



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

---



**Desarrollo de catalizadores de sulfuros trimetálicos másicos  
y soportados de CoNiMo y su evaluación catalítica en la HDS  
de DBT: efecto de la cantidad de Ni**

**TESIS que presenta:**

**M.C. Juan Andrés Medina Cervantes**

**A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial  
para obtener el Grado de:**

**Doctor en Ciencias  
En  
Ingeniería Química**

**Director: Dr. Rafael Huirache Acuña  
(FIQ, UMSNH)**

**Co-director: Dr. Gabriel Alonso Núñez  
(CNYN-UNAM)**

Morelia, Michoacán de Ocampo, enero de 2021.

CARTA DE ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEL TRABAJO FINAL DE TESIS

## DEDICATORIA

Primeramente, a **Dios**, por darme la oportunidad de vivir, de tener salud, fuerzas y empeño para cada día ser un mejor ser humano y realizarme como profesionalista.

A mi madre, **Silvia Medina Cervantes** por darme la vida, por todo el esfuerzo que realizo para criarme, darme una educación, por todo lo que sigo aprendiendo de ella.

A mi esposa, al amor de mi vida, **María Carmen Maciel Arreola**, eres lo mejor de mi vida, gracias por estar conmigo, por todo lo que he aprendido a tu lado desde que te conocí, por permitirme estar con una gran mujer, de quien estoy muy orgulloso. Por el apoyo y ánimo que me brindas cada día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.

A mis Queridos y amados suegros, **Salvador Maciel García y M Carmen Arreola Miranda**, a quienes quiero con todo mi corazón, gracias por permitirme ser parte de su familia, gracias por todas las enseñanzas que me brindan cada día, por su cariño, por su amistad, doy gracias a Dios por haberlos conocido. A mi cuñada **Nelly Roció Maciel** por su cariño, amistad y alegría.

A toda la familia **Medina** porque siempre me han apoyado, por todo lo que he aprendido de ellos. Gracias tios: **Jaime, Tito, Juan, Alma, Carmela, Leticia, Gloria, Martín**. A todos mis **primos**. Quiero agradecer a la **familia de mi esposa** por su amistad y cariño. Finalmente quiero agradecer y dedicar esta tesis al Señor **Miguel Arreola Barajas**, que, aunque ya no está con nosotros, quiero darle las gracias por todo lo que aprendí por su amistad, por enseñarme que nada es imposible en esta vida.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer con todo mi ser a los Doctores **Rafael Huirache Acuña** y **Gabriel Alonso Núñez** por permitirme trabajar con tan grandes investigadores. Gracias por su amistad y todas sus enseñanzas. Por permitirme convivir con sus familias y conocer a tan maravillosas personas. Quiero agradecer al Dr. **Noé Díaz de León**, por su amistad y por todo lo que he aprendido de él. A los Doctores **Juan Cruz**, **Sergio Fuentes**, **Francisco Paraguay** y **Gilles Berhault**, gracias por todo. A los amigos que hice en el Cnyn: **Enrique Contreras**, **Gil Torres**, **Rosario Isidro Yocupicio**, **Joel Antúnez**, **Luis Pérez**, **Miguel Estrada**. A mi mesa sinodal; los doctores **Rafael Maya-Yescas**, **Horacio González** y **Javier Lara**, quienes formaron parte de mi desarrollo como Ingeniero Químico.

Quiero agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, instituciones cuyos recursos me permitieron culminar este proyecto. Agradezco al proyecto SENER-CONACYT 117373, al proyecto CONACYT 182191 Y CIC-UMSNH 2018-2020.

# INDICE

<b>CAPITULO 1. Introducción</b> .....	1
<b>1.1. Generalidades</b> .....	1
<b>1.2. Justificación</b> .....	3
<b>1.3. Planteamiento del Problema</b> .....	3
<b>1.4. Hipótesis</b> .....	4
<b>1.5. Objetivos</b> .....	4
<b>1.5.1. Objetivo general</b> .....	4
<b>1.5.2. Objetivos particulares</b> .....	4
<b>CAPITULO 2. Marco teórico</b> .....	6
<b>2.1. Propiedades del petróleo</b> .....	6
<b>2.2. Clasificación de los crudos del petróleo</b> .....	8
<b>2.2.1. Según el tipo de hidrocarburos</b> .....	8
<b>2.2.2. Gravedad API</b> .....	9
<b>2.3. Problemas ambientales ocasionados por el azufre y normatividades</b> .....	10
<b>2.3. Hidrotratamiento del petróleo</b> .....	12
<b>2.3.1. Hidrodesulfuración</b> .....	15
<b>2.3.1.1. Tipos más comunes de compuestos de azufre</b> .....	17
<b>2.3.1.2. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)</b> .....	19
<b>2.3.1.3. Catalizadores para la hidrodesulfuración</b> .....	20
<b>2.3.1.4. Los sulfuros de metales de transición (SMT)</b> .....	21
<b>2.3.1.5. Catalizadores soportados para HDS: Papel del soporte en las fases de sulfuro activo</b> .....	23
<b>2.3.1.6. Catalizadores másicos para HDS y su relación estructura-actividad</b> .....	24
<b>2.3.1.7. Efecto del promotor en los catalizadores</b> .....	26
<b>2.3.1.8. Catalizadores trimetálicos CoNiMo</b> .....	27
<b>CAPITULO 3. Metodología</b> .....	29
<b>3.1. Preparación de precursores de catalizadores (CoNiTMTBA)</b> .....	29
<b>3.1.1. Activación de los catalizadores CoMo y CoNi<sub>x</sub>-Mo</b> .....	30
<b>3.1.2. Preparación de catalizadores soportados en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	31
<b>3.1.3. Activación de los catalizadores soportados CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoNi<sub>x</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	32
<b>3.2. Caracterización fisicoquímica</b> .....	33
<b>3.2.1. Espectroscopía de plasma ICP-MS</b> .....	33

3.2.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	34
3.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	41
3.2.4. Espectroscopía Raman .....	44
3.2.5. Microscopía electrónica .....	47
3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	50
3.2.7. Actividad catalítica.....	52
3.2.7.1. Catalizadores máxicos .....	52
3.2.7.2. Catalizadores soportados en alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	54
APITULO 4. Resultados .....	56
4.1. Resultados de la caracterización de los catalizadores máxicos.....	56
4.1.1. Análisis elemental mediante espectroscopía de plasma ICP-MS.....	56
4.1.2. Área superficial específica .....	56
4.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	57
4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	58
4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	59
4.1.6. Evaluación catalítica de HDS de DBT.....	61
4.2. Resultados de los catalizadores soportados en estado óxido.....	63
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	63
4.2.2. Espectroscopía Raman .....	65
4.3. Resultados de los catalizadores soportados en estado sulfuro .....	66
4.3.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	66
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	68
4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	69
4.3.4. Análisis elemental mediante espectroscopía de plasma ICP-MS.....	71
4.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	72
4.3.6. Evaluación catalítica de HDS de DBT.....	75
CAPITULO 5. Conclusiones .....	80
5.1. Conclusiones de los catalizadores máxicos .....	80
5.2. Conclusiones de los catalizadores soportados.....	80
Referencias bibliográficas .....	82

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Porcentaje de elementos e hidrocarburos presentes en el petróleo crudo [5].	7
<b>Tabla 2.</b> Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API [7].	9
<b>Tabla 3.</b> Propiedades de los crudos mexicanos [Pemex, 2013].	10
<b>Tabla 4.</b> Análisis elemental de los catalizadores	56
<b>Tabla 5.</b> Velocidad de reacción inicial, selectividad de los productos y relación HID/DSD.	62
<b>Tabla 6.</b> Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro de poro de los catalizadores soportados.	68
<b>Tabla 7.</b> Análisis elemental de los catalizadores soportados.	72
<b>Tabla 8.</b> Proporciones respectivas de las diferentes especies de Mo y Co obtenidas para la descomposición del Mo 3d y Ni 2p de los espectros XPS a nivel núcleo.	74
<b>Tabla 9.</b> Velocidad de reacción inicial (ra), selectividad de los productos y relación HID/DSD ..	76

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Perfil del gasóleo de Brent [4].	6
<b>Figura 2.</b> Diagrama de bloques de una refinería típica [12].	13
<b>Figura 3.</b> Diagrama de bloques de una planta de HDT [13].	15
<b>Figura 4.</b> Reacciones de hidrodesulfuración [14].	15
<b>Figura 5.</b> Distintos compuestos de azufre presentes en el crudo [14].	18
<b>Figura 6.</b> Esquema de reacción de la HDS de DBT (Houalla y col., 1980).	19
<b>Figura 7.</b> Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [16].	22
<b>Figura 8.</b> Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo del uso previsto por Nie y col., 2018 [23].	23
<b>Figura 9.</b> Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos [26].	24
<b>Figura 10.</b> Modelos de partículas representativos de NiMoS (izquierda) con átomos de Ni reemplazando átomos de Mo en el borde del metal y CoMoS (derecha) con átomos de Co reemplazando átomos de Mo en el borde de azufre de MoS <sub>2</sub> [50].	27
<b>Figura 11.</b> A) precursor (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> , B) precursor Co-TMBT.	30
<b>Figura 12.</b> A) Procedimiento de activación, B) Horno tubular usado.	31
<b>Figura 13.</b> Preparación de catalizadores mediante co-impregnación.	32
<b>Figura 14.</b> A) Procedimiento de activación, B) Horno tubular usado.	32
<b>Figura 15.</b> Elementos detectables por análisis ICP-MS.	33
<b>Figura 16.</b> Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.	35
<b>Figura 17.</b> Clasificación de los tipos de isotermas.	37
<b>Figura 18.</b> Isotermas con histéresis.	38
<b>Figura 19.</b> Regiones de isotermas.	40
<b>Figura 20.</b> Esquema de los ángulos de Bragg.	42
<b>Figura 21.</b> Representación esquemática de los tres tipos de dispersión de luz.	45
<b>Figura 22.</b> Procesos de dispersión Rayleigh y Raman.	45
<b>Figura 23.</b> Interacción del haz de electrones con la muestra.	48

<b>Figura 24.</b> Esquema de un microscopio a) MET y b) MEB. ....	49
<b>Figura 25.</b> Fotoemisión y proceso Auger. ....	51
<b>Figura 26.</b> Reactor y cromatógrafo utilizados. ....	53
<b>Figura 27.</b> Reactor y cromatógrafo utilizados. ....	54
<b>Figura 28.</b> Patrones de difracción de los catalizadores másicos usando una radiación a $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . ....	58
<b>Figura 29.</b> Imágenes MEB a 2000X de los catalizadores: a) CoMo, b) $\text{CoNi}_3\text{-Mo}$ , c) $\text{CoNi}_5\text{-Mo}$ , d) $\text{CoNi}_{10}\text{-Mo}$ . ....	59
<b>Figura 30.</b> Micrografías de los catalizadores: a) CoMo, b) $\text{CoNi}_3\text{-Mo}$ , c) $\text{CoNi}_5\text{-Mo}$ , d) $\text{CoNi}_{10}\text{-Mo}$ . ....	60
<b>Figura 31.</b> Análisis estadístico de las micrografías MET. Distribución de longitud de lámina (a) y número de apilamiento (b) para los catalizadores. ....	61
<b>Figura 32.</b> Esquema de trayectorias de reacción de HDS de DBT. ....	63
<b>Figura 33.</b> Patrones de difracción de los catalizadores soportados. ....	64
<b>Figura 34.</b> Espectros Raman de los catalizadores soportados. ....	65
<b>Figura 35.</b> A) Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ y B) distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores soportados. ....	67
<b>Figura 36.</b> Imágenes MEB de los catalizadores soportados: A) CoMo, B) $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}$ , C) $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}$ , D) $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$ , E) $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}$ . ....	69
<b>Figura 37.</b> Micrografías MET de los catalizadores soportados: A) CoMo, B) $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$ y C) $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}$ . ....	69
<b>Figura 38.</b> Análisis estadístico de las micrografías MET. Distribución de longitud de lámina (a) y número de apilamiento (b) para los catalizadores. ....	71
<b>Figura 39.</b> Descomposición mediante XPS del Mo 3d y Co 2p para el catalizador sulfurado $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$ . ....	73
<b>Figura 40.</b> Esquema incorporación de Ni en los catalizadores. ....	79

## RESUMEN

Desarrollo de catalizadores de sulfuros trimetálicos másicos y soportados de CoNiMo y su evaluación catalítica en la HDS de DBT: efecto de la cantidad de Ni.

Presenta: M.C. Juan Andrés Medina Cervantes

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-Director de Tesis: Dr. Gabriel Alonso Núñez

Entidad responsable: División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

En la presente tesis se realizó un estudio sistemático y detallado del desarrollo y caracterización de catalizadores para la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) a base de catalizadores de sulfuros trimetálicos de CoNiMo modificando el contenido de Ni. Para la preparación de los catalizadores se siguieron dos métodos de síntesis. El primero fue mediante descomposición térmica de tiosales, donde se mantuvo una relación molar de  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.3$  y se modificó el porcentaje de Ni en 3, 5 y 10% para formar catalizadores no soportados. El segundo método fue mediante impregnación utilizando alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte, manteniendo una relación molar de  $(\text{Co}+\text{Ni})/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$  y sustituyendo pequeños porcentajes atómicos de Co por Ni en 1, 3, 5 y 10%. Los catalizadores sintetizados fueron analizados utilizando distintas técnicas de caracterización, además de la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT. Los resultados mostraron que los catalizadores no soportados presentan baja actividad debido a un elevado porcentaje de carbón, el cual afecta la formación de la fase de sulfuro de molibdeno y por ende la actividad catalítica. Por otro lado, la adición de Ni en diferentes cantidades no promovió ninguna mejora en la actividad catalítica. Lo anterior podría relacionarse con una menor disponibilidad de átomos de Mo en los bordes del  $\text{MoS}_2$ , debido a que los átomos de Ni tienden a cubrirlos causando una elongación de las capas de la fase activa lo cual expone una menor cantidad de sitios para la reacción de HDS.

Por otra parte, los catalizadores soportados mostraron ser más activos. en este caso, se observó que la presencia de Ni mejora la actividad catalítica con un óptimo cuando se incorpora en un 5% atómico. Antes y después de este óptimo, la presencia de aglomerados de  $\text{MoO}_3$  dificulta la sulfuración de las especies de molibdeno.

Palabras Clave: Catalizadores trimetálicos, CoNiMo, Hidrodesulfuración, Dibenzotiofeno, Cadena alquílica.

### **ABSTRACT**

In this thesis, a systematic and detailed study of the development and characterization of catalysts for the reaction of Hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) based on CoNiMo trimetallic sulfide catalysts was carried out by modifying the Ni content. For the preparation of the catalysts, two synthesis methods were followed. The first was by thermal decomposition of thiosalts, where a molar ratio of  $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$  was maintained and the percentage of Ni was modified by 3, 5 and 10% to form unsupported catalysts. The second method was through impregnation using alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) as support, maintaining a molar ratio of  $(\text{Co} + \text{Ni}) / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mo}) = 0.3$  and substituting small atomic percentages of Co for Ni in 1, 3, 5 and 10%. The synthesized catalysts were analyzed using different characterization techniques, in addition to the evaluation of their catalytic activity in the HDS reaction of DBT. The results showed that unsupported catalysts have low activity due to a high percentage of carbon, which affects the formation of the molybdenum sulfide phase and therefore the catalytic activity. On the other hand, the addition of Ni in different amounts did not promote any improvement in catalytic activity. This could be related to a lower availability of Mo atoms at the edges of  $\text{MoS}_2$ , since Ni atoms tend to cover them causing an elongation of the layers of the active phase, which exposes fewer sites for the reaction of HDS.

On the other hand, supported catalysts proved to be more active. In this case, it was observed that the presence of Ni improves the catalytic activity with an optimum when it is incorporated in 5 atomic%. Before and after this optimum, the presence of  $\text{MoO}_3$  agglomerates hinders the sulfidation of molybdenum species.

Key Words: Trimetallic catalysts, CoNiMo, Hydrodesulfurization, Dibenzothiophene, Alkyl chain.

# CAPITULO 1. Introducción

## 1.1. Generalidades

Desde la última década del siglo pasado, se ha estudiado el impacto que ejercen en el ambiente los productos derivados del petróleo, específicamente las fracciones residuales de refinación, de crudos pesados y extra pesados. Los altos contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos, unidos a la alta viscosidad de los petróleos pesados, hacen necesario su mejoramiento, motivo por el cual se utiliza un grupo de procesos desarrollados para la tecnología de la refinación del petróleo y que han sido ampliamente empleados para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas. Uno de los procesos que ha venido tomando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de HDS, el cual consiste en disminuir la cantidad de azufre (impureza contaminante) que reside en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Este azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos que hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) provocando daños al medio ambiente [1].

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), partículas, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y oxidantes fotoquímicos-ozono ( $\text{O}_3$ ) [2].

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles [2].

Dentro de este contexto, la catálisis juega un papel importante en la industria petroquímica, debido a las propiedades de los catalizadores de: a) incrementar la velocidad de reacción (actividad), y b) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad). Por tal razón, es necesario mencionar la importancia en la selección de un buen catalizador para el proceso de HDT [3], el cual debe reunir ciertas características: actividad catalítica y selectividad, estabilidad térmica y mecánica, propiedades texturales adecuadas para tal fin. Este conjunto de características dará como resultado una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes.

A pesar de los grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere [2]. Para lograr los requerimientos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar mejores propiedades en el proceso de HDT.

Para incrementar la versatilidad de los catalizadores con la finalidad de trabajar a condiciones severas, en diversas investigaciones se han desarrollado catalizadores trimetálicos a base de NiMoW, CoNiW y CoNiMo. Al respecto, algunos estudios se han realizado considerando catalizadores de CoNiMo para reacciones de HDS. Sin embargo, se han obtenido resultados contradictorios en relación al interés de incorporar Ni como un segundo promotor para incrementar la actividad. Por lo anterior, es necesario realizar una interpretación racional del efecto positivo o negativo de la adición de un segundo promotor (Ni) a un sistema basado en MoS<sub>2</sub> como fase activa.

Motivados por lo anterior, en el presente trabajo de investigación se estudió la incorporación de Ni en pequeñas cantidades con el objetivo de reemplazar átomos de Co, para formar catalizadores de CoNiMo con un control preciso de la cantidad y naturaleza de los promotores. Los catalizadores trimetálicos resultantes se caracterizaron antes de evaluarse en la reacción de HDS de DBT para determinar el efecto en la cantidad catalítica de la adición de pequeñas cantidades de Ni al MoS<sub>2</sub> promovido por Co.

## **1.2. Justificación**

Las crecientes demandas ambientales y la necesidad mundial de generar productos derivados del petróleo de bajo impacto ambiental y sustentables hacen que la industria petrolera necesite desarrollar catalizadores para el hidrotratamiento de los crudos, debido a que presentan mayor actividad catalítica, estabilidad térmica y mecánica, principalmente para la hidrodesulfuración, que logren producir combustibles limpios con bajos niveles de azufre, lo cual es un gran desafío ya que los estudios demuestran que los catalizadores utilizados actualmente en la industria solo cubren la quinta parte para cumplir con los estándares ambientales cada vez más estrictos ya que son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte en sitios activos e inclusión de metales y carbón en altas concentraciones, lo que hace que ocurra un uso ineficiente del crudo a tratar.

La síntesis de catalizadores basados en sulfuros trimetálicos a partir de la descomposición térmica de tiosales e impregnación de térmica de tiosales, abre un panorama de aplicaciones muy amplio en diferentes áreas.

Los conocimientos que se generen con los estudios propuestos tendrán gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento fracciones pesadas del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental. Las fracciones de ebullición alto como la nafta diésel y nafta ligera FCC, contiene tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquílicos. Estos compuestos son más difíciles de convertir vía hidrotratamiento. Es por esta razón que en este trabajo se ha elegido como molécula modelo el DBT.

## **1.3. Planteamiento del Problema**

Los convertidores catalíticos que trabajan con diésel de bajo azufre, reducen las emisiones de óxidos de azufre, partículas suspendidas y óxidos de nitrógeno, promoviendo la durabilidad del propio sistema como de sus catalizadores. Además, los vehículos con diésel limpio, los cuales producen menos dióxido de carbono que los vehículos que funcionan con gasolina, son importantes para combatir el calentamiento

global. En el presente trabajo se realiza la búsqueda de un sistema catalítico con alta actividad en la hidrodesulfuración que se ocupe en el hidrotratamiento de los efluentes a combustibles diésel y que presente alta selectividad hacia compuestos hidrogenados con resistencia a la inhibición de nitrogenados y envenenamiento por azufre.

#### **1.4. Hipótesis**

La sustitución de cobalto (Co) por pequeñas cantidades de níquel (Ni) en un sistema CoNiMo como segundo promotor, mejorará sus propiedades fisicoquímicas y favorecerá la formación de sitios activos para la HDS de DBT debido a la incorporación de Ni en sitios borde del MoS<sub>2</sub>.

#### **1.5. Objetivos**

##### ***1.5.1. Objetivo general***

Desarrollar catalizadores a base de sulfuros trimetálicos másicos y soportados de CoNiMo y estudiar el efecto de la adición de Ni en pequeñas cantidades sobre propiedades fisicoquímicas y catalíticas en la HDS de DBT.

##### ***1.5.2. Objetivos particulares***

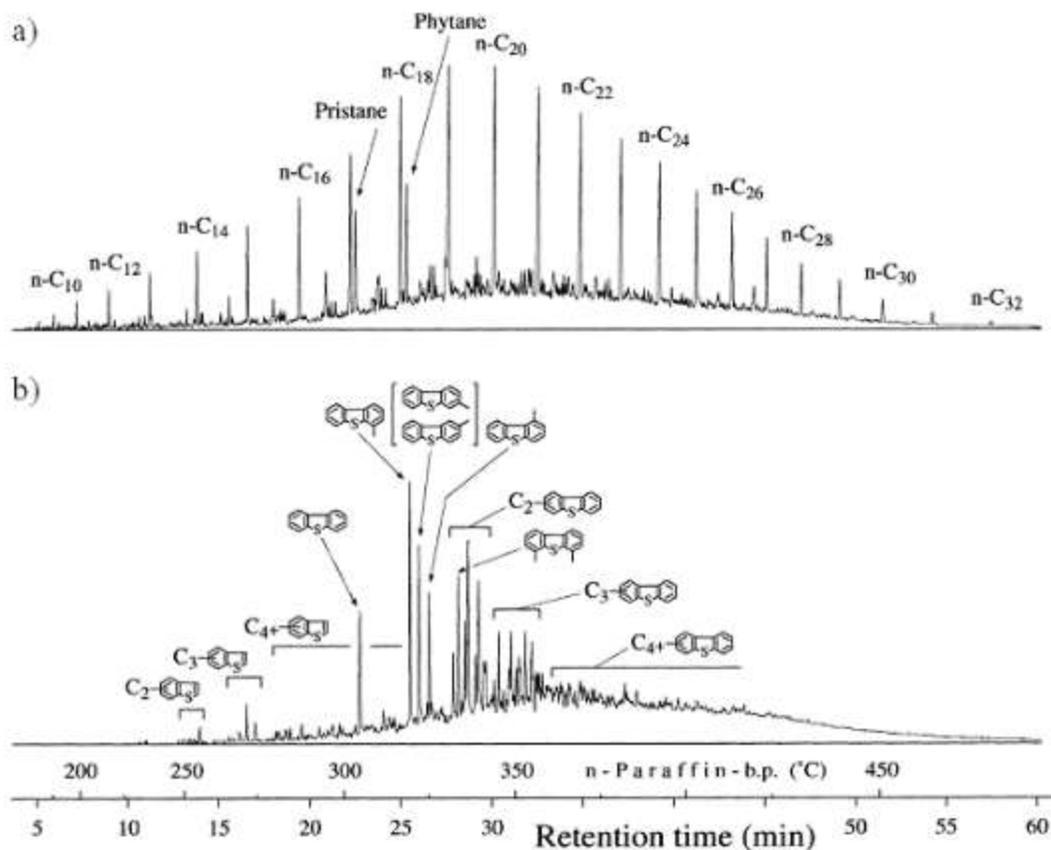
1. Estudiar el efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de Ni sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante el uso de diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub>, ICP-MS, microscopía electrónica de barrido y electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman.
2. Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre.

3. Determinar la relación óptima de Ni en los sistemas catalíticos másicos y soportados de CoNiMo mediante el análisis de los resultados de la caracterización y la evaluación catalítica en la HDS de DBT.

## CAPITULO 2. Marco teórico

### 2.1. Propiedades del petróleo

El petróleo se formó a partir de los restos de animales que vivieron hace millones de años. Con el paso de los años los restos fósiles fueron cubiertos por capas de barro. El calor y la presión de estas capas ayudaron a los restos a convertirse en lo que hoy llamamos petróleo crudo. El petróleo crudo es literalmente una mezcla de miles de hidrocarburos que varían en tamaño desde el más pequeño que es el metano con un solo átomo de carbón, hasta compuestos que contienen 200 átomos de carbón (**Figura 1**).



**Figura 1.** Perfil del gasóleo de Brent [4].

Se ha comprobado que no todos los componentes del petróleo crudo son hidrocarburos puros. El petróleo crudo también contiene ciertas impurezas como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (**Tabla 1**).

**Tabla 1.** Porcentaje de elementos e hidrocarburos presentes en el petróleo crudo [5].

<b>Elemento</b>	<b>% en peso</b>	<b>Hidrocarburo</b>	<b>% en peso</b>	<b>Rango (%)</b>
Carbono	83 – 87	Alcanos (parafinas)	30	15 -60
Hidrógeno	10 – 14	Naftenos	49	30 – 60
Nitrógeno	0.1 – 2	Aromáticos	15	3 -30
Oxígeno	0.1 – 1.5	Asfálticos	6	Recordatorio
Azufre	0.5 – 6			
Metales	0 – 0.			

