacción de desulfuración directa  $k_{DDS}$  [93]. Mientras que la constante  $k_2^*$ , que es la constante de la reacción DBT→THDBT se toma en cuenta como característica de la hidrogenación  $k_{HYD}$ .

En la Tabla 5.3.9 se presentan los valores de las diferentes constantes de velocidad para los diferentes catalizadores. Se puede observar que  $k_1^*$ ,  $k_2^*$ ,  $k_3^*$  y  $k_4^*$  cambian conforme se cambia el método de preparación y cuando se usa un soporte diferente.

Las constantes de velocidad de la reacción DBT→BP ( $k_1^*$ ) son más altas para los catalizadores soportados en alúmina, que para los catalizadores soportados en SBA-15. Estos resultados confirman las observaciones de la selectividad de los productos de reacción, donde se observó la tendencia que tienen los catalizadores de alúmina a promover la ruta de desulfuración directa. Al agregar ácidos orgánicos a disolución de impregnación se aumenta la constante de hidrogenación ( $k_2^*$ ). Esto se debe, a que la adición de ácidos orgánicos y en particular el ácido tartárico, promueve la formación de complejos con el níquel que evitan la interacción con el soporte; mejorando posteriormente el desempeño de los sitios de hidrogenación.

Tabla 5.3.9. Constantes de velocidad aparentes de los catalizadores para la reacción de DBT de la secuencia de reacción de la Figura 5.3.5

Catalizador	Constantes de velocidad					
	$k \times 10^5 \text{ (L s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$					$(k_{DDS}/k_{HYD})$
	$k_0$	$k_1^*$	$k_2^*$	$k_3^*$	$k_4^*$	
NiMo9/A	3.5	2.7	0.8	0.4	93.3	3.20
NiMoCit/A	3.4	2.5	0.9	0.3	99.5	2.83
NiMoTart/A	3.5	2.5	1.0	0.4	121.1	2.49
NiMo9/S	1.7	0.6	1.1	0.4	36.8	0.53
NiMoCit/S	2.2	0.7	1.4	0.6	36.2	0.51
NiMoTart/S	2.9	1.1	1.8	1.4	41.8	0.58

El aumento de la constante de velocidad ( $k_2^*$ ) relacionada con la ruta de hidrogenación, puede verse también en los catalizadores soportados en SBA-15. En este caso, el empleo de ácidos orgánicos y, en particular, el ácido tartárico, promueve una mejora en el desempeño de los sitios de hidrogenación. La adición de ácido tartárico a la disolución de impregnación, ocasiona que el catalizador tenga la constante de velocidad de hidrogenación más alta. El aumento de  $k_2^*$  para el catalizador NiMoTart/S es cercano al 60% en comparación con el catalizador NiMo9/S.

Los valores de la constante  $k_3^*$  respectiva a la reacción  $BP \rightarrow CHB$  para los catalizadores soportados en alúmina son muy bajos, del orden de 6-8 veces menores a las constantes de desulfuración directa. Indicando que al formarse el bifenilo, su posterior hidrogenación es muy lenta; esta observación está en concordancia con trabajos previos [94], donde afirman que esta reacción es despreciable. Sin embargo, cuando el catalizador tiene una alta capacidad de hidrogenación, esta aseveración puede ser errónea. Como se puede observar para el catalizador NiMoTart/S, donde  $k_3^*/k_1^*$  tienen un valor 1.3; es decir la velocidad con que ocurre la hidrogenación del producto deseado (BP) es casi igual a la velocidad con que este compuesto se forma.

El aumento de la velocidad de hidrogenación del catalizador soportado se debe principalmente al cambio de morfología, visto en las microfotografías de la caracterización HRTEM. Por otra parte, en estudios previos se ha identificado la importancia del níquel como parte fundamental de los sitios de hidrogenación de la partícula de  $MoS_2$ . Sobre todo en los identificados sitios “*brim*”, en donde el sitio “*rim*” del catalizador debe estar decorado con el níquel. Luego entonces, emplear agentes quelantes para resguardar al níquel de la interacción con el soporte o evitando su precipitación y aglomeración como sales de Anderson, es fundamental para tener un partícula de NiMoS con gran capacidad de hidrogenación.



## 6. Discusión

En la Tabla 5.3.1 se muestran los resultados de la fracción de molibdeno disponible y grado de apilamiento de los catalizadores junto con las constantes de velocidad de DBT. La fracción de molibdeno disponible, tiene un valor, para los catalizadores soportados en alúmina de entre 0.24-0.27 mientras que la constante de velocidad total de conversión de DBT ( $k_{total}$ ) se encuentra entre 3.4-3.5  $L s^{-1} g_{cat}^{-1}$ ; se observa que conforme aumenta la fracción de molibdeno disponible, aumenta ligeramente la constante de velocidad. Lo que indica que el valor de la fracción de molibdeno disponible esta en concordancia con los valores de la constante de velocidad ( $k_{total}$ ).

Para los catalizadores soportados en NiMoCit/S y NiMoTart/S, soportados en SBA-15, se reportan valores de  $f_{Mo}$  iguales o mayores en comparación con los catalizadores soportados en alúmina, sin embargo, las constantes de velocidad ( $k_{total}$ ) son menores que las de éstos. Esta diferencia es atribuible a que la fracción de molibdeno disponible  $f_{Mo}$  se relaciona con los bordes de las partículas de disulfuro de molibdeno enlazado por el plano basal, lo que implica que las partículas de  $MoS_2$  tienen una diferente orientación.

Tabla 5.3.1. Datos del grado de apilamiento y fracción de molibdeno de las partículas de  $MoS_2$ , y constantes de velocidad para desulfuración directa y la hidrogenación de DBT.

Catalizador	Grado de apilamiento	$f_{Mo}$	Constantes de velocidad		
			$k \times 10^3 (L s^{-1} g_{cat}^{-1})$		
			$k_{total}^a$	$k_{DDS}^b$	$k_{HYD}^c$
NiMo9/A	1.85	0.25	3.5	2.7	0.8
NiMoCit/A	2.15	0.24	3.4	2.5	0.9
NiMoTart/A	2.17	0.27	3.5	2.5	1.0
NiMo9/S	4.66	0.13	1.7	0.6	1.1
NiMoCit/S	3.42	0.25	2.2	0.7	1.4
NiMoTart/S	3.25	0.32	2.9	1.1	1.8

<sup>a</sup> constante de velocidad de conversión del DBT por medio de la desulfuración directa y la hidrogenación.  $k_{total} = (k_{DDS} + k_{HYD})$ .

<sup>b</sup> constante de velocidad de desulfuración directa de DBT calculados por medio del análisis cinético de la reacción.  $k_{DDS} = k_1^*$ .

<sup>c</sup> constante de velocidad de hidrogenación de DBT calculados por medio del análisis cinético de la reacción.  $k_{HYD} = k_2^*$ .



Los cristales de MoS<sub>2</sub> se pueden enlazar al soporte, por medio de su plano basal (orientados de manera paralela al soporte) o por medio de uno de sus bordes (orientados de manera perpendicular al soporte), la orientación de los cristales de disulfuro de molibdeno depende del soporte [95, 96]. Shimada [97], reporta que el uso de TiO<sub>2</sub> como soporte, ocasiona que los cristales tengan una orientación perpendicular y se enlacen por el borde; mientras que en otros trabajos se piensa, en general, que las condiciones de sulfuración y orientación dependen del tipo del soporte [98].

En la Tabla 5.3.1 se observa que los catalizadores soportados en SBA-15 tienen constantes de velocidad de hidrogenación más altas, que los catalizadores soportados en alúmina. Se sabe que una mayor acidez del soporte incrementa la capacidad de hidrogenación [99]. Morales *et al.* [64] cuantificaron la cantidad de sitios ácidos que tiene la alúmina y el SBA-15, modificada con titania. Reportaron que el soporte de SBA-15 modificado con titania tiene más sitios ácidos de fuerza baja (*i.e.* 161 μmol NH<sub>3</sub>/g) que el soporte de alúmina (*i.e.* 100 μmol NH<sub>3</sub>/g), el aumento en la cantidad de sitios ácidos ocasionó que el catalizador presentara una mayor capacidad de hidrogenación. Sin embargo, cuando el soporte de SBA-15 no se encuentra modificado: la alúmina tiene considerablemente más sitios ácidos de fuerza baja, media y alta que el SBA-15 en una relación cuatro veces mayor. De esta forma se infiere que la acidez del soporte no tiene un papel preponderante en la hidrogenación de las moléculas modelo de DBT. Mientras que, la adición de ácidos orgánicos, tampoco cambia las propiedades de acidez del soporte, debido a que estos desaparecen en la etapa de calcinación [14].

De esta forma, la morfología y la orientación de las partículas de MoS<sub>2</sub> son parámetros muy importantes en la capacidad de hidrogenación de los catalizadores de hidrodesulfuración.

