



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, **24 de junio de 2020**

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **ANA MARÍA GALÁN PÉREZ**, identificado(a) con **C.C. No. 1.143.448.727** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON ESTAÑO EN CATALIZADORES CoMo-S/Al₂O₃ PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO** presentado y aprobado en el año **2020** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICA**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma *Ana M. Galán Pérez*
ANA MARÍA GALÁN PÉREZ

C.C. No. 1.143.448.727 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

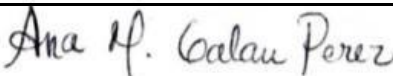
Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **24 de junio de 2020**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON ESTAÑO EN CATALIZADORES CoMo-S/Al₂O₃ PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO
Programa académico:	QUÍMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	ANA MARÍA GALÁN PÉREZ						
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	1.143.448.727	
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON ESTAÑO EN CATALIZADORES CoMo-S/Al ₂ O ₃ PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO
AUTOR(A) (ES)	ANA MARÍA GALÁN PÉREZ
DIRECTOR (A)	ESNEYDER PUELLO POLO
CO-DIRECTOR (A)	JAYSON FALS GUERRA
JURADOS	MARÍA LILIANA OSPINA CASTRO CARLOS TOLOZA TOLOZA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE	QUÍMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	CIUDADELA UNIVERSITARIA
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2020
NÚMERO DE PÁGINAS	58
TIPO DE ILUSTRACIONES	DESCRIBIR TIPO DE ILUSTRACIONES: Ilustraciones, Mapas, Retratos, Tablas, gráficos y diagramas, Planos, Láminas y/o Fotografías (Si aplica, sino usa No Aplica)
MATERIAL ANEXO (Video, audio, multimedia o producción electrónica)	NO APLICA
PREMIO O RECONOMIENTO	NO APLICA

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON ESTAÑO EN CATALIZADORES CoMo-
S/ Al_2O_3 PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO

ANA MARÍA GALÁN PÉREZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE QUÍMICO

PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO
Y NUEVOS MATERIALES
PUERTO COLOMBIA

2020

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON ESTAÑO EN CATALIZADORES CoMo-
S/ Al_2O_3 PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO

ANA MARÍA GALÁN PÉREZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

Director:

ESNEYDER PUELLO POLO Ph.D

Codirector:

JAYSON FALS GUERRA Ph.D

PROGRAMA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO

Y NUEVOS MATERIALES

PUERTO COLOMBIA

2020

NOTA DE ACEPTACION

DIRECTOR(A)

JURADO(A)S

DEDICATORIA

A mis padres Cecilia Pérez y Pedro M. Galán y mis abuelitos Timo Perez, Blanca Diaz y mis angelitos en el cielo Emiliano Galán y Rosita Ortiz.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios, mis padres y mi familia, durante el tiempo que me llevó culminar mis estudios, recibí su apoyo en todo momento de cada uno de ellos para así lograr muchos de mis objetivos. A la Universidad del Atlántico al darme la oportunidad de ser admitida en el programa de química. Gracias al profesor William Vallejo, me enseñó lo maravillosa que es la fisicoquímica, al profesor Hannael Ojeda y la profesora María Liliana Ospino.

Conocí personas que se convirtieron en mi familia, me brindaron su amistad y apoyo incondicional. Con cada una de las personas que voy a mencionar pase alegrías y tristezas, serán el recuerdo más preciado que guardaré. Gracias por los consejos y todos los ratos agradables que pasé en cada clase y tiempo libre durante este proceso, mi mejor amiga Loraine Castro, Alisson Rodelo, Milly Fonseca, Alex González, Dayana Orozco, Katherin Ricardo Fernel Sampayo, Andrea Pérez, Clara Camacho, Luis Rodríguez, Katty Castillo, Dayana Arcón y Angie Camargo.

Gracias

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de CoMo soportados sobre Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Sn al 1% en peso) para comparar su hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno (DBT). La síntesis se realizó por impregnación incipiente secuencial de Co y Mo en cada soporte. Los catalizadores se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) y titulación potenciométrica de n-butilamina para la determinación de la acidez. Los análisis de FRX se determinó los elementos metálicos y relación Mo/Co de cada catalizador, para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ fue cercana a 6 y $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ fue de 10. FT-IR las bandas de estaño ni molibdeno se aprecian fácilmente, debido a su tenue estiramiento, hay evidencia en los dos catalizadores de bandas características de los grupos -OH, N-H, Al-O-Al y H_2O . A partir de UV-Vis DRS al adicionar SnO_2 mostró especies de molibdeno tetraédricas, especies difíciles de sulfurar, hay un desplazamiento de la región del cobalto hacia longitud de onda menor, ocasiona una menor posibilidad de la formación de especies $\text{Co}^{2+}_{\text{th}}$. La cantidad de sitios ácidos disminuye para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (0.996 meq/g) con respecto a $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ (1.960 meq/g) porque la presencia de estaño disminuye la acidez. Con respecto a la evaluación catalítica, ambos catalizadores presentan como producto principal el bifenil (BP), lo que confirma la orientación de las reacciones hacia la desulfuración directa (DDS), además se observó que para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$, es mucho más activo hacia la HDS, presentando un porcentaje de conversión de 91% mientras que para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ de 66%.

Palabras claves: Hidrodeshulfuración, dibenzotiofeno, estaño, CoMo, Al_2O_3 .

ABSTRACT

CoMo catalysts supported on Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (1% by weight Sn) were synthesized to compare their dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization. The synthesis was performed by sequential incipient impregnation of Co and Mo in each support. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (FRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis spectroscopy by diffuse reflectance (UV-Vis DRS) and potentiometric titration of n-butylamine for the determination of acidity. The FRX analyzes determined the metallic elements and Mo/Co ratio of each catalyst, for $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ it was close to 6 and $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ was 10. FT-IR the bands of tin or molybdenum are appreciated facially, due to their slight stretching, there is evidence in the two catalysts of characteristic bands of the groups -OH, N-H, Al-O-Al and H_2O . From UV-Vis DRS, when adding SnO_2 , it showed tetrahedral molybdenum species, difficult to sulphure species, there is a displacement of the cobalt region towards a shorter wavelength, causing a lower possibility of the formation of $\text{Co}^{2+}_{\text{th}}$ species. The amount of acid sites decreases for $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (0.996 meq/g) with respect to $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.960 meq/g) because the presence of tin decreases acidity. With respect to the catalytic evaluation, both catalysts have as main product biphenyl (BP), which confirms the orientation of the reactions towards direct desulfurization (DDS), it was also observed that for $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, it is much more active towards HDS, presenting a conversion rate of 91% while for $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ of 66%.

Keywords: Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, tin, CoMo, Al_2O_3 .

CONTENIDO

	Pág
LISTA DE TABLAS	1
LISTA DE FIGURAS.....	2
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	3
1. INTRODUCCIÓN	4
2. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE.....	5
2.1. GENERALIDADES.	5
2.1.1. Normativas colombianas para los límites permisibles del contenido de azufre en combustibles.....	6
2.2. HIDROTRATAMIENTO (HDT).	7
2.2.1. Hidrodesulfuración (HDS).	8
2.2.1.1. Mecanismo de reacción.....	9
2.2.1.2. Catalizadores en HDS.	10
2.2.1.3. Catalizadores CoMoS.	11
2.3. MODELOS DE ESTUDIOS EN HDS.	15
2.3.1. Modelo Brim.	15
2.3.2. Modelo Rim-edge.....	17
2.4. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE.	18
2.5. CATALIZADORES MODIFICANDO γ -Al ₂ O ₃ CON ESTAÑO.....	20
3. METODOLOGÍA.....	22
3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.	22
3.1.1. Modificación de Al ₂ O ₃ con estaño (Al ₂ O ₃ -SnO ₂)	22
3.1.2. Preparación de precursores catalíticos (CoMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/Al ₂ O ₃ -SnO ₂)	23
3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.	23
3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	23
3.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	24
3.2.4. Titulación potenciométrica de n-butilamina para la determinación de la acidez.	24
3.2.5. Evaluación Catalítica de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	24

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.	26
4.1.1.	Fluorescencia de rayos X (FRX).	26
4.1.2.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	27
4.1.3.	Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS).	28
4.1.4.	Titulación potenciométrica de n-butilamina para la determinación de la acidez.	30
4.2.	Evaluación catalítica de los catalizadores.	32
5.	CONCLUSIONES	36
7.	REFERENCIAS	38
8.	ANEXOS	45
8.2.	Ecuación de conversión para la conversión de dibenzotiofeno.	48
8.3.	Ecuación para determinar la concentración del DBT transcurrida en el tiempo.	48
8.4.	Ecuación para la determinación de la concentración inicial de DBT.	48
8.5.	Ecuación de velocidad y constante.	49
8.6.	Ecuación de selectividad.	49

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad y porcentaje de azufre. ^[7]	5
Tabla 2. Principales gases contaminantes presentes en el petróleo ^[11]	6
Tabla 3. Procesos relacionados con el hidrotratamiento. ^[14]	7
Tabla 4. Composición experimental para Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , CoMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/Al ₂ O ₃ -SnO ₂	26
Tabla 5. Determinación de las zonas acidas en los materiales utilizados por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina	32
Tabla 7. Porcentaje de rendimiento del 20% de conversión para los productos de reacción.....	35

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Fig. 1. Productos de reacción para la HDS de dibenzotiofeno ^[22]	10
Fig. 2. Estructura de láminas de la fase S-Mo-S con el promotor Co. ^[28]	11
Fig. 3. Descripción gráfica de las diferentes fases que se encuentran en el soporte. ^[30]	12
Fig. 4. Estructura monolaminar de la fase CoMoS tipo I. ^[33]	13
Fig. 5. Estructura de múltiples láminas de la fase CoMoS tipo II. ^[33]	14
Fig. 6. Representación esquemática de las diferentes estructuras de CoMoS. ^[36]	14
Fig. 7. Representación esquemática del modelo Brim en la hidrodesulfuración. ^[38]	15
Fig. 8. Representación de la monocapa de MoS ₂ y un modelo de esferas de los sitios Brim de la estructura, el S es de color amarillo y el Mo de color azul. ^[37]	16
Fig. 9. Esquema general del modelo rim ^[42]	17
Fig. 10. Sitios Rim que ocurre en la HYD y en los bordes de los discos HYD y DDS. ^[43]	18
Fig. 11. Rampa de temperatura para calcinación de los catalizadores.....	22
Fig. 12. Esquema del reactor utilizado en el proceso de sulfuración.	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 13. Esquema principal de un reactor batch.....	25
Fig. 15. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los soportes (a) Al ₂ O ₃ y (b) Al ₂ O ₃ - SnO ₂	28
Fig. 16. Espectroscopía de refractancia difusa de los catalizadores (a) CoMo/Al ₂ O ₃ (b) CoMo/Al ₂ O ₃ - SnO ₂	29
Fig. 17. Titulación potenciométrica con n-butilamina 0.1 N para (◆) Al ₂ O ₃ , (▲) Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , (■) CoMoS/Al ₂ O ₃ , (●) CoMoS/Al ₂ O ₃ -SnO ₂	31
Fig. 18. %Conversión con respecto al tiempo en la HDS de DBT (◆) CoMoS/Al ₂ O ₃ , (▲) CoMoS/Al ₂ O ₃ - SnO ₂	33
Fig. 19. Rendimiento de las reacciones de HDS de DBT (a) CoMo/Al ₂ O ₃ . (b) CoMo/Al ₂ O ₃ -SnO ₂ . BP (◆), DCH (▲) y CHB (●).....	34

LISTA DE ACRÓNIMOS

API	Instituto americano de petróleo
SO _x	Óxidos de azufre
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HCQ	Hidrocraqueo
HDO	Hidrodesoxigenación
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
BF	Bifenil
HYD	Hidrogenación
CHB	Ciclohexilbenceno
THDBT	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT	1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
MoS ₂	Sulfuro de Molibdeno
Co ₉ S ₈	Sulfuro de cobalto
CUS	Sitios de coordinación no saturados
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
MgO	Magnesia
UV-Vis DRS	Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
FRX	Fluorescencia de rayos X
IMS	Interacción metal-soporte

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria petrolera asume el reto de producir combustibles con bajas concentraciones de contaminantes azufrados; dado que es una de las principales causas de contaminación del aire. ^[1]

Una alternativa a esta problemática es el hidrotratamiento (HDT); conocido como uno de los procesos más importantes que se llevan a cabo en las refinerías. Este método se fundamenta, en la reducción y eliminación bajo presión de hidrógeno, del azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en diferentes fracciones del petróleo. ^[2,3]

Dentro de los procesos que están relacionados con el HDT se encuentra la hidrodesulfuración (HDS), que consta, de una reacción catalítica entre el hidrógeno y el azufre presente en el crudo. Su objeto es remover y saturar este tipo de compuestos indeseables, hasta aumentar la estabilidad y calidad del proceso. ^[2,3] Cabe mencionar, que los catalizadores convencionales, presentan ciertas desventajas sobre las interacciones entre el metal y el soporte, por tal motivo se sugiere varios métodos de síntesis, uno de ellos es involucrar en la fase activa cobalto y molibdeno pues generan una alta actividad entre las fases metálicas y el soporte, mejorando la dispersión, morfología y resistencia a la formación del coque. ^[1,3]

En efecto, mejorar el diseño de los catalizadores a partir de la fase activa o hacer la modificación del soporte en el catalizador, genera un efecto positivo en sus propiedades, siendo un entorno prometedor dado que se reducen costo en el proceso. ^[4]

Entre tanto, el objetivo de esta investigación es mejorar la actividad de los catalizadores, alterando su naturaleza bajo la modificación de sus propiedades ácido-base al incorporar un heteroátomo inorgánico como el cobalto, molibdeno y estaño.

2. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE

2.1. GENERALIDADES.

El petróleo es la materia prima con mayor demanda para la producción mundial de energía, siendo la fuente principal empleada para la obtención de combustibles de tipo fósil como la gasolina, queroseno, diésel, lubricantes, asfaltos y entre otros.^[5] Dentro de su composición hay una elevada concentración de compuestos orgánicos: hidrocarburos, carbono, hidrógeno, heteroátomos tales como el oxígeno, azufre, nitrógeno y algunos metales^[6] La composición elemental y el color del petróleo varían con respecto del lugar y edad de los yacimientos, los cuales han sido clasificados por el instituto americano de petróleo (API) de acuerdo a la densidad y porcentaje de azufre como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad y porcentaje de azufre.^[7]

Configuración de refinería	Grado API	S, %P
Super ligero	42.4	0.4
Ligero	30.9	2.0
Pesado	25.9	2.8

El azufre presente en el crudo es el mayor contaminante, se puede manifestar a través de cuatro grupos importantes: mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos, interfiriendo en los productos de refinado presentes en gran proporción en las fracciones más pesadas. Se presenta como ácido sulfhídrico disuelto en el crudo, por medio de compuestos hidrocarbonados y es desprendido como sulfuro de hidrógeno.^[8] Asimismo los productos de la combustión del combustible en el motor, son responsables de las emisiones de gases de

óxido de azufre (SO_x), siendo dañinos para los seres vivos, estos se asocian a las partículas suspendidas que suben a la atmósfera dando la formación de sulfatos y la lluvia ácida que deteriora edificios, acidifica el suelo, causa enfermedades respiratorias y contribuyen al envenenamiento de los catalizadores. [9, 10] En la tabla 2 se resumen los gases contaminantes generados, tóxicos o no tóxicos y efecto a largo o corto plazo.

Tabla 2. Principales gases contaminantes presentes en el petróleo [11]

Especies	Tóxico	No tóxico	Corto plazo	Largo plazo	Efectos
CO ₂		X		X	Efecto invernadero
CO	X		X		Efectos letales
NO _x	X		X		Generación de O ₃
Olefinas		X		X	Generación de O ₃
SO _x	X		X	X	Lluvia ácida
Benceno	X		X		Carcinogénico

2.1.1. Normativas colombianas para los límites permisibles del contenido de azufre en combustibles.

La búsqueda de nuevas alternativas se ha desarrollado para reducir los contaminantes y de esta manera obtener combustibles más limpios y disminuir las emisiones de gases tóxicos. Sin embargo, el continuo agotamiento de cortes de petróleo liviano y mediano, se ven en la necesidad de imponer en las refinerías el empleo de aquellas fracciones más pesadas para la comercialización, con mayor concentración de compuestos azufrados y nitrogenados. Ecopetrol, una de las refinerías más importantes en Colombia, desde los años noventa el contenido de azufre en los combustibles era de 5000 ppm, hasta entonces la concentración llegó a menos de 50 ppm de azufre, según lo establecen las resoluciones 1180 de 2006 y 90963

de 2014, esta refinería ha trabajado para satisfacer las normativas ambientales y disminuir la producción de gases contaminantes para no afectar al estado colombiano. ^[12]

2.2. HIDROTRATAMIENTO (HDT).

El hidrotratamiento se clasifica en dos grupos, la hidroconversión, es la capacidad de convertir las estructuras orgánicas en productos más livianos y la hidrogenólisis, es la ruptura de enlaces sigma de heteroátomos con el carbono. ^[13] Los procesos del HDT dependen de las condiciones de operación y el catalizador óptimo con diferentes características, puesto que su principal función es disminuir la presión en la caída por dentro del reactor y de esta manera lograr eliminar el heteroátomo objetivo. ^[14] No obstante se puede lograr aumentando la presión de hidrógeno (pero no todas las refinerías tienen la capacidad de trabajar a presiones más altas de las que ya están establecidas para las unidades de HDT). En la tabla 3 se presenta los diferentes procesos relacionados con el hidrotratamiento.

Tabla 3. Procesos relacionados con el hidrotratamiento. ^[14]

Procesos	Tratamiento
Hidrodesulfuración (HDS)	Eliminación de azufre de una molécula sulfurada en presencia de hidrógeno.
Hidrodesnitrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada en presencia de hidrógeno.
Hidrocraqueo (HCQ)	Rompimiento de una molécula orgánica larga en otra más corta en presencia de hidrógeno
Hidrodesoxigenación (HDO)	Remoción de oxígeno de una molécula orgánica nitrogenada en presencia de hidrógeno.

Las condiciones de reacción en general de HDT son llevadas a cabo entre 20-80 bar de presión (2170-12,512 kPa), temperaturas tan elevadas como 400°C-450°C, utilizando uno o más reactores con catalizadores dependiendo del tipo de producto a tratar. Las reacciones de alimentación se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo empleando catalizadores a base de óxidos metálicos a hidrocarburos presentes en el crudo, dando como resultados los productos de ácido sulfhídrico, amoniaco, hidrocarburos saturados y metales libres. ^[15]

2.2.1. Hidrodesulfuración (HDS).

En las reacciones de HDS se analizan compuestos heterocíclicos, que dependen de la reactividad de las moléculas, no obstante, están directamente relacionada con su peso molecular, es decir, una molécula azufrada que tenga un peso molecular menor será más reactiva y menos refractaria, por el contrario, cuando hay un aumento de su peso molecular son menos reactivas y más refractarias en HDS. ^[16]

Las condiciones de operación de HDS son de 300-450°C de temperatura, con una presión de 55 a 70 atm aproximadamente. Los reactores más comunes son los de lecho fijo, alimentando con una mezcla reactiva de hidrógeno, bajando por medio del reactor y de esta manera dándose a cabo las respectivas reacciones entre los reactivos y el H₂. Estas condiciones de operación dependen del tipo y naturaleza de fracción a tratar, o sea puede variar desde la temperatura hasta el tipo de catalizador empleado. ^[17]

El principal objetivo de la hidrodesulfuración es disminuir las emisiones de azufre provocadas por la combustión de los automóviles, aeronaves, barcos o las plantas de petróleo y alcanzando con los estándares fijados por las normas ambientales. ^[18]

2.2.1.1. Mecanismo de reacción.

La HDS para compuestos como el dibenzotiofeno (DBT) a partir de estudios de tipo cinético, se ha propuesto en la literatura dos rutas de reacción que pueden ocurrir durante el proceso de separación, (i) Desulfuración directa (DSD) o hidrogenólisis, la vía más rápida, debido a que hay una ruptura directa del enlace entre el azufre y el carbono sin complicar los anillos aromáticos, obteniendo como producto el bifenil (BP) y (ii) La hidrogenación (HYD) se da a partir de un anillo aromático anticipando la hidrogenólisis del enlace entre el carbono y el azufre, dando como productos el ciclohexilbenceno (CHB), los intermediario 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), siendo muy inestables, reactivos y difíciles de aislar para su detección, desulfuran rápidamente obteniéndose CHB como producto secundario. Por medio de la hidrogenación secuencial del BP da la producción de CHB. Otro de los productos es el dicitclohexil (DCH), producto terciario formado en trazas mediante la hidrogenación lenta de CHB formada por cualquiera de las dos vías ^[19, 20].

Las reacciones de HDS que se han llevado a cabo, no exponen con claridad los mecanismos de reacción sobre las moléculas sulfuradas como el DBT, por ende, se ha propuesto dos rutas de reacción, teniendo en cuenta los productos obtenidos con el fin de dar respuestas concretas a los resultados del proceso. ^[21] En la figura 1, se presenta el mecanismo de reacción de HDS para el dibenzotiofeno, la primera es la hidrogenación de compuestos insaturados y el segundo es de hidrogenólisis o desulfuración directa de los enlaces C-S.

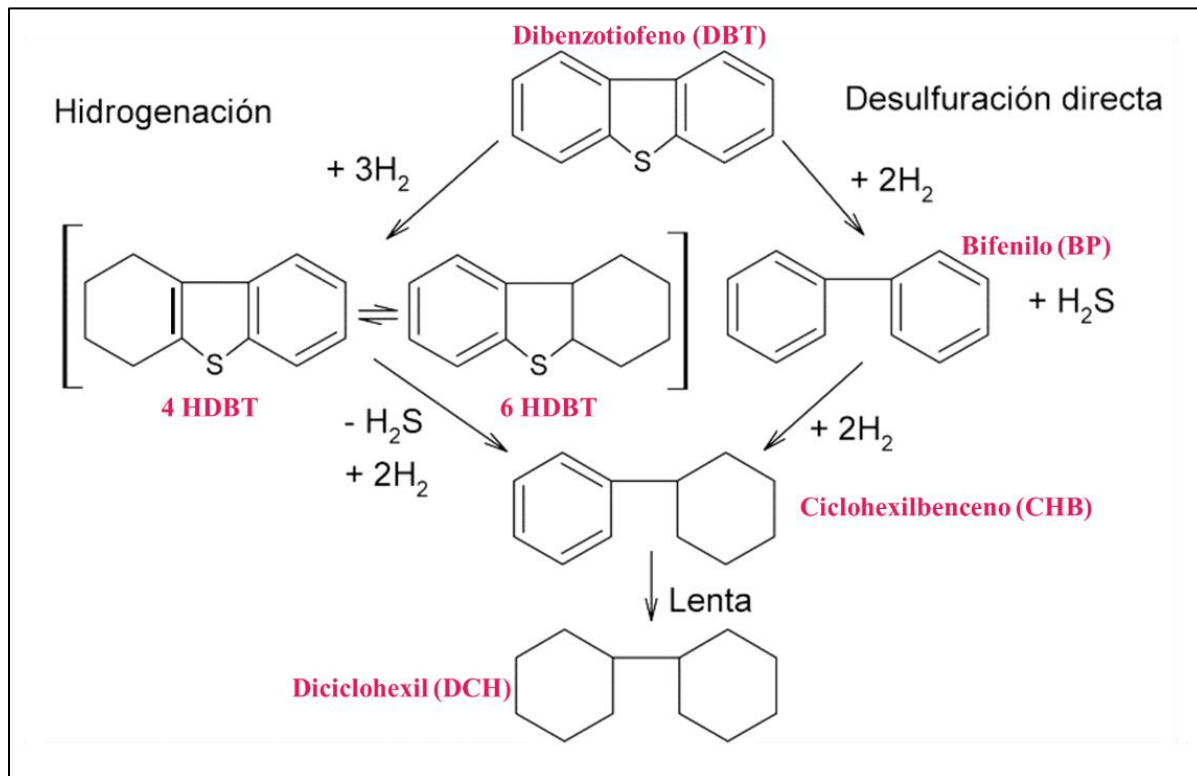


Fig. 1. Productos de reacción para la HDS de dibenzotiofeno [22]

2.2.1.2. Catalizadores en HDS.

A nivel industrial los catalizadores empleados para el proceso de HDS son óxidos metálicos del grupo VI y VIII soportados en un material estable y de alta área específica, favoreciendo así la dispersión de los centros activos, con mejores rendimientos, rentabilidad y resistencia a las condiciones elevadas de HDT [23, 24] Entre los catalizadores utilizados en la HDS se encuentran combinaciones de tungsteno o molibdeno considerados especies más activas, para las reacciones de HDS, y metales de transición como el níquel, cobalto y hierro excelentes promotores en procesos catalíticos. [25]

Los precursores convencionales son el NiMo, NiW y CoMo (10- 20%w de Mo o W y 4-6%w de Co o Ni) soportados sobre γ -Al₂O₃. [26] Cada catalizador cumple un papel específico, dependiendo

del tipo de proceso de HDT y la relación de actividad/selectividad, es decir, cada uno de estos catalizadores van a presentar vías de reacción diferentes, por ejemplo, el catalizador NiMo aporta gran rendimiento y desempeño en HDN y para la HID de compuestos aromáticos. Asimismo, el sistema NiW se utiliza para HDN y HID, sin embargo, la selectividad en HDS es baja, pero su actividad es alta, tanto así que soporta las condiciones severas de operación sin producir coque. El catalizador CoMo es uno de los más actos para la desulfuración en HDS en DBT, puesto que las propiedades de sus moléculas conllevan a la ruta de DSD, por lo tanto, se promueve el cobalto sobre la fase sulfuro de molibdeno (MoS_2). [23, 24]

En la química de los catalizadores existe el efecto llamado “sinergismo” entre los promotores y el Mo o W presentes en HDT, dicho efecto consiste en que la actividad de los dos elementos en el mismo sistema es mayor que cuando la actividad de cada uno está por separada. [26].