Quizá de entre todas las impurezas, las más comunes sean las de los compuestos de azufre orgánico llamados mercaptanos. Los compuestos de azufre con mayor estructura compleja existen como disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus sustitutos análogos [6].

Para su extracción se toman dos criterios, si hay presión o no hay presión. En el caso de que haya presión, se instala en la cabeza del pozo un equipo llamado árbol de navidad, el cual posee un conjunto de válvulas para regular el paso del petróleo, mientras que, si no existe esa presión, se emplean otros métodos de extracción. Después, de su extracción el petróleo se transporta hacia las refinerías. El transporte se efectúa por oleoductos, los cuales están constituidos por una unión de tubos de acero a lo largo de un trayecto determinado, desde el campo productor hasta el punto de refinado o de embarque. La capacidad de transporte del crudo por los oleoductos depende del tamaño de la tubería. El gas natural se transporta en las mismas condiciones, pero en este caso la tubería se denomina gasoducto. Estos son los principales medios de transporte hacia los centros de refinado o a los puertos de embarque con destino a la exportación. Después de transportarlo, el crudo llega a las refinerías en su estado natural para ser procesado [5].

La finalidad de una refinería es el convertir el petróleo crudo de relativamente bajo valor en productos refinados de alto valor añadido, de la manera más eficiente, rentable y ambientalmente inofensivo. Los procesos para la refinación del petróleo permiten la separación y clasificación de las mezclas de diferentes compuestos mediante la destilación del crudo, en cortes según el punto de ebullición, obteniéndose productos de

alto valor agregado como son la gasolina, diésel, gas LP, combustible para la aviación, lubricantes y ceras entre otros [6].

## **2.2. Clasificación de los crudos del petróleo**

La valoración de los costos de refinación del petróleo crudo requiere una descripción completa del crudo y sus componentes, incluida la clasificación de sus propiedades. Los crudos del petróleo se pueden clasificar según el tipo de hidrocarburos de los que se componen, gravedad API (medida de densidad), entre otras clasificaciones [5].

### **2.2.1. Según el tipo de hidrocarburos**

Los crudos del petróleo se suelen clasificar como parafínicos, nafténicos, aromáticos o mixtos, basándose en la proporción predominante de moléculas de hidrocarburos semejantes. En las refinarias se procesan mezclas de diversos tipos de petróleo crudo, empleando ensayos de petróleo para clasificarlos.

Las parafinas son el nombre común de un grupo de hidrocarburos de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , donde  $n$  es el número de átomos de carbono. Los naftenos están constituidos por los cicloalcanos, que son hidrocarburos saturados, cuyos esqueletos están formados únicamente por átomos de carbono unidos entre sí con enlaces simples en forma de anillo. Su fórmula es  $C_nH_{2n}$ .

Por otra parte, los aromáticos son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran proporción en los crudos del petróleo. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados les confiere unas notables propiedades. De esta manera, algunos compuestos como el benceno, tolueno y xileno contribuyen a aumentar el octanaje en las gasolinas, mientras que los homólogos superiores son funestos, ya que deterioran la actividad de los catalizadores debido a su capacidad de formación de coque. Su fórmula general es  $C_nH_{2n-2}$ [5].

### 2.2.2. Gravedad API

La densidad de un crudo indica que tan liviano o pesado es en su totalidad. Los crudos más livianos tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel (cuya demanda está en aumento). Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden: 1) utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados, 2) procesar las moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para el transporte.

En la industria de refinación, la densidad de un crudo se expresa generalmente en términos de la gravedad API (American Petroleum Institute, la gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua). Cuanto mayor es la gravedad API, más liviano es el crudo. De acuerdo con este parámetro, los crudos del petróleo se pueden clasificar como se muestra en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API [7].

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Grados API</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Super - ligero</b>	>42	<0.83
<b>Ligero</b>	30 - 42	0.83 – 0.87
<b>Mediano</b>	20 – 29	0.87 – 0.92
<b>Pesado</b>	10 – 20	0.92 – 1.0
<b>Extra – pesado</b>	8.2 – 10	>1

En México se producen tres tipos de petróleo crudo: Maya (pesado), que constituye el 47% del total de la producción; Istmo (ligero), el cual contiene una baja cantidad de azufre y constituye un 33% de la producción y, por último, el olmeca (ligero), el cual constituye el 20% restante de la producción. En la **Tabla 3** se muestran algunas características físicas y químicas de estos crudos.

**Tabla 3.** Propiedades de los crudos mexicanos [Pemex, 2013].

<b>Propiedades</b>	<b>Maya</b>	<b>Istmo</b>	<b>Olmecca</b>
<b>Densidad relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.9166	0.8535	0.8261
<b>°API</b>	21.85	33.74	39.16
<b>Viscosidad SSU</b>	39	54.5	696
<b>Azufre (%peso)</b>	3.7	1.45	0.81
<b>Nitrógeno (%peso)</b>	0.33	0.145	0.078
<b>Cenizas (% peso)</b>	0.074	0.007	0.006
<b>Metales Ni/V (ppm)</b>	52/290	11/49	1/7

En general, el petróleo crudo se destila para obtener derivados valiosos como son: nafta, queroseno, diésel y gasóleo atmosférico. La parte de destilación es la unidad más flexible en las refinerías, debido a que las condiciones de operación se pueden ajustar para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones que van desde los crudos ligeros hasta los pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y vapores se separan de acuerdo a su temperatura de ebullición y su peso molecular. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como el queroseno y la fracción diésel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200° C mientras que en el caso del diésel sus fracciones tienen un límite de 350° C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos [4].

### **2.3. Problemas ambientales ocasionados por el azufre y normatividades**

Como se ha mencionado anteriormente, entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos destacan los óxidos de azufre. El azufre, es una parte natural del petróleo

crudo del que se obtiene combustible diésel, es una de las principales causas de partículas y hollín en el diésel [8]. Con una concentración de 20 ppm producen irritación en los ojos, nariz y garganta y pueden causar crisis asmáticas y produce alergias respiratorias severas, y podría agravar ciertos padecimientos cardiovasculares si se llegaran a encontrar en concentraciones mayores a 300ppm. (EPA., 2012)

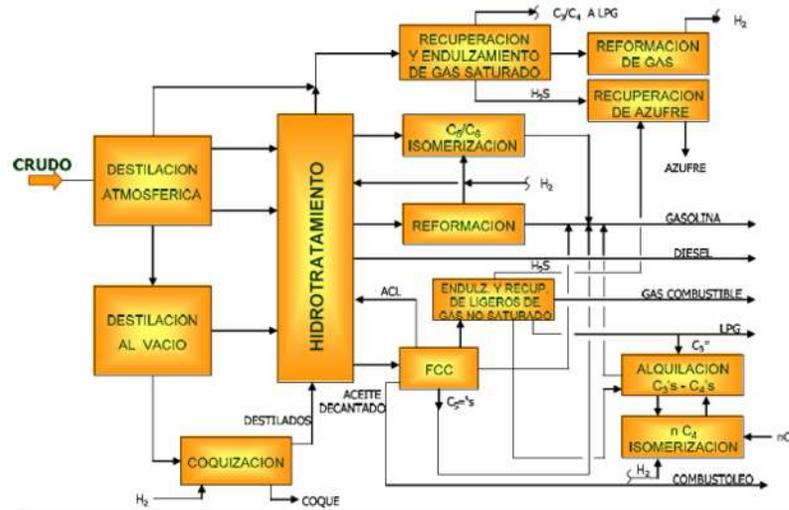
Desde la última década del siglo pasado, las legislaciones ambientales han ejercido una presión constante sobre la industria petrolera. Uno de los compromisos más grandes alrededor del mundo es el mejoramiento de la calidad del diésel. En 1993 los Estados Unidos de Norte América iniciaron las restricciones sobre la calidad del diésel al disminuir el contenido de azufre. A partir de esta fecha se han iniciado proyectos importantes de investigación para mejorar el desempeño de las unidades de hidrotreatmento. Los principales temas que han sido estudiados son: la naturaleza de las moléculas azufradas, mecanismos de desulfuración, modelación cinética, condiciones de operación, naturaleza de los sitios activos, desempeño y funcionalidad de los catalizadores desarrollados.

El 29 de julio de 2005 el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales aprobó el Proyecto PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, para que se publicara en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública, la cual se aprobó y fue publicada en definitiva el 15 de diciembre de 2005. Quedando finalmente como NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 misma que aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles a que se refiere la presente; teniendo como objeto atender los problemas de contaminación del país, mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que se refiere a su contenido de azufre, incluir en los vehículos los sistemas más avanzados de control de emisiones; regular las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores, establecer las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se distribuyen en el país, así como los procedimientos y métodos que se deben aplicar para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. Dentro de la presente norma se muestra las especificaciones generales de las gasolinas dando como límites permisibles en gasolina Premium 30 ppm como promedio y 80 ppm como un máximo; manejando los mismos

límites permisibles en gasolina Magna, mientras que en diésel se tiene un límite máximo permisible de 15 ppm (SEMARNAT, 2013). Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo, debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en su contenido en los combustibles son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más altos. Una inspección de los datos en el contenido de azufre en los cortes del petróleo y la gravedad específica API en las dos décadas pasadas revelan una tendencia y es que la refinación del crudo en el mundo continúa hacia contenidos de azufre más altos y alimentaciones más pesadas [9,10].

### **2.3. Hidrotratamiento del petróleo**

El termino hidrotratamiento (HDT) es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno. El caso particular del hidrotratamiento en la industria de refinación del petróleo puede definirse como el contacto de una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas, bien para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de productos terminados o para convertir fracciones pesadas a otras más livianas.[11]. En el hidrotratamiento tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que incluye el HDT comprende a los procesos de hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrogenación (HDM), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrogenación (HDO), hidrodeshidrogenación (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HYD) y reacciones de ruptura catalítica o ruptura térmica (HC) [12]. En la **Figura 2**, se muestran los procesos de una refinería típica indicando las principales corrientes entre las operaciones.



**Figura 2.** Diagrama de bloques de una refinería típica [12].

Los procesos de refinación más importantes son:

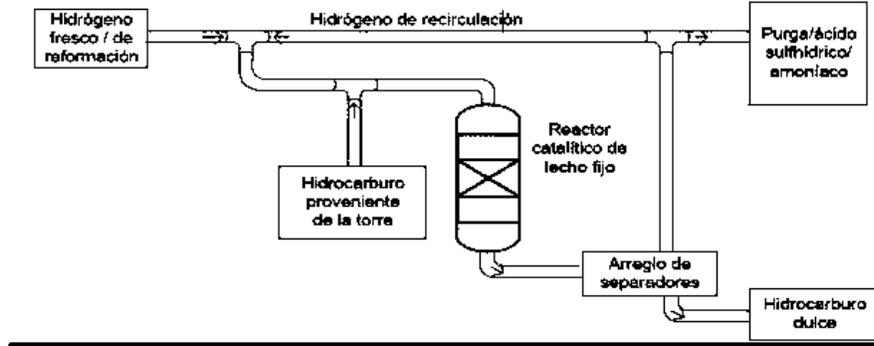
- a) Destilación atmosférica: Se separa el petróleo en sus diversos cortes en base al punto de ebullición.  
 Productos principales: Gas de refinería, gas LP, nafta, queroseno, gasóleos (ligeros y pesados) y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.
- b) Destilación al vacío: Se separan los compuestos más pesados presentes en el residuo de la destilación atmosférica.  
 Productos principales: Gasóleos, grasas, aceites, lubricantes, asfalto, residuo de vacío.
- c) Hidrotratamiento: Se reducen los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos.  
 Productos principales: Cadenas de hidrocarburos libres de azufre, ácido sulfhídrico, amoniaco.
- d) Isomerización: Se convierten las parafinas normales (corte ligero), en isoparafinas a través de reacciones de isomerización, para aumentar el número de octanos.  
 Productos principales: Nafta de alto octanaje (gasolina), hidrógeno.
- e) Reformación de nafta: Se modifica la estructura química de los compuestos que integran las naftas (corte pesado), con el fin de aumentar el número de octanos.  
 Productos principales: Naftas de alto octanaje (corte pesado), hidrógeno.

- f) Desintegración catalítica (FCC) o cracking catalítico: Se convierten los hidrocarburos pesados de cadenas largas presentes en los gasóleos de vacío a hidrocarburos ligeros de cadenas cortas, que permite producir gasolina y en consecuencia aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías.  
Productos principales: gasolina, gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres.
- g) Alquilación: Se produce una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presiones de vapor y reactividad fotoquímica) generen uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada.
- h) Endulzamiento y Recuperación de azufre: Se elimina el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) que acompaña al gas que se separa en la destilación atmosférica y en el proceso de hidrotratamiento, con el fin de reducir emisiones de azufre durante el quemado de dicho producto como combustible de la propia refinería. A este gas con alto contenido de  $H_2S$  se le conoce como gas amargo.  
Productos principales:  $H_2S$ , LPG libre de ácido sulfhídrico (llamado gas LPG dulce), azufre elemental [13].

El hidrotratamiento catalítico es uno de los procesos más importantes dentro de la refinación del petróleo. El propósito del hidrotratamiento es manejar las diferentes fracciones del petróleo tales como naftas, diésel, y gasóleos provenientes de la torre de destilación atmosférica y de vacío (**Figura 2**) con el fin de reducir impurezas como las mencionadas anteriormente.

Una planta de hidrotratamiento está formada básicamente por un reactor catalítico de lecho fijo, separadores tipo flash, un sistema de purga y otra instrumentación básica. En la **Figura 3** se muestra un diagrama de bloques de una planta de HDT.

En la entrada del reactor catalítico, se tiene la combinación de un flujo gaseoso de hidrógeno fresco, hidrógeno en fase gas de recirculación y un flujo líquido de hidrocarburos que al reaccionar generan hidrocarburos dulces (libre de azufre), ácido sulfhídrico, amoniaco e hidrógeno.



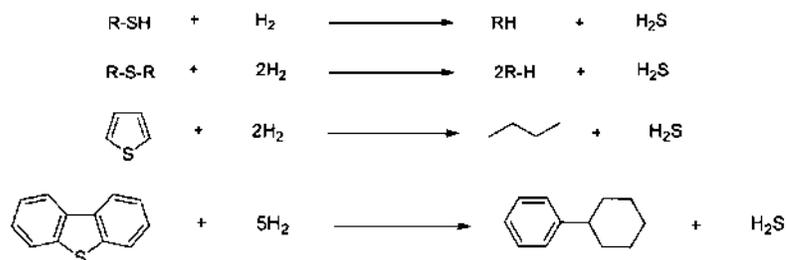
**Figura 3.** Diagrama de bloques de una planta de HDT [13].

De aquí la gran importancia del HDT, ya que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos se evitan problemas de:

- ✓ Corrosión del equipo de proceso.
- ✓ Disminución de la calidad del producto terminado.
- ✓ Envenenamiento de los catalizadores del proceso de reformación catalítica.
- ✓ Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles ya que pueden ser el origen de lluvia ácida.

### 2.3.1. Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso que como se mencionó anteriormente, está destinado a reducir el porcentaje de azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo. A continuación, se muestran algunas reacciones representativas de este proceso (**Figura 4**).



**Figura 4.** Reacciones de hidrodesulfuración [14].

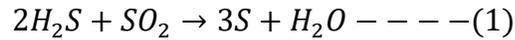
En este proceso, la alimentación que llega a la unidad de HDT, es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador bajo condiciones de presión y temperatura. En un proceso así, se persigue romper los enlaces de carbono-azufre presentes y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes. El objetivo es convertir el compuesto de azufre en los hidrocarburos correspondientes, formándose adicionalmente  $H_2S$ . El proceso de HDS además conlleva una reacción exotérmica. La velocidad de reacción aumenta al incrementarse la temperatura y la presión parcial de hidrógeno. El nivel de HDS depende de varios factores, entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), y de las condiciones de reacción y del diseño del proceso. Por otro lado, estas reacciones no tienen limitación termodinámica, por lo que es necesario encontrar un compromiso en la elección de las condiciones de operación para cubrir las siguientes necesidades:

- ✓ La elección de las condiciones de funcionamiento para asegurar una operación estable y una baja temperatura de operación. Es importante la elección de una adecuada presión de hidrógeno para alcanzar una determinada eficacia de HDS
- ✓ La elección de las condiciones de operación más favorables, desde los puntos de vista de costes de la inversión y de costes de operación.

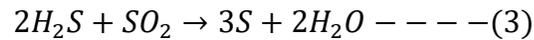
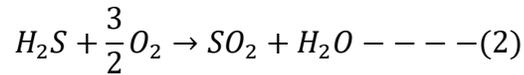
La importancia que tiene la HDS en relación al medio ambiente, principalmente se basa en la reducción de las emisiones de  $SO_2$  resultantes del uso de los combustibles en vehículos automotores, aeronaves, locomotoras de ferrocarril, barcos, o las plantas de petróleo.

Otro punto para destacar, son las instalaciones con las que cuenta la unidad de HDT para capturar y eliminar el sulfuro de hidrógeno generado en el proceso. Esto tiene lugar mediante una corriente de DEA pobre (dietanolamina sin  $H_2S$ ) en contra corriente con el gas rico en  $H_2S$  a través de un absorbedor. La DEA rica (dietanolamina con  $H_2S$ ) debe de ser regenerada para eliminarle el  $H_2S$  del proceso de absorción, para que posteriormente en la unidad de recuperación de azufre, el  $H_2S$  se transforme en azufre

sólido mediante el proceso Claus (ecuación 1). Este proceso convierte el H<sub>2</sub>S presente en el gas ácido de amina en azufre, siendo la eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus un 94% aproximadamente [14].

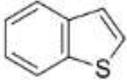
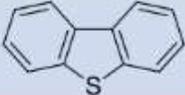
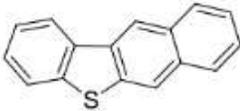


La conversión de H<sub>2</sub>S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde 1/3 del H<sub>2</sub>S es oxidado a SO<sub>2</sub> y este, reacciona posteriormente con el H<sub>2</sub>S restante, obteniéndose azufre y vapor de agua (ecuaciones 2 y 3).



### **2.3.1.1. Tipos más comunes de compuestos de azufre**

Existen diferentes tipos de compuestos de azufre presentes en las alimentaciones que llegan a la unidad de HDT, donde son hidrodesulfurados. A continuación, se muestran los distintos tipos más comunes presentes en el crudo (**Figura 5**).

Compuesto	Molécula	Punto de ebullición (°C)
Tiofeno		84
Benzotiofeno		221
Dibenzotiofeno		332
Benzonaftotiofeno		-

**Figura 5.** Distintos compuestos de azufre presentes en el crudo [14].

En el caso de los benzotiofenos, se necesitan altas presiones y temperaturas para poder acceder a los átomos de azufre, debido a su gran impedimento estérico. Cuanto mayor sea el impedimento estérico, y más enlaces aromáticos presente el compuesto, será más complicado acceder al azufre para poder eliminarlo. La presencia de compuestos de azufre con un gran impedimento estérico tiene como consecuencia una menor velocidad de la reacción.

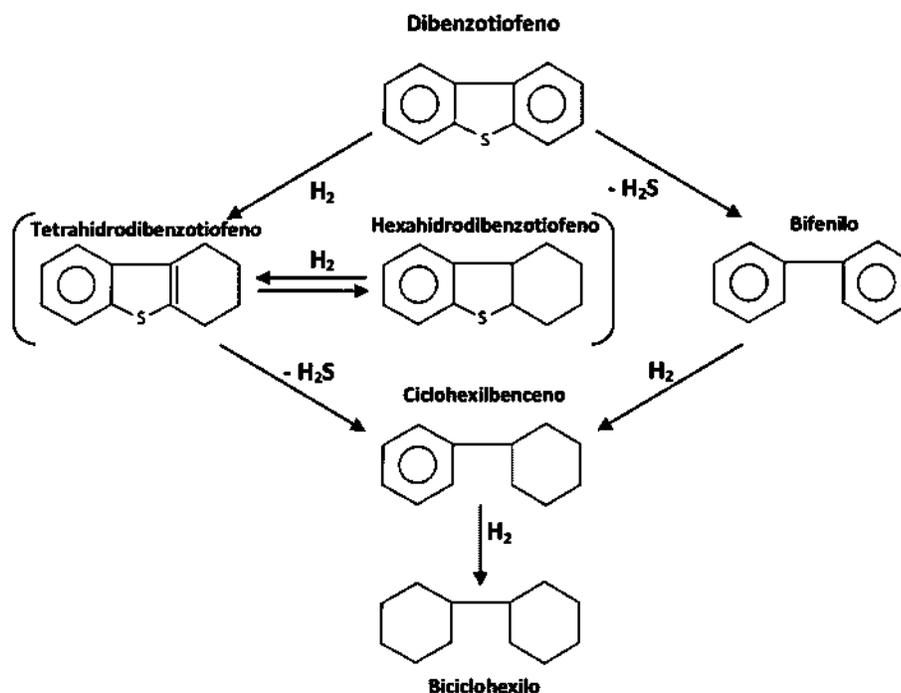
En el proceso de HDS, todo lo que se consume hidrógeno perjudica a la reacción. Ejemplo de ello son el nitrógeno, el carbono y los enlaces aromáticos. Para reducir este consumo es necesario controlar el tiempo, temperatura y la presión de hidrógeno.

En el caso de la inhibición por el H<sub>2</sub>S, esto se debe a que, al tener mayor cantidad de este gas presente en la reacción, habría que compensarlo mediante el aumento de la temperatura del proceso para mantener la conversión y la calidad, pero el inconveniente de esta medida sería el aumento de la formación de coque en el catalizador. Por otro lado, la presencia de compuestos con nitrógeno o compuestos aromáticos también perjudica a la reacción. En el caso de los compuestos nitrogenados son inhibidores de la HDS, ya que el nitrógeno presente en estos compuestos, especialmente los que tienen carácter básico debido a su energía de adsorción, tienen una mayor interacción con la

corriente de hidrógeno que el azufre de los compuestos sulfurados. Por tanto, habría que compensar mediante el aumento de la temperatura para mantener en las mismas condiciones el proceso de HDS [14].

### 2.3.1.2. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)

Houalla y col., 1980 [15], describieron la reacción de HDS del DBT, tal y como se describe en la **Figura 6**. La vía de conversión transcurre con un consumo mínimo de hidrógeno, siendo muy lenta la hidrogenación de bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). La velocidad de la hidrogenación del DBT se incrementa a mayores concentraciones de  $H_2S$ , a expensas de la hidrogenolisis. Además, la concentración de CHB varía según el catalizador aplicado. El DBT y sus derivados alquilados, con sustituciones adyacentes al átomo de azufre, son refractarios a los catalizadores convencionales usados en la HDS. Debido a esto es necesario el llevar a cabo un estudio y síntesis de catalizadores más activos que cumpla con las especificaciones de la industria del petróleo y con las regulaciones medio ambientales.



**Figura 6.** Esquema de reacción de la HDS de DBT (Houalla y col., 1980).

### **2.3.1.3. Catalizadores para la hidrodesulfuración**

Antes de abordar el tema, es importante mencionar como están constituidos los catalizadores y los tipos que existen. Un catalizador es aquella sustancia que tiene la habilidad de modificar la velocidad de una reacción química. Dicha actividad se conoce como actividad catalítica y, se refiere al incremento en la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio. La actividad catalítica depende de la adsorción de reactivos en la superficie del catalizador. El enlace formado durante la adsorción entre la superficie catalítica y los reactivos no deben ser demasiado fuerte o demasiado débil. Se creía que los catalizadores no sufrían alteraciones durante el proceso, sin embargo, ahora se sabe que estos forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos, liberando los productos generados, recuperando por lo general el estado inicial del catalizador. Durante la reacción el catalizador sufre cambios fisicoquímicos disminuyendo su actividad consecuentemente produciendo su desactivación de manera que este debe ser regenerado o reemplazado.

Los catalizadores conocidos pueden clasificarse en:

- ∞ Catalizadores másicos: los cuales están exclusivamente constituidos por sustancias activas.
- ∞ Catalizadores soportados: a diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología, etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- ∞ Catalizadores homogéneos: los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.
- ∞ Catalizadores heterogéneos: por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa, ocurriéndola reacción catalítica heterogénea en la interfase fluido-líquido.

Un catalizador está constituido principalmente por una “agente activo”; este es el constituyente primario de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores

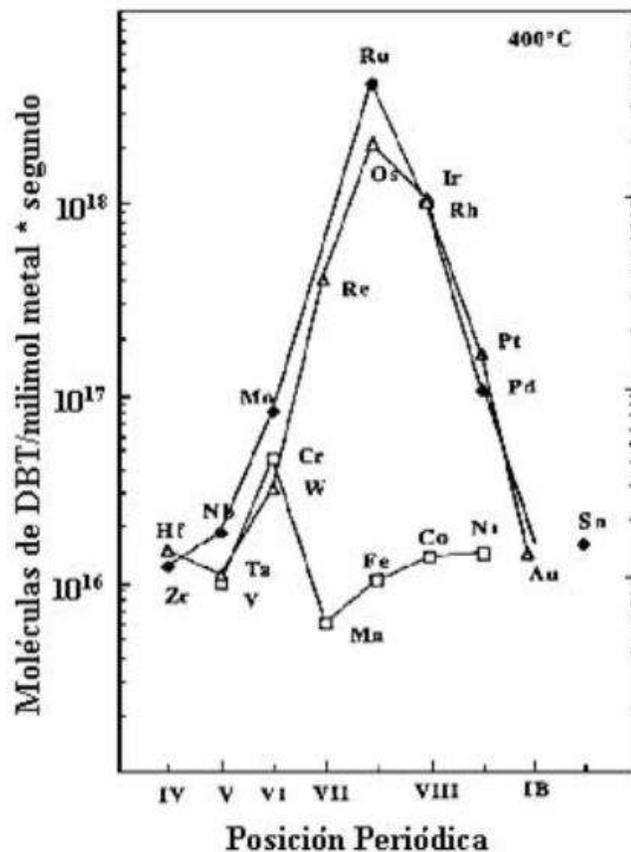
aislantes. Otra parte que constituye el catalizador es el “soporte” en caso de ser soportados, aquí es donde estará depositado tanto el agente activo como el promotor. Finalmente están los “promotores” los cuales son sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador; estos pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador.