En trabajos previos Daage y Chianelli propusieron un modelo [23], primeramente desarrollado para partículas de MoS<sub>2</sub> no soportadas, aunque posteriormente éste fue extendido para partículas soportadas [24]. En el modelo, conocido como “*rim-edge*”, se considera que existen dos tipos de sitios activos en la partícula de MoS<sub>2</sub>, la hidrogenación y la hidrogenólisis ocurre en los sitios “*rim*”, mientras que, en los sitios “*edge*” solo ocurre

hidrogenólisis. De esta manera la proporción de estos sitios que están presentes en la partícula de  $\text{MoS}_2$ , afecta la selectividad del catalizador.

En el análisis cinético se obtuvieron las constantes de velocidad relacionadas con los distintos tipos de sitios activos: (i) desulfuración directa ( $k_{\text{DDS}}$ ) e (ii) hidrogenación ( $k_{\text{HYD}}$ ). Se observó una relación de constantes de hidrogenación entre el catalizador NiMoCit/A y su homólogo soportado en SBA-15 (NiMoCit/S) de  $k_{\text{HYD}}/k_{\text{HYD}} = 1.8$ , y la relación de las constantes de hidrogenación para la pareja NiMoTart/A y NiMoTart/S es de  $k_{\text{HYD}}/k_{\text{HYD}} = 1.7$ ; esto indica que el cambio de soporte ocasiona un aumento cercano al doble en la capacidad de hidrogenación de la partícula de  $\text{MoS}_2$ .

Debido a los cambios en las constantes de velocidad de hidrogenación entre los catalizadores soportados en alúmina y los soportados en SBA-15. Se infiere que los cristallitos de  $\text{MoS}_2$  en la alúmina se encuentran enlazados al soporte por medio del plano basal, es decir de forma paralela a la superficie del soporte; mientras que en el sílice (SBA-15) los cristales se enlazan por el borde del cristal, es decir de forma perpendicular a la superficie del soporte. En la Figura 5.3.1 se propone un esquema de la orientación de los cristallitos de  $\text{MoS}_2$  en cada soporte. En el esquema se toma en cuenta los datos del grado de apilamiento de los catalizadores soportados en alúmina (c.a. de 2 pilas por cristal) y los catalizadores soportados en SBA-15 (c.a. de 3 pilas por cristal).

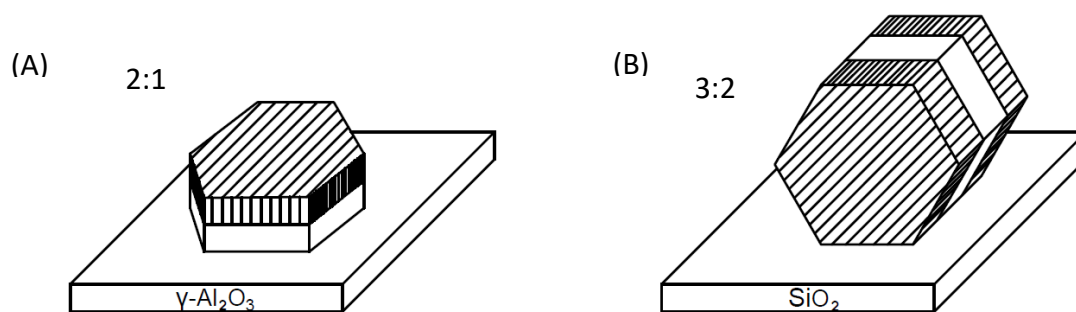


Figura 5.3.1. Orientación de las partículas de  $\text{MoS}_2$ : (A) partícula soportada en la alúmina con dos pilas y un sitio "rim" (proporción 2:1), (B) partícula soportada en SBA-15 con 3 pilas y dos sitios "rim" (proporción 3:2).

En la Figura 5.3.2 se presenta los detalles de dos micrografías de HRTEM seleccionadas, donde se puede apreciar la orientación preferencial de los cristalitas de disulfuro de molibdeno. Los catalizadores soportados en alúmina tienen una orientación preferencial paralela, entre el plano basal y la superficie del soporte. Los catalizadores soportados en SBA-15 presentan una orientación perpendicular, entre el plano basal y la superficie, aunque también pueden observarse otros con orientación paralela.

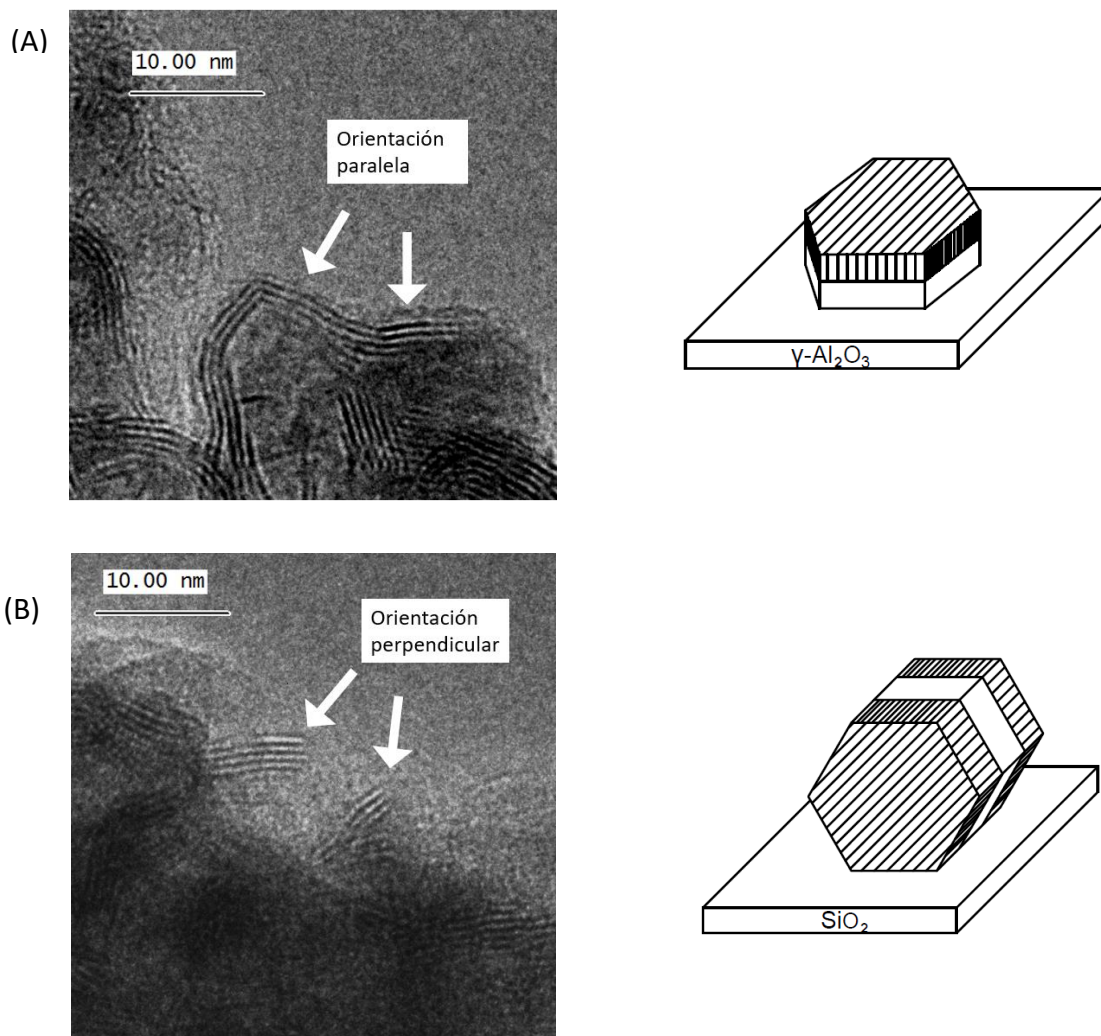


Figura 5.3.2. Detalle de microscopía y representación de los cristalitas de disulfuro de molibdeno: (A) catalizador NiMoCit/A, (B) catalizador NiMoCit/S.

En la Figura 5.3.3 se presenta la relación del número de pilas de los cristalitas de sulfuro de molibdeno junto con las constantes de desulfuración directa y de hidrogenación de los

distintos catalizadores, calculados para reacción de hidrodesulfuración del DBT. En esta figura se puede observar que los catalizadores soportados en alúmina tienen un comportamiento de DDS similar, sin embargo, al agregar ácidos orgánicos aumenta la capacidad de hidrogenación (HYD), sin implicar cambios significativos en el grado de apilamiento. Esto se debe a la importancia del níquel como parte fundamental de los sitios de hidrogenación de la partícula de  $\text{MoS}_2$ . Topsøe ha identificado los sitios “*brim*”, en estos sitios se lleva a cabo la reacción de hidrogenación y se ubican en el borde del plano basal decorado con el níquel [19]. Luego entonces, emplear agentes quelantes para resguardar al níquel de la interacción con el soporte o evitando su precipitación y aglomeración como sales de Anderson, es fundamental para tener un partícula de  $\text{MoS}_2$  con gran capacidad de hidrogenación.

