



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 mayo de 2020**

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **JOSE LUIS LEAL BARROS**, identificado(a) con **C.C. No. 1.140.873.253** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **POLIOXOMETALATO ANDERSON-EVANS DE COMO SOPORTADO SOBRE Al_2O_3-ZnO COMO PRECURSOR CATALÍTICO PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO** presentado y aprobado en el año **2020** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; 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

JOSE LUIS LEAL BARROS

C.C. No. 1.140.873.253 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

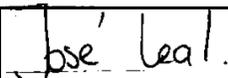
Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **24 de mayo 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:	POLIOXOMETALATO ANDERSON-EVANS DE COMO SOPORTADO SOBRE Al₂O₃-ZnO COMO PRECURSOR CATALÍTICO PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO
Programa académico:	

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	JOSE LUIS LEAL BARROS						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.140.873.253
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	POLIOXOMETALATO ANDERSON-EVANS DE COMO SOPORTADO SOBRE Al_2O_3-ZnO COMO PRECURSOR CATALÍTICO PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO
AUTOR(A) (ES)	JOSE LUIS LEAL BARROS
DIRECTOR (A)	ESNEYDER PUELLO POLO
CO-DIRECTOR (A)	CARLOS TOLOZA TOLOZA
JURADOS	WILLIAM VALLEJO LOZADA JAYSON FALS GUERRA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE	QUIMICO
PROGRAMA	QUIMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BASICAS
SEDE INSTITUCIONAL	CARRERA 30 NÚMERO 8- 49 PUERTO COLOMBIA – ATLÁNTICO, SEDE NORTE.
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2020
NÚMERO DE PÁGINAS	62
TIPO DE ILUSTRACIONES	DESCRIBIR TIPO DE ILUSTRACIONES: Tablas, Figuras.
MATERIAL ANEXO (Vídeo, audio, multimedia o producción electrónica)	No Aplica
PREMIO O RECONOMIENTO	No Aplica

POLIOXOMETALATO ANDERSON-EVANS DE CoMo SOPORTADO SOBRE
 γ -Al₂O₃-ZnO COMO PRECURSOR CATALITICO PARA LA HDS DE
DIBENZOTIOFENO

JOSÉ LUIS LEAL BARROS

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO
Y NUEVOS MATERIALES
BARRANQUILLA - ATLÁNTICO
2020

POLIOXOMETALATO ANDERSON-EVANS DE CoMo SOPORTADO SOBRE
 γ -Al₂O₃-ZnO COMO PRECURSOR CATALITICO PARA LA HDS DE
DIBENZOTIOFENO

JOSÉ LUIS LEAL BARROS

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

Director:
ESNEYDER PUELLO POLO Ph.D

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO
Y NUEVOS MATERIALES
BARRANQUILLA - ATLÁNTICO
2020

NOTA DE ACEPTACION

DIRECTOR

JURADOS

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEORICO	16
1.1. Petróleo.....	16
1.1.2. Normativa colombiana establecida para la cantidad permitida de compuestos azufrados en los combustibles.	17
1.1.3. Hidrotratamiento	18
1.1.4. Hidrodesulfuración (HDS).	21
1.1.5. Cinética de reacción HDS del dibenzotiofeno.	23
1.1.6. Catalizadores en el proceso de HDS.....	24
1.1.7. Mejoras en las reacciones de Hidrodesulfuración.	26
1.1.8. Modificación de soporte γ -Al ₂ O ₃	26
1.1.8. Polioxomolibdatos.	29
1.1.9. Heteropolioxometalatos tipo- <i>B</i> Anderson.....	30
1.2.0. Modelo Rim-Edge.....	31
1.2.1. Modelo Brim-Edge.....	32
2. METODOLOGÍA	34
2.1. Síntesis de soportes y catalizadores.....	34
2.1.1. Síntesis de soporte γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃ -ZnO mesoporosos:	34
2.1.2. Síntesis de heteropolioxometalatos de Cobalto tipo Anderson-Evans (NH ₄) ₃ [CoMo ₆ O ₂₄ H ₆]•7H ₂ O.	34
2.1.3. Síntesis de catalizadores CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ y CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	34
2.2. Caracterización de catalizadores.	35
2.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	35
2.2.2. Área específica B.E.T. de soporte y catalizadores de Co-Mo.	35
2.2.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	35
2.2.4. Espectroscopia Raman.....	36
2.2.5. Titulación potenciométrica de n-butilamina.....	36
2.3. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.	36
2.3.1. Activación de los catalizadores CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ y CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.	36

2.3.2.	Evaluación catalítica de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ y CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO en HDS.....	37
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	38
3.1.	Fluorescencia de rayos X (FRX).	38
3.2.	Área específica B.E.T de soporte y catalizadores de Co-Mo.....	39
3.3.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.4.	Espectroscopia Raman.....	43
3.5.	Titulación potenciométrica de n-butilamina.....	44
4.	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.	47
5.	CONCLUSIONES.....	51
6.	RECOMENDACIONES.....	52
7.	REFERENCIAS.....	53
8.	ANEXOS.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación del petróleo según °API.....	16
Tabla 2 Composición elemental de crudos % Peso/Peso.	17
Tabla 3 Subprocesos utilizados en el hidrotratamiento	19
Tabla 4. Moléculas con heteroátomo de azufre.	22
Tabla 5. Análisis de fluorescencia de rayos X de catalizadores, fase Anderson y soporte γ - Al_2O_3 -ZnO.....	38
Tabla 6. Área Específica y características de estructuras de poros de los soportes y catalizadores.....	41
Tabla 7. Titulación potenciométrica de n-butilamina de soportes y catalizadores.....	46
Tabla 8. % conversión de HDS de DBT y selectividad a productos al 20% de conversión de catalizadores.	48
Tabla 9. Constantes de velocidad aparente de los catalizadores para la reacción de HDS de DBT.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo para la HDS de dibenzotiofeno.....	23
figura 2. Intervalos de temperatura en que se forman las diferentes fases de la alúmina. 27	27
Figura 3. Representación poliédrica del heteropolimetalo tipo Anderson $[XMo_6H_6O_{24}]^{3-}$	30
Figura 4. Esquema general del modelo Rim-edge.	31
figura 5. Sitios Rim y bordes.....	32
Figura 6. Sitios donde ocurre las reacciones de DDS y HYD.	32
Figura 7. Esquema de reactor por lotes.	37
Figura 8. Isotermas de adsorción de N_2 de los soportes y catalizadores: [●] $\gamma-Al_2O_3$ [■] $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ [▲] $CoMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ [◆] $CoMo/\gamma-Al_2O_3$	39
Figura 9. Distribución de tamaño de poro de los soportes y precursores: [●] $\gamma-Al_2O_3$ [■] $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ [▲] $CoMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ [◆] $CoMo/\gamma-Al_2O_3$	40
Figura 10. Espectro de los soportes y precursores catalíticos: (a) $\gamma-Al_2O_3$ (b) $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ (c) $CoMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$ (d) $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (e) $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$	42
Figura 11. Espectro Raman de los catalizadores: (a) $CoMoS/\gamma-Al_2O_3$ (b) $CoMoS/\gamma-Al_2O_3-ZnO$	43
Figura 12. Titulación potenciométrica de n-butilamina para: [●] $\gamma-Al_2O_3$ [◆] $CoMo/\gamma-Al_2O_3$. 45	45
Figura 13. Titulación potenciométrica de n-butilamina para: [■] $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ [▲] $CoMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$	45
Figura 14. % Conversión de DBT vs tiempo (h) de catalizadores: [●] $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ [■] $CoMo/\gamma-Al_2O_3-ZnO$	47
Figura 15. Estudio cinético del DBT, ajustando datos experimentales con los teóricos(a) para los catalizadores $CoMoS/\gamma-Al_2O_3$, (b) $CoMoS/\gamma-Al_2O_3-ZnO$, (●) BF, (----) BF, (■) THDBT, (----) THDBT, (▲) CHB, (----) CHB.....	49