#### **2.3.1.4. Los sulfuros de metales de transición (SMT)**

Los sulfuros de metales de transición juegan un papel importante en la industria del petróleo. Debido a su resistencia a envenenamientos, los SMT son catalizadores únicos para la remoción de heteroátomos (S, N, O) en presencia de grandes cantidades de hidrógeno. La HDS de moléculas orgánicas como las mencionadas anteriormente se lleva a cabo generalmente con sulfuros de Mo y W y promovidos por elementos del grupo VIII como el Co y Ni. La actividad catalítica de los SMT ha sido estudiada de manera sistemática como una función de la posición del metal en la tabla periódica [16]. Para lo cual se utilizó como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400° C a altas presiones, obteniendo una curva de variación de actividad en HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición la cual se muestra en la **Figura 7**. Los resultados señalaron que la segunda y tercera fila (con carácter 4d y 5d respectivamente) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII. Sin embargo, la primera fila (con carácter 3d) no presentó un comportamiento claro, fueron menos activos presentando la menor actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT [17]. El orden de actividad observado fue el siguiente:

Tercera fila:  $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$

Segunda fila:  $\text{OsS}_x > \text{IrS}_x > \text{ReS}_2 > \text{PtS} > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$

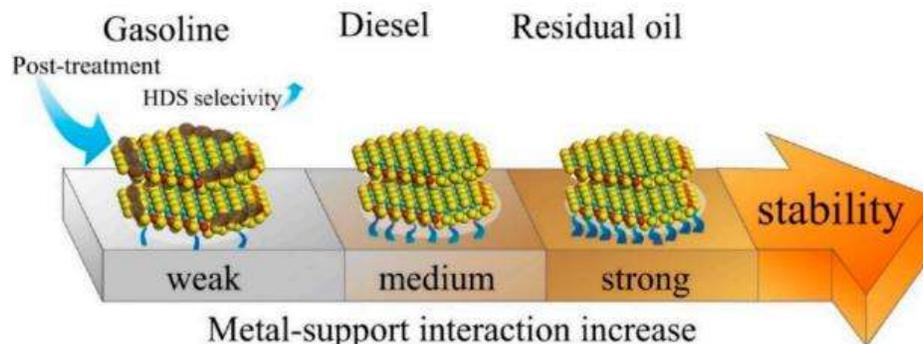


**Figura 7.** Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [16].

La selección del catalizador para ciertos procesos se basa en estudios de actividad, selectividad y vida útil. Esta suele ser una tarea muy larga y difícil. Y luego, una vez que se encuentra el catalizador adecuado que proporciona la calidad de producto deseada a un costo razonable, la búsqueda de un mejor catalizador comienza inmediatamente. En el hidroprocesamiento, la selección de un catalizador depende principalmente de la conversión requerida y las características de la materia prima procesada. Como se mencionó anteriormente, las características de la alimentación varían bastante y el número de impurezas y las propiedades físicas determinan así la elección del catalizador. Esto sugiere que no existe un catalizador universal o un sistema catalítico adecuado para el hidroprocesamiento de las alimentaciones de diferentes crudos. Con respecto a las propiedades físicas y químicas, se ha desarrollado una amplia gama de catalizadores de hidroprocesamiento para aplicaciones comerciales.

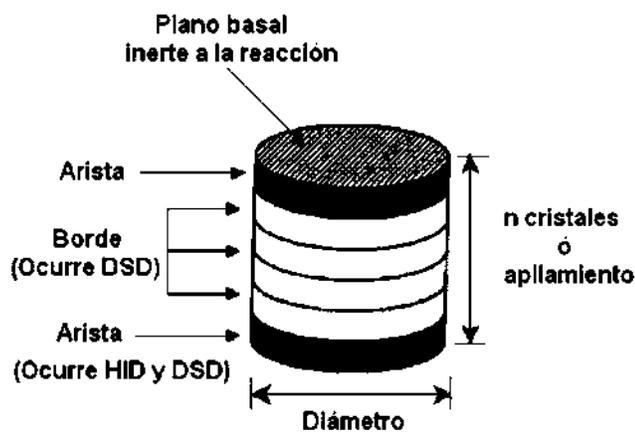
### 2.3.1.5. Catalizadores soportados para HDS: Papel del soporte en las fases de sulfuro activo

La naturaleza del soporte generalmente juega un papel clave en la morfología, dispersión, y obviamente en la actividad catalítica de los catalizadores preparados [18,19]. Además, es bien sabido que la alúmina convencional no es un portador totalmente inerte en condiciones de reacción y podría permitir la migración de los promotores activos, como Co o Ni, a su superficie más externa formando espinelas sub-superficiales [20] o promover reacciones de isomerización dependiendo del carácter ácido de esos iones. En reportes previos, Topsøe y col., 1986, 2007 [21,22] reconocieron que, si la interacción entre las fases CoMoS y el portador alúmina se puede eliminar o al menos disminuir considerablemente, las nuevas estructuras sulfuradas tendrían más actividad intrínseca. Este hecho les permitió proponer la existencia de una estructura diferente con menor interacción de soporte, a la que denominaron fase CoMoS tipo II. Desde entonces, se han realizado muchas investigaciones tratando de modular la interacción del soporte con las fases activas. Actualmente está bien aceptado que los catalizadores para diferentes fracciones de petróleo deben presentar ligeras diferencias relacionadas con las interacciones del soporte metálico. Por lo tanto, la modulación de la dispersión de la fase activa sobre la alúmina es el factor determinante de actividad, selectividad y la estabilidad (**Figura 8**) [23].



**Figura 8.** Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotreatmento dependiendo del uso previsto por Nie y col., 2018 [23].

En este sentido, se ha buscado ampliamente comprender el efecto del soporte. La dispersión, el apilamiento promedio y longitud de las láminas de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> y la forma en la que los sulfuros metálicos se adhieren a la superficie del soporte son el tema de varias investigaciones [24]. Los primeros informes mencionaron que el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en MoS<sub>2</sub> depende en gran medida de su morfología, pero también de la orientación, ya que las láminas pueden estar unidas por el borde o por los planos basales [25] según el soporte (**Figura 9**).



**Figura 9.** Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos [26].

Usualmente, sobre la gamma-alúmina, la unión preferencial es por los planos basales (111) y (100) ya que estos muestran interacciones relativamente débiles e intermedias con estructuras de MoS<sub>2</sub> como Barat y col., 2016 [27] han mostrado recientemente. Por el contrario, el plano (110) presentó partículas de óxido altamente dispersas y orientadas con fuerte interacción metal-soporte. Debido a esto, los autores asociaron este plano con láminas de MoS<sub>2</sub> pequeñas y débilmente apiladas y un grado de sulfuración muy bajo.

### **2.3.1.6. Catalizadores másicos para HDS y su relación estructura-actividad**

Los catalizadores másicos han recibido mucha atención en los últimos años debido a su alta actividad alrededor de 2.5 a 3 veces mayor que la de los catalizadores soportados y debido a la estricta legislación medioambiental que obliga a las refinerías a producir combustibles con ultra bajo azufre [28,29]. Los catalizadores másicos se pueden utilizar

en conjunto pueden utilizarse en conjunto y como una de las capas (20-30% de la carga del reactor) en reactores a escala comercial para producir combustibles con ultra bajo azufre. A diferencia de los catalizadores soportados, no hay interacciones de soporte-metal (fuertes y débiles) para los catalizadores auto soportados. Sin embargo, la longitud de la lámina de sulfuro metálico y el apilamiento determinan la actividad de los catalizadores que depende del procedimiento de síntesis. Por lo tanto, el método de síntesis del catalizador es esencial. Alonso y col., 1998 [30] y Busetto y col., 1981 [31] investigaron el efecto de la preparación sobre la actividad catalítica de HDS de DBT y tiofeno respectivamente. Alonso y col., [30] descubrieron que se puede lograr una mayor superficie y un mejor rendimiento catalítico cuando se utiliza el método de preparación correcto. Los catalizadores másicos han sido preparados por diferentes métodos, incluyendo comaceración [32], precipitación homogénea de sulfuros [33] y descomposición térmica de tiosales [34].

La actividad de hidrodesulfuración de los catalizadores preparados a partir de la descomposición depende del contenido de promotor, temperatura y gas de activación (hidrógeno, nitrógeno, argón) usado, que a su vez podría determinar el número de láminas, longitud de las láminas y la orientación de las láminas. Por ejemplo, los catalizadores promovidos con Ni (NiMo, NiW) preparados bajo atmósfera de hidrógeno y a altas temperaturas exhibieron una elevada actividad [35,36] y normalmente exhibieron una combinación de longitud de láminas cortas y bajo grado de apilamiento. Además, el catalizador en el que se detectó un bajo grado de apilamiento junto con láminas curvas [35], resultó en una alta actividad [37] según lo informado por Nogueira y col., 2012 [38] debido a la presencia de defectos en las láminas. Se observaron resultados similares para catalizadores CoMo activados bajo atmósfera de hidrógeno mostrando pequeñas láminas de MoS<sub>2</sub> con bajo número de apilamiento y alta actividad (a través de la ruta DSD) comparado con un catalizador activado bajo atmósfera de nitrógeno [39].

Los mayores inconvenientes de los catalizadores másicos son típicamente áreas superficiales bajas, menor dispersión de láminas y longitudes de lámina más largas. En ese sentido, algunas patentes han reportado del uso de tiometalatos de tetraalquilamonio para generar catalizadores de MoS<sub>2</sub> con carbono con alta área superficial y actividad catalítica mejorada [40-43]. En un estudio realizado por Alonso y col., 2002 [44],

mostraron, que el carbono, de forma parcial, está incluido en el arreglo de los sitios activos, probablemente en la forma de carbosulfuros. Observaron, además, que los catalizadores de carburo de molibdeno son muy activos para reacciones de hidrotratamiento.

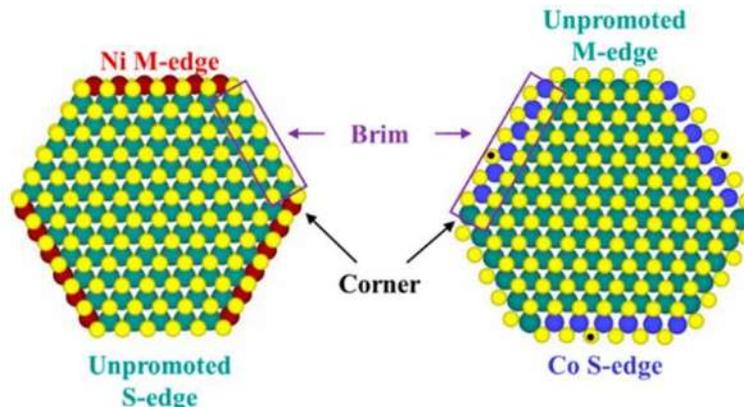
R. Huirache-Acuña y col., 2015 [45] sintetizaron catalizadores trimetálicos (CoMoW) con varias longitudes cadenas de carbono de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>. Ellos observaron que, con el aumento de la longitud de la cadena alquílica, el carbono orgánico aumentaba considerablemente, y esto se reflejó directamente en el área superficial mostrando incrementos. Sin embargo, no se observó un cambio significativo en la actividad catalítica que pudiera atribuirse a la cadena alquílica. Los autores reportaron que el principal inconveniente del precursor que contiene la cadena alquilo era la formación de carbono durante el proceso de descomposición. Este carbono bloquea los sitios activos, por lo tanto, juega un papel negativo en la actividad de HDS.

### ***2.3.1.7. Efecto del promotor en los catalizadores***

El efecto de los promotores en la actividad catalítica en el MoS<sub>2</sub> se ha estudiado a fondo durante muchas décadas. En las reacciones de hidrotratamiento, la función del promotor es potenciar la actividad del catalizador en el sentido de incrementar la conversión y mejorar las reactividades de los componentes que son difíciles de remover. En el proceso de hidrodesulfuración se utilizan mayormente catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos por Co y Ni (MoS<sub>2</sub>, con catalizadores promovidos con Ni y Co denominados NiMoS y CoMoS, respectivamente), lo que lleva a la reducción del contenido de azufre en el combustible diésel a niveles permitidos por la legislación de 15 ppm [46-48]. Los estudios basados en experimentos (microscopía y espectroscopía) [49] y DFT [48] han mostrado que estas partículas de catalizador contienen láminas de MoS<sub>2</sub> con átomos de metal en el borde sustituidos por átomos de Co o Ni que pueden decorarse aún más en condiciones de procesamiento industrial con átomos de azufre e hidrogeno.

En general, se acepta que los sitios activos están ubicados a lo largo de la periferia de las partículas del catalizador y pueden involucrar los bordes (los bordes de metal y de azufre), las esquinas y los sitios del borde (**Figura 10**). Los bordes y las esquinas entran

en la categoría de los sitios coordinativos insaturados (CUS por sus siglas en inglés) formados por la eliminación de átomos de azufre que decoran los bordes de estas partículas del catalizador por hidrógeno molecular. Los átomos de Mo insaturados se comportan como sitios ácidos de Lewis con los estados desocupados  $d$  por encima del nivel de Fermi, lo que permite una unión fuerte con moléculas donantes de electrones [50]. Los sitios del borde, por otra parte, no requieren instauración y poseen características metálicas debido a la presencia de estados de borde unidimensionales que cruzan el nivel de Fermi [51]. El confinamiento de los electrones cerca de los bordes es visible en las imágenes de microscopía de túnel de barrido (STM por sus siglas en inglés) resueltas por átomos como un borde brillante en las partículas.



**Figura 10.** Modelos de partículas representativos de NiMoS (izquierda) con átomos de Ni reemplazando átomos de Mo en el borde del metal y CoMoS (derecha) con átomos de Co reemplazando átomos de Mo en el borde de azufre de MoS<sub>2</sub> [50].

### 2.3.1.8. Catalizadores trimetálicos CoNiMo

Como se ha mencionado anteriormente, para mejorar la hidrodesulfuración, es necesario diseñar nuevos catalizadores capaces de eliminar eficientemente el azufre. Pueden obtenerse, nuevos procesos de hidrodesulfuración más eficientes mediante la implementación de nuevas tecnologías HDS [52,53] o mediante nuevos sistemas catalíticos utilizando nuevos soportes [54-57] o nuevas fases activas [58-61], siendo este último enfoque la forma más prometedora de mejorar la eficiencia catalítica de HDS [62].

Tradicionalmente, los catalizadores para HDS bimetalicos se componen de solidos a base de  $\text{Mo(W)S}_2$  soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y promovidos por Co y Ni. Los catalizadores para HDS bimetalicos son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica y al envenenamiento por metal o coque, lo que a menudo conduce a formas ineficientes de tratar las materias primas [63-65]. Para aumentar la versatilidad de los catalizadores para que funcionen en diversas condiciones nocivas, las investigaciones han intentado desarrollar catalizadores trimetalicos como NiMoW, CoNiW y CoNiMo. En este sentido, se ha realizado algunos estudios considerando catalizadores CoNiMo para aplicaciones de hidrodesulfuración [66-70]. Sin embargo, se obtuvieron resultados contradictorios sobre del interés de adicionar un segundo promotor para aumentar la actividad HDS. Mientras que algunas contribuciones encontraron que los catalizadores CoNiMo son menos activos que los sistemas bimetalicos tradiciones para la HDS del tiofeno [71,72] y de 4,6-DMDBT [73], otros estudios han reportado una mayor actividad HDS para la combinación CoNiMo en la HDS de tiofeno [74], dibenzotiofeno [69,75], gasóleo al vacío [68] o gasoil pesado [67]. Sin embargo, hasta ahora aún no se ha propuesto una interpretación racional del papel positivo (o negativo) dedicado a la adición de un segundo promotor a los catalizadores basados en  $\text{MoS}_2$ . Además, la adición de Ni se añadió en sustitución de Co en cantidades muy elevadas con máximos de HDS observados en proporciones atómicas de Ni/Co muy diferentes (de 0.66 para [68] a 1.54 para [69]). Esta situación también se ve agravada por la ausencia de pruebas experimentales directas que muestren si las fases CoMoS y NiMos separadas se forman por separado o si se crean nuevas fases de NiCoMoS, al menos en parte.

## CAPITULO 3. Metodología

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma en que fue preparado [76], esto es, las propiedades físicas y químicas de un catalizador serán determinadas por el método que se haya seguido para su preparación. Los procedimientos para su preparación requieren que las condiciones de síntesis sean muy particulares y algunas veces complejas. A continuación, se explicarán los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en la presente tesis.

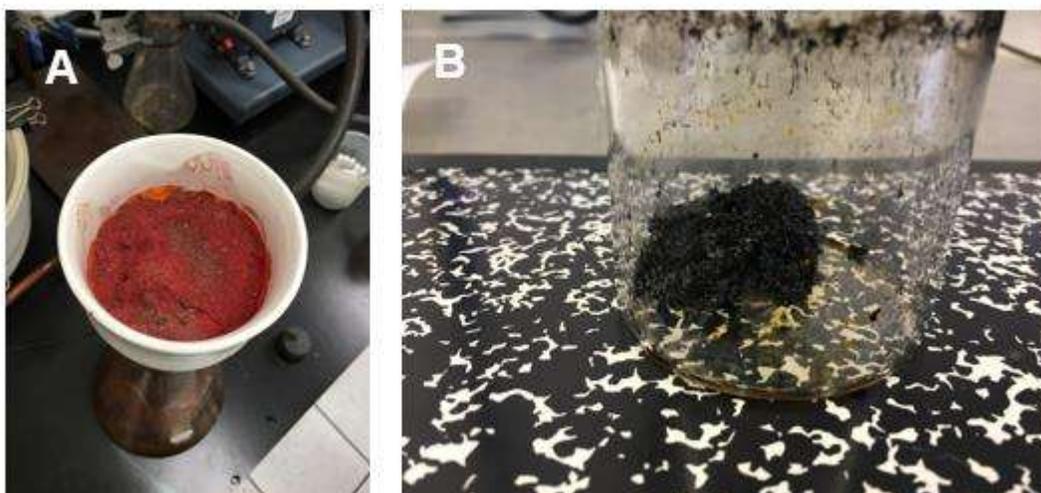
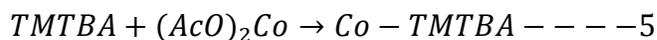
### 3.1. Preparación de precursores de catalizadores (CoNiTMTBA)

Mediante el método reportado por Berhault y col., 2001 [77], se llevó a cabo la preparación de tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (**Figura 11A**), el cual se disolvió en 20 ml de agua desionizada con agitación constante. A esta solución, se le agregó una solución al 40 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio  $(\text{But})_4\text{NBr}$ . En este primer paso se llevó a cabo la formación del compuesto tiomolibdato de tetrabutilamonio  $[(\text{But})_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$  (TMTBA) como se indica en la ecuación 4.

En el caso de la preparación del precursor del catalizador bimetálico, el compuesto TMTBA se disolvió en 20 ml de alcohol isopropílico y se adicionó una solución acuosa de acetato de Co  $(\text{AcO})_2\text{Co}$  usando una relación molar  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  igual 0.3. El producto formado (Co-TMTBA) precipitó indicando que la reacción se llevó a cabo con éxito, como se muestra en la ecuación 5. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a  $125^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura hasta que el disolvente se evaporó por completo (**Figura 11B**).

Para preparar el precursor del catalizador trimetálico, se disolvió el TMTBA en 20 ml de alcohol isopropílico y se añadió una solución acuosa de acetato de Co y acetato de Ni  $(\text{AcO})_2\text{Ni}$ . En este caso, se agregaron 3, 5 y 10 % de la masa de Ni, manteniendo la relación molar  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  igual a 0.3. Los acetatos de Co y Ni se adicionaron al mismo tiempo como se muestra en la ecuación 6. El producto sólido formado  $(\text{CoNi}_x\text{-TMTBA})$

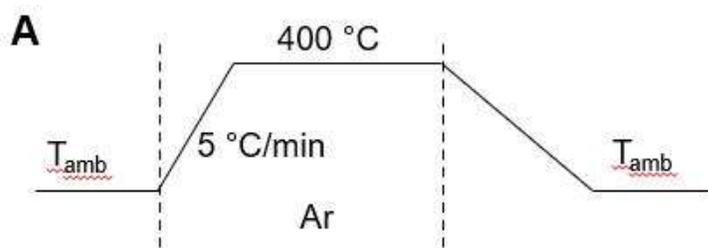
precipitó, indicando que la reacción se realizó con éxito. La solución restante se calentó a 125° C manteniendo esta temperatura hasta que el solvente se evaporó completamente. Los precursores de los catalizadores se nombraron como Co-TMTBA y CoNi<sub>x</sub>-TMTBA, (donde x = 3, 5 y 10 % en peso de Ni).



**Figura 11.** A) precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, B) precursor Co-TMBT.

### 3.1.1. Activación de los catalizadores CoMo y CoNi<sub>x</sub>-Mo

Diferentes autores han reportado que la transformación de MoS<sub>4</sub> a MoS<sub>2</sub> ocurre aproximadamente a 400° C [78,79]. Por lo tanto, los precursores bimetalicos de Co-TMTBA y trimetalicos CoNi<sub>x</sub>-TMTBA se descompusieron por activación *ex-situ* bajo atmosfera de argón con rampa de calentamiento de 5° C/min y flujo de 0.6 L/min hasta a 400 °C por 2 h (Figura 12A) en un horno tubular (Figura 12B). Los catalizadores bimetalicos y trimetalicos se nombraron como: CoMo, CoNi<sub>3</sub>-Mo, CoNi<sub>5</sub>-Mo y CoNi<sub>10</sub>-Mo y se guardaron en frascos en atmósfera de argón.



**Figura 12.** A) Procedimiento de activación, B) Horno tubular usado.

### 3.1.2. Preparación de catalizadores soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prepararon utilizando la técnica de co-impregnación de humedad incipiente.

Se sintetizaron un catalizador bimetálico CoMo soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y varios catalizadores trimetálicos CoNiMo soportados también en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durante la preparación del catalizador, se mantuvo constante la relación molar  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  igual a 0.3, mientras que se añadieron pequeñas proporciones de Ni que representaban entre 1 y 10 % de la cantidad atómica del Co. Los catalizadores se nombraron como  $\text{CoNi}_x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con x como la estequiometría relativa teórica de Ni en comparación con el Co.

Para la preparación del catalizador bimetálico  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se preparó una disolución de heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) y otra de acetato de Co y se impregnaron simultáneamente en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seguido de secado durante 2 h a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  para lograr cargas de peso nominal de Mo y Co respectivamente de 12 y 3 % en peso. Después, el catalizador se calcinó durante 4 h a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

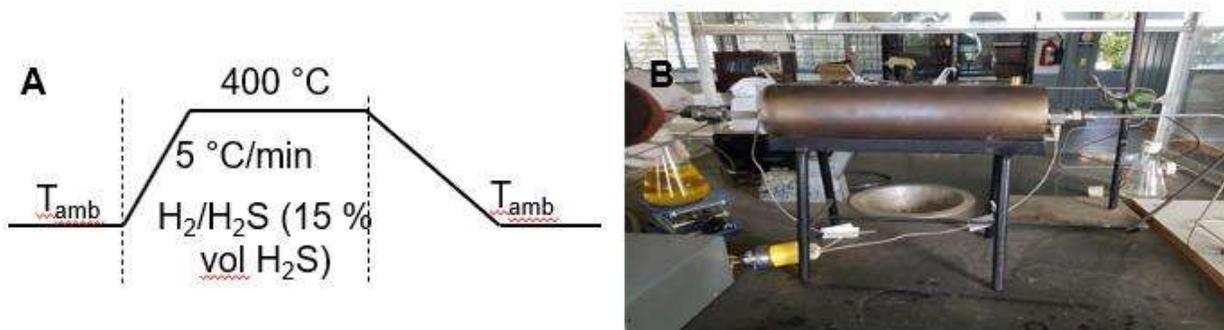
Para los catalizadores trimetálicos  $\text{CoNi}_x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se añadió Ni durante la preparación en porcentajes atómicos relativos (en comparación con Co) de 1, 3, 5 y 10 % atómico ajustando los contenidos del precursor de acetato de Ni impregnado simultáneamente con el heptamolibdato de amonio y el acetato de Co sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El porcentaje en peso nominal de Mo se mantuvo constante en 12%. Después de la co-impregnación, los sólidos se secaron a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h antes de ser calcinados durante 4 h a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con rampa de calentamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (**Figura 13**).