Por otro lado, los catalizadores soportados en SBA-15 presentan una mayor capacidad de hidrogenación y una menor constante de velocidad para la hidrodesulfuración directa. Esto debido al cambio de orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . El agregar ácidos orgánicos promueve un cambio en el grado de apilamiento para los catalizadores soportados en SBA-15, pasando de cuatro pilas (NiMo9/S) a tres pilas para los catalizadores sintetizados con ácidos orgánicos.

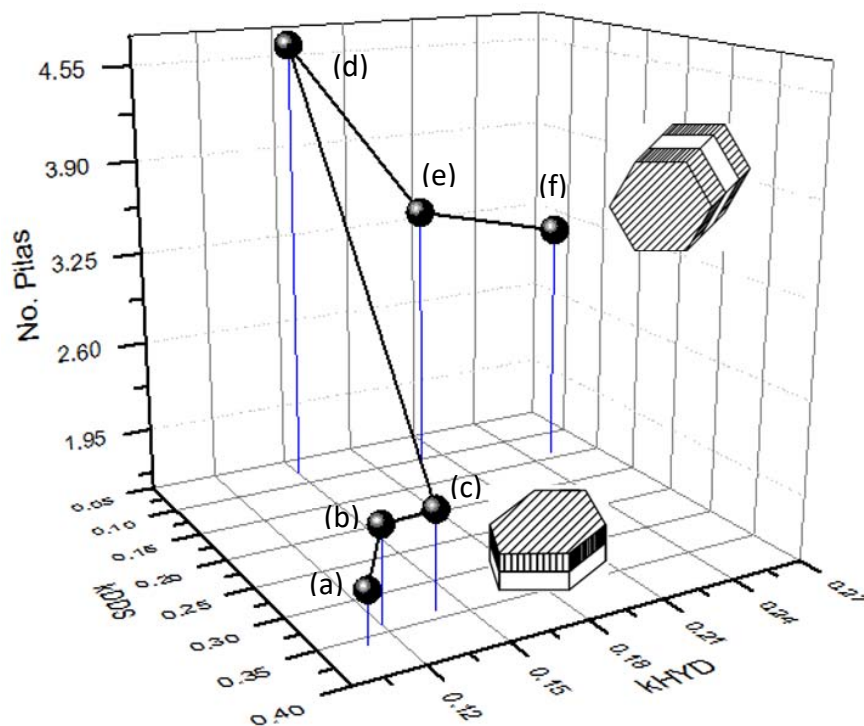


Figura 5.3.3. Relación del número de pilas con las constantes de velocidad de desulfuración directa (DDS) y de hidrogenación (HYD) de la molécula de DBT: (a) NiMo9/A, (b) NiMoCit/A, (c) NiMoTart/A, (d) NiMo9/S, (e) NiMoCit/S, (f) NiMoTart/S.

---

## 7. Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron una serie de catalizadores de NiMo soportados en alúmina y SBA-15, con o sin ácido orgánicos. Se caracterizaron las disoluciones de impregnación por medio de espectroscopia UV-Vis y los catalizadores por medio de fisisorción de nitrógeno, DRX de polvos y ángulos bajos, TPR, DRS y HRTEM. Contrastando el efecto de la adición de ácido tartárico con el ácido cítrico y el efecto del cambio del soporte, se puede concluir que:

En las disoluciones de impregnación se encuentra la presencia de los complejos de níquel: tartrato de níquel y citrato de níquel, según el ácido empleado en la disolución.

La adición de ácido tartárico tiene un mejor efecto en las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados en comparación al ácido cítrico.

La adición de ácido cítrico no tuvo efectos ventajosos, respecto al consumo de hidrógeno del catalizador soportado en alúmina, pero si para el catalizador soportado en SBA-15. Por otro lado, la adición de ácido tartárico disminuye la temperatura de reducción del catalizador y aumenta el consumo de hidrogeno en la región de baja temperatura para ambos soportes.

La adición de ácidos orgánicos previene la formación de sales de Anderson.

La adición de ácidos orgánicos promueve una mejor dispersión de los metales en ambos soportes.

La adición de ácidos orgánicos disminuye el grado de apilamiento en los catalizadores soportados en SBA-15.

Los catalizadores soportados en SBA-15 hidrogenan más que los soportados en alúmina.

La adición de ácidos orgánicos a la solución de impregnación provoca que posteriormente el catalizador hidrogene más, esta tendencia se observa en ambos soportes.



El catalizador preparado con ácido tartárico tiende a hidrogenar más que el preparado con ácido cítrico.

El mejor catalizador para la conversión del DBT es el NiMoCit/A. El mejor catalizador para la conversión del 4,6-DMDBT es catalizador NiMoTart/S.

En general, los catalizadores sintetizados en tanto en alúmina, tienen conversiones similares a los catalizadores de referencia en la reacción de HDS del DBT y 4,6-DMDBT. Mientras que, los catalizadores sintetizados en SBA-15 tienen mayores conversiones que los catalizadores de referencia en la reacción de HDS del DBT y 4,6-DMDBT.

En los catalizadores soportados en alúmina la partícula de  $\text{MoS}_2$  se enlaza preferentemente por el plano basal, en los catalizadores soportados en SBA-15 la partícula de  $\text{MoS}_2$  se enlaza preferentemente por el borde.



## Anexo

## Anexo 1

Tarjeta de patrón de difracción para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

00-029-0063

Mar 22, 2017 11:50 AM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Empirical Formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00  
 Compound Name: Aluminum Oxide Common Name:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 Å

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)

Author's Cell [ AuthCell a: 7.924 Å AuthCell Vol: 497.55 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 10.90 AuthCell MolVol: 45.65 ]Density [ Dcalc: 3.709 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(7) = 8.4(0.092, 9)

Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 101.96

Crystal Data [ XtlCell a: 7.924 Å XtlCell b: 7.924 Å XtlCell c: 7.924 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 497.55 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 10.90 ]

Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 5.603 Å RedCell b: 5.603 Å RedCell c: 5.603 Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 124.39 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-2615 Origin: O1

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	13	-x,y,-z	25	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	37	-x+1/4,-z+1/4,-y+1/4
2	z,x,y	14	-z,x,-y	26	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	38	-y+1/4,-x+1/4,-z+1/4
3	y,z,x	15	-y,z,-x	27	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	39	-z+1/4,-y+1/4,-x+1/4
4	x,z,y	16	-x,z,-y	28	-x+1/4,y+1/4,z+1/4	40	-x+1/4,z+1/4,y+1/4
5	y,x,z	17	-y,x,-z	29	-z+1/4,x+1/4,y+1/4	41	-y+1/4,x+1/4,z+1/4
6	z,y,x	18	-z,y,-x	30	-y+1/4,z+1/4,x+1/4	42	-z+1/4,y+1/4,x+1/4
7	x,-y,-z	19	-x,-y,-z	31	x+1/4,-y+1/4,z+1/4	43	x+1/4,-z+1/4,y+1/4
8	z,-x,-y	20	-z,-x,-y	32	z+1/4,-x+1/4,y+1/4	44	y+1/4,-x+1/4,z+1/4
9	y,-z,-x	21	-y,-z,-x	33	y+1/4,-z+1/4,x+1/4	45	z+1/4,-y+1/4,x+1/4
10	x,-z,-y	22	-x,-z,-y	34	x+1/4,y+1/4,-z+1/4	46	x+1/4,z+1/4,-y+1/4
11	y,-x,-z	23	-y,-x,-z	35	z+1/4,x+1/4,-y+1/4	47	y+1/4,x+1/4,-z+1/4
12	z,-y,-x	24	-z,-y,-x	36	y+1/4,z+1/4,-x+1/4	48	z+1/4,y+1/4,-x+1/4

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	32e	.3m	0.37	0.37	0.37	1.0		13-d
Al	2	8a	-43m	0.25	0.25	0.25	0.503		14-b
Al	3	48f	2.mm	0.25	0.0	0.0	0.083		13-d
Al	4	16d	-.3m	0.625	0.625	0.625	0.564		12-b
Al	5	16c	-.3m	0.125	0.125	0.125	0.27		14-b

Subfile(s): Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metals &amp; Alloys, Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material (Superconductor Reaction Product)

Prototype Structure [Formula Order]: Mg Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub> Prototype Structure [Alpha Order]: Al<sub>2</sub> Mg O<sub>4</sub>

Pearson Symbol: cF54.50

Cross-Ref PDF #'s:  04-003-3818 (Alternate),  04-007-2478 (Primary),  04-007-2479 (Primary),  04-007-2615 (Primary),  04-007-2867 (Alternate)

Entry Date: 09/01/1979

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Rooksby. X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay 264 (1951).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Footnotes for D-spacings and Intensities: 1 Revised from 4.33. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)&gt;0.2 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (7) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 00-029-0063 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
19.5803	4.530000	35	1	1	1	1	39.4909	2.280000	40	2	2	2		66.7615	1.400000	100	4	4	4	0
31.9359	2.800000	45	2	2	0		45.7884	1.980000	80	4	0	0								
37.6033	2.390000	65	3	1	1		60.4572	1.530000	10	5	1	1								