LISTA DE ACRÓNIMOS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret–Joyner–Halenda
API	Instituto americano de petróleo
HDT	Hidrotramiento
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDN	Hidrodeshidrogenación
HCQ	Hidrocraqueo
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDA	Hidrodeshidrogenación
HDM	Hidrodeshidrogenación
DDS	Desulfuración Directa
BF	Bifenilo
HYD	Hidrogenación
CHB	Ciclohexilbenceno
BCH	Biciclohexil
THDBT	1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT	1,2,3,4,10,11-Hexahidrodibenzotiofeno
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
CUS	Sitios de coordinación no saturados
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
FRX	Fluorescencia de rayos X.
k _{HDS}	Constante de velocidad pseudo primer orden de HDS

RESUMEN

El precursor catalítico tipo Anderson-Evans de CoMo_6 soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno fue investigada. Los sólidos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (FRX), propiedades texturales (S_{BET} , D_p y V_p), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopia Raman, y acidez superficial (titulación potenciométrica con n-butilamina). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron tipo IV característico de materiales mesoporosos con áreas específicas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($207 \text{ m}^2/\text{g}$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($185 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($155 \text{ m}^2/\text{g}$), y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($122 \text{ m}^2/\text{g}$). FTIR comprobó la presencia del polioxometalato a través de dioxo-terminales $\text{Mo-O}_2\text{t}$ ($1000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$), enlaces tipo puentes Mo-O-Mo ($750\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$) y vibraciones de Mo-O_c ($< 450 \text{ cm}^{-1}$). La espectroscopia Raman mostró los dos modos característicos de MoS_2 para los catalizadores E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) y el A_{1g} (408 cm^{-1}). La densidad de sitios ácidos de los catalizadores mostró mayor densidad de sitios para $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3= 17,213 \text{ } \mu\text{eq}/\text{m}^2$ frente a $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}= 12,580 \text{ } \mu\text{eq}/\text{m}^2$, exhibió una correlación con la actividad, para el catalizador $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (82 %), presentó una conversión de HDS de DBT mayor que $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (52%). Sin embargo, la incorporación del zinc aumentó la selectividad hacia la ruta de DDS, corroborado con la relación de las constantes cinéticas (k_1^*/k_2^*).

Palabras claves: polioxomolibdato Anderson-Evans, CoMo_6 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, HDS, DBT.

ABSTRACT

The Anderson-Evans type CoMo_6 catalytic precursor supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ in Dibenzothiophene Hydrodesulfurization (HDS) was investigated. Solids were characterized by X-ray fluorescence (XRF), textural properties (SBET, D_p and V_p), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and surface acidity (potentiometric titration with n-butylamine). The adsorption-desorption isotherms of N_2 were type IV characteristic of mesoporous materials with specific areas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($207 \text{ m}^2/\text{g}$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($185 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($155 \text{ m}^2/\text{g}$), and $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($122 \text{ m}^2/\text{g}$). The presence of polyoxometalate was verified by FTIR through Dioxo-terminals Mo-O_{2t} ($1000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$), Mo-O-Mo bridge-type links ($750\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$) and Mo-Oc vibrations ($<450 \text{ cm}^{-1}$). Raman spectroscopy showed the two characteristic modes of MoS_2 for catalysts E_{2g}^1 (383 cm^{-1}) and A_{1g} (408 cm^{-1}). The acidic site density of catalysts showed higher site density for $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 17,213 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ versus $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} = 12,580 \mu\text{eq}/\text{m}^2$, exhibited a correlation with the activity, for the $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (82 %) catalyst presented a DBT HDS conversion greater than $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (52%). However, zinc incorporation increased selectivity to the DDS route, corroborated with the ratio of kinetic constants (k_1^*/k_2^*).

Keywords: polyoxomolibdate Anderson-Evans, CoMo_6 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, HDS, DBT.

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, las refinerías se enfrentan al deterioro anual de la calidad de petróleo debido a las variaciones del contenido de azufre, se clasifica en crudo liviano, mediano, pesado y extrapesado, por el instituto americano de petróleo API de acuerdo con su gravedad °API [1,2]. Las refinerías han utilizados dichas reservas para satisfacer el uso humano, produciendo combustibles comerciales (gasolina y diésel) para los medios de transportes y energía, por otra parte, el agotamiento de las reservas de petróleo convencionales con bajo contenido de azufre y baja viscosidad han optado por utilizar las fracciones de crudo pesado y extrapesado, donde se infiere que hay preocupaciones medio ambientales [3,4].

Las reacciones de combustión ocurridas en los motores de los vehículos producen diversas emisiones de gases como NO_x, SO_x y CO e interacciona con las moléculas de agua de la atmósfera produciendo lluvias ácidas que ocasionan daños en la salud humana, pérdida de los bosques, ecosistemas, en los acabados de edificaciones y corrosión en las refinerías [5].

Para satisfacer las regulaciones ambientales propuesta por la ley 1205 del 2008 de Colombia decretó que los niveles permisibles de azufre en los combustibles debe ser menores a 50 ppm, esto se debe al alto contenido de impurezas presente en el petróleo pesado o extrapesado, sin embargo, para cumplir la ley se ha utilizado la tecnología de HDT se basa en eliminar las impurezas por medio de la reacción de hidrogeno en exceso, un catalizador y a condiciones altas en presión y temperatura para producir moléculas de bajo peso molecular y H₂S, específicamente el subproceso más usado por las industrias petroleras es la Hidrodesulfuración que consiste en disminuir la concentración de azufre a condiciones de reacción de temperatura entre 300-450 °C y presiones de 40-70 bares de hidrogeno [6,7].

Los catalizadores utilizados en la HDS lo conforman la fase activa de molibdeno o tungsteno promovida por níquel (Ni) o cobalto (Co) soportado en γ -Al₂O₃ que es un

material mesoporoso de bajo costo y es el más utilizado, sin embargo, la alúmina no es inerte e interacciona con el ion promotor cobalto o níquel ocupando los sitios tetraédricos formando espinelas de aluminatos de cobalto o níquel que son fase inactiva en la HDS [8]. La modificación de los catalizadores de hidrotratamiento mediante el método de preparación o el uso de un soporte diferente, la modificación del método de síntesis de la fase activa, ejemplo la formación del complejo Heteropolioxometalatos de fase Anderson, el efecto de los soportes sobre las propiedades físicas y químicas al modificarlos con la utilización de óxidos mixtos facilite una gran dispersión y cambios morfológicos de los sitios catalíticos de las nanopartículas de MoS₂ y las fases CoMoS tipo I y tipo II [9,10].

En este trabajo se basó en modificar las propiedades físicas y químicas del soporte alúmina con óxido de zinc, con una relación molar de soporte $ZnO/(Al_2O_3 + ZnO) = 0,1$ y utilizando el polioxomolibdatos de fase Anderson-Evans de cobalto (NH₄)₄[CoMo₆O₂₄H₆].7H₂O para la HDS del DBT.

1. MARCO TEORICO.

1.1. Petróleo.

El petróleo es un recurso no renovable, que se originó hace 300 millones de años por los restos orgánicos como las plantas y animales, estos llevaron procesos de descomposición lenta por acción bacteriana y así fosilizarse a condiciones de temperatura y presión, además la acumulación de biomasa se situó en las superficies de la tierra y en el fondo de los mares formando las cuencas sedimentarias [11]. El petróleo es un líquido aceitoso, inflamable y varía de color desde incoloro a amarillo, verdoso, rojizo, y marrón a negro, la propiedad física más importante es la viscosidad donde los valores inferiores a 120 centistokes (cSt) a 20°C presentan una baja viscosidad garantizando un bombeo adecuado en las refinerías [12,13]. La naturaleza del petróleo no convencional o pesado es semisólida por la composición química de moléculas de alto peso molecular como los asfáltenos y resinas, la dependencia más importante es la temperatura ya que disminuye la viscosidad por el cambio de estructural coloidal de los semisólidos [14].

El Instituto Americano de Petróleo (API), generalmente clasifica el crudo de acuerdo con su gravedad en ($^{\circ}$ API) y (g/m^3) mostrado en la tabla 1.

Tabla 1 Clasificación del petróleo según $^{\circ}$ API [15].