**Figura 13.** Preparación de catalizadores mediante co-impregnación.

### 3.1.3. Activación de los catalizadores soportados $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoNi}_x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Finalmente, los precursores de óxidos metálicos se activaron de forma *ex-situ* utilizando mezcla de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (15% vol  $\text{H}_2\text{S}$ ) con rampa de calentamiento de  $5^\circ \text{C}/\text{min}$  y flujo de 20 ml/min hasta llegar a  $400^\circ \text{C}$  por 2 h (**Figura 14**) en un horno tubular y se almacenaron en frascos con atmósfera de argón. Los catalizadores se nombraron como:  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 14.** A) Procedimiento de activación, B) Horno tubular usado.

## 3.2. Caracterización fisicoquímica

Los parámetros importantes de los catalizadores, como la estructura y la superficie química, son determinantes para poder relacionar su actividad catalítica con sus propiedades. Así, la caracterización de catalizadores se convierte en un punto clave en cualquier estudio en el campo de la catálisis. En la siguiente sección, se describen de forma general las técnicas y condiciones experimentales utilizadas.

### 3.2.1. Espectroscopía de plasma ICP-MS

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrómetro de emisión óptico constituye el equipo ICP-MS. Esta técnica de caracterización es una poderosa herramienta para analizar trazas de metales en muestras. Se puede medir cuantitativamente los elementos coloreados en la **Figura 15** y dar una medida de la cantidad total del elemento específico de interés.



Figura 15. Elementos detectables por análisis ICP-MS.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados y ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

Para llevar el análisis se utilizó un ICP-OES simultaneo Varian Vista-MPX CCD para determinar los porcentajes de Co, Ni y Mo en los catalizadores sulfurados. Se preparo una curva de calibración adecuada con 10% de incertidumbre para cada metal involucrado en los catalizadores. El porcentaje de C se determinó calcinando los precursores hasta 800° C mediante un análisis térmico. El porcentaje de S se determinó restando los porcentajes de C, Co, Ni y Mo del total.

### **3.2.2. Fisorción de N<sub>2</sub>**

La técnica de fisorción de N<sub>2</sub> es la más utilizada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La IUPAC clasifica los poros de un material de acuerdo a su tamaño como se muestra en la **Figura 16**:

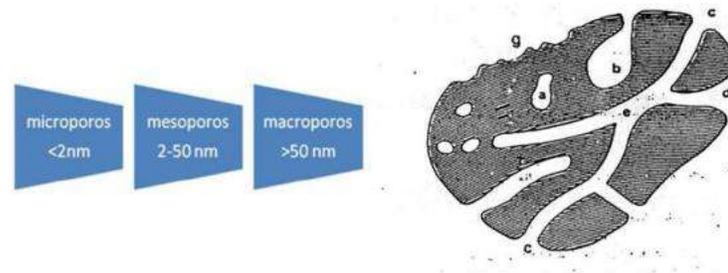
- Microporos: tamaño menor a 2 nm.
- Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: tamaño mayor a 50 nm.

Por su forma se describen de forma cualitativa como se observa en la figura poros:

- Poros cerrados “closed” a.
- Poros abiertos “open” b, c, d, e, f.
- Poros discontinuos “blind” b, f.
- Poros continuos “through” e.
- Poros cilíndricos “cylindrical” c, f.

- Poros de entrada angosta o cuello de botella “ink bottle” b.
- Poros en forma de embudo “funnel” d.
- Poros en forma de rendija “slit”.

La g en la **Figura 16** representa la aspereza de la superficie.



**Figura 16.** Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

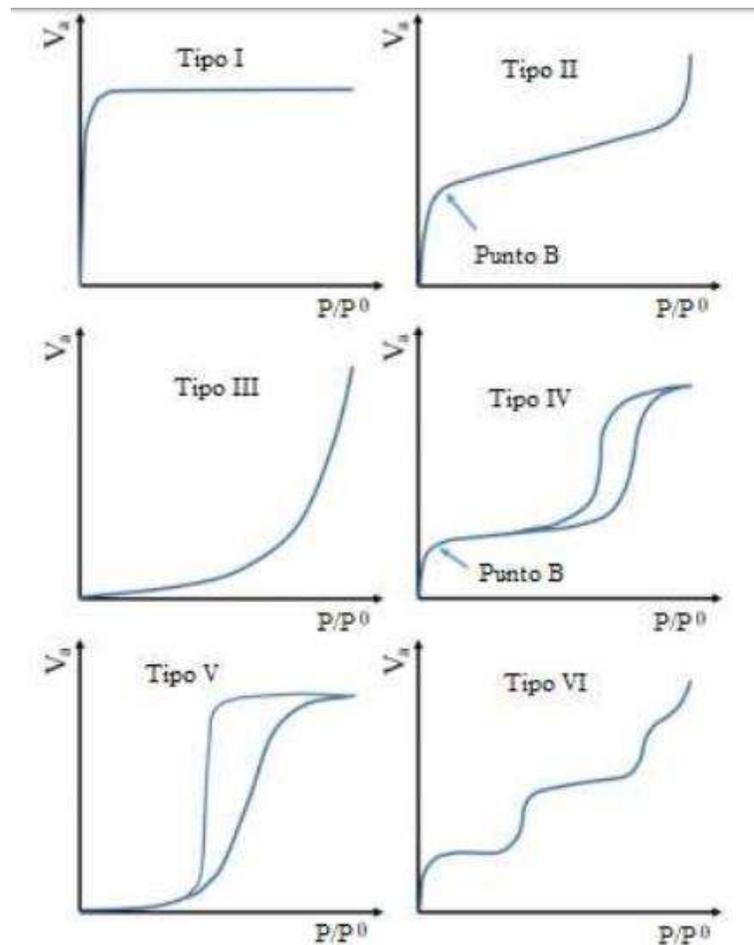
Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. La adsorción es el proceso donde la concentración de moléculas aumenta al difundirse a una superficie adsorbente, interactuando con el sorbente y construyendo capas sobre la superficie sólida, como se muestra en la figura de adsorción. Por el contrario, el proceso inverso de adsorción, donde las moléculas adsorbidas escapan de una superficie sorbente se llama desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce una histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido nos permiten también calcular el área superficial del sólido,

tamaño de poro y su distribución. La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente.

De acuerdo con las características de la isoterma, estas se pueden dividir en seis tipos (**Figura 17**); los primeros cinco tipos de isotermas de adsorción se originan del trabajo de Thomas y col., [80], y el último fue agregado por Hansen y col., [81]. La isoterma tipo I presenta una adsorción inicial rápida a bajas presiones, con una cantidad límite a altas presiones (región plana); la isoterma es reversible en algunos casos. Esta isoterma normalmente aparece en materiales microporosos.

- ❖ **Isoterma tipo I:** Es representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción de microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato.
- ❖ **Isoterma tipo II:** Se identifican los materiales macroporosos. En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. La isoterma tipo IIa es frecuente en sólidos meso y macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Se caracteriza porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción; la adsorción-desorción es totalmente reversible. La isoterma tipo IIb, es típica de los agregados no rígidos, como es el caso de cementos y pigmentos. La desorción origina un ciclo de histéresis, a presiones relativamente altas y aparece un bucle tipo H, generalmente debido a condensación intra-particular.
- ❖ **Isoterma tipo III:** Es de tipo convexa, representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-sorbente son muy débiles. Es característica de sólidos macros o no porosos.
- ❖ **Isoterma tipo IVa:** es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar en los mesoporos. El tipo IVb, por el contrario, no presenta lazo de histéresis sino un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.

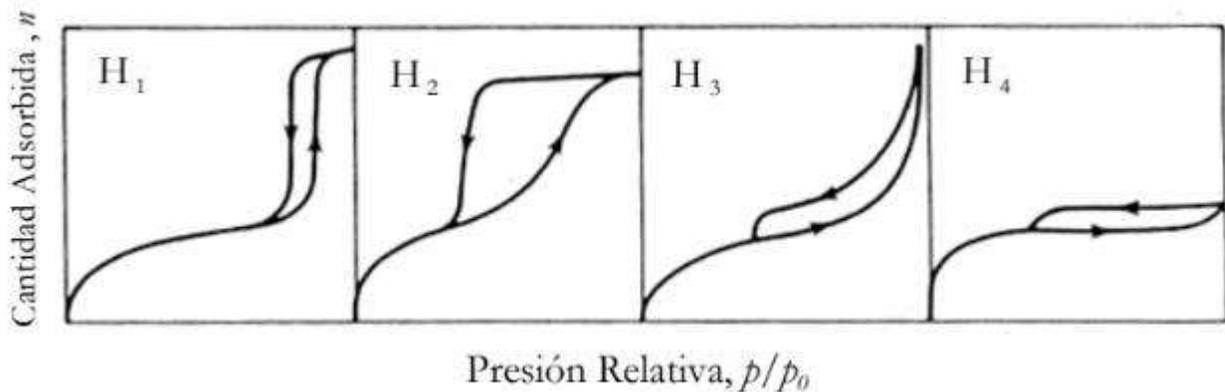
- ❖ Isoterma tipo V: Al igual que el tipo III, representan interacciones débiles adsorbente-sorbato.
- ❖ Isoterma tipo VI: Esta asociada a una adsorción capa a capa sobre superficies uniformes. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Esta isoterma no es muy habitual.



**Figura 17.** Clasificación de los tipos de isothermas.

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (**Figura 18**) como isothermas tipo H1, H2 Y H3, se propusieron por primera vez por [82,83] como isothermas tipo A, E Y B respectivamente.

- La H1 presenta un ciclo estrecho, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Esta isoterma se obtiene de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy estrechos, como los materiales de poros cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.
- La H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un “plateau” pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (geles de sílice) producen la isoterma tipo H2, que es la más habitual.
- Las H3 y H4 no presentan un “plateau” a presiones altas, por lo que a veces se dificulta determinar la rama de desorción. La H3 se obtiene al trabajar con poros de placas paralelas (forma de abertura), como son las arcillas pilareadas. La H4 es también características de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. La geometría y el tamaño de los poros afectan a la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rangos se puede clasificar aun material según la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales.



**Figura 18.** Isotermas con histéresis.

En la actualidad, para medir el área superficial de cualquier material poroso se utiliza el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mediante fisisorción de gases nitrógeno u oxígeno líquido a baja temperatura. La teoría BET, está basada en la desarrollada por

Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales son:

- ▲ No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial)
- ▲ No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- ▲ Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual:

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \text{ --- (7)}$$

Aquí:

P = Presión de equilibrio de adsorción

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas

V<sub>a</sub> = Volumen del adsorbato correspondiente a la presión P

V<sub>m</sub> = Volumen de adsorbato para cubrir la monocapa

C = Constante relacionada al calor de adsorción

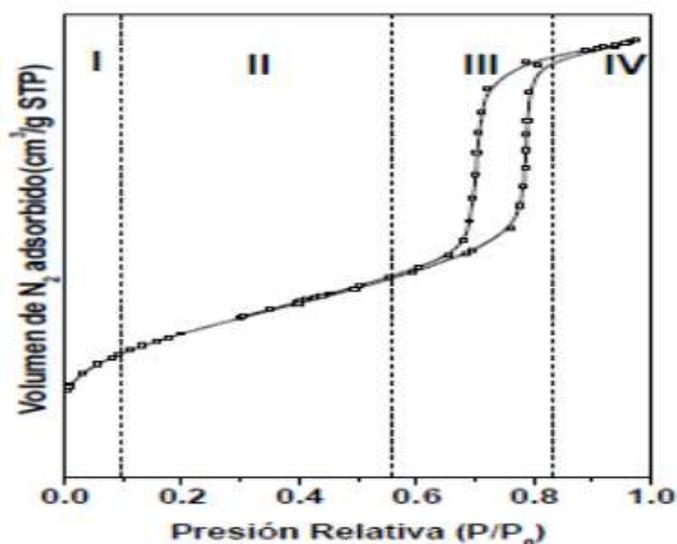
En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas.

Estas son las siguientes (**Figura 19**):

La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en las que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas del adsorbato. En esta región tiene lugar la formación de una monocapa.

La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro. Finalmente, la cuarta región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.



**Figura 19.** Regiones de isotermas.

Las determinaciones del área superficial especifican se realizaron con un equipo GEMINI 2360 de Micrometrics mediante adsorción de N<sub>2</sub> a -196° C utilizando la isoterma BET. La distribución de poros se obtuvo a partir de la isoterma de desorción siguiendo el método BJH. Las muestras se desgasificaron bajo una corriente de argón a 200° C durante 2 h antes de la adsorción de N<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más antiguas y aplicadas en la caracterización de catalizadores. Se utiliza para identificar las fases cristalinas dentro de los catalizadores mediante parámetros estructurales de red para obtener una indicación del tamaño de partícula [84]. La difracción ocurre en la dispersión elástica de los fotones de rayos X por átomos en una red periódica. Los rayos X dispersados que están en fase dan interferencia constructiva. La **Figura 20** se ilustra como la difracción de rayos X por planos cristalinos permite derivar los espaciamientos de red mediante la relación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta; \text{ donde } n = 1, 2, \dots \text{ --- (8)}$$

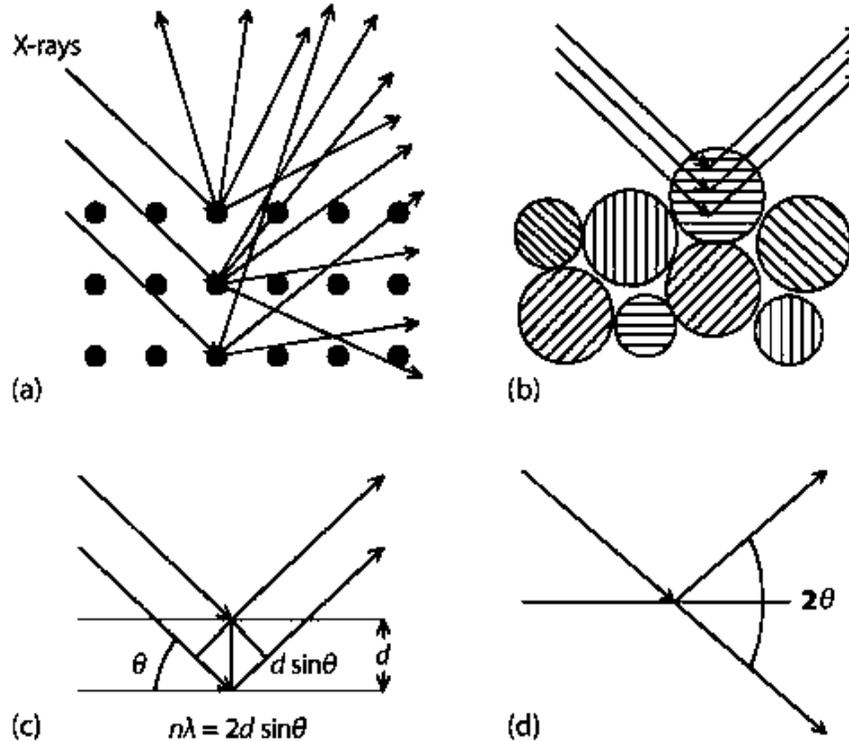
Aquí:

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X.

$d$  = distancia entre los planos.

$\theta$  = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo.

$n$  = orden de difracción.



**Figura 20.** Esquema de los ángulos de Bragg.

Si se miden los ángulos  $2\theta$ , bajo los cuales los rayos X que interfieren constructivamente abandonan el cristal, la ecuación de Bragg (2) da los espaciamientos de red correspondientes, que son característicos de un determinado compuesto. Con muestras en polvo, se produce una imagen de líneas de difracción (patrón de difracción) debido a que una pequeña fracción de las partículas de polvo se orientará de manera que, un cierto plano cristalino este en ángulo exacto  $\theta$  con el haz incidente para la interferencia constructiva (**Figura 20**).

En la caracterización de catalizadores, los patrones de difracción son utilizados principalmente para identificar las fases cristalográficas presentes en el catalizador.

La difracción de rayos X tiene una importante limitación: los picos de difracción claros solo se observan cuando la muestra posee suficiente orden de largo alcance. La ventaja de esta limitación es que el ancho (o la forma) de los picos de difracción transporta información sobre las dimensiones de los planos reflectantes. Las líneas de difracción de cristales perfectos son muy estrechas, pero para tamaños de cristal por debajo de los 100

nm, se produce un ensanchamiento de la línea debido a una interferencia destructiva incompleta en las direcciones de dispersión donde los rayos X están desfasados. Para el cálculo del tamaño del cristal se utiliza la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el tamaño del cristal con el ancho de la línea:

$$\langle L \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \text{ --- (9)}$$

Aquí:

L es una medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular al plano reflectante.

$\lambda$  = longitud de onda.

$\beta$  = ancho del pico.

$\theta$  = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo.

K = constante (habitualmente 1).

Una de las grandes ventajas de utilizar la difracción de Rayos X es su poder penetrante, ya que se puede utilizar para estudiar catalizadores en condiciones realistas en reactores *in-situ* especialmente diseñados. Esto permite monitorear reacciones en estado sólido como son la reducción, oxidación y sulfuración que juega un papel importante en la activación de los catalizadores. En este sentido, el uso de radiación de sincrotrón como una fuente de DRX ofrece excelentes oportunidades, ya que los tiempos de recolección de patrones de difracción se acortan considerablemente. Además, la alta intensidad de la radiación proporciona datos con relación señal-ruido mucho mejor y, como consecuencia, se pueden determinar patrones con picos amplios de partículas pequeñas con mucha mejor precisión.

El punto fuerte de la difracción de rayos X para la caracterización de catalizadores es que da información clara e inequívoca de la estructura de las partículas que son lo suficientemente grandes, junto con una estimación de su tamaño, y puede revelar esta información bajo condiciones de reacción. Por lo tanto, nunca se puede estar seguro de que no haya otras fases presentes que las detectadas por el equipo.

Para llevar a cabo el análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Philips X'pert MDP con monocromador de grafito curvo usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  y  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

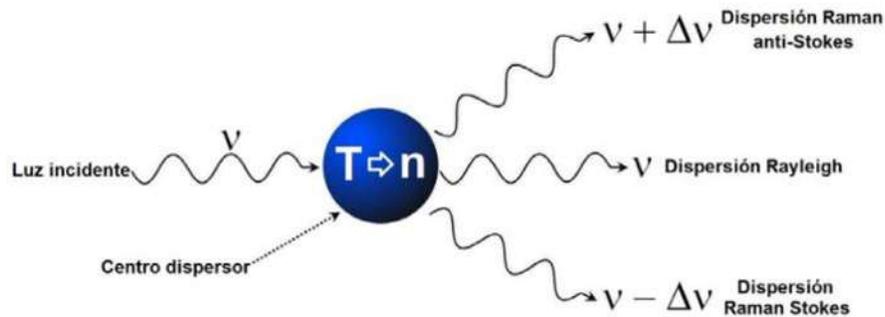
#### **3.2.4. Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener en pocos segundos información química y estructural de diversas sustancias. El análisis mediante esta técnica se basa en la medición de luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semicuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar.

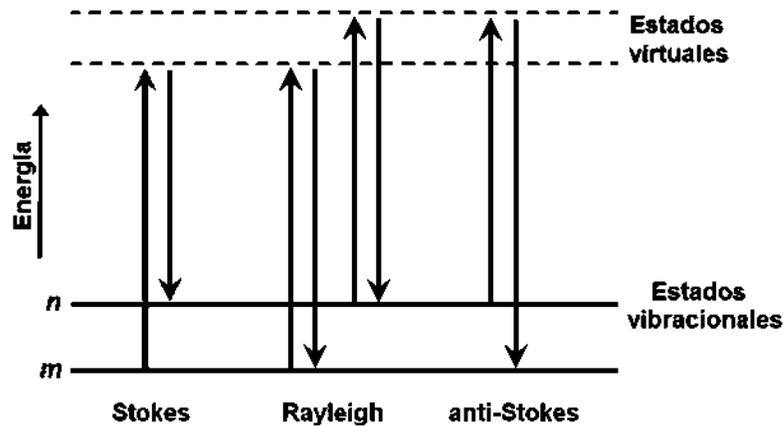
El análisis mediante espectroscopía Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar [85]. Los fotones del haz incidente pueden experimentar los siguientes efectos:

- **Colisiones elásticas** con los átomos de la muestra, prácticamente sin pérdida de energía y conservando la misma frecuencia con la que incidieron generando la llamada *dispersión Rayleigh* (**Figura 21**) la cual, no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra debido a que las moléculas vuelven al mismo nivel de energía que tenían antes del choque como se muestra en la gráfica de la **Figura 22**.
- **Colisiones inelásticas** con los átomos de la muestra en donde se presentan transferencia de energía que modifican la frecuencia de los fotones dispersados (*1 fotón de cada  $10^{11}$  que inciden*) que forman la llamada *dispersión Raman* la cual contiene información sobre la composición y estructura de la muestra debido a que las moléculas son excitadas a un estado vibracional distinto del que tenían antes del choque (**Figura 22**) en dos formas posibles:

- a) El fotón incidente transmite energía a la molécula con la que choca, (*dispersión Stokes*), induciendo vibraciones moleculares, y disminuyendo su frecuencia (**Figura 21**) por la pérdida de energía al chocar.
- b) El fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas, (*dispersión anti-Stokes*) aumentando su frecuencia al ganar energía (**Figura 22**) durante el choque.



**Figura 21.** Representación esquemática de los tres tipos de dispersión de luz.



**Figura 22.** Procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

Los iones y los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A

cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular [86,87].

Para que una forma de vibración natural, dentro de una molécula, absorba energía radiante, debe cumplir dos requisitos:

- 1) Que la frecuencia natural de vibración de la molécula sea la misma que la frecuencia de radiación.
- 2) Que la vibración que va a estimularse produzca un cambio en el momento dipolar de la molécula.

Como condiciones se tiene que si una oscilación en particular de una molécula se vuelve imposible de realizar debido a su simetría ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2C=CH_2$ ), no se observará ninguna radiación correspondiente a dicha oscilación siendo inactiva en infrarrojo, pero muy activa en Raman [87].

La diferencia de energía entre los fotones incidentes y dispersados se analiza con un espectrómetro óptico para generar al espectro vibracional "Raman" el cual es único para cada tipo de compuesto y sirve como una "huella digital" para identificarlo [86,87].

La diferencia de longitudes de onda entre la radiación incidente y la dispersada corresponden a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio el cual se encuentra entre 780 y 30000 nm. Aun así, existen suficientes diferencias entre los grupos funcionales que son activos ante la espectroscopía de infrarrojo y a la espectroscopía Raman, por lo que las técnicas son complementarias. Además, por tratarse solamente de irradiación con luz, la técnica no resulta agresiva, por lo que se dice que es no destructiva y puede realizarse al ambiente [86].

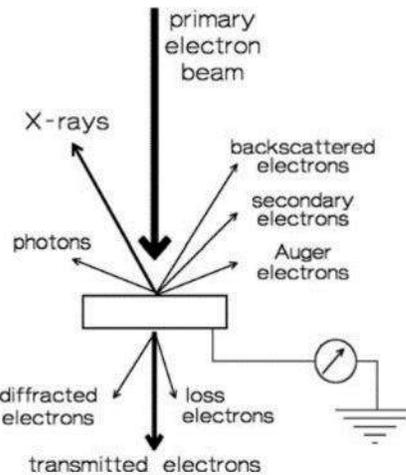
Los espectros Raman de los catalizadores soportados se recogieron en muestras de óxido usando el espectrómetro Renishaw inVia equipado con láser Nd:YAG ( $\lambda = 532$  nm). Se utilizó un monocromador de rejilla de 1200 líneas/mm para dispersar los fotones, que luego se recogen en una cámara CCD. La resolución de los espectros fue de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.5. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas [88-90]. Los electrones tienen longitudes de onda características menores a 1 Å, y se acercan a monitorear el detalle atómico. La **Figura 23** resume lo que sucede cuando un haz de electrones primario de energía entre 100 y 400 keV choca con una muestra:

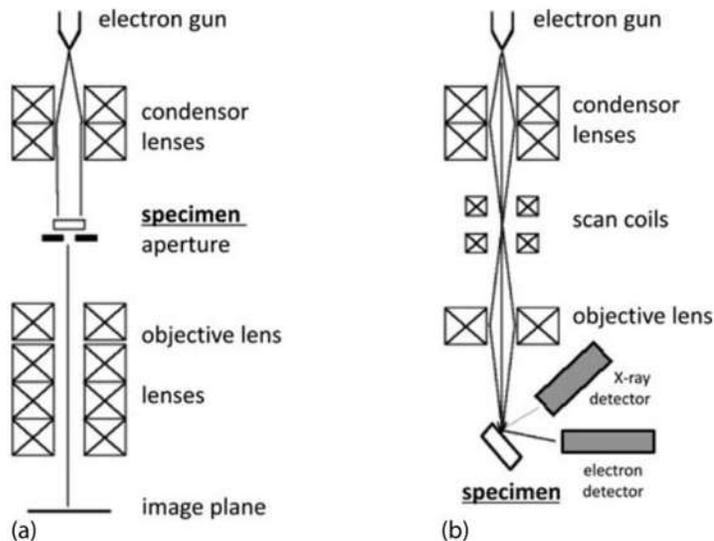
- ✚ Dependiendo del grosor de la muestra, una fracción de los electrones atraviesa la muestra sin sufrir pérdida de energía. Como la atenuación del haz depende de la densidad y el grosor, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra.
- ✚ Los electrones son difractados por partículas si estas están orientadas favorablemente hacia el haz, lo que permite obtener información cristalográfica.
- ✚ Los electrones pueden chocar con átomos en la muestra y dispersarse; la retrodispersión se vuelve más efectiva a medida que aumenta la masa del átomo. Si una región de la muestra contiene átomos pesados (por ejemplo, Pt) que el entorno, se puede distinguir debido a un mayor rendimiento de electrones retrodispersados.
- ✚ Los electrones Auger y los rayos X son formados en la relajación de los átomos ionizados en el núcleo. Ambos contienen información específica del elemento y pueden utilizarse para análisis de composición.
- ✚ Los electrones excitan transiciones características en la muestra, que se pueden estudiar analizando la pérdida de energía que sufren los electrones primarios en la espectroscopía de pérdida de energía de electrones o en el modo EPEE. Cuando se combina con el escaneo, esto conduce a mapas de composición elemental de las muestras, con la oportunidad de obtener información sobre el estado de oxidación también en casos favorables.
- ✚ Muchos electrones pierden energía en una cascada de colisiones inelásticas consecutivas. La mayoría de electrones secundarios emitidos por la muestra sufren su último proceso de pérdida en la región de la superficie.