2.2.1.3. Catalizadores CoMoS.

La fase activa de un catalizador está compuesta por una serie de láminas S-Mo-S acompañado de un promotor (cobalto) en el mismo plano que el Mo (ver figura 2) [27]

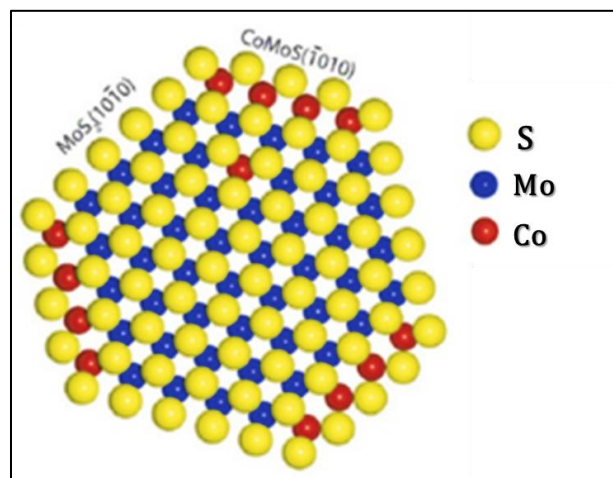


Fig. 2. Estructura de láminas de la fase S-Mo-S con el promotor Co. [28]

Los catalizadores de CoMoS en HDS, están promovidos por nanopartículas hexagonales de MoS_2 , se mantienen dispersas en el soporte situadas en los bordes y a su vez actúan como sitios activos en la reacción de HDS. Los catalizadores de sulfuro de molibdeno (MoS_2) son más activos cuando se promueven adicionando Co o Ni en forma de sulfuro al catalizador, formando una mezcla bifásica de fases de sulfuro, alúmina, capas de MoS_2 y sulfuro de cobalto (Co_9S_8), los átomos del promotor ocupan los bordes y esquinas del MoS_2 formando el modelo CoMoS. (Ver figura 3) [29]

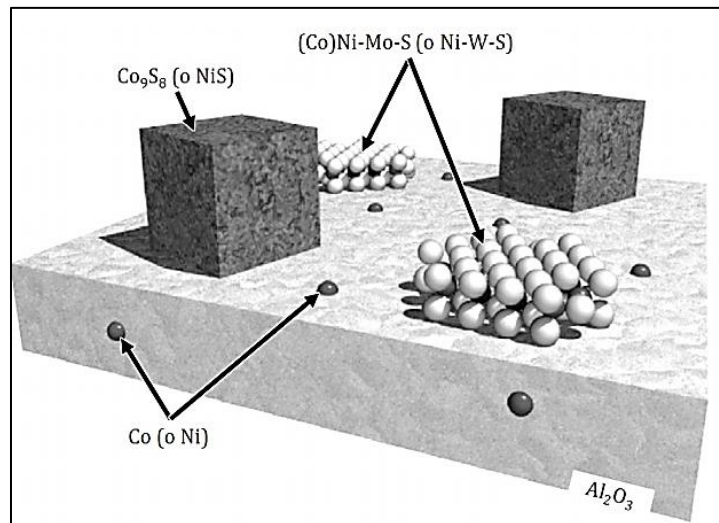


Fig. 3. Descripción gráfica de las diferentes fases que se encuentran en el soporte. [30]

La estructura CoMoS, tiene como función representar los sitios activos en los catalizadores, hay dos tipos de sitios CoMoS tipo I y II, pretende explicar las diferentes interacciones que hay en la fase activa. La estructura CoMoS tipo I se considera la menos activa catalíticamente, debido a que no está lo suficientemente sulfurada y presenta una fuerte interacción electrónica con la alúmina por medio de los enlaces Mo-O-Al, formando una sola capa con el Co en sus bordes. [31] La interacción fuerte que hay entre dichos enlaces del metal y los grupos

-OH que hay en la superficie de la alúmina, tienden a tener un carácter básico y neutro, que se producen durante la calcinación, formando estructuras monolaminares (ver figura 4) que dificultan la sulfuración. [32]

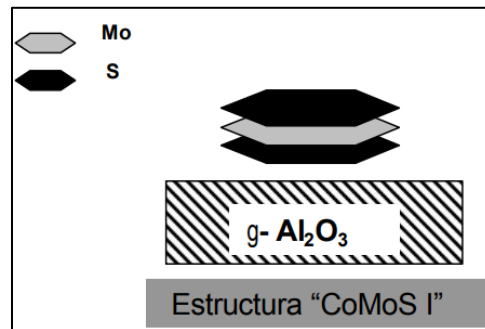


Fig. 4. Estructura monolaminar de la fase CoMoS tipo I. [33]

Por otra parte, la estructura CoMoS tipo II puede llegar a ser hasta dos veces más activo que la fase tipo I, están completamente sulfurados, presentando una menor o en dicho caso ninguna interacción con el soporte, se suele creer que tienen una alta actividad intrínseca, se atribuye a la sulfuración completa de en su estructura, lo que aumenta la formación de este tipo de fase. En las estructuras de CoMoS tipo II como no hay una gran interacción con el soporte ocurre que el MoS_2 se apila en múltiples láminas aglomerada y de mayor tamaño (ver figura 5) con cobalto en toda en toda la superficie, mejorando así la actividad y selectividad en el proceso de HDS. [34]

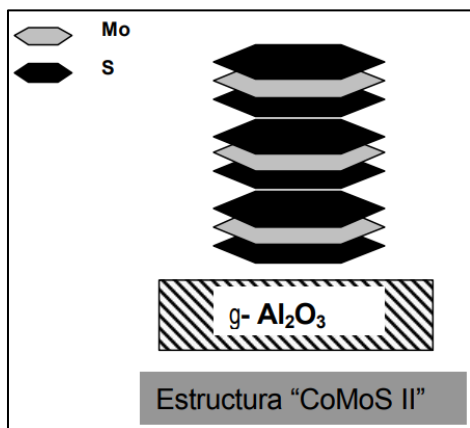


Fig. 5. Estructura de múltiples láminas de la fase CoMoS tipo II. [33]

Estudios recientes han propuesto la existencia de una estructura CoMoS tipo III en HDS. Consiste en transformar la orientación de las láminas de MoS₂, que está ligada de una base (Tipo II) a otra por los bordes (Tipo III). Este cambio está vinculado con la ruptura de los enlaces Mo-O-Al durante el proceso de sulfuración, además aumenta la cantidad de sitios activos mayor que la estructura CoMoS tipo II. [35] En la figura 6 se presenta un esquema general de los 3 tipos de estructura CoMoS.

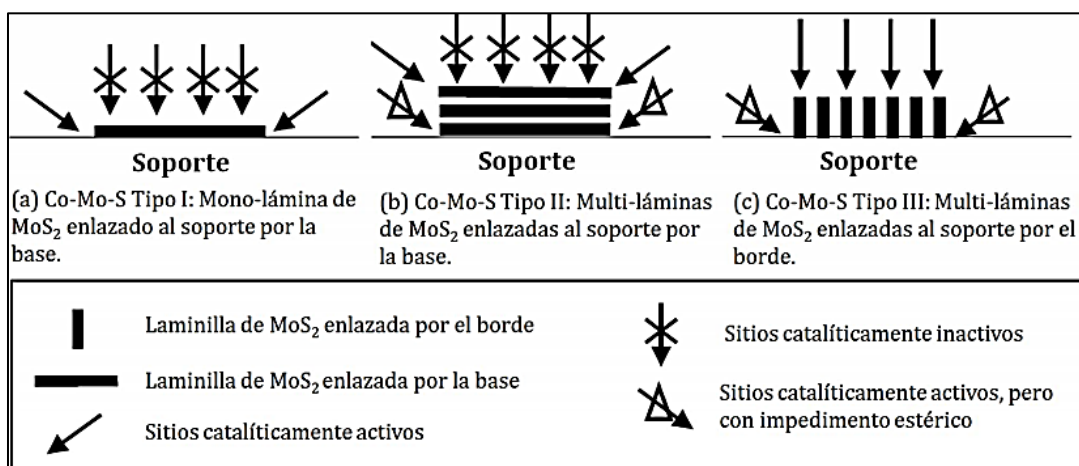


Fig. 6. Representación esquemática de las diferentes estructuras de CoMoS. [36]

2.3. MODELOS DE ESTUDIOS EN HDS.

La actividad de cada una de las vías de desulfuración se relaciona con la concentración de cada uno de los sitios en los bordes y la selectividad con la cinética de reacción y sensibilidad en los efectos de adsorción e inhibición. [37] Topsøe & Daage y Chianelli han propuesto dos modelos con el fin de explicar en detalle las rutas de desulfuración en HDS con los modelos sitios brim y sitios rim.

2.3.1. Modelo Brim.

El modelo brim consiste en nanopartículas de MoS_2 con dos sitios catalíticos denominados sitios de brim y bordes. La HYD en los enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ ocurre en los sitios brim y la DDS en la ruptura directa de los enlaces $\text{S}-\text{C}$, en los bordes. La esquematización de estos sitios se presenta en la figura 7. [38]

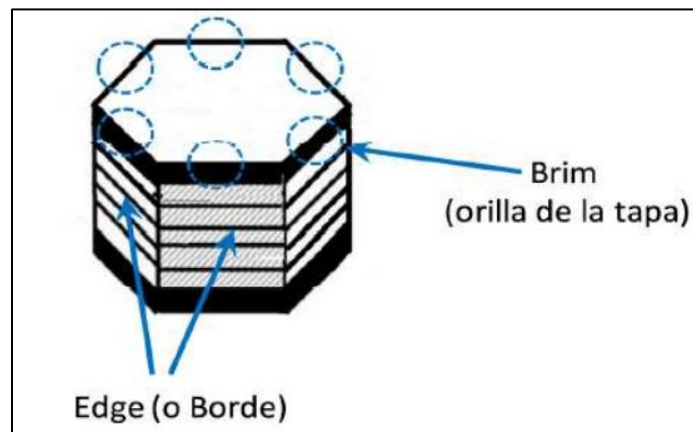


Fig. 7. Representación esquemática del modelo Brim en la hidrodeshidrosulfuración. [38]

A partir de la técnica Microscopio de efecto túnel, se ha observado que el MoS_2 tiene una monocapa con aspecto de triángulo formando un equilibrio de las nanopartículas en su

estructura sulfurada. La franja amarilla y brillante en la figura 8, es la región brim adyacente a los bordes del Mo, el azufre se encuentra en forma de dímeros que están coordinados como el Mo en la cima del borde. [39]

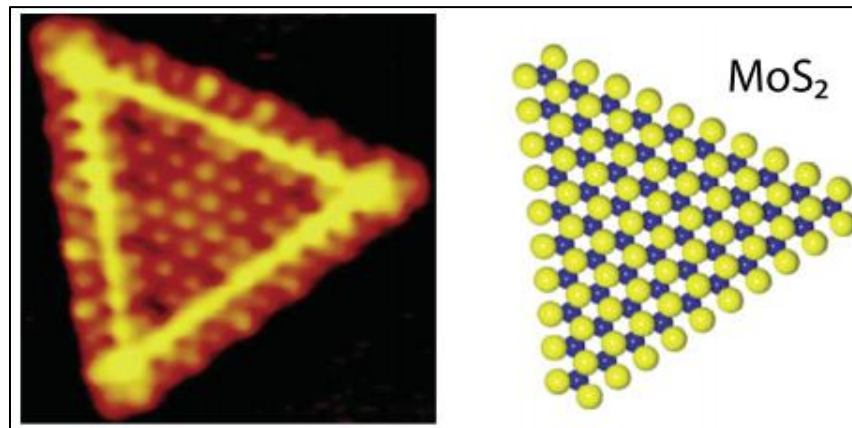


Fig. 8. Representación de la monocapa de MoS₂ y un modelo de esferas de los sitios Brim de la estructura, el S es de color amarillo y el Mo de color azul. [37]

El modelo brim propone que hay una mejora de la actividad en la HYD de estos sitios, al aumentarlos evita que haya un apilamiento de las placas del MoS₂, y tiene un efecto negativo ya que, hay una alta posibilidad de la formación de estructuras de tipo CoMoS tipo II. Este apilamiento formado reduce el número de los sitios brim que se encuentran (los sitios brim solo se encuentran en la superficie). Las reacciones de HYD pueden presentar los posibles sitios generales, debido a que está menos impedido por lo tanto la molécula se hidrogena primero. Cuando se adsorbe cerca del sitio brim, pero hay presencia de sitios de coordinación insaturados (CUS) se prevé a la ruta de DDS [40]