Clasificación del petróleo	Densidad $^{\circ}$ API	Densidad (g/cm^3)
Ligero	> 31,1	<0,87
Medio	22,3–31,1	0,92– 0,87
Pesado	10–22,3	1,0– 0,92
Extrapesado	<10	> 1,0

La composición química del petróleo se deriva por una mezcla de hidrocarburos en fase líquida, generalmente se clasifica en cuatro grupos: alcanos o parafinas, naftenos o cicloparafinas, asfálticos y compuestos aromáticos su composición varía de acuerdo a su ubicación geográfica, edad de yacimiento y profundidad del pozo [16,17]. Los hidrocarburos aromáticos presentan en sus estructuras heteroátomos como el azufre, oxígeno, nitrógeno y pequeñas trazas de metales pesados (porfirinas) tales como vanadio, níquel, hierro y cobre. En la tabla (2) se muestra la composición elemental del crudo en porcentaje en peso [18].

Tabla 2 Composición elemental de crudos % Peso/Peso[19].

ELEMENTO	PORCENTAJE DE COMPOSICIÓN
Carbono	83-87
Hidrogeno	10-14
azufre	0,05-6
Oxígeno	0,05-1,5
Nitrógeno	0,1-2
Vanadio-Níquel	100 ppm

1.1.2. Normativa colombiana establecida para la cantidad permitida de compuestos azufrados en los combustibles.

Por las grandes cantidades de emisiones de gases tóxicos emitidos al ambiente por las diferentes impurezas presentes en los combustibles comerciales, el congreso de Colombia concreta en la ley 1205 del 2008 con el fin de mejorar la calidad de vida y certificar el derecho constitucional al agrado de un ambiente sano y de minimizar el impacto ambiental negativo, el ministerio de Minas y Energía, deben extender la reglamentación para el mejoramiento del diésel, mediante la disminución progresiva de los niveles de azufre presentes en dicho combustible hasta alcanzar los estándares internacionales de concentraciones inferiores de 50 partes por millón (ppm) de azufre.

Ecopetrol es 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 un porcentaje del 98%, esta refinería ha trabajado para satisfacer las normas ambientales y disminuir la producción de gases contaminantes para no afectar al estado colombiano. En Suramérica Colombia se encuentra en el segundo puesto, superado por Chile, en América Latina ocupa el tercer puesto donde ocupa los dos primeros lugares México y Chile. La ley se implantó a partir del 1^{ro} de enero del 2010, indica que los transportes masivos, vehículos, entre otros, deben contener diésel con concentraciones inferiores de 50 ppm [6,20, 21].

1.1.3. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es una tecnología utilizada en la industria de petróleo con el objetivo de reducir las impurezas presentes en el crudo pesado como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados para la obtención de aceites livianos y luego procesarlo para conseguir gasolina limpia y diésel de alta calidad [23]. Las normativas medio ambientales exigen a las refinerías petroleras obtener los diferentes productos refinados por concentración inferiores de ($S < 10 \mu\text{g} / \text{g}$) para la protección del ambiente y satisfacer las demandas del mercado, sin embargo existen condiciones de reacciones óptimas para el proceso de hidrotratamiento catalítico, que generalmente operan en el rango de temperaturas altas entre 300-400°C y presiones de 40-70 bares, la utilización de hidrogeno y un catalizador para dichos subprocesos de hidrotratamiento [22,24]. Los catalizadores utilizado en el HDT están compuestos por metales oxídicos dispersos en el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), después de la sulfuración hay un cambio estructural y se forma la fase activa sulfurada de $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})\text{-S}$, las refinerías utilizan tales condiciones en reactores de lecho fijo, su principal desventaja es la desactivación o envenenamiento de los catalizadores, por el taponamiento de los poros disminuyendo el área de la superficies de los sitios activos por los contaminantes presente en el crudo; en consecuencia reduce la actividad del catalizador, la conversión y el deterioro de las

especificaciones de los productos finales [22,25]. Existen diversas reacciones determinadas en dichos procesos que es la hidroconversión, se basa en hidrogenar a los hidrocarburos poli aromáticos en presencia de hidrogeno, y el segundo es la purificación consiste en el rompimiento de enlaces de carbono-heteroatomos. Los subprocesos que se presentan en el hidrotratamiento se muestran en la tabla 3 [22].

Tabla 3 Subprocesos utilizados en el hidrotratamiento [22].

Procesos	Tratamiento
Hidrodesulfuración (HDS)	Eliminación de azufre de compuestos heterocíclicos azufrados a través de una reacción con hidrógeno (H ₂), produciendo de H ₂ S. Este proceso se realiza a altas presiones (> 200 atm) y temperaturas (300-450°C).
Hidrodesnitrogenación (HDN)	La eliminación de nitrógeno de los compuestos heterocíclicos nitrogenado en presencia de hidrogeno y catalizador. Este proceso se realiza a altas presiones (> 200 atm) y temperaturas (300-450°C)
Hidrodesoxigenación (HDO)	Reducción de azufre bajo condiciones de temperaturas de 50°C y presiones atmosféricas.
Hidrodesaromatización (HDA)	Hidrogenación de hidrocarburos aromáticos presencia de hidrogeno a

bajas presiones y altas temperaturas.

Hidrodesmetalización (HDM)

Eliminación de metales pesados presentes en moléculas conocidas porfirina, consiste en hidrogenación y seguido rompimiento de enlaces de heteroatomos-metal, a condiciones altas de temperaturas y presión en presencia de hidrogeno.

Hidrogenación (HID)

Conversión de compuestos insaturados en saturados en presencia de hidrógeno.

Hidrocraqueo (HCQ)

Rompimiento de moléculas orgánicas de cadena larga en una corta en presencia de hidrogeno.

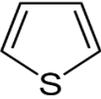
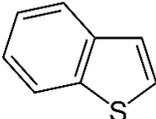
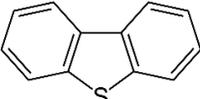
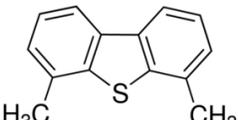
1.1.4. Hidrodesulfuración (HDS).

El principal subproceso en las industrias petroleras es la **hidrodesulfuración**, que consiste en eliminar o reducir la concentración de azufre en el crudo pesado, con el tratamiento catalítico que consiste en una reacción de hidrogeno con diversos compuestos de azufre para producir sulfuro de dihidrogeno H_2S y compuestos con menor peso molecular a altas temperaturas y presiones parciales [26-28].

Las reacciones se dan en reactores de lecho fijo que son comúnmente operados en el rango de temperaturas de 300- 450°C, y en presiones de hidrogeno (H_2) de 3.0-5.0 MPa. El objetivo de este proceso es reducir la contaminación ambiental, el envenenamiento de los catalizadores, la corrosión de las refinerías y enfermedades respiratorias a los seres vivos, por tales razones han utilizado esta alternativa para obtener productos destilados con bajos porcentajes de azufre que es el principal contaminante, sin embargo, al reaccionar con oxígeno forma diversos gases tóxicos como SO_2 y SO_3 interaccionando rápidamente con las partículas de aguas presente en la atmósfera formando lo que es conocido las lluvias ácidas, y ocasionando daños severos ya mencionados [29-31].

Las moléculas presentes en el petróleo con heteroátomos de azufre varía según su reactividad, los sulfuros son muy reactivos comparándolo con las moléculas más refractarias como el dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, naftobezotiofeno entre otros, en la tabla 4 se muestra los compuestos de azufre presente en el petróleo [32].

Tabla 4. Moléculas con heteroátomo de azufre.

Tipo de compuestos	Estructuras
Tioles (mercaptanos)	R-S-H
sulfuros	R-S-R'
Disulfuros	R-S-S-R'
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	
4,6-Dimetildibenzotiofeno.	

1.1.5. Cinética de reacción HDS del dibenzotiofeno.

En general, el mecanismo de reacción de DBT a través de HDS, presenta dos rutas principales una es la DDS o vía hidrogenólisis que consiste en la eliminación de azufre sin hidrogenar los anillos aromáticos, la otra es la hidrogenación (HYD), en la que los ciclos aromáticos se hidrogenan y forman diferentes intermediarios para una posterior desulfuración. En la figura 1 se muestra las reacciones paralelas del DBT.