- ✚ La emisión de una gama de fotones desde UV hasta infrarrojos, denominada catodoluminiscencia, se debe principalmente a la recombinación de pares de electrones y huecos en la muestra.



**Figura 23.** Interacción del haz de electrones con la muestra.

Por lo tanto, la interacción del haz primario con la muestra proporciona una gran cantidad de información sobre morfología, cristalografía y composición química. Usar la microscopía electrónica de transmisión para hacer una proyección de la densidad de la muestra es una forma rutinaria para estudiar el tamaño de partículas en catalizadores. La **Figura 24** muestra esquemáticamente cómo funciona la microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET). Un equipo MET es similar a un microscopio óptico si se reemplazan los lentes ópticos por electromagnéticos.



**Figura 24.** Esquema de un microscopio a) MET y b) MEB.

En la microscopía electrónica de transmisión, un haz de electrones primario de alta energía e intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos que inciden en la muestra. Como la atenuación del rayo depende de la densidad y grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la masa de la muestra, que es subsecuentemente magnificada por la óptica electrónica para producir la llamada imagen de campo claro. La imagen de campo oscuro se obtiene de los haces de electrones difractados, que están ligeramente fuera del ángulo del haz transmitido. Las condiciones de operación típicas de un instrumento MET son electrones de 100 a 200 keV, vacío de  $10^6$  mbar, resolución de 0.5 nm y aumento de  $3 \times 10^5$  a  $3 \times 10^6$ . Los electrones secundarios tienen en su mayoría bajas energías (alrededor de 5 – 50 eV) y se originan en la región de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados vienen de zonas más profundas y transportan información sobre la composición de la muestra debido a que los elementos pesados son dispersores más eficientes y aparecen más brillantes en la imagen. La principal diferencia entre MEB y MET es que MEB ve contraste debido a la topología y composición de una superficie, mientras que el haz de electrones en MET proyecta toda la información sobre la masa que se encuentra en una imagen bidimensional, que, sin embargo, es de resolución subnanométrica. Como se ilustra en la **Figura 24**, un microscopio electrónico ofrece posibilidades adicionales para analizar la muestra. Los patrones de difracción permiten identificar fases cristalográficas

como en DRX. Los rayos X emitidos son característicos de un elemento y permiten identificar la composición química de una parte seleccionada de la muestra. Esta técnica se conoce como análisis de rayos X de energía dispersa (EDX por sus siglas en inglés). Los catalizadores preparados fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido usando un equipo JEOL JSM-5300. Antes de realizarse el análisis, cada muestra se disolvió en isopropanol con agitación en baño de ultrasonido. Después, se tomaron pequeñas gotas de cada muestra y se depositaron respectivamente en rejillas de cobre, para luego secarlas. Las muestras se observaron a 15 Å y 30 kV. Se analizaron diferentes regiones con diferentes aumentos (500, 2000 y 5000 x) para obtener información completa de la superficie. También se obtuvieron imágenes de los catalizadores mediante la microscopía electrónica de transmisión utilizando un equipo JEOL JEM-2200FS (200 kV) para obtener información sobre la longitud de las láminas y el grado de apilamiento del MoS<sub>2</sub>. Se observaron distintas zonas de las micrografías para realizar un análisis estadístico de las láminas de MoS<sub>2</sub>.

El numero promedio de apilamiento y el numero promedio de la longitud de las láminas se determinaron usando las ecuaciones 10 y 11:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \text{ --- (10)}$$

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i l_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \text{ --- (11)}$$

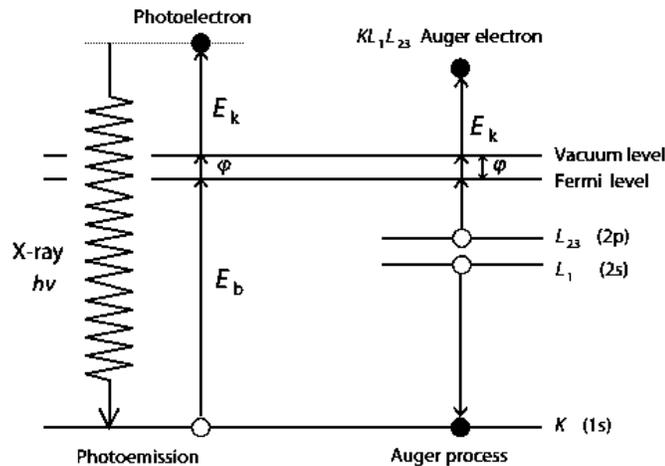
Siendo  $N_i$  y  $l_i$  el número de apilamiento y la longitud de una lámina de MoS<sub>2</sub> respectivamente,  $n_i$  es el número de partículas medidas en un rango de tamaño de numero de apilamiento de índice  $i$ .

### **3.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se encuentra entre las técnicas usadas con mayor frecuencia en catálisis. Proporciona información sobre 1) la composición elemental, 2) el estado de oxidación de los elementos y 3) en casos favorables, la

dispersión de una fase sobre otra [91,92]. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico: un átomo absorbe un fotón de energía  $h \nu$  de modo que un núcleo o electrón de valencia con energía de enlace  $E_b$  es expulsado con energía cinética (**Figura 25**):  $E_k = h\nu - E_b - \varphi$

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \text{ --- (12)}$$



**Figura 25.** Fotoemisión y proceso Auger.

Aquí:

$E_k$  = energía cinética del fotoelectrón.

$h$  = constante de Planck.

$\nu$  = frecuencia de la radiación excitante.

$E_b$  = energía de enlace del fotoelectrón respecto del nivel de Fermi de la muestra.

$\varphi$  = función de trabajo del espectrómetro.

En XPS, se mide la intensidad de los fotoelectrones  $N(E)$  como una función de su energía cinética. Utilizando la ecuación 12, se convierte la energía cinética en energía de enlace, que suele ser la propiedad que aparece en el eje x de un espectro. Las energías de enlace de los electrones son completamente características del elemento del que se origina el fotoelectrón. Las energías de enlace no solo son específicas del elemento, sino que también contienen información química porque los niveles de energía de los electrones centrales dependen ligeramente del estado químico del átomo. En general, la energía de enlace aumenta al aumentar el estado de oxidación fijo con la electronegatividad de los

ligandos. Para apreciar el significado de la energía de enlace, es necesario considerar los efectos del estado final.

En conclusión, XPS se encuentra entre las técnicas más utilizadas para caracterizar catalizadores. Proporciona fácilmente la composición de la región de la superficie y también revela información tanto del estado oxidación de los metales como sobre la electronegatividad sus ligandos. XPS también puede proporcionar información sobre la dispersión de partículas sobre soportes, lo que es particularmente útil si las técnicas más comunes empleadas para este propósito, como la microscopía electrónica o quimisorción de hidrógeno, no pueden discriminar entre soporte y fase activa. Esta técnica se utilizó en la presente tesis en la caracterización de los catalizadores soportados en estado sulfurado utilizando un espectrómetro SPECS® equipado con un analizador de energía hemisférico PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular inferior a 0.5°. El equipo posee, además, un monocromador de rayos X  $\mu$ -FOCUS 500. Para las muestras sulfuradas, la transferencia a la cámara XPS se llevó a cabo bajo atmosfera de argón sin contacto con aire para evitar reo-oxidación. Las energías de enlace se referenciaron al pico adventicio de C 1s (248.8 eV).

### **3.2.7. Actividad catalítica**

#### **3.2.7.1. Catalizadores másicos**

La reacción de HDS de DBT se llevó a cabo en un reactor por lotes de alta presión, marca Parr de 100 ml, donde se colocaron 0.25 g de catalizador con una solución de 500 ppm de DBT en 100 ml de hexadecano. La granulometría de partículas se seleccionó entre malla de 80 y 120. El reactor se calentó con una velocidad de 5° C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción (320° C) y presurizado a 55 bar con hidrogeno. La agitación se mantuvo a 700 rpm para evitar limitaciones de difusión externa (imagen reactor y cromatógrafo). Descartamos la limitación de transporte interno en cuanto a la difusión de Knudsen si el tamaño medio de los poros es lo suficientemente grande para permitir el transporte de la molécula de DBT dentro de los poros y el tamaño de partícula de los catalizadores es de alrededor de 80 a 125 micrones. El uso de este conjunto de parámetros fue reportado previamente en varias publicaciones de nuestro grupo de investigación. El tiempo total de reacción fue de 360 min y se tomaron muestras en los

siguientes periodos: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min. Por lo tanto, el análisis de las muestras se realizó durante el experimento de reacción para determinar la conversión en función del tiempo. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890A, el cual tiene una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud y un diámetro interno de 0.32 mm, equipado detector tipo SCD Agilent 355 (Figura 26).



**Figura 26.** Reactor y cromatógrafo utilizados.

La actividad catalítica se expresó mediante la velocidad de reacción inicial, la cual se determinó a partir de la conversión de DBT ( $X_{DBT}$ ) como una función del tiempo y de la cantidad de catalizador (mol DBT transformado por segundo y por gramo de catalizador) de acuerdo a la ecuación (13). El cálculo fue el siguiente: se introducen en la ecuación (13) las áreas de los picos correspondientes al DBT y de los productos obtenidos del análisis cromatográfico para cada periodo de tiempo. Con esto, se tiene una conversión para cada intervalo de tiempo. Después, usando la concentración inicial de DBT y cada conversión se calcula una concentración. A continuación, se grafica la concentración vs. tiempo y se multiplica el valor de la pendiente por 0.1 L (volumen hexadecano). El resultado se divide entre los gramos de catalizador usado para la reacción. Finalmente, se divide este valor entre 60 para tener las unidades de  $\text{mol}_{DBT}/\text{g}_{cat}\cdot\text{s}$ . Las selectividades DSD y HID se calcularon de acuerdo a las ecuaciones (14 y 15) respectivamente. Estas indican que ruta es la que predomina (DSD o HID).

$$X_{DBT} = \frac{(CHB + BF + DCHB + THDBT) * 100\%}{(DBT + CHB + BF + DCHB + THDBT)} \text{ --- (13)}$$

$$DSD = \frac{(BF) * 100\%}{(CHB + BF + DCHB + THDBT)} \text{ --- (14)}$$

$$HID = \frac{(CHB + DCHB + THDBT) * 100\%}{(CHB + BF + DCHB + THDBT)} \text{ --- (15)}$$

### 3.2.7.2. Catalizadores soportados en alúmina ( $Al_2O_3$ )

La reacción de HDS de DBT se llevó a cabo en un reactor por lotes de alta presión marca Parr de 500 ml, donde se colocaron 0.5 g de catalizador con una solución de 5960 ppm de DBT en 75 ml de decahidronaftaleno (mezcla *cis* + *trans*). La granulometría de partículas se seleccionó entre malla de 80 y 120 para evitar limitaciones de difusión. El reactor se calentó primero a 350° C bajo 6.9 bar de hidrogeno antes de purgar el sistema. Este procedimiento de purga se repitió 3 veces. A continuación, se fijó la presión final en 44.8 bar. La agitación se mantuvo a 700 rpm para evitar limitaciones de difusión externa (**Figura 27**). El tiempo inicial se fijó cuando la agitación comenzaba a las condiciones finales de temperatura y presión. Las muestras se tomaron cada 30 min durante 5 h antes de ser analizadas para determinar la evolución de la conversión de HDS en función del tiempo de reacción. Por lo tanto, el análisis de las muestras se realizó durante el experimento de reacción para determinar la conversión en función del tiempo. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies HP 4890A, con detector de ionización de llama (FID/DIC) e inyector capilar split/splitless.



**Figura 27.** Reactor y cromatógrafo utilizados.

La actividad catalítica se expresó mediante la velocidad de reacción inicial, la cual se determinó a partir de la conversión de DBT ( $X_{\text{DBT}}$ ) como una función del tiempo y de la cantidad de catalizador (mol DBT transformado por segundo y por gramo de catalizador) de acuerdo a la ecuación (13, como se hizo para el caso de los catalizadores másicos). Las selectividades HID y DSD se calcularon de acuerdo a las ecuaciones (14 y 15) respectivamente.

## APITULO 4. Resultados

### 4.1. Resultados de la caracterización de los catalizadores másicos

#### 4.1.1. Análisis elemental mediante espectroscopía de plasma ICP-MS

Los resultados del análisis elemental se reportan en la **Tabla 4**. Se puede observar que los catalizadores presentan un alto porcentaje de carbono (26 a 28 wt%), lo anterior es debido al uso de precursores con cadena alquílica. La incorporación de una cadena alquílica en el catalizador se realizó con la finalidad de favorecer la formación de una fase más activa, sin embargo, en este sistema CoNiMo a las condiciones de síntesis utilizadas se observó un efecto negativo disminuyendo el número de sitios activos accesibles en los catalizadores, que es probablemente causa de la baja actividad catalítica [93,94].

**Tabla 4.** Análisis elemental de los catalizadores

Muestra	wt% Co	wt% Mo	wt% S	wt% C	wt% Ni	Relación molar Co/(Co+Mo)	Relación molar C/(Co/(Co+Mo))	Relación molar S/Mo
CoMo	12.5	40.0	20.7	26.0	--	0.31	6.9	1.5
CoNi <sub>3</sub> - Mo	12.8	47.0	12.0	28.0	0.20	0.30	7.7	0.8
CoNi <sub>5</sub> - Mo	12.7	45.0	15.0	27.0	0.30	0.31	7.2	1.0
CoNi <sub>10</sub> - Mo	11.6	42.2	17.5	28.0	0.70	0.31	7.5	1.2

Como se puede observar en la **Tabla 4**, la relación molar Co/(Co+Mo) resultó en un valor casi constante de alrededor 0.3. La relación molar nominal de S/Mo fue de 2, mientras que el análisis por ICP mostró que la relación molar experimental S/Mo para el catalizador CoMo resultó en 1.5 y fue menor para los catalizadores trimetálicos. Es posible que durante la transformación térmica del MoS<sub>4</sub> a MoS<sub>2</sub>, se eliminó azufre además del componente orgánico, dando como resultado valores relativamente bajos.

#### 4.1.2. Área superficial específica

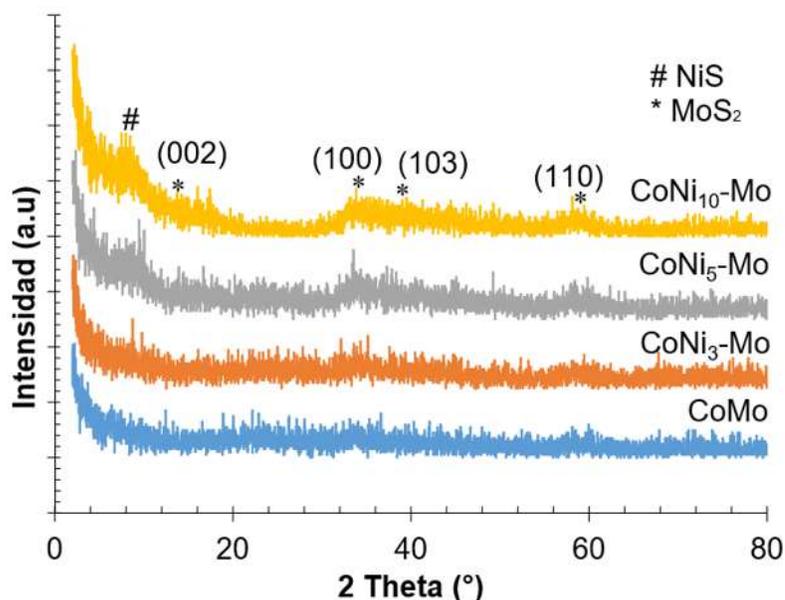
Los resultados mostraron que los catalizadores presentan valores relativamente bajos en relación a su área superficial específica (2.0-3.3 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>) y volumen de poro (alrededor de

0.01 cm<sup>3</sup>/g<sup>-1</sup>) comparado principalmente con sistemas bimetálicos, lo anterior podría relacionarse con lo siguiente: 1) La activación ex-situ a partir de tiomolibdatos de alquilo probablemente conduce a un colapso de la arquitectura de poros de la estructura durante la descomposición del precursor y 2) los catalizadores presentan un alto contenido de carbono como lo muestra el análisis ICP. De acuerdo a reportes recientes, el carbono en exceso podría bloquear principalmente los poros formados durante la descomposición térmica. Se observó, además, que la adición de Ni en los precursores no tuvo un efecto positivo significativo en las propiedades texturales y solamente se logró un pequeño incremento en el área. Los resultados mostraron un incremento en el volumen de poro conforme se incrementa el Ni en 3 y 5 wt% y disminuye para el catalizador con 10 wt%. Este resultado indica que un máximo en el volumen de poro se obtiene con un 5 wt% de Ni, este comportamiento podría asociarse con el incremento de carga metálica (10%) y que debido a lo anterior el poro se obstruye dificultando la difusión en su interior.

#### **4.1.3. Difracción de rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción para los catalizadores CoMo y CoNi<sub>x</sub>-Mo se muestran en la **Figura 28**. Se puede observar que los patrones de difracción, en general, no presentan picos intensos, este efecto podría deberse al alto contenido de carbono el cual inhibe la formación de fases cristalinas de MoS<sub>2</sub>. Los catalizadores de CoNi<sub>5</sub>-Mo y CoNi<sub>10</sub>-Mo son los únicos en los que se observan picos con relativa baja intensidad, lo anterior sugiere que el método y precursores utilizados favorecen una alta dispersión de nano-estructuras de las fases de sulfuro. Generalmente, para el MoS<sub>2</sub> es posible observar un pico en  $2\theta = 14^\circ$  correspondiente al plano (002), característico de la dirección-c en la estructura cristalina hexagonal que corresponde a las láminas de S-Mo-S relacionadas con su apilamiento, además de picos con menor intensidad correspondientes a los planos (100), (103) y (110) [95]. Sin embargo, solamente para los catalizadores CoNi<sub>5</sub>-Mo y CoNi<sub>10</sub>-Mo aparecen picos relativamente pequeños en los patrones de rayos X correspondientes a la fase 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 37-1492). Finalmente, se observó un pico en  $2\theta = 8.1^\circ$ , este pequeño pico corresponde a la fase de NiS y solamente está presente en los catalizadores con el mayor contenido en Ni. Los resultados mostraron un aumento

general en la intensidad de todos los picos a medida que aumenta el contenido de Ni, probablemente porque el Ni induce una competencia con el Mo para generar fases separadas de los correspondientes sulfuros.

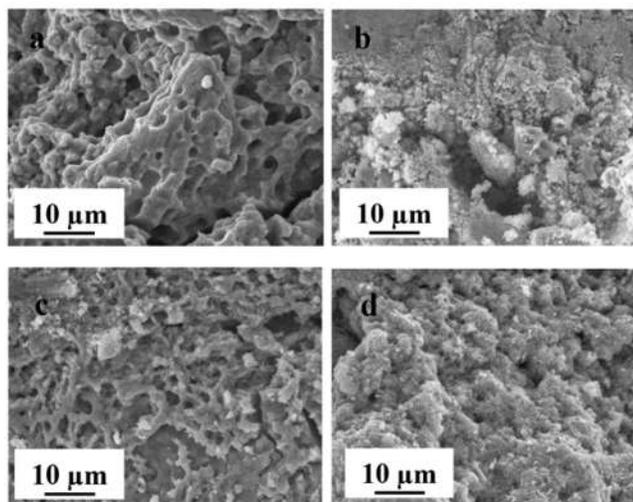


**Figura 28.** Patrones de difracción de los catalizadores másicos usando una radiación a  $\text{CuK}\alpha$  y una longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la **Figura 29** se muestran imágenes de MEB de los catalizadores másicos. Todos los catalizadores mostraron la morfología relativamente similar a la de un coral, característica de la desgasificación de las moléculas orgánicas durante la descomposición de los precursores. Podemos observar en la **Figura 29 (a)**, que el catalizador CoMo muestra una morfología con rugosidad y huecos relativamente grandes. La **Figura 29 (b)**, muestra al catalizador CoNi<sub>3</sub>-Mo, donde se observa que las partículas parecen estar aglomeradas, mientras que en la **Figura 29 (c)** se observa al catalizador CoNi<sub>5</sub>-Mo que muestra la formación de pequeñas estructuras con morfología similar a un coral más compacto. Esta morfología indica la formación de una red de cavidades de alrededor  $2 \mu\text{m}$ . En la **Figura 29 (d)**, el catalizador CoNi<sub>10</sub>-Mo muestra morfología similar a la descrita en el caso de la

figura **Figura 29 (b)**, aunque parece que la cantidad de cavidades disminuye ligeramente debido al aumento del contenido de Ni, el cual induce una morfología más densa.



**Figura 29.** Imágenes MEB a 2000X de los catalizadores: a) CoMo, b) CoNi<sub>3</sub>-Mo, c) CoNi<sub>5</sub>-Mo, d) CoNi<sub>10</sub>-Mo.

#### **4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

En la **Figura 30** se muestran micrografías de los catalizadores. Las láminas típicas del MoS<sub>2</sub> son visibles en todas las muestras con valores relativamente bajos de apilamiento en la dirección (002), lo que demuestra la alta exfoliación de las láminas de MoS<sub>2</sub>. Las láminas parecen estar distorsionadas de acuerdo con la estructura pobremente cristalina de MoS<sub>2</sub> tipo “trapo” [96].

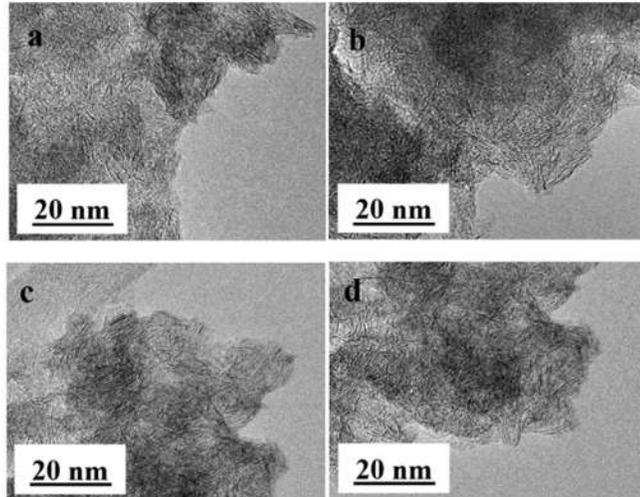
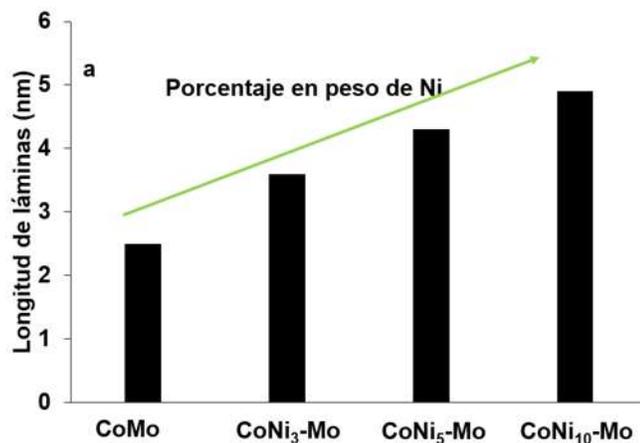
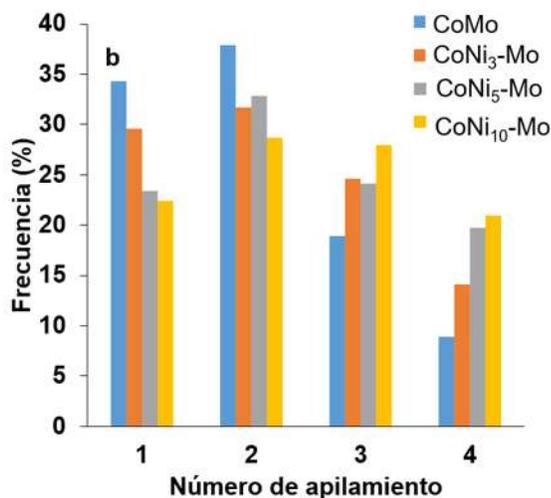


Figura 30. Micrográficas de los catalizadores: a) CoMo, b) CoNi<sub>3</sub>-Mo, c) CoNi<sub>5</sub>-Mo, d) CoNi<sub>10</sub>-Mo.

El análisis estadístico que se muestra en la Figura 31a se realizó con relación a la longitud de las láminas de MoS<sub>2</sub>, se observó un incremento de tamaño de 2.5 hasta 4.9 nm al utilizar distintas cantidades de Ni, por otra parte, con relación al valor del apilamiento entre el catalizador bimetalico y los catalizadores trimetalicos, se observa en la Figura 31b que el mayor apilamiento lo presentó el catalizador bimetalico, esto demuestra que al adicionar Ni en la estructura bimetalica se afecta el crecimiento de los cristales en la dirección (002) del MoS<sub>2</sub>. El apilamiento se ve más marcado con el catalizador con 3 wt% de Ni. Mientras que un aumento adicional en el contenido de Ni indujo un valor de apilamiento más bajo. Esta modificación estructural afectó el número de bordes en los cristalitas de los catalizadores donde se lleva a cabo la adsorción del DBT [95].