Tarjeta de patrón de difracción para la NiMoO<sub>4</sub>

00-033-0948

Mar 22, 2017 11:37 AM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni Mo O<sub>4</sub>  
 Empirical Formula: Mo Ni O<sub>4</sub> Weight %: Mo43.88 Ni26.84 O29.27 Atomic %: Mo16.67 Ni16.67 O66.67  
 Compound Name: Nickel Molybdenum Oxide

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer

SYS: Monoclinic SPGR: I2/m (12)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 9.509(2) Å AuthCell b: 8.759(2) Å AuthCell c: 7.6678(15) Å AuthCell β: 113.13(2)°  
 AuthCell Vol: 587.31 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 8,00 AuthCell MolVol: 73.41 ]  
 Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.806 a/b: 1.086 c/b: 0.875 ] Density [ Dcalc: 4.945 g/cm<sup>3</sup> ]  
 SS/FOM: F(30) = 26.7(0.0178, 63) Temp: 298.0 K (Author provided temperature) Color: Yellow-green

Space Group: I2/m (12) Molecular Weight: 218.64  
 Crystal Data [ XtlCell a: 9.509 Å XtlCell b: 8.759 Å XtlCell c: 7.668 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 113.13°  
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 587.31 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 8,00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.806 a/b: 1.086 c/b: 0.875 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 6.493 Å RedCell b: 6.493 Å RedCell c: 7.668 Å RedCell α: 72.37°  
 RedCell β: 72.37° RedCell γ: 84.82° RedCell Vol: 293.65 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-009-3723

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	2	-x,-y,-z	3	x,-y,z	4	-x,y,-z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	8j	1	0.0035	0.1515	0.2395	1.0		4-a
O	2	8j	1	0.1528	0.3344	0.0772	1.0		2#a
O	3	8j	1	0.3358	0.1534	0.4185	1.0		2#a
O	4	4i	m	0.1513	0.0	0.0844	1.0		2#a
O	5	4i	m	0.1524	0.0	0.5624	1.0		4-a
Mo	6	4e	m	0.2156	0.0	0.3609	1.0		6-a
Ni	7	4i	m	0.2108	0.0	0.1555	1.0		6-a
Ni	8	4h	2	0.0	0.1906	0.5	1.0		6-a
Mo	9	4g	2	0.0	0.2148	0.0	1.0		6-a

Subfile(s): Common Phase, Inorganic, NBS Pattern Pearson Symbol: mC48.00

Cross-Ref PDF #s: 00-018-0879 (Deleted), 00-031-0902 (Alternate), ✓ 04-008-9796 (Primary), ✓ 04-009-3723 (Alternate)

Entry Date: 09/01/1983

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 19, 62 (1982).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LFP.

Additional Patterns: To replace 00-018-0879 and 00-031-0902. Color: Yellow-green. Sample Preparation: Stoichiometric amounts of NiO and "Mo O<sub>3</sub>" were heated at 800 C for 2 hours, then ground and reheated at 800 C for 6 hours. Sample Source or Locality: The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K.

d-Spacings (40) - Ni Mo O<sub>4</sub> - 00-033-0948 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
14.2968	6.190000	80	1	1	0		32.8147	2.727000	36	-3	1	2		45.7395	1.982000	3	1	4	1	
16.1016	5.500000	4	0	1	1		36.4183	2.465000	<1	-2	3	1		46.3577	1.957000	4m	2	4	0	
19.0083	4.665000	11	1	0	1		38.5922	2.331000	8m	2	0	2		46.3577	1.957000	m	4	2	0	
20.2905	4.373000	1m	0	2	0		38.5922	2.331000	m	-3	0	3		47.4097	1.916000	24	-2	0	4	
20.2905	4.373000	m	2	0	0		38.7304	2.323000	10	-1	3	2		49.2962	1.847000	1m	4	1	1	
21.7379	4.085000	3	-2	1	1		39.0095	2.307000	4	-4	0	2		49.2962	1.847000	m	-5	1	2	
23.9596	3.711000	15	-1	2	1		39.4189	2.284000	1	-4	1	1		49.6114	1.836000	3	-1	1	4	
25.3318	3.519000	48	-1	1	2		41.2252	2.188000	14m	0	4	0		49.8433	1.828000	2	-3	1	4	
28.1625	3.166000	5	-3	0	1		41.2252	2.188000	m	4	0	0		50.6428	1.801000	2	-3	4	1	
28.8224	3.095000	100	2	2	0		41.9063	2.154000	<1	2	3	1		51.9409	1.759000	<1	2	1	3	
29.7355	3.002000	2	2	1	1		43.1663	2.094000	5	3	2	1		52.9775	1.727000	2	-5	2	1	
32.3032	2.769000	15m	1	3	0		43.2531	2.090000	5	-1	4	1		53.3438	1.716000	10	5	1	0	
32.3032	2.769000	m	3	1	0		43.8706	2.062000	45	3	3	0								
32.5813	2.746000	46	0	2	2		45.3527	1.998000	1	-4	1	3								



Tarjeta de patrón de difracción para la MoO<sub>3</sub>

00-035-0609

Mar 22, 2017 11:50 AM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Calculated Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mo O3  
 Empirical Formula: Mo O3 Weight %: Mo66.65 O33.35 Atomic %: Mo25.00 O75.00  
 Compound Name: Molybdenum Oxide Mineral Name: Molybdate, syn

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Cutoff: 22.10 Intensity: Calculated I/c: 4.8

SYS: Orthorhombic SPGR: Pbnm (62)

Author's Cell [ AuthCell a: 3.963 Å AuthCell b: 13.856 Å AuthCell c: 3.6966 Å AuthCell Vol: 202.99 Å<sup>3</sup>  
 AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 50.75 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.933 a/b: 0.286 c/b: 0.267 ]  
 Density [ Dcalc: 4.71 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(30) = 127.3(0.0069, 34)  
 Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Pbnm (62) Molecular Weight: 143.94  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.963 Å XtlCell b: 13.856 Å XtlCell c: 3.697 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°  
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 202.99 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.933 a/b: 0.286 c/b: 0.267 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.697 Å RedCell b: 3.963 Å RedCell c: 13.856 Å RedCell α: 90.00°  
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 202.99 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-012-8070 ADP: U

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2	5	-x,-y,z+1/2	7	x+1/2,-y+1/2,-z
2	-x,-y,-z	4	x+1/2,-y+1/2,z+1/2	6	x,y,-z+1/2	8	-x+1/2,y+1/2,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Uiso	AET
Mo	1	4c	..m	0.073	0.101	0.25	1.0	0.0279	
O	2	4c	..m	0.544	0.426	0.25	1.0	0.02513	
O	3	4c	..m	0.615	0.091	0.25	1.0	0.02613	
O	4	4c	..m	0.053	0.223	0.25	1.0	0.01121	

Subfile(s): Common Phase, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern

Prototype Structure [Formula Order]: Mo O3 Prototype Structure [Alpha Order]: Mo O3

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Mo O3,oP16,62 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Mo O3,oP16,62

Pearson Symbol: oP16.00

Cross-Ref PDF #'s: 01-075-0912 (Alternate), ✓ 04-005-7148 (Alternate), ✓ 04-007-0887 (Alternate), ✓ 04-007-5842 (Alternate), ✓  
 04-008-2625 (Alternate), ✓ 04-008-3215 (Alternate), ✓ 04-008-4311 (Alternate), ✓ 04-008-4547 (Alternate), ✓  
 04-012-8070 (Alternate)

CAS Number - PR: 1313-27-5 Entry Date: 09/01/1985

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S. ) Monogr. 25 20, 118 (1984).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 01-075-0912 and 01-076-1003. General Comments: The peak intensities differ from those on 00-005-0508, especially at hkl's 040, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample, support the intensity values in this calculated pattern. Scale Factors: I/corundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 021. Sample Source or Locality: This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kemi, 21 357 (1963). Unit Cell: The original published values (a=3.9628, b=13.855, c=3.6964) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα1)=1.540598. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (58) - Mo O3 - 00-035-0609 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
12.7797	6.921210	36	0	2	0		35.4992	2.526690	7	0	4	1		47.6988	1.905060	1	2	2	0	
23.3394	3.808190	77	1	1	0		38.5590	2.332930	8	1	3	1		49.2586	1.848320	15	0	0	2	
25.6994	3.463580	38	0	4	0		38.9789	2.308760	21	0	6	0		50.0586	1.820640	9	2	3	0	
25.8794	3.439900	31	1	2	0		39.6591	2.270720	13	1	5	0		51.0986	1.786000	2	0	2	2	
-27.3393	3.259430	100	0	2	1		42.3788	2.131070	7	1	4	1		51.5787	1.770500	2	1	7	0	
29.6793	3.007560	7	1	3	0		45.4187	1.995250	2	1	6	0		52.0386	1.755930	4	1	6	1	
33.1192	2.702620	15	1	0	1		45.7588	1.981210	8	2	0	0		52.7986	1.732430	13	2	1	1	
-33.7591	2.652840	26	1	1	1		46.3189	1.958550	12m	0	6	1		53.1987	1.720340	2	2	4	0	
34.3591	2.607870	3	1	4	0		46.9187	1.934900	1	1	5	1		54.1186	1.693250	5	2	2	1	

© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2



## 00-035-0609

$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
55.1985	1.662650	10	1	1	2	
56.3984	1.630090	9	0	4	2	
56.4584	1.628500	9	1	2	2	
57.6785	1.596920	12	1	7	1	
58.0785	1.586870	3	1	8	0	
58.5785	1.574510	2	1	3	2	
58.8385	1.568170	11	0	8	1	
61.4382	1.507900	1	1	4	2	
61.6185	1.503920	3	2	6	0	
62.8362	1.477630	10	2	5	1	
63.7581	1.458510	1	1	8	1	

$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
64.5182	1.443150	7	0	6	2	
64.9981	1.433650	8m	1	5	2	
66.7383	1.400430	4	2	7	0	
67.1380	1.393060	1	2	6	1	
67.5579	1.385420	3	0	10	0	
69.2379	1.355850	1	1	6	2	
69.4780	1.351750	3	2	0	2	
69.8582	1.345320	3	2	1	2	
70.2979	1.337980	1	1	9	1	
72.0578	1.309570	1	2	7	1	
72.8376	1.297460	8m	2	3	2	

Mar 22, 2017 11:50 AM (5HB8C5J)

$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
74.0776	1.278780	1	1	7	2	
75.4381	1.259060	1	2	4	2	
76.5178	1.243960	4	3	0	1	
77.3181	1.233070	2m	1	10	1	
77.5576	1.229860	3	2	8	1	
78.6378	1.215650	1	2	9	0	
78.8376	1.213070	4	0	2	3	
79.5379	1.204140	2	1	8	2	
79.7779	1.201120	2m	3	3	1	



## Anexo 2

### Calculo de la energía de borde

El cálculo de la energía de borde se realizó empleando la metodología reportada en la literatura [83]. Para esto se encontró la energía de intersección de la línea recta que corta la región de bajas energías en la gráfica  $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$  vs  $hv$  donde  $F(R_\infty)$  es la función de Kubelka-Munk para una muestra de espesor infinito y  $hv$ , es la energía del fotón incidente.

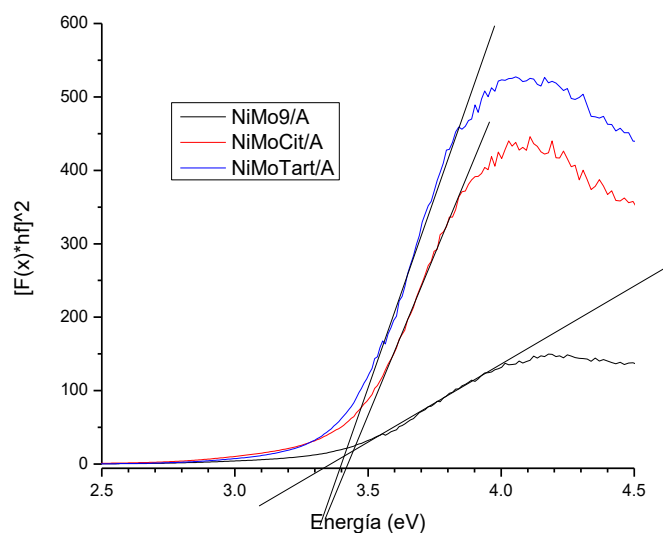


Figura anexo. 1. Ejemplo de cálculo de energía de borde para los catalizadores soportados en alúmina.

## Anexo 3

### Calculo de la fracción de molibdeno disponible

La fracción de molibdeno disponible se calculó con las ecuaciones disponibles en la literatura [100, 101]. Propuesta primeramente por Kastelan, se basan en la suposición de que los cristallitos de MoS<sub>2</sub> se encuentran en forma de hexágonos perfectos.

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1..t} 6n_i - 6}{\sum_{i=1..t} 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (A1)$$

Dónde:  $t$ , es el número total de pilas mostradas en HRTEM;  $n_i$ , es el número de átomos de molibdeno a lo largo de un lado de la pila de  $\text{MoS}_2$  determinado con:

$$L = 3.2 \cdot (2n_i - 1) \quad (A2)$$

Por otro lado el grado de apilamiento ( $N$ ) es calculado a partir de la cantidad de pilas que presentan los cristalitos de la siguiente manera:

$$N = \frac{\sum_{j=1..t} n_j \cdot N_j}{\sum_{j=1..t} n_j} \quad (A3)$$

Donde  $n_j$  es el número de cristalitos con  $N_j$  capas.

## Anexo 4

### Calculo de las constantes de velocidad

Asumiendo una reacción de pseudo-primer orden para la conversión del DBT (o 4,6-DMDBT).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_0 \cdot C_A \quad (A4)$$

$$\frac{dx_A}{dt} = -k_0 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad (A5)$$

Resolviendo la ecuación diferencial:

$$-\ln(1 - x_A) = k_0 \cdot C_{A0} \cdot t \quad (A6)$$

El cálculo de las constantes de velocidad de reacción se realizó mediante la suma de mínimos cuadrados, empleado un algoritmo de búsqueda de Gradientes Reducidos Generalizados (GRG). En la siguiente grafica se muestran los datos experimentales (puntos) junto con los calculados con la constante calculada (línea):



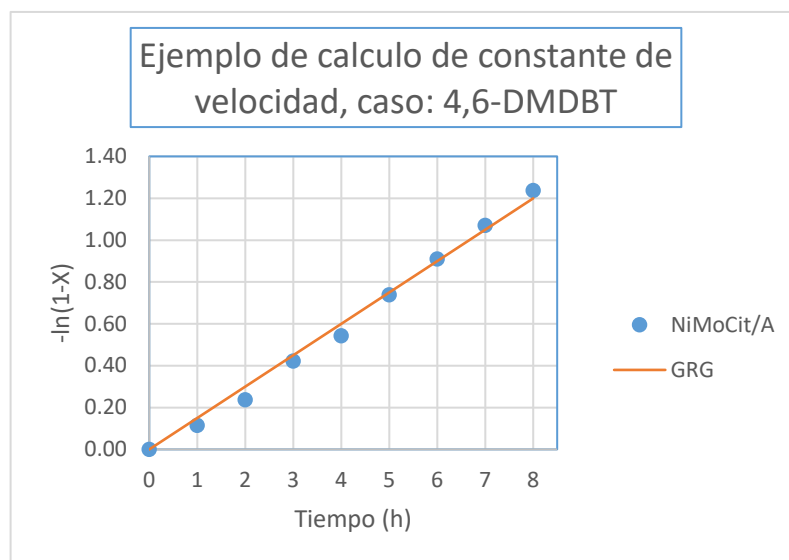


Figura anexo. 2. Ejemplo de cálculo de la constante de velocidad de reacción, asumiendo pseudo-primero orden para la molécula de 4,6-DMDBT.

El estudio del error de las constantes se realizó mediante el cálculo de la desviación típica condicionada:

$$S_{y-x} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-2}\right) \cdot \sum_{i=1}^n [Y_i - (Ax_i + B)]^2} \quad (A7)$$

Y posteriormente se obtuvo la desviación típica muestral:

$$\sigma = \frac{S_{y-x}}{\sqrt{n} \cdot \sqrt{(x^2) - (\bar{x})^2}} \quad (A8)$$

## Anexo 5

### Cálculo de las constantes de velocidad de hidrogenación y desulfuración directa por medio del modelo de secuencia de reacción.

El cálculo de las constantes de velocidad de hidrogenación y desulfuración directa se hizo empleando el modelo de secuencias de reacción propuesto por Farag [91, 92], donde se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- Es común tratar la reacción de hidrodesulfuración del DBT como una cinética de pseudo-primer orden con respecto al DBT, independientemente del catalizador utilizado, condiciones experimentales y reactor usado *i.e.* reactor tipo “batch” o de lecho fijo. En muchos casos la reacción es independiente de la concentración de hidrógeno debido al hecho de que éste se encuentra en exceso. Por lo que, el consumo de hidrógeno durante la reacción es despreciable en términos de la cantidad total disponible.
- Es observado que la reacción de HDS de DBT produce principalmente, bifenilo (BP), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenzeno (CHB). El BP y el THDBT son formados independientemente por dos procesos paralelos. Esta evidencia sugiere que la reacción ocurre a través de reacciones paralelas y consecutivas, Figura anexo. 3.
- En la catálisis heterogénea de la reacción de HDS de DBT, se puede ocupar un mecanismo tipo Lagmuir-Hishelwood. En general, este mecanismo recae en la naturaleza de adsorción de productos y reactivos en los sitios activos del catalizador que hacen a la ecuación cinética correspondiente, simple o complicada. Una ecuación de velocidad simple de esta ecuación cuenta con: un numerador, constituido de la concentración de las especies multiplicadas por la constante intrínseca de la velocidad, y de un denominador, representando por la suma las concentraciones de adsorción al equilibrio de las especies (que compiten por ocupar los sitios activos) multiplicadas por las constantes de equilibrio de adsorción de las especies.