2.3.2. Modelo Rim-edge.

El modelo Rim-edge, se caracteriza por la adsorción, las configuraciones del borde y las interacciones que está involucrada la modificación electrónica de la parte superior de las nanopartículas del MoS₂.^[37]

El MoS₂ tiene una estructura de disco (ver figura 9), en el interior su estructura bidimensional se observa que un ion de molibdeno está rodeado con seis iones de azufre dando una disposición espacial prismática trigonal. El sulfuro se encuentra enlazado débilmente con tres átomos de molibdeno ocasionando una interacción débil con el siguiente disco. El arreglo cristalino del MoS₂ ayuda a determinar que cristal tiene una diferencia geométrica en cada cristalito, de esta manera saber con certeza la fase sulfurada. El MoS₂ mantiene cada disco unido gracias a las fuerzas débiles de Van der Waals.^[41, 42]

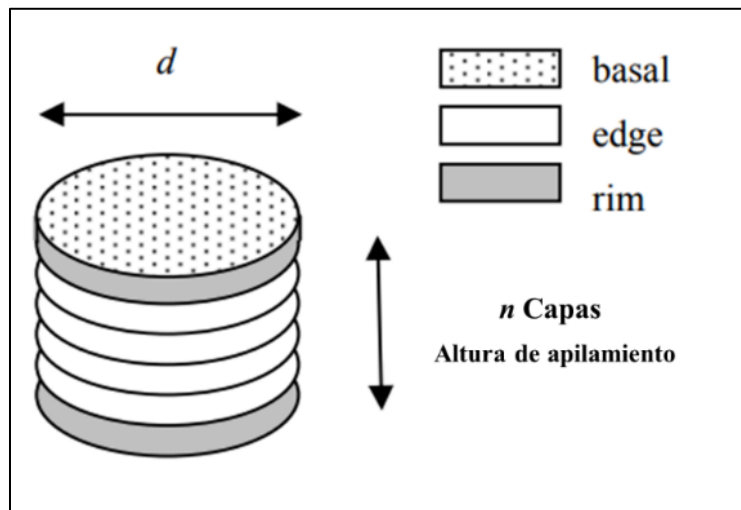


Fig. 9. Esquema general del modelo rim^[42]

De acuerdo a este modelo la HYD de DBT a THDBT se lleva a cabo en los discos o capas superiores e inferiores de los sitios rim de MoS_2 , mientras tanto la ruta DDS a BP son catalizadas en los bordes de los discos como se muestra en la figura 10. [37]

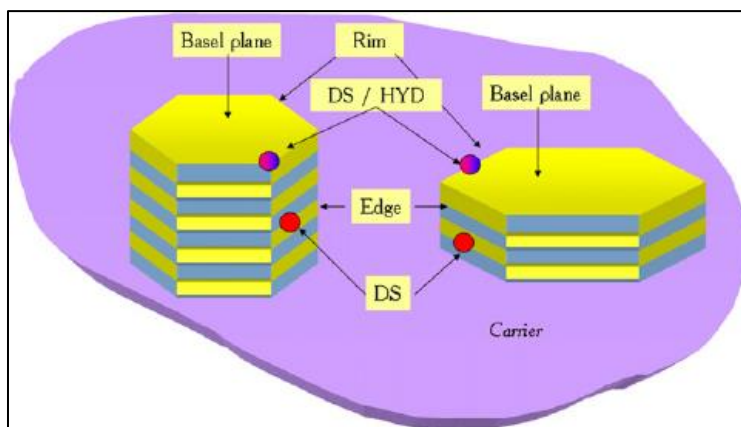


Fig. 10. Sitios Rim que ocurre en la HYD y en los bordes de los discos HYD y DDS. [43]

La selectividad va ligada a la cantidad de capas o discos que haya, esto quiere decir que cuando se incrementa la cantidad de discos, mejorará la selectividad para las reacciones de HYD, ya que hay un alto grado de instauración coordinativa, por lo tanto, el catalizador tiene un grado menor de apilamiento y la selectividad aumentará para aquellos productos hidrogenados. [42, 43]

2.4. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE.

En el diseño de un catalizador su soporte es el más estudiado, ya que, es un factor clave para la comprensión de los mecanismos y propiedades con cada una de las especies metálicas. El soporte más importante que hay en la actualidad es la alúmina, gracias a sus propiedades

mecánicas, capacidad de dispersar la fase activa y economía, sin embargo, presenta indeseables interacciones metal-soporte, puesto que presenta desventajas como desactivación o envenenamiento del catalizador. Este inconveniente se puede mejorar realizando su modificación. [44]

Uno de los soportes más prometedores es $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ha llamado la atención por sus propiedades químicas y superficiales, para el HDT, dependiendo de la síntesis presenta resultados prometedores, mejorando aspectos como las propiedades texturales. [45] Reportes presentan el uso del soporte para CoMo y NiMo en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT (4,6-Dimetildibenzotiofeno). Se utilizó diferentes porcentajes de TiO_2 (8 y 25%) con Al_2O_3 pura. La adición de TiO_2 mejoró la actividad para la reacción con 4,6-DMDBT aumentando la hidrogenación y para DBT reveló una menor actividad bastante significativa, porque presenta una menor conversión de DBT, suponen que hay un número menor de sitios activos para la DDS, ya que no va acompañada de la HYD del anillo aromático al anillo vecino que contiene el azufre del 4,6-DMDBT. [46]

Se ha reportado la modificación de Al_2O_3 con metales alcalinos, proponiendo el catalizador CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}(x)$ modificado con diferentes porcentajes de litio, con el fin de que sea más activo y selectivo en el proceso de HDT. La magnesia (MgO) presenta una mayor desulfuración disminuyendo la HYD, sin embargo, es un soporte que hay que trabajar con mucho cuidado debido a que es higroscópica y puede colapsar su área específica. La incorporación de litio muestra que hay una mayor dispersión de las especies tetraédricas e incrementa la selectividad hacia la ruta DDS por los sitios básicos que se generan en la superficie del catalizador, dando así un mayor incremento en el rendimiento. [47]

El MCM 41 es otro de los soportes que se ha modificado con la Al_2O_3 . En este estudio se utilizó como soporte el MCM41- Al_2O_3 nombrado AM(x), para la eliminación de la mayor cantidad de azufre en la HDS. Se modificó a diferentes relaciones molares de Si/Al (10, 25 y 50), con soluciones de Ni+W a pH 7 y 9, para modificar la acidez del MCM 41 Los resultados exponen

que cuando la relación molar es baja la interacción metal-soporte es mayor y por lo tanto hay un incremento de la dispersión cuando el pH es 7. No obstante cuando el pH es 9 la velocidad de reacción aumenta utilizando el catalizador NiW/AM50 y para pH 7 fue con NiW/AM10. La selectividad se vio orientada hacia la ruta DDS con la producción de BP. [48]

2.5. CATALIZADORES MODIFICANDO γ -Al₂O₃ CON ESTAÑO.

La síntesis es el paso determinante para conocer el comportamiento químico en el soporte, es decir, la disponibilidad de los centros activos, transporte de las moléculas y productos hacia los centros activos presentes. La modificación de la alúmina se debe tener en cuenta sus propiedades fisicoquímicas y estructurales, que pueden cambiar durante la calcinación, afectando el área específica y el volumen de poro. Para que no ocurra esto, se opta por modificar la alúmina con elementos inorgánicos como el Sn, causando una transformación de la alúmina y mejorando sus propiedades, sin embargo, hay que tener en cuenta la cantidad y la forma de adición del estaño, puesto que es un factor que cambia la matriz de la alúmina. [49]

Los diferentes estudios de la modificación de la Al₂O₃ son bastante extensos, pero para el soporte Al₂O₃-SnO₂ *Kirszensztejn y col., (1991)* realizó un estudio utilizando un método de preparación (coprecipitación) a diferentes relaciones molares de 1:0 a 1:1, con el fin de estudiar sus propiedades estructurales. Los resultados indican que hay un cambio en la estructura porosa en el soporte cuando se introduce el estaño, presentando cambios a medida que cambia la concentración, dando derivación a la promoción de micro y mesoporos. [50]

Kirszensztejn y col., (2003) estudió el soporte utilizando el método sol-gel, con las mismas relaciones molares de estaño, los resultados indican que el método sol-gel controla la porosidad de la alúmina, en comparación del método por coprecipitación, ya que, tiene la capacidad de crear y mantener los cristales pequeños y dispersos para controlar los procesos que ocurren, dando la posibilidad de regular la textura de este soporte cuando se introduce el estaño en la alúmina, dando así una estructura ordenada. [49]

De Miguel y col., (2008) estudió la preparación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a partir de impregnación incipiente y a exceso de volumen en la deshidrogenación de n-butano, con diferentes concentraciones de estaño desde 0.8-5.0%. Se observó que la impregnación a exceso de volumen es la más propicia, hay una adsorción fuerte y total de estaño a diferencia de la impregnación incipiente, eso se ve reflejado en los análisis de SEM, el estaño se depositó de una forma diferente y hay una mejor homogeneidad. En la reacción de deshidrogenación de n-butano con catalizadores de platino, hay cambios en la conversión en cualquiera de las dos síntesis, cuando la concentración es de 2.5% y 5.0% hay una alta actividad inicial, pero hay desactivación a medida que transcurre la reacción, sin embargo, cuando la concentración es de 0.8% preparado por la impregnación incipiente hay una pérdida de la actividad que cuando se utiliza a exceso de volumen presentando una estabilidad catalítica mucho mejor. [51]

A partir de los estudios que se han realizado al soporte en los reportes anteriores, en su trabajo *Dalai, A.K y col., (2014)*, utilizó metales mixtos como material de soporte en HDS y HDN en gas-oil pesado. La concentración utilizada fue de 10% en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ y catalizador NiMo/Al-Sn. En los análisis de área BET en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ el volumen de poro fue igual a la Al_2O_3 y en el catalizador NiMo/Al-Sn hay una disminución casi del 50% en el área específica y un aumento en el diámetro de poro, se atribuye a la fuerte interacción del molibdeno con el estaño, cambiando las características de textura del soporte. A partir de los estudios de difracción de rayos X el estaño no presenta picos y es porque el molibdeno está menos disperso, formando sistemas Mo-Sn en forma de cristales de polimolibdatos que son los causantes de que el catalizador sea menos activo y los análisis de acidez a partir de desorción programada por temperatura, para el catalizador NiMo/Al-Sn tiende a contener más amoniaco a altas temperaturas y mayor fuerza de acidez, por lo tanto, es susceptible a la inhibición de compuestos que contienen nitrógeno. La actividad en HDS y HDN del catalizador NiMo/Al-Sn es la más baja porque hay una menor dispersión del molibdeno y la mayor acidez haciendo que haya un efecto negativo en la actividad. [52]

3. METODOLOGÍA

3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

Se realizó la síntesis de los catalizadores: (a) Catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) catalizador modificado con 1% de estaño, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

3.1.1. Modificación de Al_2O_3 con estaño ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)

La preparación de los soportes se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda incipiente. El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial granulada con un área específica de $216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y volumen de poro de $1,362 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, cloruro de estaño (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y agua desionizada. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se tamizó entre 80-100 mesh y se secó a 120°C por dos días para eliminar humedad. Posteriormente se prepararon soluciones acuosas de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una concentración del 1% en peso de estaño ^[49,50] a partir de 1.89968g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver anexo 8.1). Después de la impregnación, las muestras se secaron a 120°C durante un día y se calcinaron en una rampa de calentamiento a 2°C min^{-1} hasta 650°C con una isoterma de 2h (ver figura 11).

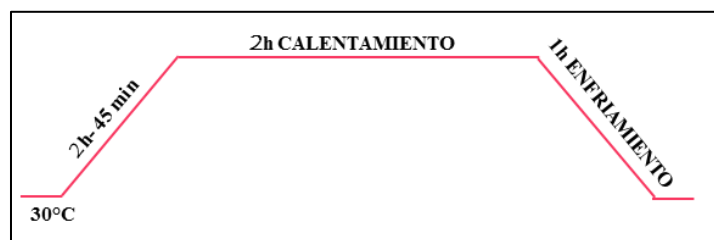


Fig. 11. Rampa de temperatura para calcinación de los catalizadores.

3.1.2. Preparación de precursores catalíticos (CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-SnO₂)

Los precursores se prepararon por coimpregnación seca, utilizando las soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O, 15%) y nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂ • 6H₂O) con una relación atómica Co/(Co+Mo) = 0.14. Se impregnó 1g de Al₂O₃ y Al₂O₃-SnO₂ con la solución acuosa de molibdeno, se secó a 120°C por 24h y se calcinó a 2°C min⁻¹ hasta 650°C y se mantuvo por 2h. Posteriormente, se realizó la impregnación de la solución anterior con la solución de nitrato de cobalto y se calcinó como se mencionó anteriormente, para obtener los respectivos precursores catalíticos. (Ver anexo 8.1)

3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

Las muestras a analizar (sin dilución) sobre base de cera espectrométrica de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. De este modo se obtuvieron cuatro pastillas prensadas de 36 mm de diámetro. El análisis se realizó con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros FT-IR se adquirieron utilizando un espectrofotómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTI, modelo IR AFFINITY-1), empleando un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹. Esta técnica se utilizó para observar las vibraciones que presenta los enlaces

químicos utilizando pastillas de KBr y de esta manera determinar los grupos funcionales que se encuentran en los precursores oxídicos de las muestras.