**Figura 31.** Análisis estadístico de las micrográficas MET. Distribución de longitud de lámina (a) y número de apilamiento (b) para los catalizadores.

#### 4.1.6. Evaluación catalítica de HDS de DBT

En la Tabla 5 se reportan los resultados de actividad y selectividad para la HDS de DBT utilizando catalizadores máxicos de CoNiMo.

En primer lugar, vale la pena mencionar que la actividad catalítica para el catalizador CoMo es mayor que la obtenida para catalizadores preparados de manera similar [97]. Además, el valor de la velocidad de reacción inicial para el catalizador es incluso mayor que los valores informados para algunos catalizadores CoMo evaluados en condiciones operativas similares por nuestro grupo [98,99]. Este efecto ha sido atribuido a los átomos de Co que podrían incorporarse efectivamente en los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> induciendo la transferencia electrónica de los átomos de Co a Mo [100]. La adición de Ni parece evitar la correcta incorporación de Co en las láminas de MoS<sub>2</sub> dando como resultado un efecto inverso sobre este tipo de catalizadores.

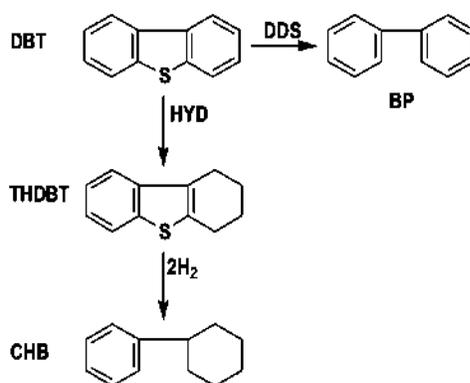
**Tabla 5.** Velocidad de reacción inicial, selectividad de los productos y relación HID/DSD.

Muestra	Velocidad de reacción inicial ( $10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	THDBT	BF	CHB	DCHB	(HID/DSD) <sup>b</sup>
CoMo	10.2	0.007	0.16	0.008	0.004	0.12
CoNi <sub>3</sub> -Mo	5.2	0.008	0.14	0.013	0.013	0.24
CoNi <sub>5</sub> -Mo	4.0	0.01	0.29	0.01	0.01	0.10
CoNi <sub>10</sub> -Mo	3.5	0.01	0.28	0.02	0.0001	0.10

<sup>a</sup> Condiciones de reacción:  $T = 320^\circ \text{C}$ ,  $P = 55 \text{ bar}$ ; 6 h de reacción.

<sup>b</sup> Selectividad (HID/DSD) de los productos de las rutas HID y DSD:  $[(\text{THDBT} + \text{CHB} + \text{DCHB})]/\text{BF}$ .

La velocidad de reacción inicial decrece de  $10.2 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el catalizador CoMo activado a  $5.2 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$  y hasta  $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$  para los catalizadores CoNi<sub>3</sub>-Mo, CoNi<sub>5</sub>-Mo y CoNi<sub>10</sub>-Mo respectivamente. Esto está probablemente relacionado con un incremento en la cristalinidad en los catalizadores lo cual se corroboró mediante resultados de difracción de rayos X y debido al aumento en la longitud de las láminas como se observó mediante MET. En la **Tabla 5**, también se reportan la distribución de productos después 6 h de la reacción de HDS. De los resultados del análisis mediante cromatografía de gases se detectaron cuatro productos de los catalizadores másicos. Los resultados mostraron que la reacción se realizó por la ruta típica de desulfuración directa (DSD) donde el producto principal fue bifenilo (BF) debido a la presencia de Co que favorece esta ruta [101] (**Figura 32**). Mientras que para la ruta de hidrogenación (HID) los productos fueron tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilbenceno (DCHB) que se obtuvieron en bajas concentraciones. Para calcular la selectividad, es importante tomar en consideración el radio HID/DSD. Adicionalmente, se puede mencionar que no se observaron cambios en la selectividad relacionada con la presencia de Ni, incluso cuando se esperaba que la incorporación de Ni en los catalizadores aumentaría la preferencia por la trayectoria de hidrogenación.



**Figura 32.** Esquema de trayectorias de reacción de HDS de DBT.

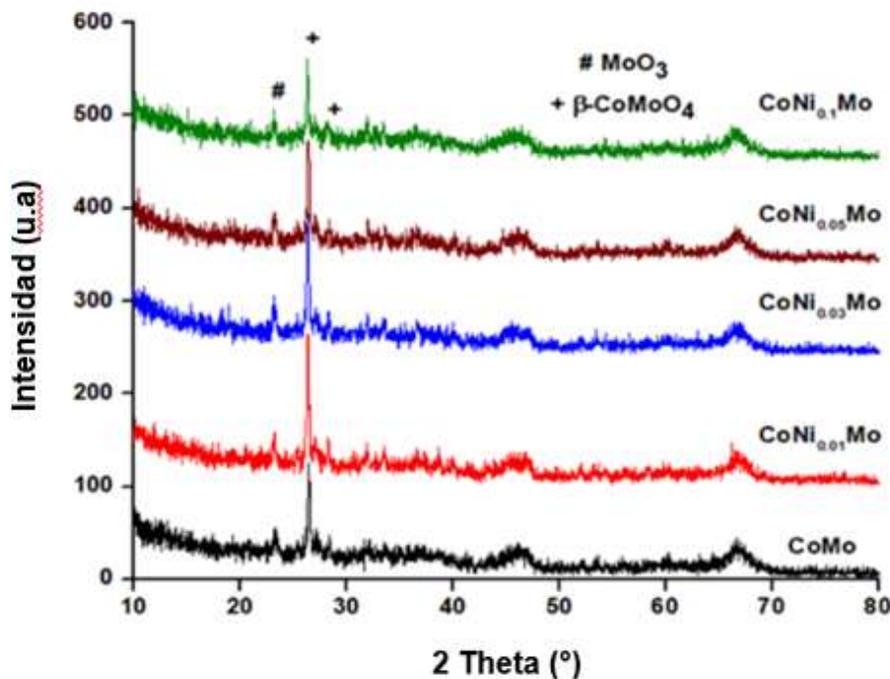
La baja actividad catalítica mostrada por los catalizadores másicos, también se podría atribuir al exceso de carbono en los precursores y a la obstrucción de poros en la superficie por el alto contenido metálico, ya que forma estructuras con casi todos los sólidos no porosos y produce áreas superficiales relativamente bajas durante la activación, además bloquea la migración de las especies de Co y Ni en las láminas de MoS<sub>2</sub>. Glasson y col., 2002 [102], comentaron que una parte del carbono podría estar en la superficie de los catalizadores, similar al coque formado en una reacción catalítica. Por el contrario, otra parte podría interactuar durante el proceso de sulfuración y participar en la estructura de la fase activa como soporte intermedio, que estabiliza las monocapas de las partículas de sulfuro, evitando así el apilamiento. Sin embargo, el “papel” positivo del carbono en los catalizadores de HDS confirmado por Chianelli y col., 1999 [103] no fue evidente en la presente tesis ya que el uso de un grupo alquilo en los precursores promovió la formación de estructuras con áreas superficiales bajas y la incorporación de Ni como promotor afectó de forma negativa la actividad catalítica. Los resultados mostraron que el catalizador con la actividad catalítica más alta fue el material sulfurado de CoMo en comparación con sus contrapartes.

## 4.2. Resultados de los catalizadores soportados en estado óxido

### 4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las fases de CoMo y CoNi<sub>x</sub>Mo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron analizadas mediante difracción de rayos X en su estado óxido después de que se calcinaron a 500° C durante

4 h. Todas las muestras presentan estructuras poco cristalinas con solo picos de difracción débiles (**Figura 33**). Sin embargo, los picos de difracción de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pueden observar en  $2\theta = 32^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $66^\circ$  que corresponden a los planos (200), (311), (400) y (440) respectivamente [104]. También se debe tener en cuenta la ausencia de picos correspondientes a las fases de óxido de Ni o Co segregadas. Todas las muestras muestran un pico de difracción distinto a  $23.4^\circ$ , correspondientes a la fase  $\text{MoO}_3$  [105]. Además, este pico representa algunas variaciones de intensidad siendo el más intenso para  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  antes de disminuir ligeramente a mayores contenidos de Ni ( $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sugiriendo que una pequeña adición de Ni puede favorecer la formación de una fase de  $\text{MoO}_3$  más cristalina. Este punto se estudiará más a fondo mediante la espectroscopía Raman. Se puede observar otro pico de difracción claro en  $2\theta = 26.5^\circ$  acompañado de una pequeña contribución en  $2\theta = 28.4^\circ$ . Estos picos se atribuyen generalmente a la presencia de una fase de molibdato de cobalto ( $\beta\text{-CoMoO}_4$ ) [106,107], que se sabe que reduce la capacidad para formar una fase  $\text{MoS}_2$  promovida por cobalto después de la sulfuración [108-110].

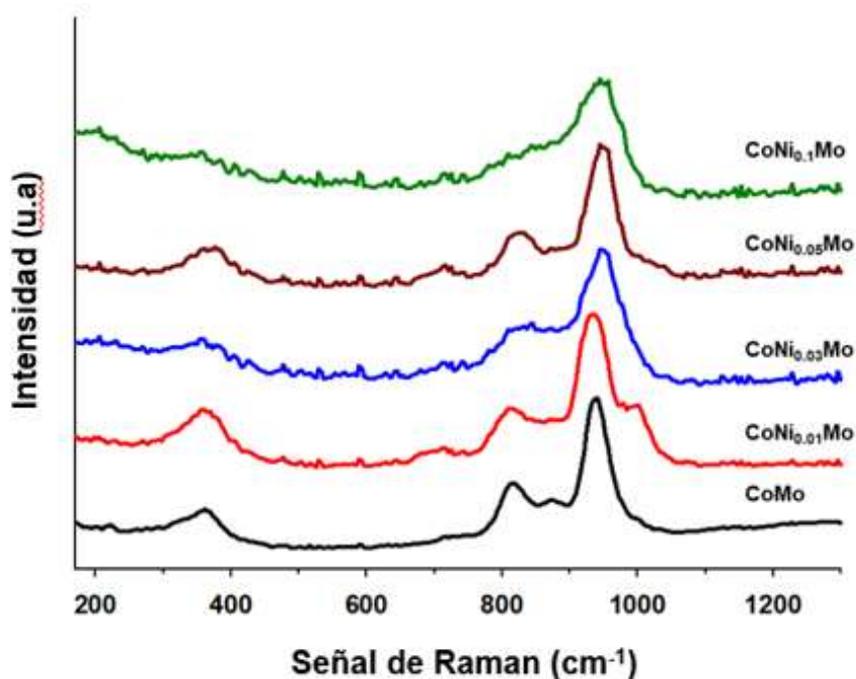


**Figura 33.** Patrones de difracción de los catalizadores soportados.

Sin embargo, la intensidad de los picos de la fase de molibdato de cobalto no cambia cualquiera que sea la cantidad de Ni agregada en sustitución de Co para promover los catalizadores de MoS<sub>2</sub>, lo que sugiere que la fase de molibdato de cobalto está presente en una cantidad similar y que debería influir marginalmente en el estado sulfurado final, siendo todas las demás condiciones iguales.

#### 4.2.2. Espectroscopía Raman

Los catalizadores CoNi<sub>x</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron también analizados mediante espectroscopía Raman para determinar la influencia de la adición de níquel en la dispersión y naturaleza de las especies de óxidos de molibdeno formadas. Para fines de comparación, el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también fue estudiado. Para el caso del catalizador sin Ni, se observaron cuatro bandas de vibración a 360 cm<sup>-1</sup>, 820 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup> y de 940 cm<sup>-1</sup> a 960 cm<sup>-1</sup> (**Figura 34**). Las bandas a 360 cm<sup>-1</sup> y 820 cm<sup>-1</sup> se asignaron respectivamente a los modos de deformación y estiramiento asimétrico de las especies de MoO<sub>3</sub>, mientras que las bandas a 875 cm<sup>-1</sup> y de 940 cm<sup>-1</sup> a 960 cm<sup>-1</sup> se asocian a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de las especies de polimolibdato [67, 111-113].



**Figura 34.** Espectros Raman de los catalizadores soportados.

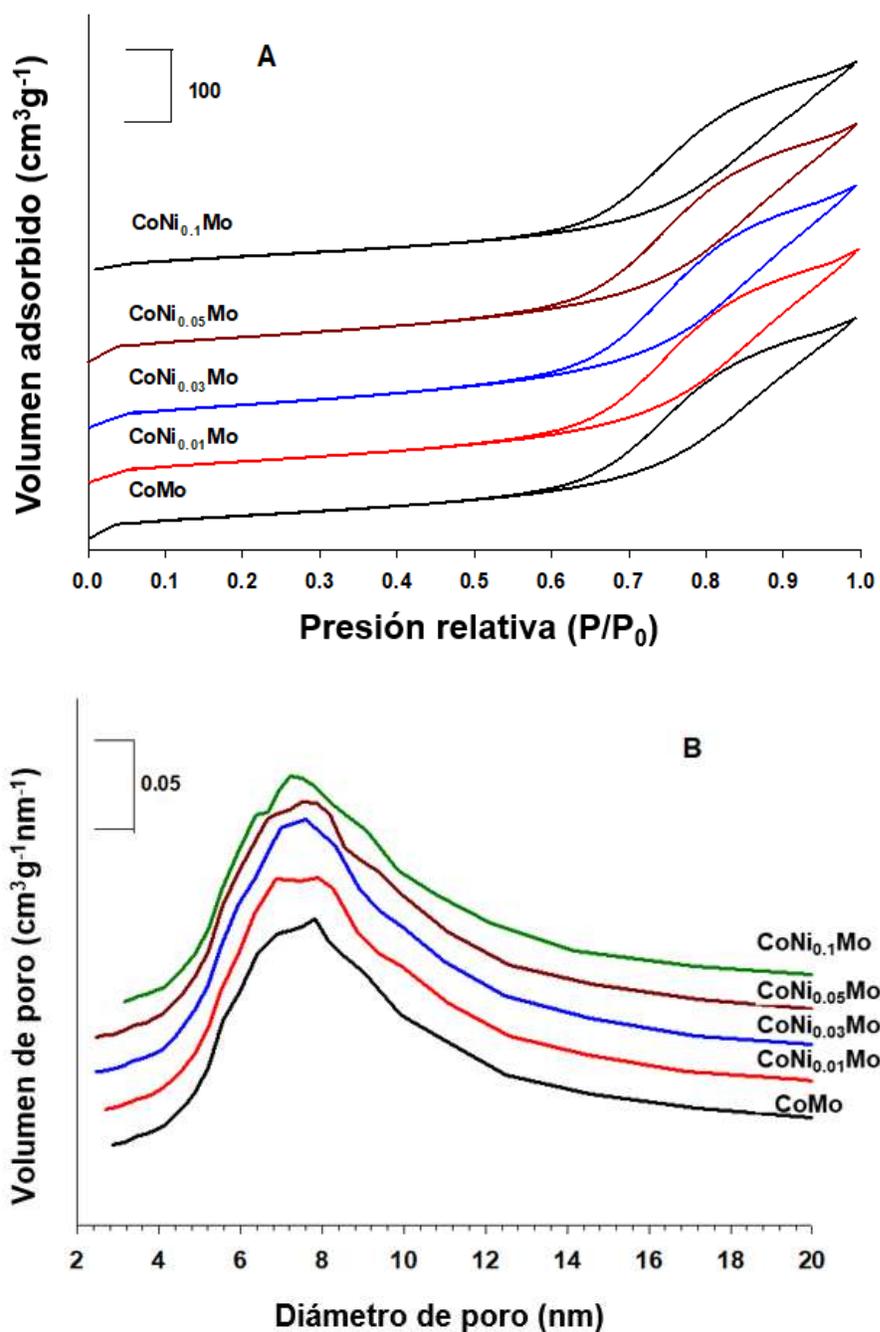
El catalizador  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , presenta una nueva banda de vibración clara y distinguible debido a la agrupación de  $\text{MoO}_3$  en grandes entidades polimerizadas la cual aparece en  $995\text{ cm}^{-1}$  [112,113], lo que sugiere que la adición de incluso una pequeña cantidad de Ni tiene consecuencias significantes en términos de especies de óxido de molibdeno. Este resultado confirma las observaciones anteriores realizadas por difracción de rayos X. El efecto de una cantidad tan pequeña de Ni sobre la estructura de las especies de óxido de molibdeno sugiere aquí que este bajo contenido de Ni probablemente acciona la condensación de especies de polimolibdato de tal manera que se forman grandes grupos de  $\text{MoO}_3$  después de la calcinación. Sin embargo, esta situación cambia cuando se incrementa la cantidad de Ni al 3% y al 5%, lo que sugiere un papel diferente del Ni en estos contenidos más altos de Ni. De hecho, ahora se observa la desaparición progresiva de la señal debido a las especies agrupadas de  $\text{MoO}_3$  a  $995\text{ cm}^{-1}$ , dando lugar solo a un hombro para el  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y desapareciendo completamente para el  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto también se acompaña de un desplazamiento del máximo de la banda principal debido a las entidades de polimolibdato de  $940\text{ cm}^{-1}$  a  $960\text{ cm}^{-1}$  al aumentar el contenido de Ni del 1 a 3%. Esto indica un grado de polimerización progresivamente más alto de la especie molibdato de una mezcla de especies de  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  para el  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hasta casi solo entidades de heptamolibdato para  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El incremento adicional de Ni al 10% conduce a una pérdida parcial de bandas definidas, lo que sugiere una mayor heterogeneidad en términos de especies de molibdato con la contribución principal alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda aparece mucho más amplia, particularmente para los valores de cambio de Raman más altos, lo que sugiere la reaparición de algunos grupos de  $\text{MoO}_3$  en este caso, pero en una proporción menor.

### **4.3. Resultados de los catalizadores soportados en estado sulfuro**

#### **4.3.1. Fisisorción de $\text{N}_2$**

En la **Figura 35** se reportan las isotermas de adsorción-desorción del catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y de los catalizadores  $\text{CoNi}_x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las isotermas presentan perfiles tipo IV casi idénticos característicos de una distribución mesoporosa. Las curvas de histéresis

están bien definidas y no difieren de una muestra a otra, todas presentan una forma tipo H1, la cual corresponde a partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o formadas por agregados o aglomerados de partículas esferoidales [44,114].



**Figura 35.** A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y B) distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores soportados.

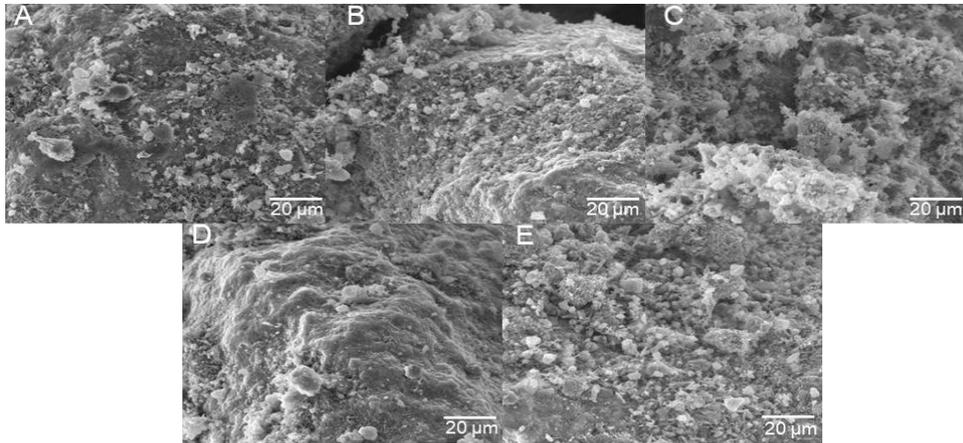
La **Tabla 6** reporta las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Las áreas superficiales específicas específicas no presentan variaciones sustanciales con el aumento del contenido atómico relativo de Ni en los catalizadores CoNiMo con valores que oscilan entre 152 y 176 m<sup>2</sup>/g. Este resultado muestra que la modificación de la naturaleza del promotor usado (al menos en el rango relativo de este estudio) no influye en las propiedades texturales finales logradas después de la co-impregnación sobre el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto también se confirma por los valores de volumen de poro, que permanecen constantes alrededor de 0.5 cm<sup>3</sup>/g, independientemente de las cargas relativas de Co y Ni. La **Figura 35b** también reporta la distribución de tamaño de poro (BJH) observada para todos los catalizadores. En todos los casos, se obtuvieron perfiles idénticos, mostrando valores de diámetro de poro desde 4.5 a 8.6 nm.

**Tabla 6.** Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro de poro de los catalizadores soportados.

Muestra soportada en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diámetro De poro (nm)
CoMo	157	0.46	8.52
CoNi <sub>0.01</sub> Mo	162	0.49	8.54
CoNi <sub>0.03</sub> Mo	176	0.52	8.35
CoNi <sub>0.05</sub> Mo	170	0.50	8.38
CoNi <sub>0.1</sub> Mo	152	0.46	8.66

#### 4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

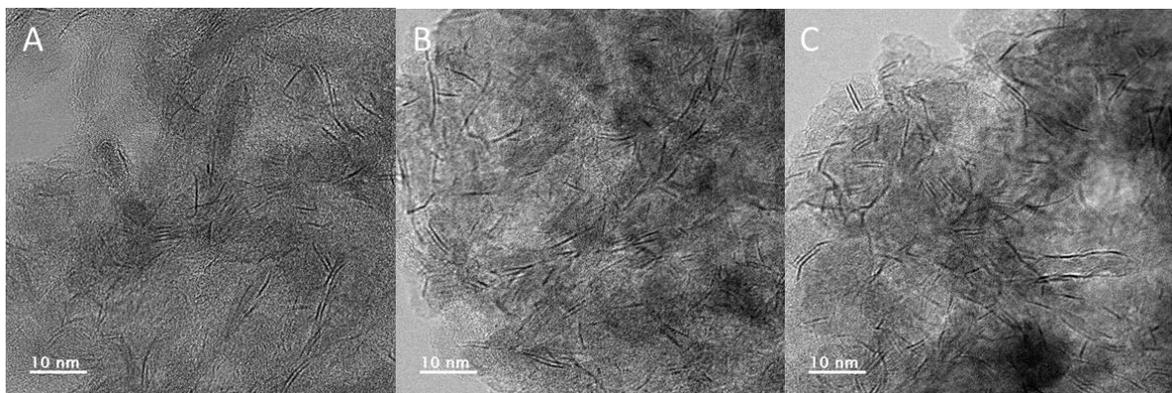
En la **Figura 36** se muestra las imágenes MEB adquiridas para todos los catalizadores. El aspecto de todos los sólidos parece similar a una forma relativamente compacta, y se observa la presencia en todos los casos de pequeños granos dispersos en la matriz de alúmina. Estos resultados están de acuerdo con las propiedades texturales que muestran que la adición de una pequeña cantidad de Ni en sustitución de Co no influye significativamente en la porosidad y área superficial específicas de los catalizadores soportados.



**Figura 36.** Imágenes MEB de los catalizadores soportados: A) CoMo, B) CoNi<sub>0.01</sub>Mo, C) CoNi<sub>0.03</sub>Mo, D) CoNi<sub>0.05</sub>Mo, E) CoNi<sub>0.1</sub>Mo.

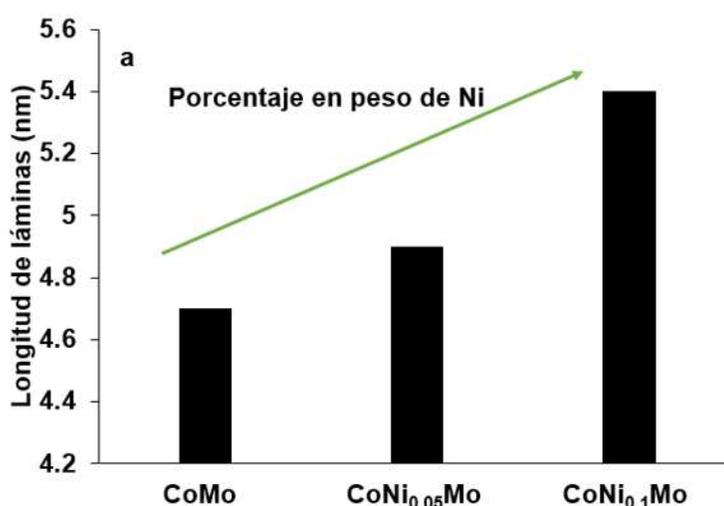
#### 4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

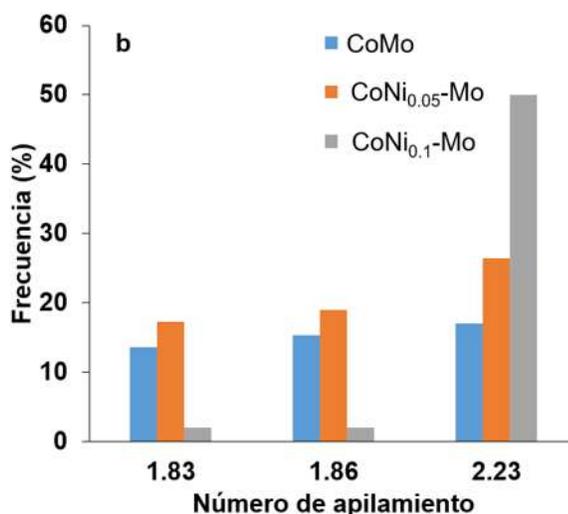
Para determinar cómo la naturaleza y la dispersión de las especies de Mo en el estado óxido pueden influir en la dispersión final de la fase activa en el estado sulfuro, se adquirieron imágenes de MET para tres casos distintos: 1) catalizador de referencia CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin Ni, 2) catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una cantidad intermedia de Ni y 3) catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el mayor contenido de Ni (**Figura 37**).