- Los productos de la reacción e HDS de DBT no tienen efecto inhibitor en la velocidad de reacción, por lo que se considera que el H<sub>2</sub>S no afecta la cinética.

El esquema de reacción que emplea el modelo es el siguiente:

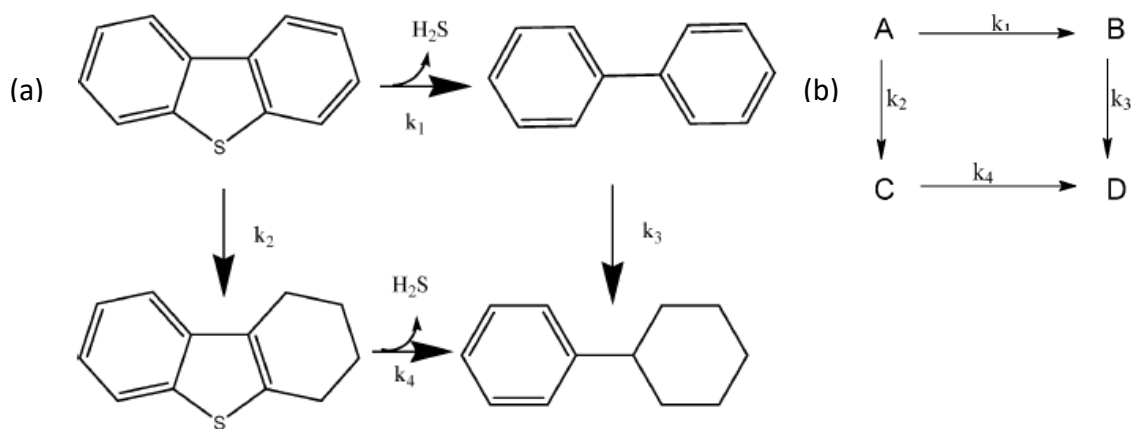


Figura anexo. 3. Mecanismo de reacción de HDS de DBT: (a) representación molecular, (b) representación simbólica. Adaptación ref. [91].

Tomando en cuenta las nociones anteriores y asumiendo la existencia de dos tipos de tipos diferentes de sitios la velocidad de reacción del DBT puede ser expresada en dos partes:

$$R_{DDS} = \frac{k_1 K_1 C_{DBT}}{1 + K_1 C_{DBT} + \dots} \quad (A9)$$

$$R_{HYD} = \frac{k_2 K_2 C_{DBT}}{1 + K_2 C_{DBT} + \dots} \quad (A10)$$

Donde  $R_{DDS}$  y  $R_{HYD}$  son la velocidad de desulfuración directa (DDS), es decir la hidrogenólisis del DBT para producir BP, y la velocidad de hidrogenación (HYD), es decir la hidrogenación parcial del DBT. Al aplicar estas ecuaciones, es conveniente la eliminación de término de la concentración en el denominador. Esta aproximación es aceptable debido a que se trabajan con disoluciones de 1,300 ppm de S (DBT).

La velocidad total de reacción de la molécula del DBT, es la suma de la velocidad de desulfuración directa ( $R_{DDS}$ ) y de la hidrogenación ( $R_{HYD}$ ), por lo que la ecuación es la siguiente:

$$R_{total} = R_{DDS} + R_{HYD} \quad (A11)$$

$$R_{total} = k_1 K_1 C_{DBT} + k_2 K_2 C_{DBT} \quad (A12)$$

$$R_{total} = (k_1 K_1 + k_2 K_2) C_{DBT} \quad (A13)$$

$$R_{total} = k_0 C_{DBT} \quad (A14)$$

Donde  $k_0 = (k_1 K_1 + k_2 K_2)$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  son las velocidades intrínsecas de la ruta de desulfuración directa e hidrogenación respectivamente, y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de adsorción de DBT sobre los sitios catalíticos para desulfuración directa y de hidrogenación respectivamente. Todas estas constantes pueden juntarse en una constante, *i.e.*  $k_0$ .

Como lo indica el mecanismo de reacción, hay dos intermediarios que participan en la formación de DCH, estos son el BP y el THDBT. El tratamiento cinético de las velocidades de reacción de estos intermediarios con un mecanismo tipo Lagmuir-Hiselwood (L-H) lleva a la misma conclusión obtenida previamente, estas es, la concentración de los compuestos en el denominador pueden ser ignorados en la ecuación L-H. El balance de materia de este modelo para volumen constante (reactor tipo “batch” empleado en el estudio), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 K_1 + k_2 K_2) C_A \quad (A15)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 K_1 C_A + k_3 K_3 C_B \quad (A16)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 K_2 C_A - k_4 K_4 C_C \quad (A17)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 K_3 C_B + k_4 K_4 C_C \quad (A18)$$

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales se presentan en a continuación:

$$C_A = C_A^0 e^{-k_0 t} \quad (A19)$$

$$C_B = \frac{C_A^\circ k_1^*}{k_3^* - k_0} [e^{-k_0 t} - e^{-k_3^* t}] \quad (A20)$$

$$C_c = \frac{C_A^\circ k_2^*}{k_4^* - k_0} [e^{-k_0 t} - e^{-k_4^* t}] \quad (A21)$$

$$C_D = \frac{C_A^\circ k_3^* k_1^*}{k_3^* - k_0} \left[ \frac{1}{k_3^*} e^{-k_3^* t} - \frac{1}{k_0} e^{-k_0 t} \right] + \frac{C_A^\circ k_4^* k_2^*}{k_4^* - k_0} \left[ \frac{1}{k_4^*} e^{-k_4^* t} - \frac{1}{k_0} e^{-k_0 t} \right] + \frac{C_A^\circ (k_1^* + k_2^*)}{k_0} \quad (A22)$$

Donde  $k_n^* = k_n \cdot K_n$ , es decir la constante intrínseca ( $k_n$ ) multiplicada por la constante de equilibrio de adsorción ( $K_n$ ).

El valor de las constantes fue encontrado por medio del ajuste de los datos experimentales, empleado el método de suma de mínimos cuadrados ocupando como algoritmo de búsqueda GRG. En la siguiente figura se muestra un ejemplo de las curvas ajustadas:

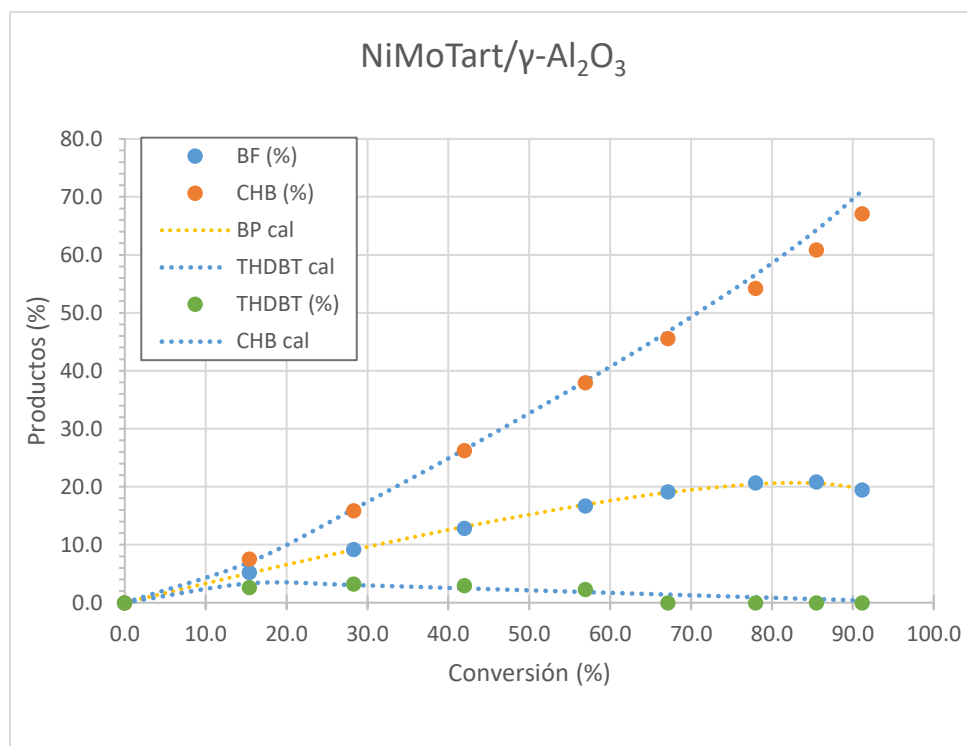


Figura anexo. 3. Gráfica de comparación entre los datos experimentales y los datos calculados con las constantes de velocidad obtenidas empleando el modelo de secuencia de reacción.