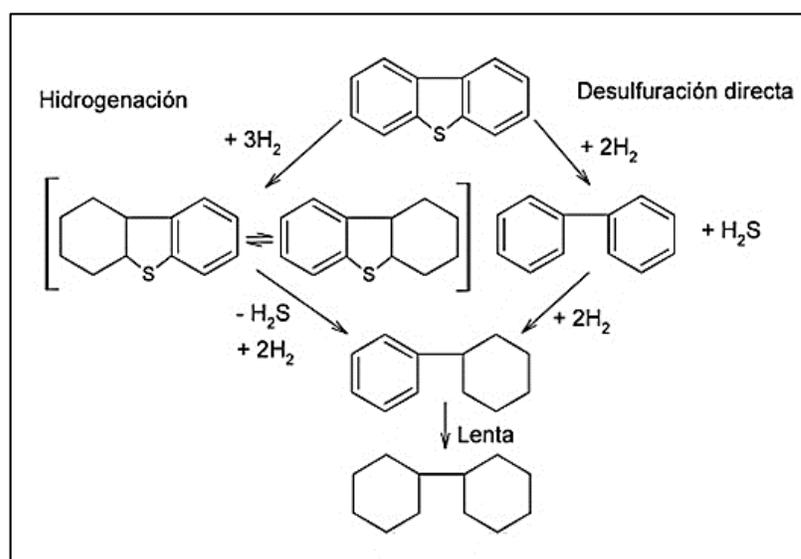


Figura 1. Mecanismo para la HDS de dibenzotiofeno[33].

La reacción de DBT con hidrógeno forma bifenilo (BF) como producto orgánico predominante, consiste en la hidrogenólisis directa del enlace C–S de DBT a través de DDS. En el mecanismo de la ruta HYD, los productos intermediarios que se forman directamente a partir de DBT son tetrahidroderivado (THDBT) y hexahidroderivado (HHDBT) que son muy reactivos y son difíciles de aislar para la detección, la formación del ciclohexilbenceno como producto secundario ocurre un rompimiento de enlace C-S de los intermediarios, además se hidrogena el BF para formar (CHB). El biciclohexilo (BCH) es el producto terciario formado en trazas a través de la hidrogenación lenta de CHB formado por cualquiera de las dos vías [33-35].

Para el cálculo de las constantes de reacción del dibenzotiofeno se basa en el modelo propuesto por H. Farag. Las ecuaciones diferenciales para el cálculo de las constantes catalíticas para las rutas de reacciones de hidrogenólisis y la hidrogenación del DBT son:

$$C_{DBT} = C_{DBT^0} \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

$$C_{BF} = \frac{C_{DBT^0} \cdot k_1^*}{k_3^* - k} \left[e^{-kt} - e^{-k_3^* t} \right] \quad (2)$$

$$C_{THDBT} = \frac{C_{DBT^0} \cdot k_2^*}{k_4^* - k} \left[e^{-kt} - e^{-k_4^* t} \right] \quad (3)$$

$$C_{CHB} = \frac{C_{DBT^0} \cdot k_3^* \cdot k_1^*}{k_3^* - k} \left[\frac{1}{k_3^*} e^{-k_3^* t} - \frac{1}{k} e^{-kt} \right] + \frac{C_{DBT^0} \cdot k_4^* \cdot k_2^*}{k_4^* - k} \left[\frac{1}{k_4^*} e^{-k_4^* t} - \frac{1}{k} e^{-kt} \right] + \frac{C_{DBT^0} (k_1^* + k_2^*)}{k} \quad (4)$$

Donde $k = k_1 K_1 + k_2 K_2$, k_1 y k_2 son constantes de velocidades intrínsecas para las rutas de DDS y HYD, y K_1 y K_2 son las constantes de adsorción de equilibrio sobre los sitios catalíticos para la DDS y HYD respectivamente. Las constantes de velocidad k_1^* y k_4^* están relacionadas con las reacciones de hidrogenólisis (división del enlace C-S), mientras que k_2^* y k_3^* corresponden a la hidrogenación de DBT y BF, de este modo se determina las constantes de velocidad para la reacción del DBT [36-38].

1.1.6. Catalizadores en el proceso de HDS.

Los catalizadores suelen estar conformado por dos componentes: La fase activa y el soporte, para el proceso de la HDS están basados en molibdeno combinado con cobalto o níquel (Co o Ni), y soportado en una matriz de óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la característica principal para los catalizadores es que las fases activas se encuentren reducidos o en forma de sulfuros (Co (Ni)-MoS₂), sin embargo, las combinaciones de

los sulfuros de Mo y (Co-Ni) en los catalizadores de HDS aumenta la actividad con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales, este efecto se denomina sinergia catalítica [39].

Existen diferentes investigaciones basadas en el proceso de HDS para cumplir las regulaciones ambientales, por ende, se ha reportado mejoras en los catalizadores para aumentar la actividad catalítica.

Palcheva, y col.; 2012 El objetivo es ver la influencia de la modificación de Ni, Co o B del soporte de alúmina sobre las propiedades y la actividad HDS de NiMo/ γ -Al₂O₃ utilizando heteropolioxomolibdato de Ni de tipo Anderson para la hidrodesulfuración del benzotiofeno, los resultados obtenidos el NiMo₆-/Al-Ni con relación molar de níquel 0,24 dio una actividad casi el doble que los catalizadores NiMo₆-/Al, NiMo₆/Al-B, y NiMo₆-O/Al-Co esto es por la formación de mayor número de sitios activos y a su vez una mayor dispersión [40].

Polo y col.; 2015 Es ver la modificación de γ -Al₂O₃ con cerio al 1% y 3% por el método de impregnación y dopaje utilizando heteropolioxomolibdato de Ni de tipo Anderson para la hidrodesulfuración del tiofeno, según los resultados los catalizadores impregnados con cerio tienen una mayor actividad intrínseca respecto a los catalizadores dopados, comparando con el NiMo₆/ γ -Al₂O₃ se observa que los modificados con cerio al 3% poseen mayor actividad excepto los de 1% de cerio, lo cual destaca la importancia de la presencia del cerio y su concentración en el catalizador [41].

Romero, y col.; (2015) analizaron las propiedades catalíticas del heteropolioxometalato tipo Anderson de Fe-Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados en zeolitas β y no soportados para hidrodesulfuración de tiofeno, los resultados mostraron que los precursores catalíticos que contenían la zeolita- β presentaron mejores actividades en HDS de tiofeno en el siguiente orden: CoMo₆/zeolita- β (88,8%) >

NiMo₆/ zeolita-β (87,93%) > FeMo₆/ zeolita-β (88,90%) > NiMo₆ (55%) > CoMo₆ (25,70%) > FeMo₆ (23,90%) [42].

Estas investigaciones han mostrado una mejora para las propiedades fisicoquímicas de catalizadores para la HDS como la modificación de soporte, utilización de heteropolioxomolibdato de Ni, Co, Fe y entre otros, y utilización nuevos soportes, por ende, este trabajo se basa en la modificación del soporte γ -Al₂O₃ con óxido de Zinc y la utilización de heteropolioxomolibdato de Co, a condiciones de temperatura 320°C y 300 psi en un reactor tipo batch para la HDS de dibenzotiofeno.

1.1.7. Mejoras en las reacciones de Hidrodesulfuración.

Por los nuevos problemas presentados por el agotamiento de crudo liviano, la comunidad científica ha buscado nuevas alternativas para el mejoramiento de los catalizadores en el HDT y son: cambio de la naturaleza de la fase activa con aditivos, la modificación de soporte, implementación de nuevas rutas de síntesis, usos de metales nobles y diferentes métodos de activación esto es importante para mejorar la actividad y la selectividad de dichos procesos [43].

1.1.8. Modificación de soporte γ -Al₂O₃.

Para obtener alta actividad en la HDS se necesita un catalizador con gran dispersión de los componentes activos, una completa sulfuración de los óxidos y promoción del Mo, W por los promotores de Co o Ni, sin embargo, la naturaleza de los soportes catalíticos juega un papel importante como las interacciones con el metal activo, propiedades acido-base, electrónicas y propiedades texturales (área específica, volumen de poro y diámetro de poro) [44,45].