3.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Para obtener los espectros de UV-Vis, se utilizó un espectrómetro Perkin ELMER-LAMBDA 35, con un interferómetro de 200-1000nm como intervalo. Para las muestras sólidas el análisis se llevó a cabo utilizando una esfera de reflectancia difusa (Labsphere RSA-PE-20), calibrando el equipo con una tableta de MgO de referencia. Los espectros de DRS brindan información de las bandas de transferencia, la absorción, espacio de banda de energía y posición exacta para indicar el grado de coordinación (octaédrica o tetraédrica) y aglomeración de las especies de Mo y Co.

3.2.4. Titulación potenciométrica de n-butilamina para la determinación de la acidez.

La acidez para las muestras se midió mediante el método potenciométrico con n-butilamina. Se añadió 0.1mL n-butilamina (0,1N) y 0,1g de muestra de cada sólido en 50 mL acetonitrilo. La solución se mantuvo en agitación durante 3h. Luego, se tituló potenciométricamente con n-butilamina para determinar el número de sitios ácidos. El tiempo transcurrido previo a realizar la medición del potencial fue de 0.5mL/2 min. La variación del potencial del electrodo (mV) se midió con un medidor de pH (Laqua-horiba scientific).

3.2.5. Evaluación Catalítica de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Para la activación de los precursores se realizó a partir del proceso de sulfuración en un reactor de vidrio de flujo continuo y lecho fijo (ver figura 12), calentados con una mezcla de 10% H₂S/H₂ hasta los 400°C y se mantuvo por 1h. Una vez pasado este tiempo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se removió el exceso del flujo de H₂S con un flujo de N₂ por 30 min. Los

catalizadores obtenidos no se pueden exponer al aire debido a la oxidación, por lo tanto, se almacenó en un frasco con hexadecano para la reacción con el DBT.

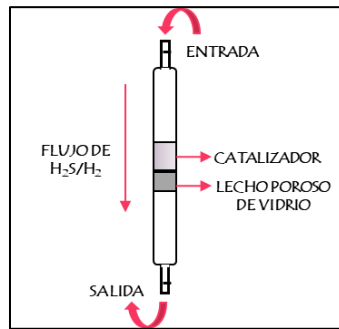


Fig. 12. Esquema del reactor utilizado en el proceso de sulfuración

La evaluación catalítica de los catalizadores se realizó en un reactor por lotes (ver figura 13), se cargó con 500 ppm de azufre en 100mL de hexadecano y 0.200 g de catalizador. Las condiciones de la reacción fueron: agitación 1200 rpm, temperatura en 320°C y presión final 800 psi de H₂. El muestreo se hizo a diferentes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Se hizo el análisis de las muestras por cromatografía de gases (Varian CP-3800), con una columna CP-SIL 5CB (30x0.25mm I.D) de 0.25µm y detector de ionización a la flama (FID) para determinar los productos principales de reacción en HDS del DBT que fueron bifenil (BP), ciclohexilbenceno (CHB), Diciclohexil (DCH),

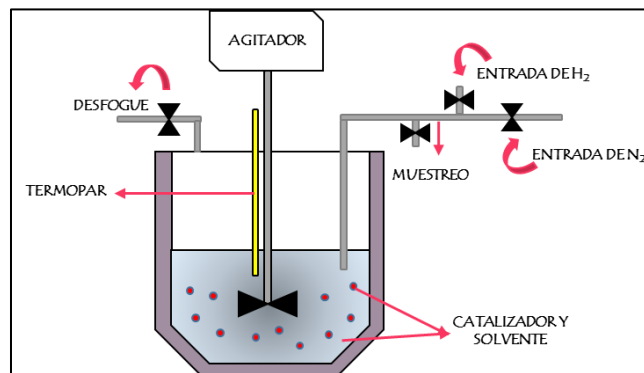


Fig. 13. Esquema principal de un reactor batch

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

4.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

En la Tabla 4 se reporta la composición nominal frente a la experimental de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ que se determinaron mediante FRX

Tabla 4. Composición experimental para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

Sólido	Composición nominal (%p/p)			Composición experimental (%p/p)		
	Mo	Co	SnO ₂	Mo	Co	SnO ₂
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	-	-	1.0	-	-	0.546
$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$	15	1.5	-	24.02	2.321	-
$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	15	1.5	1.0	11.51	0.5408	1.249

Los porcentajes teóricos (%p/p) son SnO_2 tanto para de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ es de 1.0; Co: 1.5 y Mo: 15 para $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, la relación Mo/Co teórica es de 6. La composición experimental (%p/p) de los elementos principales para SnO_2 : 0.546 de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, Co: 2.321 y Mo: 24.02 de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo que la relación Mo/Co es de 6 y Co: 0.5408, Mo: 11.51 y SnO_2 : 1.249 de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, se encontró fluctuaciones en la relación Mo/Co dando un valor de 10.93. Estas variantes que difieren en ambos casos pueden atribuirse a errores sistemáticos en la lectura y el desarrollo de la síntesis de cada uno de los sólidos.

4.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La determinación de los grupos funcionales elucidados mediante vibraciones, estiramientos y flexiones obtenidas mediante el análisis espectroscópico FTIR se pueden observar en la Figura 14.

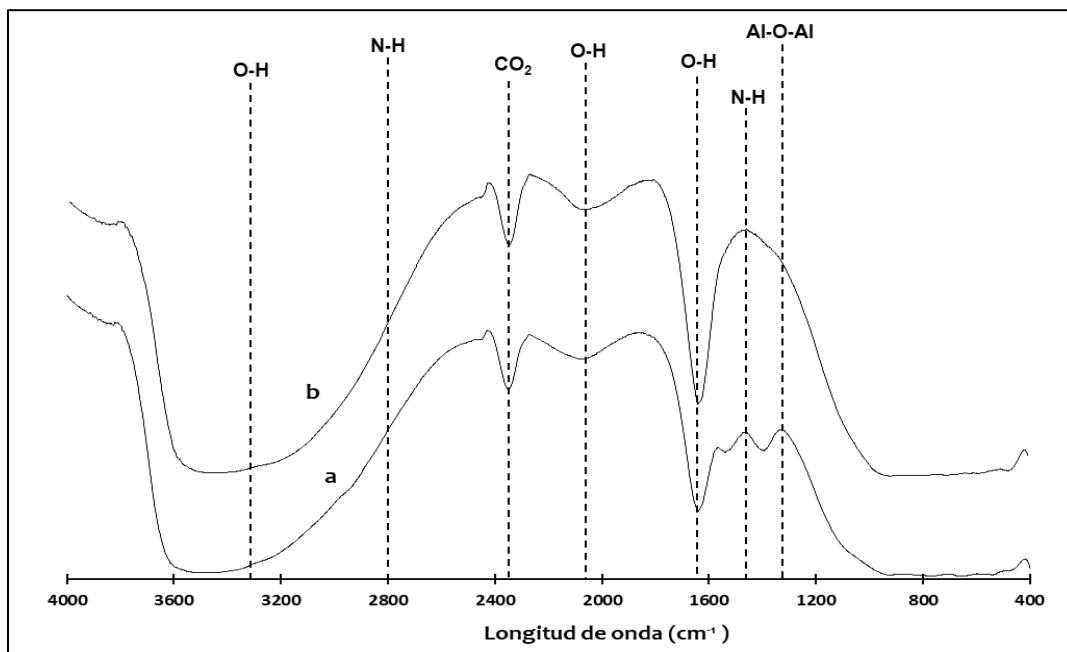


Fig. 14. Espectros FT-IR para (a) Al₂O₃-SnO₂ (b) CoMo/Al₂O₃-SnO₂.

Las bandas para Al₂O₃-SnO₂ y CoMo/Al₂O₃-SnO₂, se ubican entre la región que va desde los 4000-400 cm⁻¹, elucidando diferentes comportamientos en el rango de 3600-2800 cm⁻¹, 1630-1400 cm⁻¹ y 3350-2270 cm⁻¹, que corresponden a los estiramientos del grupo O-H de la Al₂O₃ y N-H [53, 54], estiramientos y flexión del grupo O-H del agua adsorbida presente en la superficie de SnO₂ y las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces C-O del CO₂ respectivamente. Estas últimas vibraciones mencionadas son producto de las condiciones ambientales durante la medición. [55]

Cabe subrayar que la región que se encuentra entre $583\text{-}439\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y $990\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ pertenece a las bandas del óxido mixto o vibraciones de los enlaces Sn-O-Al y las especies octaédricas (MoO_6^{6-}). Su baja señal, se debe probablemente a la superposición de las bandas que corresponden a vibraciones de Al-O. En consecuencia, la banda entre 1300 y 1100 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión simétrica y asimétrica de los enlaces Al-O-Al [52, 54, 55]

4.1.3. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

En la figura 15a se muestra el espectro de reflectancia difusa para Al_2O_3 . Este óxido tiene una estructura de espinela de defecto cúbico [56] en el que los cationes Al^{3+} ocupan las posiciones tetraédricas (Td) y octaédricas (Oh). [57] La Al_2O_3 presenta bandas entre $150\text{-}200\text{ nm}$ atribuidas a la transferencia de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. [58]

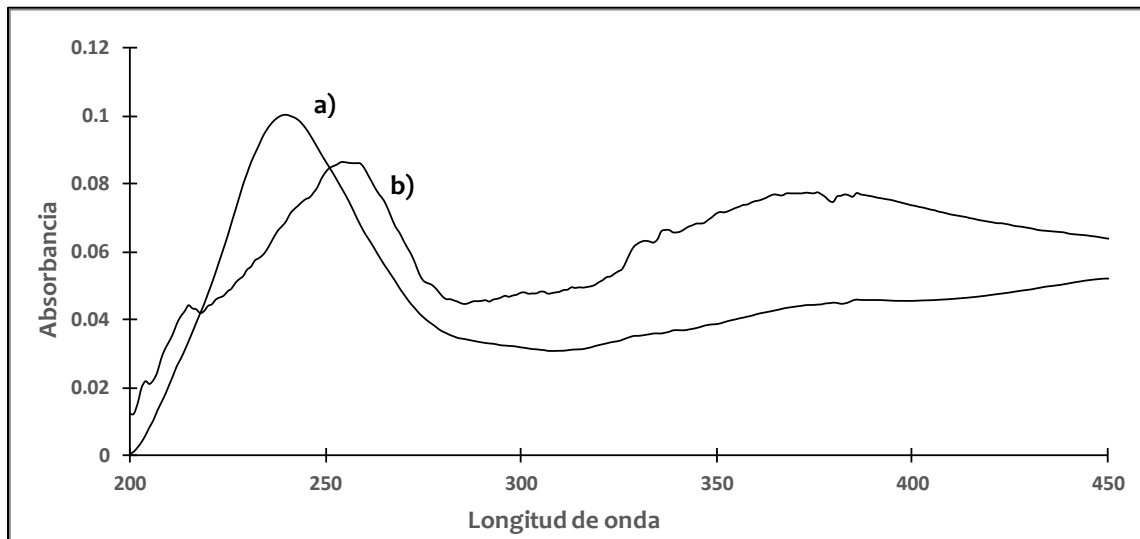


Fig. 14. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los soportes (a) Al_2O_3 y (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ mostrado en la figura 15 tiene una pequeña banda en 202-205 nm atribuidas a cationes dispersos de Sn^{4+} que interactúan fuertemente con el soporte. La banda aproximada a 220 nm se asigna al tipo de especie de polímero hexacoordinado Sn-O-Sn. Las bandas débiles de diferentes intensidades entre 330 y 400nm, se asigna a nanopartículas de SnO_2 .^[57]

En la figura 16 se encuentra el espectro de reflectancia difusa para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Las bandas de absorción en el intervalo de 200 a 280 nm corresponden a la transferencia de campo ligando de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ asociado a la presencia de especies de molibdato (MoO_4^{2-} , tetraédricas) aisladas, mientras que la banda de absorción que se encuentra entre 280 y 330 nm corresponde a las especies de polimolibdatos ($\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, octaédricas). En la figura 16a para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se exhibe un aumento de especies octaédricas, pero en la figura 16b para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ se observa el aumento de molibdeno tetraédrico (especies difíciles de sulfurar) y una disminución para la banda del polimolibdato.^[59, 60]