---

## Referencias

- [1] T. C. Ho, "Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis," *Catalysis Today*, vol. 98, pp. 3-18, 2004.
- [2] A. T. Bell, "The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis," *Science*, vol. 299, pp. 1688-1691, 2003.
- [3] S.-I. Inoue, S. Asaoka and M. Nakamura, "Recent trends of industrial catalysts for resid hydroprocessing in Japan," *Catalysis Surveys from Japan*, vol. 2, pp. 87-97, 1998.
- [4] A. Nikulshin, V. Salnikov, A. Varakin and V. Kogan, "The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid," *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 45-55, 2016.
- [5] J. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López and S. Oyama, "Oxygen-removal of dibenzofuran as a model compound in biomass derived bio-oil on nickel phosphide catalysts: Role of phosphorus," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 136-137, pp. 140-149, 2013.
- [6] P. G. Moses, L. C. Grabow, E. M. Fernandez, B. Hinnemann, H. Topsøe, K. G. Knudsen and J. K. Nørskov, "Trends in Hydrodesulfurization Catalysis Based on Realistic Surface Models," *Catal Lett*, vol. 144, pp. 1425-1432, 2014.
- [7] R. Prins, "Hydrotreating," in *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS*, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2008, pp. 2695-2715.

- [8] O. Klimov, K. Nadeina, Y. V. Vatutina, E. Stolyarova, I. Danilova, E. Y. Gerasimov, I. Prosvirin and A. Noskov, "CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity," *Catalysis Today*, 2017, DOI: [10.1016/j.cattod.2017.02.032](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.032).
- [9] C. Marcilly, "Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals," *Journal of Catalysis*, vol. 216, pp. 47-62, 2003.
- [10] B. C. Gates and H. Topsoe, "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Polyhedron*, vol. 16, no. 18, pp. 3213-3217, 1997.
- [11] B. Pawelec, J. Fierro, A. Montesinos and T. Zepeda, "Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 80, pp. 1-14, 2008.
- [12] T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, pp. 29-39, 2011.
- [13] F. Van der Looij, P. Van der Laan, W. Stork, D. DiCamillo and J. Swain, "Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel," *Applied Catalysis A: General*, vol. 170, pp. 1-12, 1998.
- [14] T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto and P. Hernández-Hipólito, "Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Journal of Catalysis*, vol. 304, pp. 29-46, 2013.
- [15] A. Alvarez and J. Ancheyta, "Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system," *Applied Catalysis A: General*, vol. 351, pp. 48-158, 2008.



- 
- [16] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," *Catalysis Today*, vol. 52, pp. 381-495, 1999.
- [17] A. Stanislaus, A. Marafi and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catalysis Today*, vol. 153, pp. 1-68, 2010.
- [18] G. Froment, "Modeling in the development of hydrotreatment processes," *Catalysis Today*, vol. 98, pp. 43-54, 2004.
- [19] H. Topsøe, "The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 3-8, 2007.
- [20] D. D. Whitehurst, T. Isoda and I. Mochida, "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds," *Advances in Catalysis*, Vols. 42-75, p. 345, 1998.
- [21] R. Prins, V. H. J. D. Beer and G. A. Somorjai, "Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts," *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 31, no. 1-2, pp. 1-41, 1989.
- [22] E. Hensen, Van der Beer, J. Van Veen and Van Santen, "A refinement on the notion of type I and II (Co)MoS phases in hydrotreating catalysts," *Catalysis Letters*, vol. 84, no. 1-2, pp. 59-64, 2002.
- [23] M. Daage and R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model," *Journal of Catalysis*, vol. 149, pp. 414-427, 1994.
- [24] E. Scott, M. J. Perez-Zurita, L. A. Carbognani, H. Molero, G. Vitale, H. J. Guzmán and P. Pereira-Almaoa, "Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating," *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 21-27, 2015.

- [25] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160-3163, 1998.
- [26] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 15, pp. 1307-1311, 1999.
- [27] G. M. Dhar, B. Srinivas, M. Rana, M. Kumar and S. Maity, "Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review," *Catalysis Today*, vol. 86, pp. 45-60, 2003.
- [28] T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas and J. Ramirez, "Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 20, pp. 293-306, 1998.
- [29] G. Li, W. Li, M. Zhang and K. Tao, "Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles combined with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Applied Catalysis A: General*, vol. 273, pp. 233-238, 2004.
- [30] L. Díaz-García, V. Santes, T. Viveros-García, A. Sánchez-Trujillo, J. Ramírez-Salgado, C. Ornelas and E. Rodríguez-Castellón, "Electronic binding of sulfur sites into  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization," *Catalysis Today*, vol. 282, pp. 230-239, 2017.
- [31] A. Guevara, A. Alvarez and M. Vrinat, "Effect of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Sol-Gel Supports on the Superficial Ni and Mo Species in Oxidized and Sulfided NiMo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts: Influence on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization," *Catalysis Letters*, vol. 126, pp. 268-274, 2008.
- [32] L. Li, Y. Wang and K. Shi, "Preparation and Characterization of Mesoporous  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  Composite with High Surface Area by Self-Supporting and Ammonia Method," *Catalysis Letters*, vol. 142, pp. 480-485, 2012.





- [33] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet and M. Vrinat, "Overview of support effects in hydrotreating catalysts," *Catalysis Today*, vol. 86, pp. 5-16, 2003.
- [34] T. Klimova, M. Calderón and J. Ramírez, "Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization," *Applied Catalysis A: General*, vol. 240, pp. 29-40, 2003.
- [35] R. Cattaneo, T. Shido and R. Prins, "The Relationship between the Structure of NiMo/SiO<sub>2</sub> Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 185, pp. 199-212, 1999.
- [36] K. Al-Dalama and A. Stanislaus, "Temperature programmed reduction of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA," *Thermochimica Acta*, vol. 520, pp. 67-74, 2011.
- [37] L. Coulier, Van der Beer, J. Van Veen and J. Niemantsverdriet, "On the formation of cobalt-molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 13, pp. 99-108, 2000.
- [38] A. Villarreal, J. Ramírez, L. Cedeño, P. C. Villalón and A. Gutiérrez-Alejandre, "Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts," *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 60-65, 2015.
- [39] K. Kobayashi and M. Nagai, "Active sites of sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization-effects of Ni and Mo components, sulfidation, citric acid and phosphate addition," *Catalysis Today*, 2017, DOI: [10.1016/j.cattod.2017.01.040](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.040).

- [40] P. Afanasiev, "Calculation of MoS<sub>2</sub> slabs morphology descriptors from transmission electron microscopy data revisited. Case study of the influence of citric acid and treatment conditions on the properties of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Applied Catalysis A: General*, vol. 529, pp. 10-19, 2017.
- [41] J. Escobar, M. C. Barrera, A. W. Gutiérrez and J. E. Terrazas, "Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier," *Fuel Processing Technology*, vol. 156, pp. 33-42, 2017.
- [42] A. Varakin, V. Salnikov, M. Nikulshina, K. Maslakov, A. Mozhaev and P. Nikulshin, "Beneficial role of carbon in Co(Ni)MoS catalysts supported on carbon-coated alumina for co-hydrotreating of sunflower oil with straight-run gas oil," *Catalysis Today*, 2017, DOI: [10.1016/j.cattod.2016.10.031](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.031).
- [43] P. Nikulshin, V. Salnikov, A. Mozhaev, P. Minaev, V. Kogan and A. Pimerzin, "Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions," *Journal of Catalysis*, vol. 309, pp. 386-396, 2017.
- [44] E. López-Salinas, J. Espinosa, J. Hernández-Cortez, J. Sánchez-Valente and J. Nagira, "Long-term evaluation of NiMo/alumina–carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538.8°C vacuum residue," *Catalysis Today*, vol. 109, pp. 69-75, 2005.
- [45] N.-Q. Bui, C. Geantet and G. Berhault, "Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 330, pp. 374-386, 2015.

- [46] H. Wang, Z. Liu, Y. Wu, Z. Yao, W. Zhao and W. Duan, "Preparation of highly dispersed W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts via a microwave hydrothermal method: Effect of oxalic acid," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 18, pp. 18-24, 2016.
- [47] A. Pimerzin, A. Mozhaev, A. Varakin, K. Maslakov and P. Nikulshin, "Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 205, pp. 93-103, 2017.
- [48] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. Toledo, M. A. Cortés-Jácome and C. Angeles-Chávez, "Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, pp. 564-575, 2009.
- [49] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [50] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 6024 - 6036, 1998.
- [51] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga and A. Zecchina, "Catalyst characterization: characterization techniques," *Catalysis Today*, vol. 34, pp. 307-327, 1997.
- [52] G. Perego, "Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques," *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 251-259, 1998.