La γ -Al₂O₃ es el soporte más comúnmente utilizado para los catalizadores HDS por sus propiedades físicas, químicas y catalíticas, es decir, permite una alta dispersión, es mecánicamente fuerte, tiene una buena textura, posee estabilidad térmica, áreas

específicas entre (0,5 y 600 m²/g), amplia distribución de poros y diferentes niveles de acidez superficial, específicamente posee un área de específica moderada de 250 m²/g, estabilidad térmica de hasta 1173 K además es de bajo costo. La temperatura de calcinación para la formación de γ -Al₂O₃ se da a temperaturas de 723K, este factor es importantes porque presenta cambios físicos y químicos como la perdida de agua adsorbida y cambios en la estructura por la variación en el tamaño de poro, En la figura. 2 se muestra las diferentes temperaturas para las diferentes estructuras cristalinas de la alúmina [46].

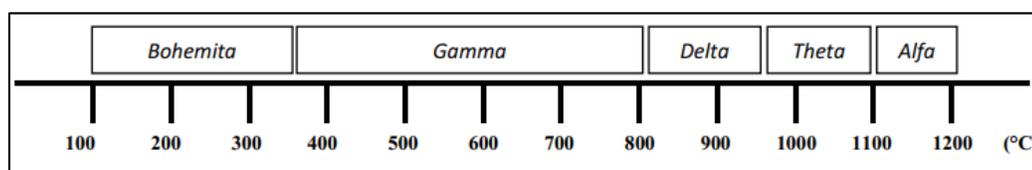


Figura 2. Intervalos de temperatura en que se forman las diferentes fases de la alúmina [47].

Las propiedades físicas de los soportes ZrO₂ y TiO₂ antes del año 1991 no eran optimas, ya que el área específica se mantuvo por debajo de 100 m²/g (después de la calcinación a 773 K), lo que conllevó a buscar nuevas alternativas para mejorar estos soportes, donde Chiyoda Corporation desarrolló un método de precipitación acuosa llamado “oscilación de pH” y obtuvo un área de 120 m²/g para el TiO₂ mesoporoso, el método de síntesis de los soportes con utilización surfactante, la combinación de óxidos supera el área pequeña de TiO₂ o ZrO₂ es, Por ejemplo el TiO₂ se combinó con γ -Al₂O₃ (2-10%) lo que proporcionó áreas específicas muy altas [48,49].

Se han publicado estudios sobre el efecto de la adición de un segundo promotor como Zn en catalizadores de molibdeno, y con diferentes procedimientos de impregnación. El estudio de los catalizadores CoZn-Mo/Al₂O₃, los dos promotores Co y Zn se impregnaron simultáneamente sobre Mo/Al₂O₃. *Fierro y col.; (1984)* encontró para la HDS del gasóleo que el Co fue reemplazado parcialmente por Zn, el efecto se atribuyó a una disminución en la formación de la fase inactiva de aluminatos de cobalto

(CoAl_2O_4) y en consecuencia mejora la cantidad de Co de superficie coordinada octaédricamente, que se indujo por la coordinación de preferencia de Zn^{2+} a sitios tetraédricos, en lugar de Co^{2+} [50]. *Thomas y col.; (1994)* sintetizaron catalizadores Zn-CoMo/ γ - Al_2O_3 , y encontraron que Zn puede promover la reacción HDS del gasóleo sobre el catalizador de CoMo/ γ - Al_2O_3 . El aumento de la actividad se debió a los cambios de dispersión y distribución de los promotores, esto significa el óxido de cobalto para el catalizador de Zn-CoMo/ γ - Al_2O_3 está débilmente unida a la alúmina, por lo tanto, se encuentra dispersado sobre la superficie y formó fácilmente la fase activa de molibdeno promovida por cobalto [51].

Chen y col.; (2014) sintetizaron catalizadores multimetálicos $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{MoW}$ con diferentes relaciones molares de Ni/Zn, para la HDS del 4,6-DMDBT. En la actividad catalítica mostró que $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{MoW}$ tienen una actividad más alta que la del catalizador comercial CoNiMoW/ Al_2O_3 que podría atribuirse al efecto sinergia entre Ni/Zn y Mo/W y a los altos contenidos de metales activos. Por otra parte, ZnMoW sin Ni ha mostrado una actividad relativamente baja [52]. *Chen y col.; (2015)* sintetizaron catalizadores $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{MoW}$ con diferentes relaciones molares de Zn/Al, para la HDS del 4,6-DMDBT. Encontraron que el Zn como promotor disminuye la interacción entre la alúmina y los componentes activos Ni, Mo y W ocasionando una mayor actividad para los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{MoW}$ que el catalizador comercial CoNiMoW/ Al_2O_3 y se atribuye por el alto contenido del metal activo [53].

Liu y col.; (2015) mostraron el estudio del efecto del Zn a partir de diferentes relaciones molares Ni/Zn (10:0 a 9.5:0.5, 8:2, 5:5, y 0:10) en $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Mo}_{10}$ no soportadas. Se realizó la HDS de DBT con $\text{Ni}_{9.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mo}_{10}$, presentando una mayor actividad que estuvo relacionada con la mayor reducción de los precursores oxidicos, como mostró XPS, contrario al catalizador $\text{Zn}_{10}\text{Mo}_{10}$ que presentó especies difíciles de reducir, ocasionando una menor actividad y una alta selectividad de HID [54].

Xuebing Li y col.; (2017) prepararon una serie de catalizadores de níquel soportados en ZnO- Al_2O_3 , con diferentes relaciones atómicas de Zn/Al= (2, 3 y 5) para la

despolimerización catalítica de la lignina, utilizando el compuesto modelo de 2-fenoxi -1-feniletanona. Los catalizadores presentaron alta conversión hacia etilciclohexano cuando al aumentar la relación atómica, se puede observar la basicidad total de los catalizadores aumenta con el contenido de aluminio, donde el área tiene una influencia significativa en la cantidad de sitios básicos, cabe resaltar que el catalizador con relación Zn/Al = 5 presenta un área específica grande y una basicidad moderada determinada por TPD que son ventajosas para la reacción [55].

Liu y co.; (2018) los adsorbentes Cu-ZnO-Al₂O₃ fueron sintetizados por autoensamblaje inducida por evaporación, con valores de ZnO de 0-25 %p/p. para la desulfuración profunda de azufre y alta reactividad. El adsorbente con mayor actividad es el Cu-5ZnO-Al₂O₃ (65,4%), esto se debe a que el ZnO y Al₂O₃ estabilizaron las partículas de cobre para evitar su sinterización, el ZnO se encontró bien disperso y con una interacción débil en el soporte mesoporoso, que podría facilitar su sulfuración con H₂S resaltando, que el ZnO no solo actúa como soporte, sino también como un aceptador de azufre. El orden de mayor conversión de ZnO es: Cu-5ZnO-Al₂O₃ > Cu-10ZnO-Al₂O₃ > Cu-15ZnO-Al₂O₃ > Cu-20ZnO-Al₂O₃ > Cu-5ZnO-Al₂O₃ [56].

1.1.8. Polioxomolibdatos.

El primer hallazgo de los Polioxometalatos data de 1826 por el científico Berzelius cuando describió el precipitado amarillo que se origina cuando se agrega molibdato de amonio al ácido fosfórico cuyo producto es el 12-molibdofosfato de amonio, (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]*nH₂O. Los (POMs) son clústeres aniónicos formados por oxígeno y metales de transición del grupo V-VI y se presentan en sus estados de oxidación más altos. Los elementos metálicos (M) de estos compuestos habituales son el Mo, W y el V, aunque tanto el Nb como el Ta también pueden actuar como metales addenda. La estructura de esta familia está formada por unidades poliédricas MO_x donde el número de coordinación de los centros metálicos oscila entre 4 y 7 y el octaedro es la geometría que se adopta con mayor frecuencia. Dependiendo de su composición, los POMs pueden clasificarse en dos grupos principales: **Isopolioxometalatos** (iso-POMs) De

fórmula general $[M_mO_y]^{n-}$, contienen únicamente metal-oxígeno y los **Heteropolioxometalatos** (hetero-POMs) De fórmula general $[X_xM_mO_y]^{n-}$, que, además de metal y oxígeno, contienen otros elementos que actúan como heteroátomos [57].