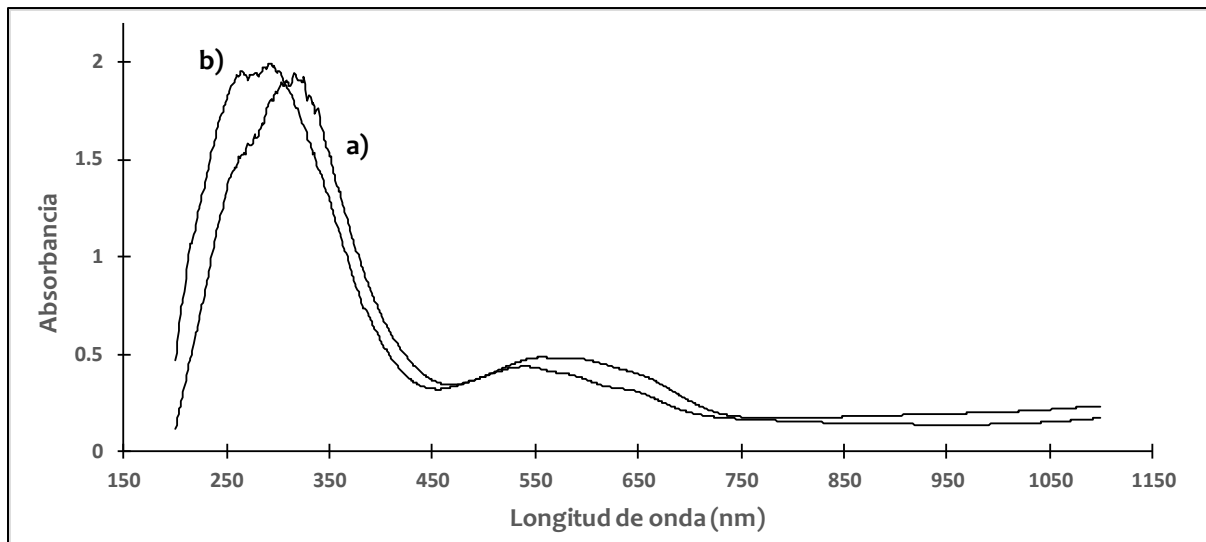


Fig. 15. Espectroscopía de reflectancia difusa de los catalizadores (a) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

En la figura 16 se presenta las bandas de transición de las especies de cobalto. Se observa que hay una banda ancha de absorción amplia entre 500-650nm en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, se atribuyen a la transición de campo ligando característica de las especies de cobalto con simetría tetraédrica ($\text{Co}^{2+_{\text{th}}}$), ocurre por la interacción del cobalto con el soporte, dando la formación de CoAl_2O_4 .^[60] Para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ esta banda hay un cambio a longitud de onda menor y se reduce ligeramente con respecto a $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, este cambio se asume a que hay una interacción débil de las especies de cobalto con la Al_2O_3 , es probable una menor posibilidad de la formación de especies $\text{Co}^{2+_{\text{th}}}$ ^[61, 62] como se observa en la figura 16.

4.1.4. Titulación potenciométrica de n-butilamina para la determinación de la acidez.

La titulación potenciométrica con n-butilamina, es una prueba sencilla y confiable para determinar la acidez en sólidos, especialmente cuando son oscuros, ya que este método no presenta interferencia con el color^[63] Esta actúa en la valoración titulométrica como una base de Lewis ya que dona su par de electrones libres en los orbitales disponibles (sitios ácidos) de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Además, al ser una base débil permite que la absorción solo se de en sitios ácidos de determinada fuerza como los que se encuentran caracterizados en el espectro infrarrojo medio mostrado en la sección anterior^[64].

En la Figura 17 se muestra el gráfico que relaciona el potencial medido representado en el eje de las Y, con la cantidad de n-butilamina agregada en miliequivalente gramos en el eje de las X a una concentración de 0.1 N.

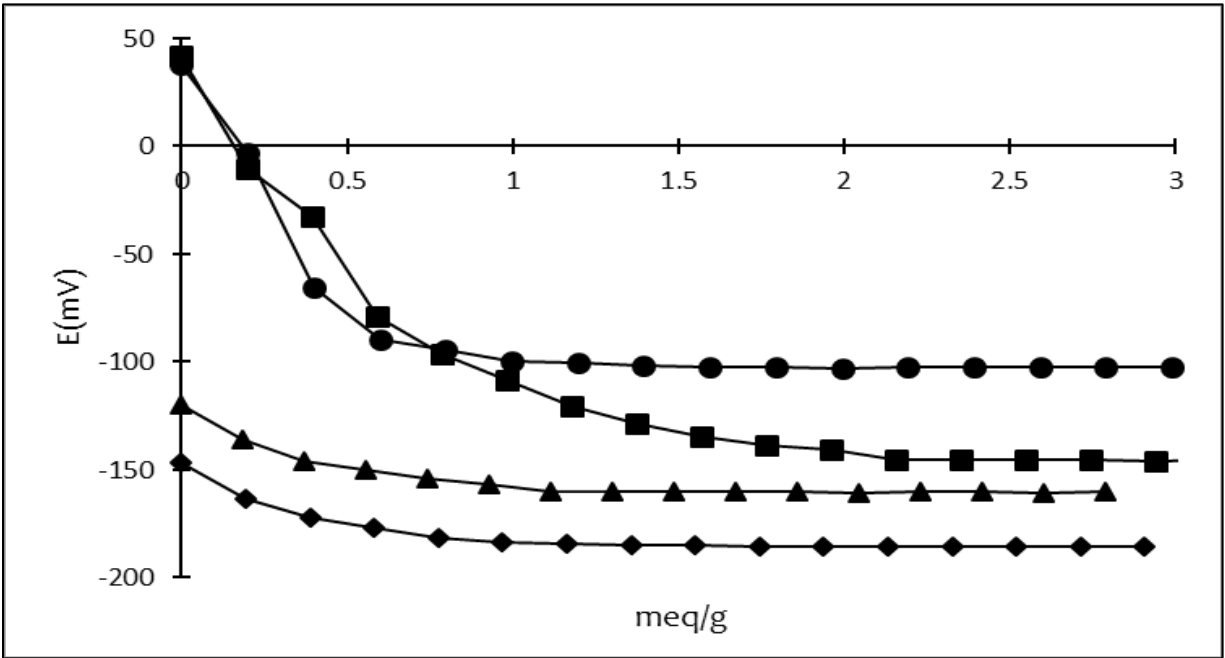


Fig. 16. Titulación potenciométrica con n-butilamina 0.1 N para (\blacklozenge) Al_2O_3 , (\blacktriangle) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, (\blacksquare) $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$, (\bullet) $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

Se puede apreciar, como al contacto de 2 meq/g logra estabilizarse el potencial eléctrico para cada uno de los materiales, alcanza el punto de equivalencia o Platou en la curva de titulación de los sitios ácidos fuertes y débiles para cada uno de los materiales solidos Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. [65, 66]

Cabe decir que, en el primer punto de la lectura, el potencial inicial del electrodo (E_0), permite clasificar la fuerza de acidez de las muestras como: $E > 100$ mV (muy fuerte), $0 < E < 100$ mV (fuertes), $-100 < E < 0$ mV (débiles), $E < -100$ mV (muy débiles). La fuerza ácida de cada muestra, se observó que aumentó de la siguiente manera $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2 < \text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2 < \text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$. En la tabla 5 se presenta la cantidad de sitios ácidos (meq/g) calculados para cada material y los valores del potencial inicial.

Tabla 5. Determinación de las zonas acidas en los materiales utilizados por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina de soporte y catalizadores.

Muestra	Ei(mV)	Tipo de sitios	meq/g
Al ₂ O ₃	-146.7	Muy débil	1.162
Al ₂ O ₃ -SnO ₂	-120.0	Muy débil	0.928
CoMoS/Al ₂ O ₃	41.8	Fuerte	1.960
CoMoS/Al ₂ O ₃ -SnO ₂	38.0	Fuerte	0.996

4.2. Evaluación catalítica de los catalizadores.

En la figura 18 se muestra el porcentaje de conversión en función del tiempo para evaluar la actividad catalítica para los sólidos CoMoS/Al₂O₃-SnO₂ y CoMoS/Al₂O₃. La actividad catalítica (66%) para el catalizador CoMoS/Al₂O₃-SnO₂ es menor que para CoMoS/Al₂O₃ (91%). La cantidad de estaño presente influye en el soporte alúmina, debido a la fuerte interacción que hay entre el estaño y el molibdeno [52]

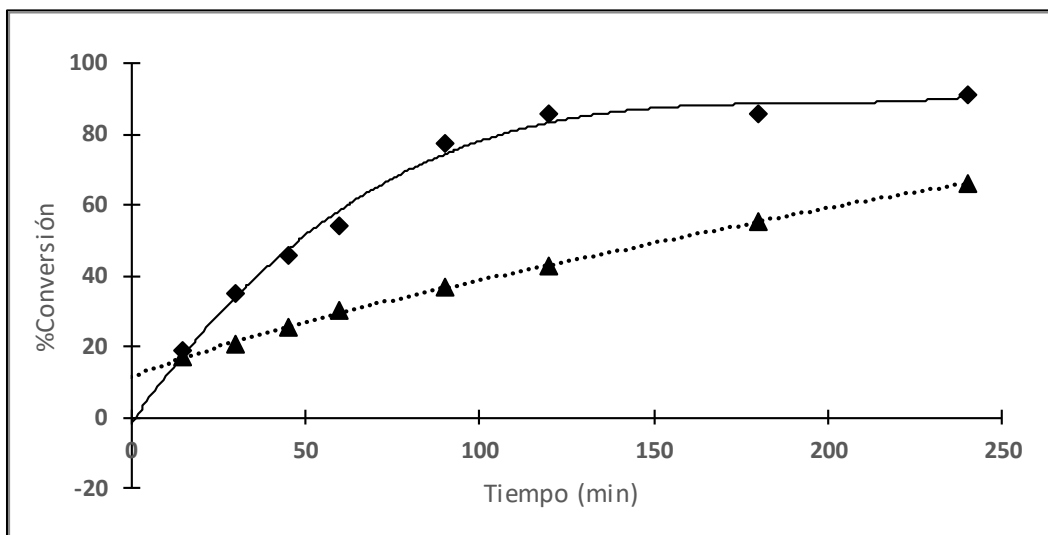


Fig. 17. %Conversión con respecto al tiempo en la HDS de DBT (◆) CoMoS/Al₂O₃, (▲) CoMoS/Al₂O₃-SnO₂

En la tabla 6 se indican los resultados obtenidos para la evaluación catalítica de cada catalizador para la reacción de HDS con DBT. El porcentaje de conversión del catalizador CoMoS/Al₂O₃ es de 91%; esta conversión disminuye a 66% cuando se agregó estaño a la alúmina, es decir, CoMoS/Al₂O₃-SnO₂. Es conveniente destacar que ambos catalizadores tienen una mayor selectividad hacia la ruta desulfuración directa (DDS), como se observa en la relación HYD/DDS; sin embargo, para el catalizador CoMoS/Al₂O₃-SnO₂ con una relación de 0.2048, demuestra que la adición de SnO₂ aumenta la ruta de HYD. [67]

Tabla 6. Desarrollo catalítico de los catalizadores para la HDS de DBT

Catalizador	%Conversión (4h)	DDS	HYD	HYD/DDS	R ₀ x 10 ⁻⁷ (mol/g _{cat} S)
CoMoS/Al ₂ O ₃	91	78	22	3.54	16.2
CoMoS/Al ₂ O ₃ -SnO ₂	66	78	21	3.71	2.57

Adicionalmente el estudio de la selectividad, se llevó a cabo del rendimiento vs conversión (ver figura 19). En la tabla 7, es claro que para ambos catalizadores su producto principal es el BP, indicando que la reacción está orientada hacia la ruta DDS.