**Figura 37.** Micrografías MET de los catalizadores soportados: A) CoMo, B) CoNi<sub>0.05</sub>Mo y C) CoNi<sub>0.1</sub>Mo.

Todas las imágenes muestran la presencia de láminas de MoS<sub>2</sub> con franjas características separadas por un espacio entre las capas de 0.65 nm como se esperaba para la fase 2H-MoS<sub>2</sub> [115,116]. A continuación, se realizó un análisis estadístico en diferentes regiones de los sólidos para determinar la longitud promedio de la lámina y el número de apilamiento promedio de cada catalizador. Los resultados se muestran en la **Figura 38**. La evolución de la longitud promedio de la lámina de las láminas de MoS<sub>2</sub> en función del contenido de Ni muestra un aumento de la longitud de la lámina de 4.7 nm para el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 4.9 nm para el CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5.4 nm para el CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura TEM3a). La determinación del grado de apilamiento muestra valores similares para el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.83-1.86) mientras que la muestra con el mayor contenido en Ni (CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta más láminas apiladas (2.23). Esto muestra una disminución progresiva pero moderada de la dispersión de las láminas de MoS<sub>2</sub> a medida que aumenta el contenido de Ni en los catalizadores de Co(Ni)Mo con un efecto más marcado tanto en la longitud promedio de las láminas como el apilamiento de la muestra con mayor contenido de Ni. Esto se puede comparar con nuestros resultados de Raman anteriores adquiridos en el estado de óxido, que muestran una mayor propensión de CoNiMo a formar grupos de MoO<sub>3</sub>. Esto enfatiza una correlación directa entre la capacidad de dispersar especies de óxido de molibdeno y la dispersión final de las láminas de MoS<sub>2</sub>.





**Figura 38.** Análisis estadístico de las micrográficas MET. Distribución de longitud de lámina (a) y número de apilamiento (b) para los catalizadores.

#### 4.3.4. Análisis elemental mediante espectroscopía de plasma ICP-MS

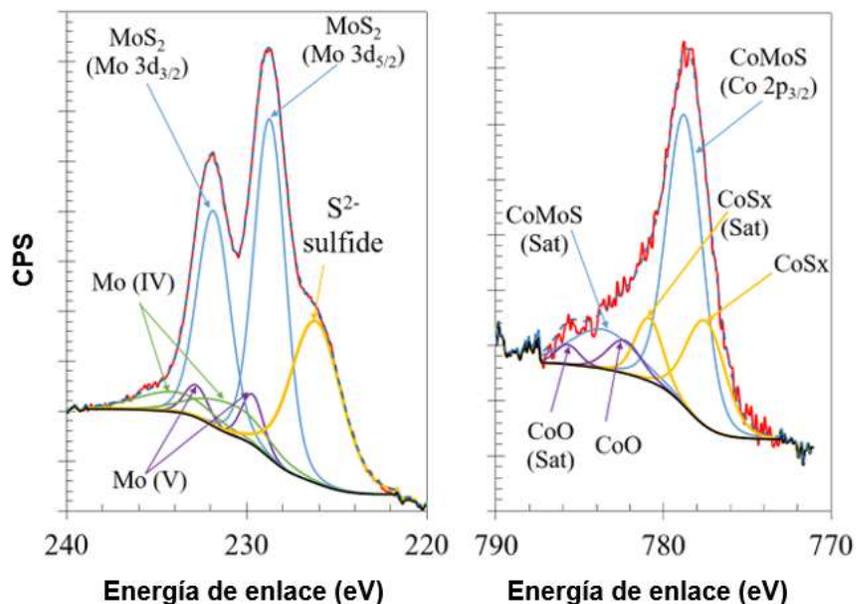
Los resultados para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y los catalizadores  $\text{CoNi}_x\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestran en la **Tabla 7**. En los resultados se observa que los contenidos de Co y Mo se mantienen relativamente constantes para todos los catalizadores con valores alrededor de 3.5-3.8 wt% para el Co y de 15.8-16.9 wt% para el Mo. Con respecto al Ni, los valores obtenidos del análisis son menores a los teóricos a cargas muy bajas, ligeramente para el  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y más significativamente para el  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, a cargas mayores de Ni, los valores de contenido de Ni son más cercanos a los valores teóricos, mostrando algunas dificultades para incorporar el Ni dentro de las muestras de  $\text{MoS}_2$  promovido por Co cuando las cargas de Ni son muy bajas. Sin embargo, esta dificultad se alivia con contenidos de Ni más altos. En términos de las relaciones molares  $(\text{Co}+\text{Ni})/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mo})$ , los valores son relativamente constantes y cercanos al valor optimizado de 0.3 para la promoción.

**Tabla 7.** Análisis elemental de los catalizadores soportados.

Muestra Soportada en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Mo (wt %)	% Co (wt %)	% Ni (wt %)	Relación molar (Co+Ni)/(Co+Ni+Mo)
CoMo	15.8	3.6	/	0.27
CoNi <sub>0.01</sub> Mo	16.0	3.5	0.02 (0.03)	0.26
CoNi <sub>0.03</sub> Mo	16.4	3.8	0.03 (0.09)	0.28
CoNi <sub>0.05</sub> Mo	16.9	3.6	0.13 (0.15)	0.27
CoNi <sub>0.1</sub> Mo	16.8	3.6	0.30 (0.31)	0.28

#### 4.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante esta técnica se obtuvieron los espectros para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y para los catalizadores CoNi<sub>x</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados muestran que debido a la baja cantidad de Ni agregado, este elemento no pudo ser detectado mediante XPS excepto para el catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la señal era muy débil por lo que no se pudo llevar a cabo un procedimiento de descomposición en distintas especies de Ni. Por lo tanto, solo se han analizado los espectros a nivel de núcleo del Mo 3d y el Co2p para determinar la proporción de las diferentes especies de Mo y Co formadas en el estado sulfuro. En la **Figura 39** se muestra el procedimiento de descomposición de los espectros a nivel núcleo del Mo 3d y el Co 2p sobre el catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El procedimiento de descomposición del espectro del Mo 3d ha sido reportado extensivamente [117-119]. La región del espectro a nivel núcleo de Mo 3d comprende contribuciones de Mo3d<sub>5/2</sub> y Mo 3d<sub>3/2</sub>. En la región se pueden encontrar tres dobletes de Mo 3d: 1) un doblete con energías de enlace en 229 eV y 232 eV correspondientes a especies de Mo IV de la fase de MoS<sub>2</sub>, 2) dos contribuciones de Mo 3d<sub>5/2</sub> y Mo 3d<sub>3/2</sub> en 230 eV y 233.4 eV debido a especies oxisulfuro de Mo con un estado de oxidación + V y finalmente 3) un doblete en 232.1 eV y 235.3 eV correspondiente a la especie Mo +IV de óxido de molibdeno. Además, se debe tener en cuenta la presencia de valores de energía de enlace bajos de las contribuciones a nivel núcleo del S 2s.



**Figura 39.** Descomposición mediante XPS del Mo 3d y Co 2p para el catalizador sulfurado  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$ .

En la **Tabla 8** se reportan los resultados de la descomposición del Mo 3d. En el caso del catalizador  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la adición de Ni conduce a un marcado aumento en la proporción de especies de oxisulfuro de molibdeno desde 8.3 % para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hasta 30.2 % para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que la proporción de fase  $\text{MoS}_2$  disminuye significativamente desde 82.5 % a 64.7 % para el  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El aumento adicional de Ni confirma una dificultad progresiva mayor para sulfurar las especies de Mo. De hecho, para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en lugar de una mayor proporción de oxisulfuros de molibdeno parcialmente sulfurados, se puede notar una mayor proporción de especies de óxido de molibdeno completamente no sulfuradas en su totalidad (15.9 % vs. 5.1 % para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, aumentar aún más el contenido de Ni como para el  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{CoNi}_{0.105}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ya no modifica significativamente la proporción de especies de óxido de molibdeno. También se debe tener en cuenta que este aumento en las especies de óxido de molibdeno se produce a expensas de las especies de oxisulfuro de molibdeno disminuyen una vez más a porcentajes bajos entre 5.9 % y 8 %.

Finalmente, la proporción de especies de Mo completamente sulfuradas regresa progresivamente a valores cercanos al observado para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin Ni.

En este sentido, las proporciones de la fase MoS<sub>2</sub> para el catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son 81.2 % y 79.3 % respectivamente, cercanas al 82.5 % para el catalizador CoMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados sobre el espectro XPS de la descomposición del Co 2p también se muestran en la **Tabla 8**. El espectro del Co 2p<sub>3/2</sub> también comprende tres diferentes contribuciones con sus respectivos satélites [120-122] correspondientes a las especies de óxido de CoO<sub>x</sub>, la fase promovida CoMoS y la especie de sulfuro CoS<sub>x</sub> no promovida. Las especies de CoO<sub>x</sub>, CoMoS y CoS<sub>x</sub> dan lugar a contribuciones de Co 2p<sub>3/2</sub> a energías de enlace, respectivamente, alrededor de 782 eV, 778.3-778.9 eV y de 777.6-777.9 eV [123,124]. Los resultados muestran que los catalizadores CoNi<sub>x</sub>Mo están ligeramente mejor sulfurados que el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> excepto por el catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es el de mayor contenido en Ni.

**Tabla 8.** Proporciones respectivas de las diferentes especies de Mo y Co obtenidas para la descomposición del Mo 3d y Ni 2p de los espectros XPS a nivel núcleo.

Muestra Soportada en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO <sub>x</sub> (%)	CoMoS (%)	CoS <sub>x</sub> (%)	MoO <sub>x</sub> (%)	MoO <sub>x</sub> S <sub>y</sub> (%)	MoS <sub>2</sub> (%)
CoMo	13.9	68.7	17.3	9.1	8.3	82.5
CoNi <sub>0.01</sub> Mo	8.3	66.9	24.7	5.1	30.2	64.7
CoNi <sub>0.03</sub> Mo	10.8	63.8	25.4	15.9	8.0	76.1
CoNi <sub>0.05</sub> Mo	8.9	68.6	22.5	12.9	5.9	81.2
CoNi <sub>0.1</sub> Mo	16.2	56.8	27.0	13.6	7.1	79.3

Además, para contenidos de Ni hasta el caso del catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la proporción de fase CoMoS promovida no cambia significativamente, permaneciendo entre 64 y 69 %. La única excepción es para el catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presenta un aumento significativo en especies CoO<sub>x</sub> y CoS<sub>x</sub> no promovidas, respectivamente a 16.2 y 27% mientras que el menor porcentaje de fase promovida también se encontró para este catalizador (56.8 %).

Los resultados del Mo 3d y el Co 2p de XPS se correlacionan muy bien con los resultados de Raman en el estado óxido. De hecho, para el catalizador CoNi<sub>0.01</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la aparición de una contribución significativa de MoO<sub>3</sub> conduce a una mayor dificultad para la sulfuración con el porcentaje más bajo de fase MoS<sub>2</sub> y una mayor proporción de

oxisulfuros de molibdeno incompletamente sulfurados. El aumento del contenido de Ni como para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y el catalizador  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  conduce progresivamente a especies de  $\text{MoS}_2$  completamente mejor sulfuradas mientras que el porcentaje de fase promovida no cambia de acuerdo con la desaparición progresiva de los grupos de  $\text{MoO}_3$  aglomerados en el estado óxido.

Finalmente, la reaparición de grupos de  $\text{MoO}_3$  para el caso del catalizador  $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  induce esta vez una menor formación de la fase Co promovida sugiriendo en este último caso que una adición demasiado alta de Ni conduciría a una competencia entre Ni y Co para colocarse en los bordes del  $\text{MoS}_2$ .

#### **4.3.6. Evaluación catalítica de HDS de DBT**

La evolución de la velocidad de reacción inicial para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en función del contenido de Ni muestra un comportamiento marcado y contrastado de la actividad HDS con la cantidad de Ni presente (**Tabla 9**).

Para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  la actividad tiende a disminuir levemente a  $5.9 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  desde  $6.3 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta disminución limitada puede atribuirse al menor grado de sulfuración de las especies de Mo, como lo muestra los resultados de XPS. Esta pérdida moderada de actividad no se puede recuperar al aumentar el contenido de Ni como para el caso del catalizador  $\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto puede deberse probablemente a una proporción todavía alta de especies de  $\text{MoO}_x$  (Tabla 8), confirmando la dificultad de sulfurar grupos de  $\text{MoO}_3$  observados en el estado óxido (Figura Raman). Por el contrario, aumentar aún más la cantidad de Ni al 5 % conduce a un aumento neto de la actividad HDS a  $7.2 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Esto refleja la preparación optimizada lograda en este caso sin un agrupamiento significativo de  $\text{MoO}_3$  (figura Raman) y con una alta proporción de especies  $\text{MoS}_2$  (81.2 %). Esto también va acompañado del mantenimiento de la fase CoMoS promovida en una proporción similar al catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . De manera notable, el catalizador  $\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con el mayor contenido de Ni muestra la actividad de HDS más baja, mucha más baja que el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3.8 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Esto

está directamente relacionado con la proporción más baja de la fase promovida, de acuerdo a lo determinado mediante XPS para este catalizador (56.8 %).

**Tabla 9.** Velocidad de reacción inicial ( $r_a$ ), selectividad de los productos y relación HID/DSD

Muestra Soportada en $\text{Al}_2\text{O}_3$	Velocidad de reacción inicial ( $10^{-7} \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	THDBT	BF	CHB	DCHB	(HID/DSD) <sup>b</sup>
CoMo	6.3	0	0.801	0.197	0.003	0.249
CoNi <sub>0.01</sub> Mo	5.9	0.013	0.971	0.184	0.012	0.264
CoNi <sub>0.03</sub> Mo	5.6	0.016	0.802	0.153	0.03	0.248
CoNi <sub>0.05</sub> Mo	7.2	0.004	0.719	0.246	0.03	0.390
CoNi <sub>0.1</sub> Mo	3.8	0.011	0.792	0.162	0.035	0.263

<sup>a</sup>Condiciones de reacción:  $T = 350^\circ \text{ C}$ ,  $P = 44.9 \text{ bar}$ ; 5 h de reacción.

<sup>b</sup>Selectividad (HID/DSD) expresada como el cociente de los productos de las rutas HID y DSD:  $[(\text{THDBT} + \text{CHB} + \text{BCH})]/\text{BP}$ .

La **Tabla 9** también reporta la relación de (HID/DSD) observada para cada catalizador. Los resultados muestran valores similares de (HID/DSD) para todos los casos, con la notable excepción del catalizador  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con una relación igual a 0.39. Esto indica que, en este caso particular, los sitios activos promovidos son de carácter más hidrogenante, lo que sugiere que la incorporación exitosa del Ni en las láminas de  $\text{MoS}_2$  dopadas con Co, como se observa en este caso, puede modificar las propiedades de selectividad parcialmente sin disminuir tanto el grado de sulfuración y la cantidad de fase CoMoS.

Los resultados de HDS también deben analizarse, teniendo en cuenta que la dispersión de  $\text{MoS}_2$  también varía al aumentar el contenido de Ni. En este sentido, la determinación de los valores de la frecuencia de rotación (TOF por sus siglas en inglés) que representaría el número de moles obtenidos de productos con respecto al tiempo y a los moles de catalizador, permite evaluar las actividades intrínsecas relativas de los catalizadores y la mejora de la eficiencia catalítica resultante de la incorporación del Ni en los catalizadores  $\text{MoS}_2$  promovidos por Co independientemente de los parámetros de dispersión. Los valores de TOF se determinaron considerando un modelo geométrico para las láminas de  $\text{MoS}_2$  inicialmente propuesto por Kasztelan [113], en donde el número

total de átomos de Mo en las láminas (ecuación 16) y el número de átomos borde de Mo (considerados como los únicos sitios HDS activos) se obtienen de acuerdo a la siguiente manera (ecuación 17):

$$Mo_t = 3n^2 + 3n + 1 \text{ --- (16)}$$

$$Mo_b = 6n \text{ --- (17)}$$

$$\text{Con } n(\text{Å}) = \frac{L}{2 \times 3.2} \text{ (L = longitud de lamina, y } d_{Mo-Mo} = 3.2 \text{ Å --- (18))}$$

Las longitudes de las láminas (L) se determinan mediante análisis estadístico MET, mientras que el número de sitios borde de MoS<sub>2</sub> se puede calcular considerando la carga de Mo determinada por ICP y la proporción de MoS<sub>2</sub> obtenida por XPS.

Los valores de TOF se obtienen de la siguiente manera:

$$TOF(h^{-1}) = \frac{r * N}{n_{(MoS_2b)}} \text{ --- (19)}$$

Siendo r, la actividad del DBT a 633 K, N el número de Avogadro y n<sub>MoS<sub>2</sub></sub> el número de átomos borde de Mo en MoS<sub>2</sub>.

Los resultados se determinan aquí para tres casos: catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalizador más activo, CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el catalizador con mayor contenido de Ni, CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pasando del catalizador bimetálico al catalizador más activo, los valores de TOF aumentan de 7 h<sup>-1</sup> a 7.9 h<sup>-1</sup> mostrando una mejora de ~ 15 % de la actividad intrínseca resultante de la incorporación optimizada de Ni en un catalizador promovido por Co soportado en alúmina. Lo anterior representaría un mayor número de moles obtenidos de productos con respecto al tiempo y a los moles de catalizador. Probablemente los valores reales de TOF sean mayores debido a la metodología de cálculo descrita, pero en ausencia de maneras más precisas para determinar los sitios activos por quimisorción, este método aporta información valiosa del comportamiento catalítico de los materiales estudiados. Esto subraya claramente que la incorporación controlada de incluso cantidades bastante bajas de Ni aumenta la actividad intrínseca de los catalizadores para HDS.

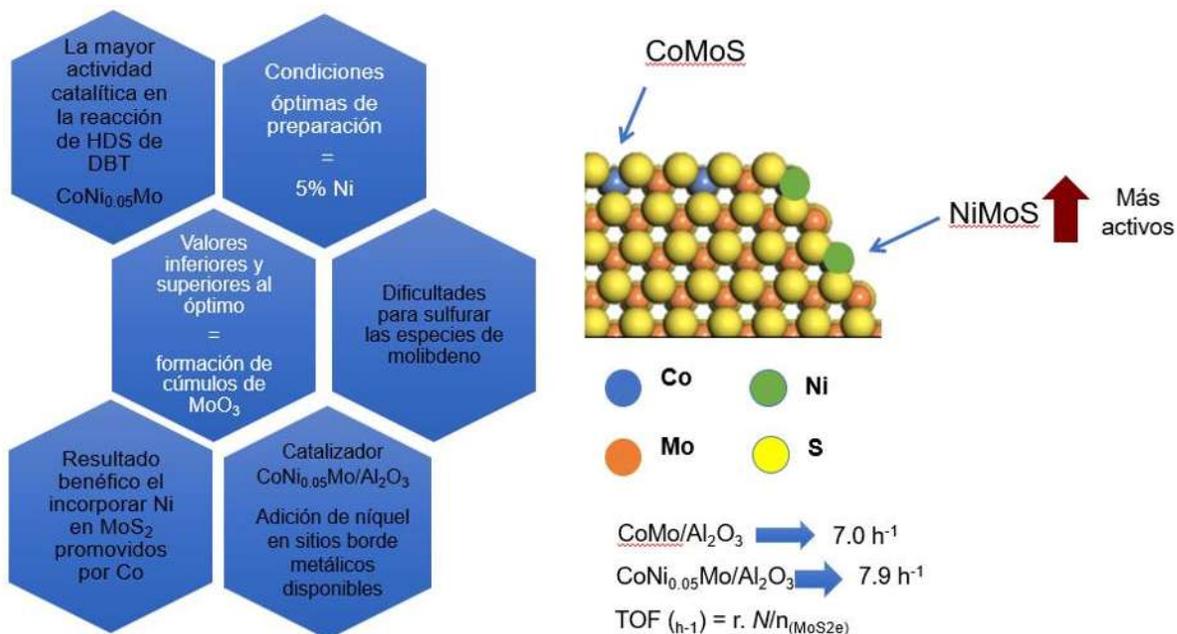
En este sentido, al comparar el catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la actividad mejorada no se puede atribuir ni a una mayor dispersión de la

fase activa (figura TEM3) ni a un mayor grado de sulfuración o proporción de la fase CoMoS (tabla 8).

Por lo tanto, y dado que el contenido de Co es similar en ambos casos, la mejora de HDS solo debería resultar de la incorporación de Ni en los sitios borde-M de las láminas de MoS<sub>2</sub> ya que no están ocupadas por Co y creando, por lo tanto, nuevos sitios NiMoS, como sugieren varios estudios de teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) [125-128]. Entonces se puede hacer una aproximación sobre la actividad intrínseca de tales sitios NiMoS considerando que todos los átomos de Ni se incorporan en los sitios borde de MoS<sub>2</sub>. El aumento de la actividad de HDS resultante en comparación con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicaría que estos nuevos sitios NiMoS son aproximadamente un 60 % más activos que los sitios CoMoS. Sin embargo, se debe tener en cuenta que no se espera que estos sitios CoMoS presenten actividades intrínsecas similares ya que comprenden la mayoría de los sitios en los planos borde-S pero también una minoría en los sitios borde-M. esto debería conducir a diferentes actividades intrínsecas para estos sitios CoMoS dependiendo de su ubicación en los planos borde. Independientemente, este resultado, aunque sea aproximado, confirma que la incorporación adicional de átomos de Ni en los sitios borde-M sustituyendo átomos de Co da como resultado la formación de sitios activos promovidos altamente activos.

El aumento adicional del contenido de Ni a aproximadamente el 10 % como para el catalizador CoNi<sub>0.1</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a una disminución sustancial del valor de TOF a 4.7 h<sup>-1</sup>. Esta baja actividad intrínseca resulta principalmente de una disminución significativa en la proporción de la fase CoMoS, como se observa en los resultados de XPS (tabla 8). Esto sugeriría que a una mayor carga de Ni, el níquel tiene una mayor afinidad por los sitios borde-M de las láminas de MoS<sub>2</sub> [48,128]. Por lo anterior, el Ni comienza a competir con el Co por la ocupación de los planos borde-M. Esto da como resultado una pérdida de la fase CoMoS. Esto también sugiere que los sitios promovidos por Co presentes en los planos borde-M son intrínsecamente más activos que las entidades de CoMoS presentes en los planos borde-S, ya que, de lo contrario, no se habría observado ninguna disminución en la actividad. Este resultado está de acuerdo con las observaciones anteriores de DFT que muestran que la máxima actividad de HDS se alcanza cuando

está presente una cantidad óptima de Co en los sitios borde-M que apunta a la actividad superior de sitios CoMoS cuando se forman en los planos borde-M [115,128]. Esto también fue confirmado recientemente por Ding y col., 2017 [129] a través de los cálculos de DFT. De hecho, la capacidad de hidrogenólisis (C-S) con el promotor de Co en los planos borde-M se encontró intrínsecamente más eficiente que para los sitios borde-S. En la **Figura 40**, se muestra un esquema donde se explica como la incorporación de Ni afecta las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores.



**Figura 40.** Esquema incorporación de Ni en los catalizadores.

## **CAPITULO 5. Conclusiones**

### **5.1. Conclusiones de los catalizadores másicos**

De acuerdo a los resultados obtenidos es posible concluir que el para el caso de los catalizadores másicos la incorporación de Ni en sustitución del Co no mejoró las propiedades catalíticas. Por lo anterior, se puede mencionar que la hipótesis no se cumplió para el caso de los catalizadores de tipo másico.

Mediante el método de descomposición térmica, fue posible preparar catalizadores trimetálicos sulfurados mediante la activación *ex-situ* del tiomolibdato de tetrabutilamonio. No obstante, la adición de precursores de cadena alquilo y Ni (3, 5 y 10%) no promovió ninguna mejora en la actividad catalítica de los catalizadores para HDS de DBT. Además, un alto porcentaje de carbono redujo el número de sitios activos accesibles en los catalizadores debido al uso de precursores con cadena alquilo, provocando así una disminución en la actividad catalítica.

Por otro lado, los átomos del promotor Ni interactúan con el borde metálico del MoS<sub>2</sub>. Al aumentar el Ni, el número de átomos de Mo disponibles en los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> disminuye porque los átomos de Ni los cubren, lo que provoca un alargamiento de las láminas exponiendo menos sitios activos, lo que resulta en una menor actividad de hidrotratamiento de los catalizadores trimetálicos con respecto a la observada en los bimetálicos. Finalmente, utilizando MEB, fue posible observar partículas con escasa porosidad, la cual disminuye cuando aumenta el contenido de Ni.

### **5.2. Conclusiones de los catalizadores soportados**

Un incremento en la actividad se observó para el caso del catalizador CoNi<sub>0.05</sub>Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo anterior, se puede mencionar que la hipótesis solo fue verificada para el caso de los catalizadores soportados.