1.1.9. Heteropolioxometalatos tipo-B Anderson.

Los heteropolianiones de tipo Anderson, representados por la fórmula general $[XM_6O_{24}H_x]^{n-}$ figura 3 tiene una estructura plana hexagonal con simetría D_{3d} compuesta por un heteroátomo central ($X = Ni^{2+}, Cr^{3+}, Te^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+}$) rodeado por seis grupos octaédricos de MO_6 (radio $\sim 6 \text{ \AA}$). Los M son metales tales como el Mo y W comparten una arista con alguno de sus dos vecinos MO_6 y un vértice con el octaedro XO_6 o $X(OH)_6$. Los heteropoloxiometalatos se clasifican en dos grupos de acuerdo al número de protones unidos al octaedro, cuando es tipo A $x=0$ (XO_6) y tipo B $x=6$ ($X(OH)_6$) [58].

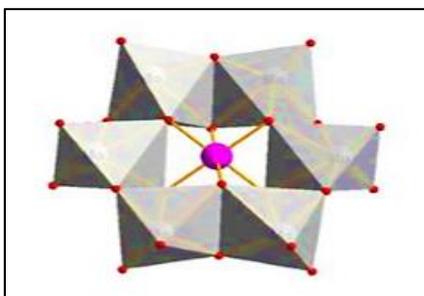


Figura 3. Representación poliédrica del heteropolioxometalato tipo Anderson $[XM_6O_{24}H_6]^{3-}$.

Un ejemplo son las sales de amonio del $[CoMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ es una estructura de tipo B Anderson, presenta simetría planar hexagonal D_{3d} y está compuesta por un ion de cobalto central rodeado por seis grupos octaédricos de MoO_6 . Esta estructura en el punto catalítico garantiza un buen contacto con la superficie con el soporte y una distribución bien dispersa de los sitios activos [59].

1.2.0. Modelo Rim-Edge.

Las nanopartículas disulfuro de molibdeno (MoS_2) tiene una estructura en forma de capa o disco que permite que los iones de molibdeno (Mo^{4+}) se coloquen en entre dos capas de azufre (S^{2-}), el Mo está rodeado de seis átomos de azufre y este su vez de 3 átomos de Mo. El modelo Rim-edge consiste en discos orientadas de tal manera que los bordes de molibdeno de una capa se colocan debajo o debajo de los bordes de azufre de una capa vecina como se presenta en la figura 4. De acuerdo con el modelo de "Rim-Edge", los sitios HYD ocurren en los bordes, mientras que los sitios DDS están situados tanto en los sitios Rim y los bordes de los cristalitas de MoS_2 [60].

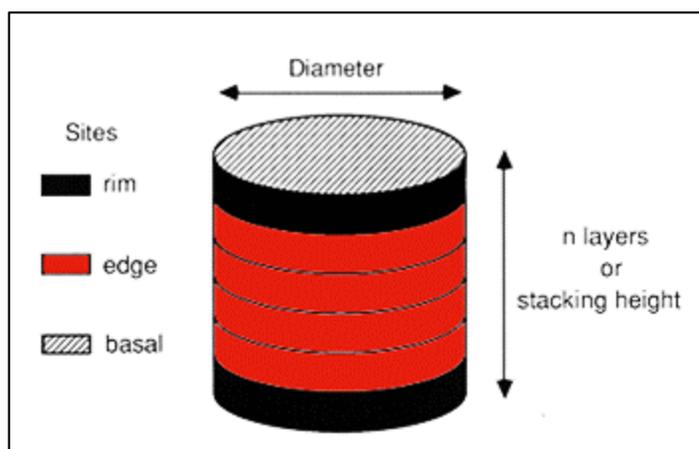


Figura 4. Esquema general del modelo Rim-edge.

Este modelo es característico por explicar la reactividad de los catalizadores, el modelo de "Rim-Edge" presenta a los planos basales inertes (ver fig. 5), mientras que los planos de borde son reactivos. La altura de los discos de MoS_2 influye en la selectividad, quiere decir que va variar la relación de los sitios de rim (activos en la hidrogenación y la ruptura del enlace C-S) hacia los bordes (activos solo en la ruptura del C-S) [61]. La fase activa del catalizador, el sulfuro de molibdeno, la alta dispersión y al tamaño nanométrico de los discos, las partículas de MoS_2 son muy activas para promover la hidrogenación. De acuerdo con el modelo "Rim-Edge" se pueden distinguir dos tipos de sitios con respecto a su posición sobre las láminas apiladas de MoS_2 . Los

sitios de la rim se ubican solo en la primera y la última lámina del apilamiento; hidrogenan moléculas y rompen enlaces C–S. Sobre las láminas internas del apilamiento, solo están presentes los sitios de borde que rompen los enlaces C–S. Más recientemente, el modelo se extendió a catalizadores soportados en alúmina o sílice [62].

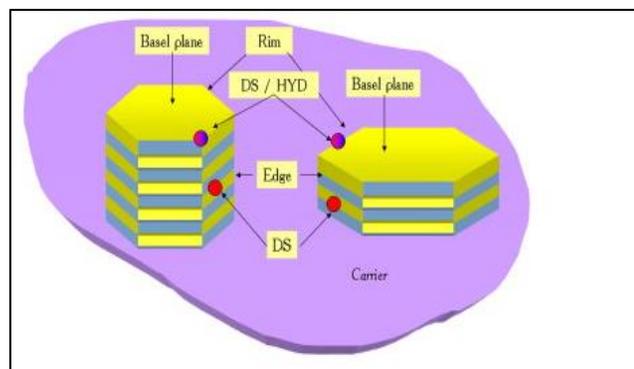


Figura 5. Sitios Rim y bordes.

1.2.1. Modelo Brim-Edge.

Este modelo propone que las partículas de MoS₂ presenta dos tipos de sitios activos, en los bordes ocurre la hidrogenación para eliminar el azufre a partir de la hidrogenación de los enlaces dobles C=C y en los sitios brim la ruptura directa del enlace C-S, es decir la desulfuración directa figura 6.

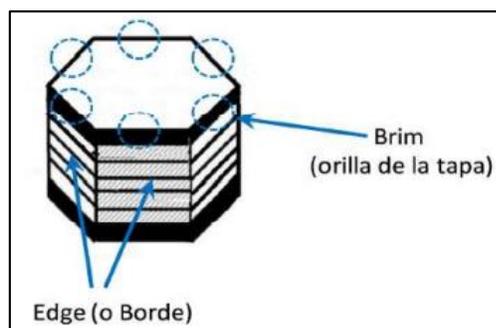


Figura 6. Sitios donde ocurre las reacciones de DDS y HYD.

Este modelo consiste en sitios brim en las losas de MoS₂ que están involucrados en las reacciones de hidrogenación. Los sitios de brim son los bordes de Mo totalmente

coordinados con azufre de las losas MoS₂ con un carácter metálico. Dado que los sitios de borde de Mo es un sitio muy abierto, a diferencia del sitio de vacante, puede adsorber DBT y otras moléculas grandes que contienen azufre con estructura aromática, horizontalmente a través de la unión sin ninguna restricción estérica. La interacción entre el sitio de brim Mo [sitio HYD] y el sitio de vacante S edge [sitio DDS] se considera importante en este mecanismo [63,64].

2. METODOLOGÍA.

2.1. Síntesis de soportes y catalizadores.

2.1.1. Síntesis de soporte γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-ZnO mesoporosos:

Para la preparación de 6 g de cada soporte se mezcló en agua desionizada bajo agitación constante a 85°C nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO₃)₃•9H₂O), urea (CO(NH₂)₂), almidón (C₆H₁₂O₆), ácido cítrico (C₆H₈O₇), mientras que el soporte modificado se disolvió con una cantidad apropiada de cloruro de Zinc dihidratado (ZnCl₂•H₂O) con ácido cítrico (C₆H₈O₇) y se adicionó a la mezcla inicial, dicho procedimiento se realizó manteniendo una relación másica de 1:0,17:0,54:0,1 y 1:0,17:0,84:0,1:0,1; respectivamente. Se ajustó el pH a 8 con hidróxido de amonio (NH₄OH), las dos mezclas se mantuvieron en agitación y calentamiento hasta la formación del gel que se secó a 110°C durante 2h y se calcinó a 650°C por 5h [65].

2.1.2. Síntesis de heteropolioxometalatos de Cobalto tipo Anderson-Evans (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆]•7H₂O.