- [53] M. Bremmer, L. Van Haandel, E. J. M. Hensen, J. W. Frenken and P. J. Kooyman, "The Instability of NiMoS<sub>2</sub> and CoMoS<sub>2</sub> HDS Catalysts at Ambient Conditions: A quasi-in-situ HRTEM and XPS Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 34, pp. 19204-19211, 2016.
- [54] R. I. Maksimovskaya and G. M. Maksimov, "Studies of Aqueous Molybdate Solutions," *Inorganic Chemistry*, vol. 46, pp. 3688-3695, 2007.
- [55] D. Valencia, Síntesis, caracterización y evaluación en hidrodeshidrosulfuración profunda de catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico, Tesis Doctoral: UNAM, Ciudad de México, 2012.
- [56] B.-H. Chen, Z.-S. Chao, H. He, C. Huang, Y.-J. Liu, W.-J. Yi, X.-L. Weib and J.-F. An, "Towards a full understanding of the nature of Ni(II) species and hydroxyl groups over highly siliceous HZSM-5 zeolite supported nickel catalysts prepared by a deposition-precipitation method," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 2720-2739, 2016.
- [57] A. E. Martell and R. M. Smith, in *Critical Stability Constants Volume 6: Second Supplement*, New York, Springer, 1989, pp. 342, 357.
- [58] A. E. Martell and R. M. Smith, in *Critical Stability Constants Volume 3: Other Organic Ligands*, New York, Springer, 1977, p. 161.
- [59] J. J. Cruywagen, E. A. Rohwer and G. F. Wessels, "Molybdenum (VI) complex formation equilibria and thermodynamic quantities for the reaction with citrate," *Polyhedron*, vol. 14, no. 23, pp. 3481-3493, 1995.
- [60] O. Y. Zelenin, "Interaction of the Ni<sup>2+</sup> Ion with Citric Acid," *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 33, no. 5, pp. 346-350, 2007.

- [61] M. M. Khalil and R. K. Mahmoud, "pH-metric studies of acid–base equilibria on the mixed M(II) complexes with R-3-[1-hydroxy-2(methylamino)ethyl]phenol and some selected carboxylic acids," *Journal of Irania Chemical Society*, vol. 12, pp. 1149-1161, 2015.
- [62] J. K. Sircar and K. L. Yadava, "Ionophoretic Studies in Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Uranyl(II), and Thorium(IV) in Tartaric Acid Systems," *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 27, pp. 231-233, 1982.
- [63] L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermare, D. Oliver and M. Che, "Characterization by UV-Vis-NIR Reflectance Spectroscopy of the Exchange Sites of Nickel on Silica," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 134, no. 2, pp. 434-547, 1990.
- [64] K.-Q. Sun, E. Marceau and M. Che, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, pp. 1731-1738, 2006.
- [65] C. Lepetit and M. Che, "Discussion on the Coordination of Ni<sup>2+</sup> Ions to Lattice Oxygens in Calcined Faujasite-Type Zeolites Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 3137-3143, 1996.
- [66] M. Fourier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin and D. Masure, "Polyoxometallates as Models for Oxide Catalysts Part I. An UV-Visible Reflectance Study of Polyoxomolybdates: Influence of Polyhedra Arrangement on the Electronic Transitions and Comparison with Supported Molybdenum Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 119, pp. 400-414, 1989.
- [67] M. Zhang, J. Fan, K. Chi, A. Duan, Z. Zhao, X.-L. Meng and H. Zhang, "Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on different crystal alumina materials in the hydrodesulfurization of diesel," *Fuel Processing Technology*, vol. 156, pp. 446-453, 2017.

- [68] G. Paglia, C. E. Buckley, T. J. Udovic, A. L. Rohl, F. Jones, C. F. Maitland and J. Connolly, "Boehmite-Derived  $\gamma$ -Alumina System. 2. Consideration of Hydrogen and Surface Effects," *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 1914-1923, 2004.
- [69] L. Lizama and T. Klimova, "Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 82, pp. 139-150, 2008.
- [70] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo and T. Klimova, "SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Catalysis Today*, vol. 116, pp. 485-497, 2006.
- [71] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 207-219, 1998.
- [72] J. C. Morales-Ortuño, R. A. Ortega-Domínguez, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi and T. E. Klimova, "HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania," *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 127-139, 2016.
- [73] A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breysse, S. Brunet, K. Fajerweg, C. Louis and G. Pérot, "Catalysis Today," *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on  $MoS_2/MCM-41$  and  $MoS_2/SBA-15$  catalysts prepared by thermal spreading of  $MoO_3$* , vol. 107, pp. 537-544, 2005.
- [74] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec and E. M. Rivera-Muñoz, "SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review," *Materials*, vol. 6, pp. 4139-4167, 2013.
- [75] T. Klimova, M. Calderón and J. Ramírez, "Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization," *Applied Catalysis A: General*, vol. 240, pp. 29-40, 2003.

- [76] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi and J. Aracil, "Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, pp. 331-343, 2006.
- [77] D. Ishutenko, A. Mozhaev, V. Salnikov and P. Nikulshin, "Selective hydrodesulfurization of model fluid catalytic cracking gasoline over sulfided  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Anderson heteropolyoxomolybdate-based catalysts," *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, pp. 1083-9, 2016.
- [78] L. Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman and R. Prins, "MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports," *Journal of Catalysis*, vol. 215, pp. 7-13, 2003.
- [79] R. L. Cordero, F. G. Llambias and A. L. Agudo, "Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ," *Applied Catalysis*, vol. 74, pp. 125-136, 1991.
- [80] M. Domínguez-Crespo, L. Díaz-García, E. Arce-Estrada, A. Torres-Huerta and M. C.-D. I. Paz, "Study to improve the quality of a Mexican straight run gasoil over NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1205-1214, 2006.
- [81] R. Prins and L. Medici, "Structure of Oxidic NiMo/ $\text{SiO}_2$  Hydrotreating Catalyst Precursors," *Journal of Catalysis*, vol. 163, pp. 28-37, 1996.
- [82] R. Prins and L. Medici, "The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/ $\text{SiO}_2$  Hydrotreating Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 163, pp. 38-49, 1996.

- [83] R. S. Weber, "Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edge of Molybdenum Oxide Cluster and Supported Molybdenum Oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 151, pp. 470-474, 1995.
- [84] J. C. Morales-Ortuño and T. E. Klimova, "Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiSBA-15 hybrid materials," *Fuel*, vol. 198, pp. 99-109, 2017.
- [85] L. Peña, D. Valencia and T. Klimova, "CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 879-887, 2014.
- [86] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. Van der Meer, A. M. Van der Kraan, V. H. J. der Beer, J. A. R. Van Veen and R. A. Van Santen, "The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS<sub>2</sub> Particles," *Journal of Catalysis*, vol. 199, pp. 224-235, 2001.
- [87] C. Song and X. Ma, "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41, pp. 207-238, 2003.
- [88] O. Y. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes and T. Klimova, "Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization," *Journal of Catalysis*, vol. 249, pp. 140-153, 2007.
- [89] J. A. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez and T. E. Klimova, "Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes," *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 47-59, 2005.



- [90] F. Van Looij, P. Van der Laan, W. Stork, D. DiCamillo and J. Swain, "Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel," *Applied Catalysis A: General*, vol. 170, pp. 1-12, 1998.
- [91] H. Farag, "Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 1815-1821, 2006.
- [92] H. Farag, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 348, pp. 219-226, 2010.
- [93] D. Valencia and T. Klimova, "Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Catalysis Communications*, vol. 21, pp. 77-81, 2012.
- [94] K. Kobayashi and M. Nagai, "Active sites of sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization-effects of Ni and Mo components, sulfidation, citric acid and phosphate addition," *Catalysis Today*, 2017, DOI: [10.1016/j.cattod.2017.01.040](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.040).
- [95] S. Eijsbouts and J. Heinerman, "MoO<sub>3</sub> structures in high-activity hydrotreating catalysts. I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results," *Applied Catalysis A: General*, vol. 105, pp. 53-66, 1993.
- [96] B. Pawelec, P. Castaño and T. Zepeda, "Morphological investigation of nanostructured CoMo catalysts," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 4092-4102, 2008.

- [97] H. Shimada, "Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance," *Catalysis Today*, vol. 86, pp. 17-29, 2003.
- [98] C. Bara, A.-F. Lamic-Humblot, E. Fonda, A.-S. Gay, A.-L. Taleb, E. Devers, M. Digne, G. Pirngruber and X. Carrier, "Surface-dependent sulfidation and orientation of MoS<sub>2</sub> slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 591-605, 2016.
- [99] M. A. Al-Daous and S. A. Ali, "Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina–zirconia composites," *Fuel*, vol. 97, pp. 662-669, 2012.
- [100] J. Quartararo, S. Mignard and S. Kasztelan, "Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Alumina-Supported Transition Metal Sulfides," *Journal of Catalysis*, vol. 192, pp. 307-315, 2000.
- [101] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J. Bonnelle, "Geometrial Model of the Active Phase of Hydrotreating Catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 13, pp. 127-159, 1984.
- [102] I. Puigdomenech, "Medusa Software, Chemical Equilibrium Diagrams, 2015," <https://www.kth.se/en/che/medusa/chemeq-1.369367>.