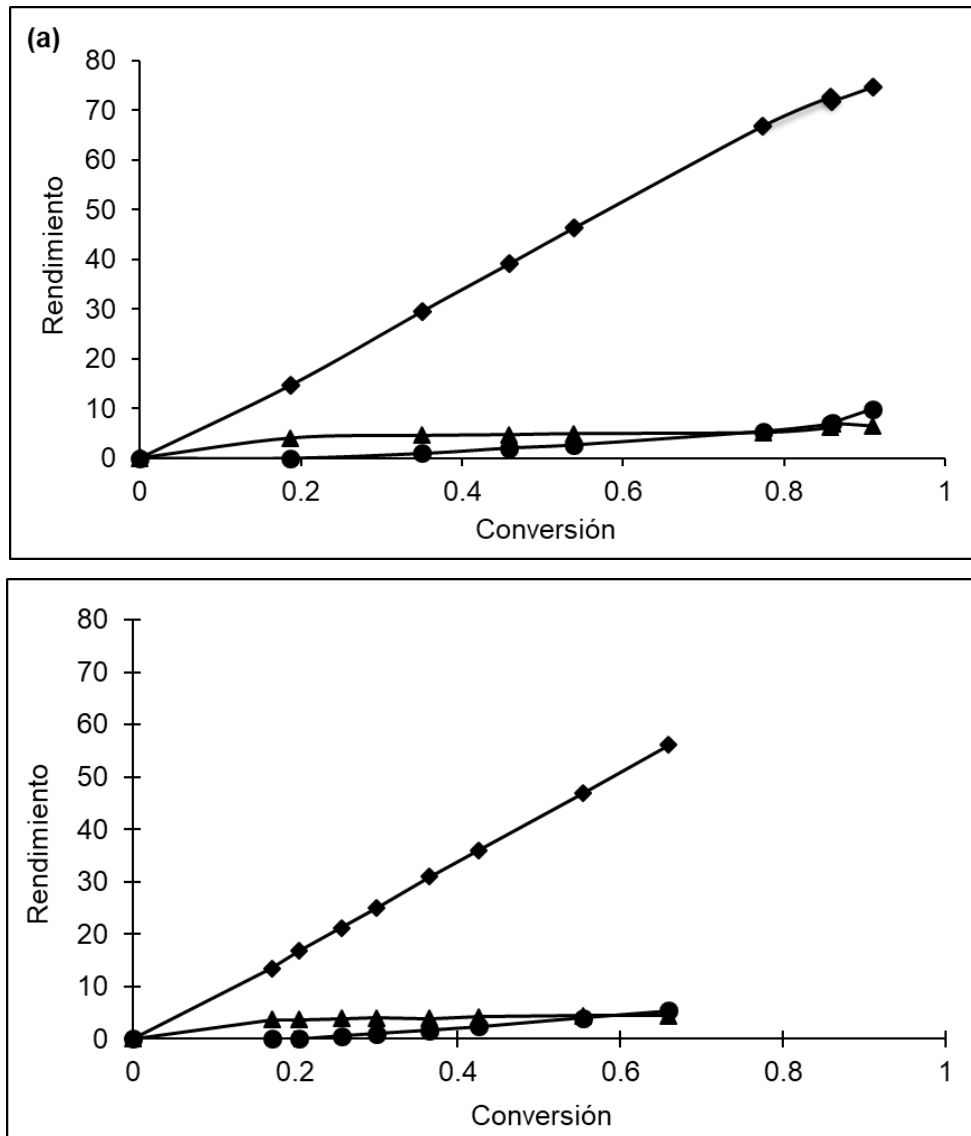


Fig. 18. Rendimiento de las reacciones de HDS de DBT (a) CoMo/Al₂O₃. (b) CoMo/Al₂O₃-SnO₂. BP (◆), DCH (▲) y CHB (●).

En la tabla 7 se observa que aún cuando la conversión es del 20%, el bifenil debido a la DDS reaccionó muy rápido para formar el CHB en CoMoS/Al₂O₃ y CoMoS/Al₂O₃-SnO₂.

Tabla 6. Porcentaje de rendimiento del 20% de conversión para los productos de reacción.

Catalizador	%Rendimiento (20%)			meq/g
	BP	CHB	DCH	
CoMoS/Al ₂ O ₃	15	0	4	1.96
CoMoS/Al ₂ O ₃ -SnO ₂	13	0	3	0.996

De acuerdo a la información obtenida en la titulación potenciométrica para determinar la acidez se puede deducir, que la alúmina posee grupos ácidos superficiales muy débiles al igual que Al₂O₃-SnO₂, indicando la menor existencia de grupos hidroxilos en el soporte y poca disponibilidad en los orbitales para aceptar el par libre donado por la n-butilamina en la titulación potenciométrica. Esta condición, debilita la interacción metal-soporte (IMS), conduciendo a una HDS mejorada. En otras palabras, los sitios muy débiles de Al₂O₃ y Al₂O₃-SnO₂ potencializan y refuerzan la alta selectividad del catalizador CoMoS/Al₂O₃ en el proceso de HDS. Estas apreciaciones coinciden con las bandas débiles obtenidas en el MIR y lo reportado por Liu y Col (2017) y Li et al (2014) que trabajaron la HDS del tiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno. [69 68] En este orden de ideas, las zonas con alta acidez encontradas en CoMoS/Al₂O₃ y CoMoS/Al₂O₃-SnO₂ son propicias para la interacción selectiva con el grupo sulfuro presente en dibenzotiofeno. [70]

5. CONCLUSIONES

1. A partir de los análisis de FRX se confirmó la existencia de los componentes principales de cada una de las muestras comparando la composición experimental hay diferencias notables, pero la relación Mo/Co para $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ es cercana a 6, sin embargo para $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ la relación Mo/Co fue de 10, eso se atribuye por diferentes errores sistemáticos en la lectura y desarrollo de la síntesis.
2. En FTIR para el $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ no mostraron la presencia de las bandas y vibraciones de los enlaces Sn-O-Al del óxido de estaño, sin embargo, hay evidencia en los dos catalizadores de bandas características de los grupos -OH, N-H, Al-O-Al y H_2O .
3. Los análisis de DRS para los precursores oxídicos se observa que, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ hay un aumento de especies tetraédricas de molibdeno y un desplazamiento de la banda a longitudes de onda menor en la región donde aparece las especies de cobalto.
4. La determinación de la acidez, muestra que para Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ son ácidos débiles y para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ son ácidos fuertes. Además, la cantidad de sitios ácidos disminuyeron notablemente cuando hay presencia de estaño.
5. Los catalizadores $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ favorecen la ruta de DDS, dando como producto principal el BP. Los porcentajes de conversión para $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ (91%) y $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (66%).
6. El rendimiento en cada una de las reacciones su producto principal fue el bifenil, producto de la DDS, sin embargo, en ambos reaccionó muy rápido y no se formó el CHB.

6. RECOMENDACIONES

1. Realizar síntesis de catalizadores CoMo/Al₂O₃-SnO₂ con porcentajes de estaño menores a 1%, de esta manera observar si la actividad catalítica aumenta o disminuye, para confirmar lo reportado en la literatura.
2. Hacer un análisis de propiedades texturales (A_{BET} , V_p y r_p), para determinar el tamaño de partícula y volumen de poro.
3. Análisis de desorción a temperatura programada (TPD) para determinar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted en los catalizadores.
4. Analizar por medio de Microscopia electrónica de transmisión (TEM) para obtener imágenes representativas de la morfología de cada muestra.
5. La identificación de especies como óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte presentes en la muestra a través de reducción a temperatura programada (TPR).

7. REFERENCIAS

- [1]. Saleh, T.A.; Hammadi, S.A.; Abdullahi, I.M.; Mustaqeem, M. Synthesis of molybdenum cobalt nanocatalysts supported on carbon for hydrodesulfurization of liquid fuels. *J. Mol. Liq.* 272 2018, 715–721
- [2] Liu, M.; Zhao, D.; Zhang, L.; Zhao, S. Stepwise structural characterization of hydrocarbon compounds and polar components during atmospheric residue hydrotreatment. *Fuel Process. Technol.* 158 2017, 238–246.
- [3]. Pio, P.; De Freitas, V. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Eng. Fail. Anal.* 15 2008, 1035–1041
- [4] Altamirano, E.; De los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS₂ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. *Catal. Today.* 133–135 2008, 292–298.
- [5]. Becker, P. J.; Celse, B.; Guillaume, D.; Dulot, H.; Costa, V. Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach. *Fuel.* 139 2015, 133–143.
- [6]. Selley, C.R.; Sonnenberg, S.A.; Elements of the physical and chemical properties: Elements of petroleum geology, Tercera edición. San Diego, CA. Eds.; Academic Press, 2015. Cap. 2, pp 13–39.
- [7]. Suna, P.; Elgowainy, A.; Wang, M.; Han, J.; Henderson, R. Estimation of U.S. refinery water consumption and allocation to refinery products. *Fuel* 221 2018, 542–557.
- [8]. Ogunlaja, A.S.; Alade, O.S.; Tshentu. Z. R. Vanadium (IV) catalysed oxidation of organosulfur compounds in heavy fuel oil. *C. R. Chimie* 20 2017, 164-168.
- [9]. Alvarez, M.A.; Cedeño, L. Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VO_x/ZrO₂-Al₂O₃. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 3 2012, 431-438.

- [10]. Zhao, N.; Li, S.; Wang, J., Zhang, R.; Gao, R.; Zhao, J.; Wang, J. Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization. *J. Solid State Chem.* 225 **2015**, 347–353.
- [11]. Rossini, S. The impact of catalytic materials on fuel reformulation. *Catal. Today.* 77 **2003**, 467-484.
- [12]. Minminas. Ecopetrol entrega diesel con menos azufre para todas las ciudades de Colombia. {En línea}. {17 Mayo 2017} Disponible en: <https://www.minminas.gov.co/web/guest/historico-de-noticias?idNoticia=439462>.
- [13]. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. *Catal. Today.* 153 **2010**, 1-68.
- [14]. Hsu, C.S.; Robinson, P.; *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer-Verlag. New York. Eds.; Springer, **2006**. Cap 3, pp 28-31.
- [15]. Varakina, A.N.; Mozhaev, A.V.; Pimerzin, A.A.; Nikulshin, P.A. Comparable investigation of unsupported MoS₂ hydrodesulfurization catalysts prepared by different techniques: Advantages of support leaching method. *Appl Catal B-Environ.* 238 **2018**, 498-508.
- [16]. Ding, S.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Jiang, S.; Zhou, W. Substituent effects of 4,6-DMDBT on direct hydrodesulfurization routes catalyzed by Ni-Mo-S active nanocluster—A theoretical study. *Catal. Today.* 305 **2018**, 28–39.
- [17] Torres, J.; Garcia, J. Desulfurization catalyzed by nickel PCP-pincer compounds. *The Chemistry of Pincer Compounds*. Eds: Elsevier Science, **2007**. Cap 4, pp 79-85.
- [18]. Shafi, R.; Hutchings, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal. Today.* 59 **2000**, 423–442.
- [19]. Houalla, M.; Nag, N.K.; Sapre, A.V.; Broderick, D.H.; Gates, B. C. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfide CoO-MoO₃ γ-Al₂O₃: The reaction Network. *AIChE J.* 24 **1978**, 1015–1021.
- [20] Guevara, A. (1999). Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores NiMo depositado sobre óxidos modificados por ZrO₂. (Tesis de maestría) Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

- [21]. Dorneles de Mello, M.; Almeida Braggio, F.A.; Magalhães, B.C.; Zotin, J.L.; Pereira da Silva, M.A. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus. *Fuel Process. Technol.* 177 **2018**, 66-74.
- [22]. Movic, J.C.; Contreras, Z.; Guevar, A. Efectos del solvente y de inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 11 **2012**, 447-453.
- [23]. Topsøe, H.; Clausen, B.; Massoth, F. *Hydrotreating Catalysis: Science technology*. Berlin. Eds: Springer Berlin Heidelberg, **1996**. Cap 2 y 3.
- [24]. Altamirano, E.; De los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃ sulfided catalysts. *J. Catal.* 235 **2005**, 403-412.
- [25]. Altamirano, E.; De los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS₂ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. *Catal. Today.* 133-135 **2008**, 292-298.
- [26]. Tavisón, J. (2011). Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al₂O₃-TiO₂ para la hidrodesulfuración directa. (Tesis de maestría) Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
- [27]. Liua, B.; Liua, L.; Wang, Z.; Chai, Y.; Liua, H.; Yina, C.; Liua, C. Effect of hydrogen spillover in selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over the CoMo catalyst. *Catal. Today.* 282 **2017**, 214-221.
- [28]. Bara, C.; Devers, E.; Digne, M.; Lamic, A.F.; Pirngruber, G.D.; Carrier, X. Surface Science Approaches for the Preparation of Alumina-Supported Hydrotreating Catalysts. *ChemCatChem.* 7 **2015**, 3422 - 3440.
- [29]. Sollner, J.; Gonzalez, D.F., Leal, J.H.; Eubanks, T.M.; Parsons, J.G. HDS of dibenzothiophene with CoMoS₂ synthesized using elemental sulfur. *Inorg. Chim. Acta.* 466 **2017**, 212-218.
- [30]. Topsøe, H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Appl. Catal., A.* 322 **2007**, 3-8.

- [31]. Hinnemann, B.; Nørskov, J.K.; Topsøe, H. J. A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS₂-Based Structures in Hydrotreating Catalysts. *J. Phys. Chem. B.* 109 **2005**, 2245-2253.
- [32]. Vissenberg, M.J.; Joosten, L.J.M.; Heffels, M.M.E.H.; Van Welsenes, A.J.; De Beer, V.H.J.; Van Santen, R.A.; Van Veen, R. J. Phys. Tungstate versus Molybdate Adsorption on Oxidic Surfaces: A Chemical Approach. *Chem. B.* 104 **2000**, 8456-8461.
- [33]. Lozano, G. (2006). Síntesis y caracterización de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diésel. (Tesis de pregrado) Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo, Hidalgo.
- [34]. Haandel. L.V.; Bremmer. G.M.; Hensen E.J.M.; Weber. Th. Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.* 342 **2016**, 27–39.
- [35]. Okamoto, Y.; Hioka, K.; Arakawa, K.; Fujikawa, T.; Ebihara, T.; Kubota, T. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites. *J. Catal.* 268 **2009**, 49–59.
- [36]. Araki, Y.; Honna, K.; Shimada, H. Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO₂. *J. Catal.* 207 **2002**, 361-370.
- [37]. Lauritsen, J.V., Besenbacher, F. Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.* 328 **2015**, 49–58
- [38]. Castellanos, N. Universidad Nacional abierta y distancia {En línea} {10 mayo 2017}
Disponible en:
http://stadium.unad.edu.co/preview/UNAD.php?url=%2Fbitstream%2F10596%2F9509%2F1%2FM odulo-_CATALISIS_AMBIENTAL_.pdf
- [39]. Helveg, I.; Lauritsen J.V.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S. Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters. *Phys Rev Lett.* 84 **2000**, 951-954.