La preparación de la fase Anderson-evans (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆]•7H₂O, se realizó por reacción en solución acuosa de (NH₄)₆[Mo₇O₂₄]•4H₂O con Co(NO₃)₂•6H₂O y H₂O₂, en proporciones estequiométricas ajustado el pH entre 5 y 6 a temperatura ambiente y bajo agitación constante. Se obtuvo un precipitado, de color verde esmeralda el cual se filtró, y se lavó con agua destilada y luego se secó a 105°C por 12h [66].

2.1.3. Síntesis de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO

Se tomó 6 g del soporte sintetizado y se impregnó a exceso de volumen de poro con 30 mL de solución acuosa de (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆]•7H₂O a 20% p/p de Mo, y se mantuvo bajo agitación constante a temperatura de 50 °C hasta sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105 °C por 12h.

2.2. Caracterización de catalizadores.

2.2.1. 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.

2.2.2. Área específica B.E.T. de soporte y catalizadores de Co-Mo.

El estudio de área específica (SBET) se realizó en un equipo (Micromeritics 3FLEX™) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las mediciones de fisorción de nitrógeno a 77 K. El área específica externa fue evaluada por el método t-plot. El área específica microporosa (S_{micro}) fue calculada por $S_{micro} = SBET - S_{ext}$. Asimismo, para la estimación de la distribución de tamaño de poro y volumen de mesoporos (V meso) se aplicó el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), el volumen de microporos (V micro) se evaluaron mediante el método t-plot, y el volumen total (V total) es la sumatoria del volumen de microporos y volumen de mesoporos. Antes de las medidas, las muestras fueron desgasificados en 573K por 16h en vacío de 10^{-6} mmHg y se hicieron en un intervalo de presión relativa (P/P_0) desde 0.0025 hasta 0.95 [67].

2.2.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Sobre la investigación detallada de las vibraciones de enlace presente en los catalizadores y soportes, se realizó en un espectrómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), en un rango de barrido entre 400

y 4000 cm^{-1} . Antes de las mediciones, se prepararon pastillas de $\text{KBr}_{(s)}$ y fueron secadas a 105°C .

2.2.4. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman permite obtener información detallada acerca de la presencia y estructura molecular de los sulfuros de molibdeno superficiales de los catalizadores. Este análisis se realizó en un Horiba Scientific modelo LabRam HR Evolution, equipado con un láser de 532 nm , una potencia entre $(41.1-87.6)\text{ KW}$, y un tiempo de integración entre $(10-15)\text{ s}$.

2.2.5. Titulación potenciométrica de n-butilamina.

Acerca de determinar la cantidad de sitios ácidos y fuerza ácida de los catalizadores y soportes, se utilizó un pH-metro (LAQUA-HORIBA scientific) y un electrodo (pH/ION/ COND-METER- F-74 BW), (Water quality meter) además se agregó 200 uL de una solución de n-butilamina ($0,1\text{ N}$) y $0,10\text{ g}$ de sólido en 50 mL de acetonitrilo puro. Posteriormente se mantuvo en agitación por 3 horas , finalmente se realizó las respectivas valoraciones potenciométricas.

2.3. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.

2.3.1. Activación de los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

La activación de 300 mg de los precursores catalíticos se realizó en un reactor de flujo continuo de lecho fijo, pasando una mezcla de CS_2 (2%)/n-heptano y 50 mL/min de H_2 hasta $340\text{ }^\circ\text{C}$ aumentando la temperatura a 5°C/min , donde permaneció por 5 h . Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se almacenó en solución de ciclohexano para evitar la oxidación del precursor activado.

2.3.2. Evaluación catalítica de CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO en HDS.

En este trabajo, la HDS de dibenzotiofeno (DBT, Aldrich 99.9%) se llevó a cabo en un reactor por lotes de alta presión (figura 8), donde se coloca una muestra de 250 mg de catalizador sulfurado y se introdujo en una solución de DBT en ciclohexano con concentración de 500 ppm de S.

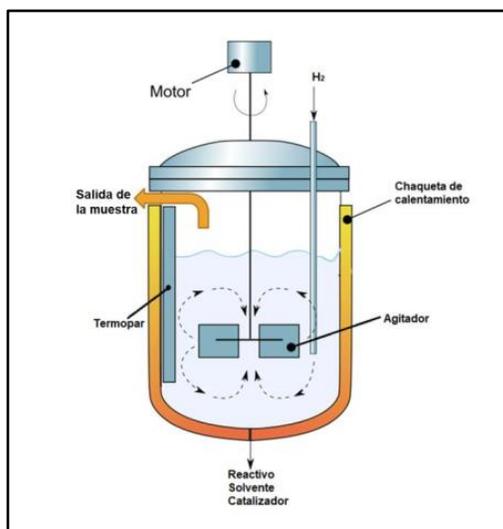


Figura 7. Esquema de reactor por lotes.

El reactor se presurizó con 450 psi de hidrógeno y se calentó hasta 320°C hasta alcanzar 1200 psi DE hidrógeno, con agitación de 300 rpm. El tiempo de reacción fue de 360 min y el muestreo se hizo en períodos de 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Luego, el análisis de las muestras se efectuó para determinar la actividad catalítica. Los productos de reacción se analizaron usando un cromatógrafo de gases (SHIMADZU GC-2014), equipado con una columna BP5 (5% Phenyl/95% Dimethyl Polysiloxane, Length: 30m-ID: 0.25mm- Film: 0.25um) y un detector de ionización a la llama FID, utilizando estándares marca sigma-aldrich de: Bifenilo 99%, ciclohexilbenceno 97%, tetrahidrodibenzotiofeno 97%, dibenzotiofeno 98%, Biciclohexil 99%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición de los precursores catalíticos, fase Anderson-Evans y γ -Al₂O₃-ZnO se determinó mediante el análisis de FRX. En la tabla 5, se comparan los datos teóricos (nominal) y los experimentales del %p/p de molibdeno, cobalto y óxido de Zinc. Las desviaciones relativas, entre los datos teóricos y experimentales, podrían estar relacionadas con los pasos del procedimiento de síntesis de cada material llevado a cabo por el operario. Sin embargo, las relaciones generales de Mo/Co y Co/(Co+Mo) están cercanos a los valores teóricos propuestos en la síntesis del material como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis de fluorescencia de rayos X de catalizadores, fase Anderson y soporte γ -Al₂O₃-ZnO

Material	Composición Nominal (%p/p)					Composición Experimental %p/p				
	Mo	Co	ZnO	$\frac{Mo}{Co}$	$\frac{Co}{Co + Mo}$	Mo	Co	ZnO	$\frac{Mo}{Co}$	$\frac{Co}{Co + Mo}$
CoMo ₆	47,81	4,89		6		43,36	3,79		6,4	
γ -Al ₂ O ₃ -ZnO			9,43					13,59		
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	20	2,05		6	0,14	24,00	3,54		4,2	0,19
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	20	2,05	9,43	6	0,14	23,17	1,97	9,7	7,3	0,12

3.2. Área específica B.E.T de soporte y catalizadores de Co-Mo.

La comparación de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo son observadas en la figura 8. Según la clasificación de la IUPAC todas las isotermas son de tipo IV típica a sólidos mesoporosos con un lazo de histéresis que nos informa la geometría de los poros por medio del fenómeno condensación capilar que se da alrededor de $(P/P_0 > 0,4)$ [67]. La histéresis de los soportes son de tipo H2 presentando característica de poros en forma de cuello botella, mientras que los catalizadores exhiben una mezcla de histéresis H2/H3, indicando que sus poros son en forma de cuello-botella y rendija [68]. Las distribuciones de tamaños de poros se presentan en la figura 9 para los soportes y catalizadores. Los máximos localizados se ubican principalmente en el rango de mesoporos (2–50 nm), con valores entre 7,3 nm y 2.7 nm de tipo unimodal para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y tipo bimodal para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [69]. El orden del diámetro de poros fue: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