En la síntesis de los catalizadores CoNi<sub>x</sub>Mo, se evaluó la influencia de incorporar cantidades bajas de Ni en catalizadores basados en MoS<sub>2</sub> promovidos por Co. Se incorporó Ni en pequeñas proporciones relativas de 1, 3, 5 y 10 % atómico del Co inicialmente presente. Los catalizadores se caracterizaron tanto en estado óxido como en estado sulfuro, mostrando que se alcanzaron las condiciones óptimas de preparación cuando se añadió aproximadamente un 5 % de Ni con respecto al Co. Antes y después

de este óptimo, se observa un agrupamiento substancial de  $\text{MoO}_3$  en el estado óxido lo que conduce a dificultades para sulfurar las especies de Mo con cargas de Ni muy bajas o a una menor formación de la fase promovida si se añade Ni en exceso. Por lo tanto, se alcanza la eficiencia óptima de HDS en este sistema para el catalizador  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La determinación de los valores de TOF permite determinar el efecto beneficioso resultante de la incorporación optimizada de Ni en las láminas de  $\text{MoS}_2$  promovidas por Co, lo que demuestra que la preparación controlada de catalizadores CoNiMo soportados en alúmina es una forma prometedora de mejorar el rendimiento catalítico de HDS de materiales a base de  $\text{MoS}_2$  a través de la adición de Ni en bordes-M parcialmente disponibles.

## Referencias bibliográficas

1. Furimsky E. (2003), "Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 240, pp. 1-28.
2. Pinzón, M.H., Centeno, A., Giraldo, S.A. (2001), "Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo", Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
3. Topsøe, H., Hinneman, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G. (2005), "The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 107-108, pp. 12-22.
4. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. (1999), "Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics", *Catalysis Today*, Vol. 49, pp. 87-97.
5. Hyne, N.J. (2012), "Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production, the nature of gas and oil", Tercera edición, Editorial Penn Well, Tulsa, Oklahoma,, pp. 1-12.
6. Steiner, P. (2002), "Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts", Ph.D. thesis, The Norwegian University of Science and Technology.
7. <http://www.petroleum.co.uk/api>
8. Maricq, M.M., Chase, R.E., Xu, N and Laing, P.M, (2002), "The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles", *Environmental Science and Technology*, Vol. 36,, pp. 238-289.
9. Swain, E.J. (1991), "US crude slate gets heavier, higher in sulfur", *Oil and Gas Journal*, Vol. 89(36),, pp. 59-61.
10. Swain, E.J. (1998), "US refining crude slates continue towards heavier feeds, higher sulfur contents", *Oil and Gas Journal*, Vol. 96,, pp. 43-48.
11. Prins, R. (2008), "Hydrotreating", Edited by G. Ertl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, Germany, Vol. 6: 2695-2718.

12. Pinzón, M.H., Centeno, A., Giraldo, S.A. (2001) "Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo", Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
13. Self, F, (2000), "Refining Overview Petroleum, Processes And Products" Section of the American Institute of Chemical Engineers, Fuels and petrochemicals divisions, South Texas, U.S.A.
14. Sassi, M., Gupta, A.K, (2008), "Sulfur recovery from acid gas using the Claus process and high temperature air combustion (HiTAC) technology", American Journal of Environmental Sciences Vol. 4(5),, pp. 502-511.
15. Houalla, M., Broderick, D.H., Sapre, A.V., Nag, N.K., de Beer, V.H.J., Gates, B.C y Kwart, H, (1980), "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>", Journal of Catalysis Vol. 61,, pp. 523-527.
16. Pecoraro, T.A., Chianelli, R.R, (1981), "Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides", Journal of Catalysis Vol. 65,, pp. 430-445.
17. Ledoux, M.J., Micraux, O., Agostini, G., Pannisod, P, (1986), "The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts", Journal of Catalysis Vol. 102,, pp. 275-288.
18. Che., M.S., Goodman, D.W, (2006), "Structure-activity relationship in supported Au catalysts", Catalysis Today Vol. 111,, pp. 22-33.
19. Venezia, A.M., Parola, V.L., Liotta, L.F, (2017), "Structural and surface properties of heterogeneous catalysts: Nature of the oxide carrier and supported particle size effects", Catalysis Today Vol. 285,, pp. 114-124.
20. Gutiérrez, O.Y., Sinhg, S., Schachtl, E., Kim, J., Kondratieva, E., Hein, J., Lercher, J.A, (2014), "Effects of the support on the performance and promotion of (Ni)MoS<sub>2</sub> catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization", ACS Catalysis Vol. 4,, pp. 1487-1499.
21. Derouane, E.G., Pedersen, E., Clausen, B.S., Gabelica, Z., Candia, Topsøe, H, (1986), "EPR studies on unsupported and alumina-supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts", Journal of Catalysis Vol. 99,, pp. 253-261.
22. Topsøe, H, (2007), "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", Applied Catalysis A: General Vol. 322,, pp. 3-8.

23. Nie, H., Li, H., Yang, Q., Li, D, (2018), "Effect of structure and stability of active phase on catalytic performance of hydrotreating catalysts", *Catalysis Today* Vol. 316,, pp. 13-20.
24. Nihn, T.K.T., Massin, L., Laurenti, D., Vrinat, M, (2011), "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts", *Applied Catalysis A: General* Vol. 407,, pp. 29-39.
25. Shimada, H, (2003), "Morphology and orientations of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance", *Catalysis Today* Vol. 86,, pp. 17-29.
26. Daage, M., Chianelli, R.R, (1994), "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The Rim-Edge model.", *Journal of Catalysis* Vol. 49,, pp. 414-427.
27. Bara, C., Lamic-Humblot, A.F., Fonda, E., Gay, A.E., Taleb, A.E., Devers, E., Digne, M., Pirngruber, C.D., Carrier, X, (2016), "Surface-dependent sulfidation on orientation of MoS<sub>2</sub> slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 344,, pp. 591-605.
28. Choi, K.-H., Sano, Y., Korai, Y., Mochida, I, (2004), "An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 53,, pp. 275.
29. Farag, H., Mochida, I, (2012), "A comparative kinetic study on ultra-deep hydrodesulfurization of pre-treated gas oil over nanosized MoS<sub>2</sub>, CoMo-sulfide, and commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 372,, pp. 121.
30. Alonso, G., Del Valle, M, Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claverie, A., Fuentes, S, (1998), "Preparation of MoS<sub>2</sub> catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates", *Catalysis Today* Vol. 43,, pp. 117-122.
31. Busetto, L., Iannibello, A., Pincolini, F., Trifiró, F, (1981), "Catalytic properties of synthetic MoS<sub>2</sub> of varying surface areas", *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* Vol. 90,, pp. 1233-1238.
32. Eijsbouts, S., Mayo, S.W., Fujita, K, (2007), "Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application", *Applied Catalysis A: General* Vol. 322,, pp. 58-66.

33. Liu, H., Liu, C., Yin, C., Cha, Y., Li, Y., Liu, D., Liu, B., Li, X., Wang, Y., Li, X, (2015), "Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 174-175,, pp. 264-276.
34. Niefind, F., Bensch, W., Deng, M., Kienle, L., Reyes, J.C., Del Valle Granados, J.M, (2015), "Co-promoted MoS<sub>2</sub> for hydrodesulfurization: New preparation method of MoS<sub>2</sub> at room temperature and observation of massive differences of the selectivity depending on the activation atmosphere", *Applied Catalysis A: General* Vol. 497,, pp. 72-84.
35. Yoosuk, B., Song, C., Kim, J.H., Ngamcharussrivichai, C., Prasassarakich, P, (2010), "Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Catalysis Today* Vol. 149,, pp. 52-61.
36. Le, Z., Afanasiev, P., Li, D., Shi, Y., Vrinat, M, (2008), "Synthesis of unsupported Ni-W-S hydrotreating catalysts from the oxothiosalt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>", *Comptes Rendus Chimie* Vol. 11,, pp. 130-136.
37. Zhang, B.S., Yi, Y.J., Zhang, W., Liang, C.H., Su, D.S, (2011), "Electron microscopy investigation of the microstructure of unsupported Ni-Mo-W sulfide", *Materials Characterization* Vol. 62,, pp. 684-690.
38. Nogueira, A., Znaiguia, R., Uzio, D., Afanasiev, P., Berhault, G, (2012), "Curved nanostructures of unsupported and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported MoS<sub>2</sub> catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties, *Applied Catalysis A: General* Vol. 429-430,, pp. 92-105.
39. Fontaine, C., Romero, Y., Daudin, A., Devers, E., Bouchy, C., Brunet, S, (2010), "Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selectivity HDS of FCC gasoline", *Applied Catalysis A: General* Vol. 388,, pp. 188-195.
40. Zdražil, M, (1988), "Recent advances in catalysis over sulphides", *Catalysis Today* Vol. 3,, pp. 269-365.
41. Jacobson, A.J., Chianelli, R.R., Pecoraro, T.A, (1987) U.S. Patent 4.
42. Naumann, A.W., Behan, A.S, (1981), U.S. Patent 4.

43. Chianelli, R.R., Pecoraro, T.A, (1985), U.S. Patent 4.
44. Alonso, G., Berhault, G., Aguilar, A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R, (2002), "Characterization and HDS activity of mesoporous MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates", *Journal of Catalysis* Vol. 208,, pp. 359-369.
45. Huirache-Acuña, R., Alonso, G., Delgado, F.P., Romero, J.L., Berhault, G., Munoz, E.R.R, (2015), "Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors", *Catalysis Today* Vol. 250,, pp. 28-37.
46. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S, (2010), "Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production", *Catalysis Today* Vol. 153,, pp. 1-68.
47. Ho, T.C, (2004), "Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis", *Catalysis Today* Vol .98,, pp. 3-18.
48. Krebs, E., Silvi, B., Raybaud, P, (2008), "Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions", *Catalysis Today* Vol. 130,, pp. 160-169.
49. Hein, J., Gutierrez, O.Y., Schachtl, E., Xu, P.H., Browning, N.D., Jentys, A., Lercher, J.A, (2015), "Distribution of metal cations in Ni-Mo-W sulfide catalysts", *ChemCatChem* Vol. 7,, pp. 3692-3704.
50. Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., Toulhoat, H, (2000), "Ab initio study of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Gas-Solid interface: The nature of the catalytically active sites", *Journal of Catalysis* vol. 189,, pp. 129-146.
51. Bollinger, M.V., Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K, (2003), "Atomic and electronic structure of MoS<sub>2</sub> nanoparticles", *Physical Review B: Covering condensed matter and materials physics* Vol. 67.
52. Budukva, S.V., Eletsii, P.M., Zaikina, O.O., Sosnin, G.A., Yakovlev, V.A, (2019). "Secondary middle distillates and their processing (review)", *Petroleum Chemistry* Vol. 59,, pp. 941-955.
53. Babich, I.V., Moulijn, J.A, (2003), "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel* Vol. 82,, pp. 607-631.

54. Guevara-Lara, A., Bacaud, R., Vrinat, M. (2007), "Highly active NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity", *Applied Catalysis A: General* Vol.328,, pp. 99-108.
55. Li, Y., Pan, D., Yu, C., Fan, Y., Bao, X. (2012), "Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15", *Journal of Catalysis* Vol. 286,, pp. 124-136.
56. López-Benítez, A., Berhault, G., Guevara-Lara, A. (2016), "Addition of manganese to alumina and its influence on the formation of supported NiMo catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization application", *Journal of Catalysis* Vol. 34,, pp. 59-76.
57. López-Benítez, A., Berhault, G., Burel, L., Guevara-Lara, A. (2017), "Novel NiW hydrodesulfurization catalysts supported on sol-gel Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of Catalysis* Vol. 354,, pp. 197-212.
58. Vit, Z., Gulkova, D., Kaluza, L., Bakardieva, S., Boaro, M. (2010), "Mesoporous silica-alumina modified by acid leaching as support of Pt catalysts in HDS of model compounds", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 100,, pp. 463-471.
59. Schaidle, J.A., Schweitzer, N.M., Ajenifujah, O.T., Thompson, L.T. (2012), "On the preparation of molybdenum carbide-supported metal catalysts" *Journal of Catalysis* Vol. 289,, pp. 210-217.
60. Cecilia, J.A., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. (2009), "A novel method for preparing and active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene", *Journal of Catalysis* Vol. 263,, pp. 4-15.
61. Zhao, H., Oyama, S.T., Freund, H.J., Włodarczyk, R., Sierka, M. (2015), "Nature of active sites Ni<sub>2</sub>P hydrotreating catalysts as probed by iron substitution", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 164,, pp. 204-216.
62. Liu, F., Xu, S., Cao, L., Chi, Y., Zhang, T., Xue, D. (2007), "A comparison of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 111,, pp. 7396-7402.
63. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. (2005), "Concepts of modern catalysis and kinetics", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, pp. 1-21.

64. Hussain, M., Yun, J.S., Ihm, S.K., Russo, N., Geobaldo, F. (2011), "Synthesis, characterization, and thiophene hydrodesulfurization activity of novel macroporous and Mesomacroporous carbon", *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 50,, pp. 2530-2535.
65. Pacheco, M.E., Martins Salim, V.M., Pino, J.C. (2011), "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by coke deposition", *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 50,, pp. 5975-5981.
66. Lee, D.K., Lee, I.C., Woo, S.I. (1994), "Effects of transition metal addition to CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the hydrotreating reactions of atmospheric residual oil", *Applied Catalysis A: General* Vol. 109,, pp. 195-210.
67. Badoga, S., Ganesan, A., Dalais, A.K., Chand, S. (2017), "Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil", *Catalysis Today* Vol. 291,, pp. 160-171.
68. Klimov, O.V., Nadeina, K.A., Dik, P.P., Koryakina, G.I., Pereyma, V.Yu., Kazakov, M.O., Budukva, S.V., Gerasimov, E.Yu., Prosvirin, I.P., Kochubey, D.I., Noskov, A.S. (2016), "CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil", *Catalysis Today* Vol. 271,, pp. 56-63.
69. Mozhaev, A.V., Nikulshin, P.A., Pimerzin, A.L.A., Maslakov, K.I., Pimerzin, A.A. (2016), "Investigation of co-promotion effect in NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts based on Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and nickel citrate", *Catalysis Today* Vol. 271,, pp. 80-90.
70. Yin, C.L., Liu, H., Li, X.H., Wang, Y.P., Liu, B., Zhao, L.Y., Liu, C.G. (2014), "Novel binary promoter NiCoMo layered molybdate catalyst: Synthesis, characterization and hydrodesulfurization property", *Catalysis Letters* Vol. 144,, pp. 285-292.
71. Severino, F., Laine, J., López-Agudo, A. (2000), "Compensation effect and dual promotion effect in activated carbon-supported CoNiMo hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 189,, pp. 244-246.
72. Laine, J., Brito, J.L., Severino, F. (1991), "Structure and activity of NiCoMo/SiO<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 131,, pp. 385-393.
73. Sadeghbeigi, R. (2000), "Fluid catalytic cracking handbook" second edition ed., Gulf Professional Publishing, Houston,, pp. 84.

74. Cáceres, C., Fierro, J.L.G., López-Agudo, A., Severino, F., Laine, J. (1986), "Relation between hydrodesulfurization activity in precursor calcined NiCoMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *Journal of Catalysis* Vol. 97,, pp. 219-227.
75. Qian, W., Hachiya, Y., Wang, D., Hirabayashi, K., Ishihara, A., Kabe, T., Okazaki, H., Adachi, M. (2002), "Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodesulfurization using a <sup>35</sup>S radioisotope tracer method", Vol. *Applied Catalysis A: General* Vol. 227,, pp. 19-28.
76. Germain, J. (1959), "La catalyse heterogene" Dunod, Paris, 29.
77. Berhault, G., Metha, A., Pavel, A.C., Yang, J., Rendon, L., Yácaman, M.J., Cota Araiza, L., Duarte Moller, A., Chianelli, R.R. (2001), "The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 198,, pp. 9-19.
78. Yanjiao, Y, Xin, J., Wang, L., Qiumin, Z., Guang, X., Changhai, L. (2011), "Preparation of unsupported Ni-Mo-S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates", *Catalysis Today* vol. 175,, pp. 460-466.
79. Álvarez, L., Berhault, G., Alonso-Núñez, G. (2008), "Unsupported NiMo sulfide catalysts obtained from nickel/ammonium and nickel/tetraalkylammonium thiomolybdates: synthesis and application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Catalysis Letters* Vol. 125,, pp. 35-45.
80. Brunauer, S. (1943), "The adsorption of gases and vapors", *Physical Adsorption* Vol. I, USA: Princeton University Press.
81. Joyner, L.G., Weinberger, E.B., Montgomery, C.W, (1945), "Surface area measurements of activated carbons, silica gel and other adsorbents", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 67,, pp. 2182-8.
82. Langmuir, I. (1916), "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 38,, pp. 2221-95.
83. Langmuir, I. (1918), "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 40,, pp. 1361-403.
84. Schloegl, R. (2009), "X-ray diffraction: A basic tool for characterization of solid catalysts in the working state", *Advances in Catalysis*, Vol. 52,, pp. 273-338.

85. Smith, E., Dent, G. (2005), "Modern Raman spectroscopy: A practical approach" John Wiley & Sons England.
86. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T. (2001), "Principios de análisis instrumental", 5ta ed. Mc Graw Hill España.
87. Willard, H.H. (1971), "Métodos instrumentales de análisis" 4ta ed Editorial Continental, México.
88. Thomas, J.M., Gal, P.L. (2004), "Electron microscopy and the materials chemistry of solid catalysts", *Advances in Catalysis* Vol. 48,, pp. 171-227.
89. Hansen, P.L., Helveg, S., Datye, A.K. (2006), "Atomic-scale imaging of supported metal nanocluster catalysts in the working state", *Advances in Catalysis* Vol. 50,, pp. 77-95.
90. Wagner, J.B., Cavalca, F., Damsgaard, C.D., Duchstein, L.D.L., Hansen, T.W. (2012), "Exploring the environmental transmission electron microscope", *Micron* Vol. 43,, pp. 1169-1175.
91. Niemantsverdriet, J.W. (2007), "Spectroscopy in catalysis, an introduction", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
92. Knop-Gericke, A., Kleimenov, E., Haevecker, M., Blume, R., Teschner, D., Zafeiratos, S., Schloegl, R., Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P., Nizovskii, A.I., Bluhm, H., Barinov, A., Dudin, P., Kiskinova, M. (2009), "X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes", *Advances in Catalysis* Vol. 52,, pp. 213-272.
93. Huirache-Acuña, R., Albiter, M.A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. (2006), "Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolibdotungstates", *Applied Catalysis A: General* Vol. 308,, pp. 134-142.
94. Huirache-Acuña, R., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Lara-Romero, J., Berhault, G., Rivera Muñoz, E.M. (2015), "Unsupported trimetallic HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors", *Catalysis Today* Vol. 250,, pp. 28-37.
95. Rodriguez, J.A. (1997), "Properties of Fe, Co, Ni, Cu and Zn on S/Mo(110) surfaces and MoS<sub>x</sub> films: behavior of HDS catalysts", *Polyhedron* Vol. 16,, pp. 3177-3184.

96. Chianelli, G., Prestridge, E.B., Pecoraro, T.A., Deneufville, J.P, (1979), "Molybdenum disulfide in the poorly crystalline "Rag" structure", *Science* Vol. 203,, pp. 1105-1107.
97. Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. (2003), "Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates", *Catalysis Letters* Vol. 86,, pp. 257-265.
98. Iriarte, V., Cruz Reyes, J., Del Valle, M., Alonso, G., Fuentes, S., Paraguay-Delgado, F., Romero-Rivera, R. (2017), "Trimetallic NiMoW sulfide catalysts by thermal decomposition of thiosalt blends for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* Vol. 121,, pp. 593-605.
99. Suresh, C., Pérez-Cabrera, L., Díaz de León, J.N., Zepeda, T., Alonso-Núñez, G., Fuentes Moyado, S. (2017), "Highly active CoMo/Al(10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix", *Catalysis Today* Vol. 296,, pp. 214-218.
100. Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. (1982), "The origin of catalytic synergy in unsupported CoMo HDS catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 77,, pp. 564-566.
101. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S. (2010), "Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production", *Catalysis Today* Vol. 153,, pp. 1-68.
102. Glasson, C., Geantet, C., Lacroix, M., Labruyere, F., Dufresne, P. (2002), "Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 212,, pp. 76-85.
103. Chianelli, R.R., Berhault, G. (1999), "Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials", *Catalysis Today* Vol. 53,, pp. 357-366.
104. Badoga, S., Sharma, R.V., Dalai, A.K., Adyaje, J. (2015), "Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: application in NiMo supported catalyst for hydrotreating mog heavy gas oil", *Applied Catalysis A: General* Vol. 489,, pp. 86-97.

105. Badoga, S., Chandra Mouli, K., Soni, K.K., Dalai, A.K., Adyaje, J. (2012), "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 125,, pp. 67-84.
106. Bui, N-Q., Geantet, C., Berhault, G. (2015), "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.
107. Bui, N-Q., Geanter, C., Berhault, G. (2019), "Activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts by organic additives – the particular case of maleic acid", *Applied Catalysis A: General* Vol. 572,, pp. 185-196.
108. Inamura, K., Uchikawa, K., Matsuda, S., Akai, Y. (1997), "Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species", *Applied Surface Science* Vol. 121-122,, pp. 468-475.
109. Peña, L., Valencia, D., Klimova, T. (2014), "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.
110. Saih, Y., Segawa, K. (2009), "Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Applied Catalysis A: General* Vol. 353,, pp. 258-265.
111. Desikan, A.N., Huang, L., Oyama, S.T. (1991), "Oxygen chemisorption and laser Raman spectroscopy of unsupported and silica-supported molybdenum oxide", *Journal of Physical Chemistry* Vol. 95,, pp. 10050-10056.
112. Carrier, X., Lambert, J.F., Che, M. (1997), "Ligand-promoted alumina dissolution in the preparation of MoO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Evidence for the formation and deposition of an anderson-type alumino heteropolymolybdate", *Journal of American Chemistry Society* Vol. 119,, pp. 10137-10146.
113. López-Benítez, A., Berhault, G., Guevara-Lara, A. (2017), "NiMo catalysts supported on Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for diebnzothiophene hydrodesulfurization application", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 213,, pp. 28-41.

114. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998), "Surface area and pore texture of catalysts", *Catalysis Today* Vol. 41,, pp. 207-219.
115. Ramos, M., Berhault, G., Ferrer, D.A., Torres, B., Chianelli, R.R. (2012), "HRTEM and molecular modeling of the MoS<sub>2</sub>-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> interface: understanding the promotion effect in bulk HDS catalysts", *Catalysis Science & Technology* Vol. 2,, pp. 164-178.
116. Perez de la Rosa, M., Texier, S., Berhault, G., Camacho, A., Yácaman, M.J., Mehta, A., Fuentes, S., Montoya, J.A., Murrieta, F., Chianelli, R.R. (2004), "Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis* Vol. 225,, pp. 288-299.
117. Weber, T., Muijsers, J.C., Van Wolput, J.H.M.C., Verhagen, C.P.J., Niemantsverdriet, J.W. (1996), "Basic reaction steps in the sulfidation of cristallyne MoO<sub>3</sub> to MoS<sub>2</sub>, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 100,, pp. 14144-14150.
118. Lu, J., Qi, P., Peng, Y., Meng, Z., Yang, Z., Yu, W., Qian, Y. (2001), "Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis", *Chemistry of Materials* Vol. 13,, pp. 2169-2172.
119. Sakashita, Y. (2001), "Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides", *Surface Science* Vol. 489,, pp. 45-58.
120. Galtayries, S., Wisniewski, S., Grimblot, J. (1997), "Formation of thin oxide and sulphide films on polycrystalline molybdenum foils: characterization by XPS and surface potential variations", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* Vol. 87,, pp. 31-44.
121. Venezia, A.M. (2003), "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization", *Catalysis Today* Vol. 77,, pp. 359-370.
122. Dupin, J.C., Gonbeau, D., Martin-Litas, I., Vinatier, P.H., Levasseur, A. (2001), "Amorphous oxysulfide thin films Mo<sub>y</sub>S<sub>z</sub> (M = W, Mo, Ti) XPS characterization: structural and electronic peculiarities", *Applied Surface Science* Vol. 173,, pp. 140-150.

123. Gandubert, A.D., Krebs, E., Legends, C., Costa, D., Guillaume, D., Raybaud, P. (2008), "Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study", *Catalysis Today* Vol. 130,, pp. 149-159.
124. Castner, D.G., Watson, P.R. (1991), "X-ray absorption spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy studies of cobalt catalysts. 3. Sulfidation properties in hydrogen sulfide/hydrogen", *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 95,, pp. 6617-6623.
125. Schweiger, H., Raybaud, P., Toulhoat, H. (2002), "Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions", *Journal of Catalysis* Vol. 212,, pp. 33-38.
126. Sun, M., Nelson, A.E., Adjaye, J. (2004), "On the incorporation of nickel and cobalt into MoS<sub>2</sub>-edge structures", *Journal of Catalysis* Vol. 226,, pp. 32-40.
127. Sun, M., Nelson, A.E., Adjaye, J. (2004), "A DFT study of WS<sub>2</sub>, NiWS, and CoWS hydrotreating catalysts: energetics and surface structures", *Journal of Catalysis* Vol. 226,, pp. 41-53.
128. Marchand, K., Legends, C., Guillaume, D., Raybaud, P. (2009), "A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts", *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* Vol. 64,, pp. 719-730.
129. Ding, S.J., Jiang, S.J., Zhou, Y.S., Wei, Q., Zhou, W.W. (2017), "Catalytic characteristics of active coner sites in Co\_Mo\_S nanostructure hydrodesulfurization – A mechanism study based on DFT calculations", *Journal of Catalysis* Vol. 345,, pp. 24-38.