- [40]. Moses, P.G.; Grabow, L.C.; Fernandez, E.M.; Hinnemann, B.; Topsoe, H.; Knudsen. Trends in Hydrodesulfurization Catalysis Based on Realistic Surface Models. *Catal. Lett.* 144 **2014**, 1425–1432.
- [41]. Topsøe, H.; Clausen, B. S. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Appl. Catal.* 25 **1986**, 273-293.
- [42]. Ching, T. J. Effects of catalyst morphology on hydrotreating reactions. *Eng. Sci. Technol.* 3 **2008**, 117 – 123.
- [43]. Kogan, V.M.; Nikulshin, P.A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts. *Catal. Today.* 149 **2010**, 224–231.
- [44]. Kirszenstejn, P.; Przystajko, W.; Bell, T. N. Al₂O₃-SnO₂ systems as a support for metallic catalysts. III. Acid-base properties of modified aluminas. *Catal. Lett.* 18 **1993**, 391–399.
- [45]. Escobar, J.; Antonio De Los Reyes, J.; Viveros, T. Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol-gel oxides. *Appl. Catal. A: General.* 253 **2003**, 151–163
- [46]. Lecrenay, E.; Sakanishi, K.; Nagamatsu, T.; Mochida, I.; Suzuka, T. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo supported on Al₂O₃-TiO₂ for some model compounds and gas oils. *Appl. Catal. B: Environ.* 18 **1998**, 325–330.
- [47]. Solís-Casados, D. A.; Escobar-Alarcón, L.; Klimova, T.; Escobar-Aguilar, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Cecilia, J. A.; & Morales-Ramírez, C. Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization. *Catal. Today.* 271 **2016**, 35–44.
- [48]. Cedeño, G. H.; Silva-Rodrigo, R.; Guevara-Lara, A.; Melo-Banda, J. A.; Reyes de la Torre, A. I.; Morteo Flores, F.; Castillo-Mares, A. Role of the Si/Al molar ratio and pH in NiW/MCM41-Al₂O₃ catalysts for HDS of DBT. *Catal. Today.* 271 **2016**, 64–79.
- [49]. Kirszenstejn, P. Texture of Al₂O₃-SnO₂ binary oxides system obtained via sol-gel chemistry. *Appl. Catal. A: General.* 245 **2003**, 159–166.
- [50]. kirszenstejn, P. Al₂O₃-SnO₂ systems as a support for metallic catalysts II. porous structure. *Mater. Chem. Phys.* 27 **1991**, 129–139.

- [51]. De Miguel, S.R.; Ballarini, A.D.; Ricci, C.G.; Scelza, O.A. Use of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ as a support of Pt for selective dehydrogenation of light paraffins. *Catal. Today*. 133–135 **2008**, 28–34.
- [52]. Badoga, S.; Sharma, R.V.; Dalai, A.K., Adjaye, J. Hydrotreating of Heavy Gas Oil on Mesoporous Mixed Metal Oxides ($\text{M-Al}_2\text{O}_3$, $\text{M} = \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2$) Supported NiMo Catalysts: Influence of Surface Acidity. *Ind eng chem res.* 53 **2014**, 18729–18739.
- [53]. Pighin, E., Díez, V.K., Di Cosimo, J. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on $\text{Sn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. I. *Appl. Catal., A: General*. 517 **2016**, 151–160.
- [54]. Ayeshamariam, A.; Ramalingam, S.; Bououdina, M.; Jayachandran, M. Preparation and Characterizations of SnO_2 Nanopowder and Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations. *Spectrochim. Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 118 **2014**, 1135–1143.
- [55]. Polo, A.; Puello, E. Diaz, C. Influencia del Ce en la hidrodeshulfuración de tiofeno utilizando precursores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina. 15 **2017**, 74-82.
- [56]. Rodríguez, J. E.; Villaquirán, C.; Cobo, J. Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alúmina. *Mater. Res.* 4(4) **2001**, 255–264.
- [58]. Romero, R.; Ruíz, V.; Moncada, D.; Martínez, M. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al_2O_3 by hydrolysis/precipitation method. *Nova Scientia*. 10 (1) **2018**, 83-99.
- [59]. Samain, L.; Jaworski, A.; Edén, M.; Ladd, D.M.; Seo, D.K.; F. Garcia, F.J.; Häussermann, U. Structural analysis of highly porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* 217 **2014**, 1–8.
- [60]. French, R.H.J. Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN . *Am. SOC.* 13 **1990**, 471-489.
- [61]. Mendoza, G.; Hernández, A.; Tzompantzi, F.; Gómez, R. Photocatalytic Degradation of Phenol Using $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Mixed Oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 **2015**, 7258–7261.
- [62]. Gajardo. P.; Grange, P.; Delmon, B. Structure of oxide $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study. *J. Catal.* 63 **1980**, 201-216.

- [63]. Igal, K.; Bellotti, N.; Vázquez, P.G. prevención microbiológica usando síntesis de nuevos materiales funcionalizados con heteropolioxometalatos vía química verde. *Inv. Jov.* 1 **2014**, 33-41.
- [64]. García, R.; Robles, S. Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina. *Revista enlace químico, universidad de Guanajuato.* 1 **2008**, 7-10.
- [65]. Vrinat, M.; Letourneur, D.; Bacaud, R., Harlé, V.; Jouguet, B.; Leclercq, C. CoMo/Al₂O₃ and CoMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support. *Stud surf sci.* 127 **1999**, 153–160.
- [66]. Bui, N.-Q.; Geantet, C.; Berhault, G. Activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts by organic additives – The particular case of maleic acid. *Appl. Catal. A: General*, 572 **2019**, 185–196.
- [67] Speight, J. G. Fouling During Hydrotreating. *Fouling in Refineries*, **2015**, 303–328.
- [68]. Liu, S.; Liang, X.; Zhang, J.; & Chen, B. Temperature sensitive synthesis of γ -Al₂O₃ support with different morphologies for CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of thiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catal. Sci. Technol.* 7 **2017**, 466–480.
- [69]. Li, X.; Chai, Y.; Liu, B.; Liu, H.; Li, J.; Zhao, R.; Liu, C. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over CoMo Catalysts Supported on γ -Alumina with Different Morphology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 **2014**, 9665–9673.
- [70]. Zhang, C.; Brorson, M.; Li, P.; Liu, X.; Liu, T.; Jiang, Z.; Li, C. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by tailoring the surface properties of alumina for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Appl. Catal. A: General.* 570 **2018**, 84-95

8. ANEXOS

8.1. Cálculos de la síntesis para $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Gramos de soporte: 5g

Porcentaje de Mo: 15%

Peso molecular de Mo (PM_y): 95.94g/mol

Porcentaje de Co: x

Peso molecular de Co (PM_x): 58.933g/mol

Masa: w

$$\frac{y}{x + y + 5} = 0.15 \quad (1)$$

$$\frac{y}{x} = 6 \text{ donde } \frac{n_y}{n_x} = 6 \quad (2)$$

$$n_x = \frac{n_y}{6} \quad (3)$$

$$n = \frac{w}{PM} \quad (4)$$

Sustituir ecuación (4) en (3)

$$\frac{w_x}{w_y} = \frac{\frac{w_y}{PM_y}}{6}$$

$$\frac{w_x}{PM_x} = \frac{w_y}{PM_y 6}$$

$$w_x = \frac{PM_x w_y}{PM_y 6}$$

$$x = \frac{PM_x y}{PM_y 6} \quad (5)$$

La ecuación (5) para hallar la capacidad en gramos de cobalto.

La ecuación (5) se sustituye (1).

$$\frac{y}{\frac{PM_x y}{PM_y 6} + y + 5} = 0.15 \quad (6)$$

$$y = \left\{ \left[0.15 \left(\frac{58.933}{95.94} \right) \left(\frac{y}{6} \right) \right] + [(0.5)(y)] + [(0.15)(5)] \right\}$$

$$y = \left\{ \left[0.15(0.614) \left(\frac{y}{6} \right) \right] + [(0.15y)] + [(0.75)] \right\}$$

$$y = 0.015y + 0.15y + 0.75$$

$$y = 0.165y + 0.75$$

$$y - 0.165y = 0.75$$

$$y = \frac{0.75}{0.835} = 0.898g Mo$$

Para hallar la relación $\frac{\text{átomos Mo}}{nm^2 \text{ de soporte}}$

$$\frac{0.898g Mo}{5g \text{ soporte}} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94g Mo} \times \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1g \text{ soporte}}{215.822m^2} \times \frac{1m^2}{1 \times 10^{18} nm^2 \text{ de soporte}} =$$

$$\frac{5.4086 \times 10^{23}}{1.0352 \times 10^{23}} = 5.2246 \frac{\text{átomos Mo}}{nm^2 \text{ de soporte}}$$

Cálculo para obtener la cantidad de las sales, para la impregnación seca de la cantidad de molibdeno y cobalto.

$$\frac{y}{\frac{PM_x y}{PM_y 6} + y + 1} = 0.15$$

$$y = 0.015y + 0.15y + 0.15$$

$$y = 0.165y + 0.15$$

$$y = \frac{0.15}{0.835}$$

$$y = 0.179g Mo$$

$$x = \frac{58.933 \times 0.179g}{95.94g Co}$$

$$x = 0.0180g Co$$

Cantidad de sal $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

$$0.179g Mo \frac{1 mol Mo}{95.94g Mo} \times \frac{1 mol (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{7 mol Mo} \times \frac{1235.86g (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{1 mol (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}$$

$$= 0.3294g (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$$

Cantidad de sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$0.018g Co \times \frac{1 mol Co}{58.933g Co} \times \frac{1 mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol Co} \times \frac{290.933g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$= 0.08886g Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Cálculo de la sal de estaño

$$\frac{x}{x + 2} = 0.01$$

$$x - 0.01x = 0.02$$

$$x(0.99) = 0.02$$

$$x = \frac{0.02}{0.99}$$

$$x = 0.020g$$

$$0.020g \text{ Sn} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{118.71g \text{ Sn}} \times \frac{1 \text{ mol SnCl}_2}{1 \text{ mol Sn}} \times \frac{189.71g \text{ SnCl}_2}{1 \text{ mol SnCl}_2} = 0.03196g \text{ SnCl}_2$$

$$1g \text{ Sn} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{118.82g} \times \frac{1 \text{ mol SnCl}_2 \cdot 2H_2O}{1 \text{ mol Sn}} \times \frac{225.72g \text{ SnCl}_2 \cdot 2H_2O}{1 \text{ mol SnCl}_2 \cdot 2H_2O} = 1.89968g \text{ SnCl}_2 \cdot 2H_2O$$

8.2. Ecuación de conversión para la conversión de dibenzotiofeno.

$$X_{DBT} = \frac{\sum \text{Area de los productos}}{\text{Area total}(\text{productos} + DBT)}$$

8.3. Ecuación para determinar la concentración del DBT transcurrida en el tiempo.

$$C_{DBT/t} = C_{o \text{ DBT}}(1 - X_{DBT})$$

8.4. Ecuación para la determinación de la concentración inicial de DBT.

$$C_{DBT} = \frac{(m)(0.98)}{(PM)(v)}$$

m: Masa del catalizador

Pureza del DBT: 98%

PM: Peso molecular del DBT

v: Volumen

8.5. Ecuación de velocidad y constante.

$$V = k[A]$$

$$\ln [A]_f = \ln [A]_0 - kt$$

8.6. Ecuación de selectividad.

$$S_{DDS} = \frac{k_{ABF}}{A_{CHB} + A_{BCH}}$$

8.7. Ecuación para determinar la velocidad aparente de reacción.

Para CoMoS/Al₂O₃

$$R_0 = \frac{C_{DBT\ inicial} * 0.0117 * Volumen}{60s * masa\ de\ catalizador}$$

$$R_0 = \frac{0.01119M * 0.0117 * 0.1L}{60s * 0.19g} = 1.62929E - 06$$

Para CoMoS/Al₂O₃-SnO₂

$$\frac{C_{DBT\ inicial} * 0.0029 * Volumen}{60 * masa\ de\ catalizador} R_0 =$$

$$R_0 = \frac{0.01M * 0.0029 * 0.1L}{60s * 0.21g} = 2.57064E - 07$$