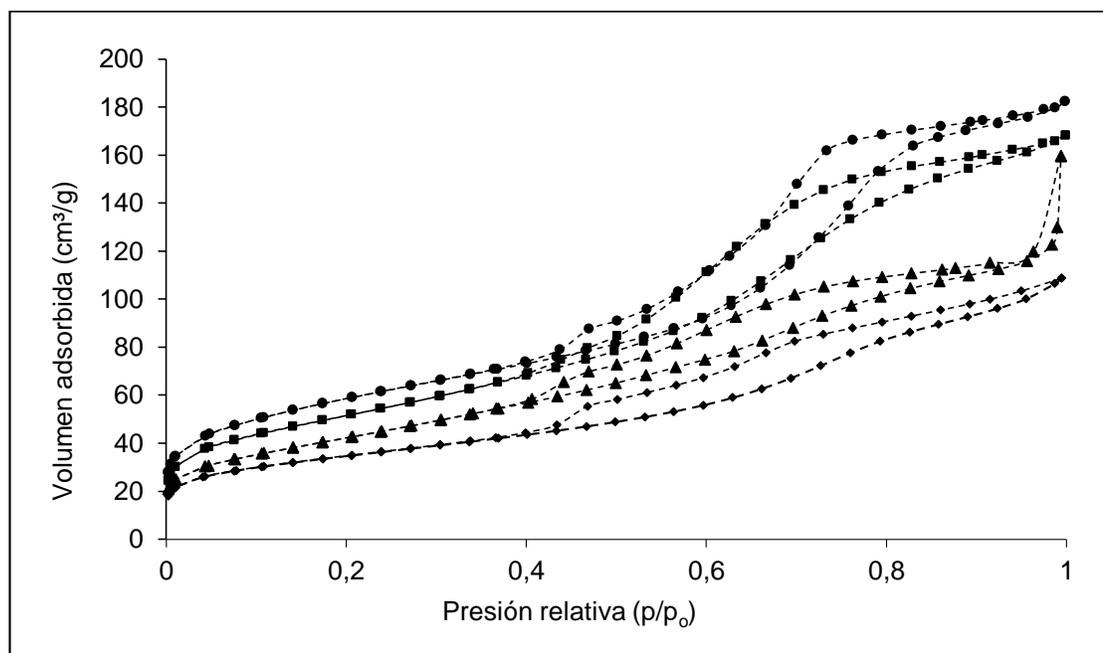


Figura 8. Isotermas de adsorción de N_2 de los soportes y catalizadores: [●] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [■] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [▲] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [▼] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

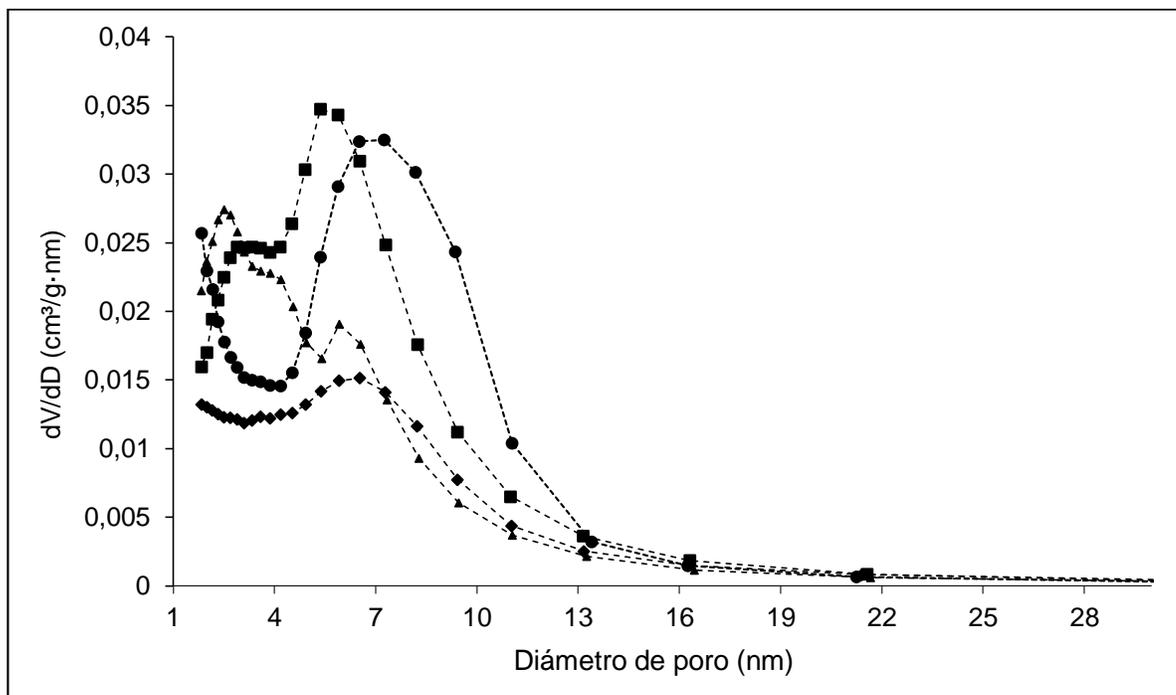


Figura 9. Distribución de tamaño de poro de los soportes y precursores: [●] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [■] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [▲] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [◆] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las características texturales de soportes y catalizadores se observan en la tabla 6. El área específica del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decrece de 207 a 185 m^2/g al introducir el ZnO, lo que representa una disminución del 10%, mientras que su volumen mesoporoso es similar en 0,25 cm^3/g , además conduce a diámetros de poros de 7,3 a 5,9 y 3,3 nm característico de poros bimodales, Sin embargo, estos cambios estructurales de la alúmina son posible por la introducción de ZnO en su red cristalina (Zn^{2+} (0.075 nm) más grande que Al^{3+} (0.053 nm)). Las muestras que contienen Mo y Co con respecto a sus soportes, disminuye tanto el volumen de poros y el área específica, tal comportamiento puede estar relacionado con la migración de las fases metálicas a los poros de soporte durante el proceso de impregnación y/o síntesis de cada material [27,70]. En general, el orden decreciente del área específica y volumen total en los sólidos fue: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 6. Área Específica y características de estructuras de poros de los soportes y catalizadores.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	D_p (nm)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	S_{micro}/S_T (%)	V_{micro}/V_T (%)
$\gamma-Al_2O_3$	207	21	7,3	0,25	0,008	0,26	10	3,1
$\gamma-Al_2O_3-ZnO$	185	6	5,9 y 3,3	0,25	0,001	0,25	3	0,39
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$	122	16	6,5	0,15	0,007	0,16	13	4,3
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3-ZnO$	155	-	2,7 y 5,9	0,24	-	0,24	-	-

S_{BET} : Área específica, S_{micro} : Área microporosa, V_{meso} : Volumen mesoporoso, V_{micro} : Volumen microporoso, V_T : Volumen total, S_{micro}/S_T : Porcentaje de área microporosa, V_{micro}/V_T : porcentaje de volumen microporoso, D_p : Diámetro de poro.

3.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 10 se observan los espectros FTIR de $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3-ZnO$, CoMo/ $\gamma-Al_2O_3-ZnO$ y CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$. En todos los FTIR muestra una banda muy amplia situada entre 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} asignada a vibraciones de estiramiento de O-H, la banda fuerte en 1640 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} se atribuye a la vibración de deformación del enlace (H-O-H) del agua de cristalización, la intensidad en esa banda para los precursores catalíticos y del POM's aumenta notablemente [71-72,73]. Los picos entre 426 y 613 cm^{-1} están asociadas con la vibración de estiramiento de los enlaces Zn-O, las cuales no se evidenciaron en los espectros, posible al cambio de átomo central Al^{3+} por Zn^{2+} en la red cristalina de la alúmina y/o a la presencia del polioxomolibdato de cobalto en la superficie del soporte modificado [74,75].

El rango de 1000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} se presenta diferentes bandas características del polioxometalato Anderson-evans de cobalto, se ha establecido vibraciones simétricas y asimétricas de enlaces dioxo-terminales Mo-O_{2t} entre $1000-800\text{ cm}^{-1}$,

enlaces tipo puentes Mo-O-Mo (Mo-O_b) entre $750\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones Mo-O(H)-Co (Mo-O_c) menores a 450 cm^{-1} (figura 10-e), estas bandas en las muestras soportadas no se observan (Figura 10-c y 10-d), es debido que se encuentra enmascarada por las bandas de alúmina, o bien el POMs está muy disperso sobre la alúmina, para resaltar la presencia de polioxometalato Anderson-evans de cobalto se observa las bandas vibracionales de 3200cm^{-1} y 1400cm^{-1} exhiben la característica del contra-anión de NH_4^+ [76,77].

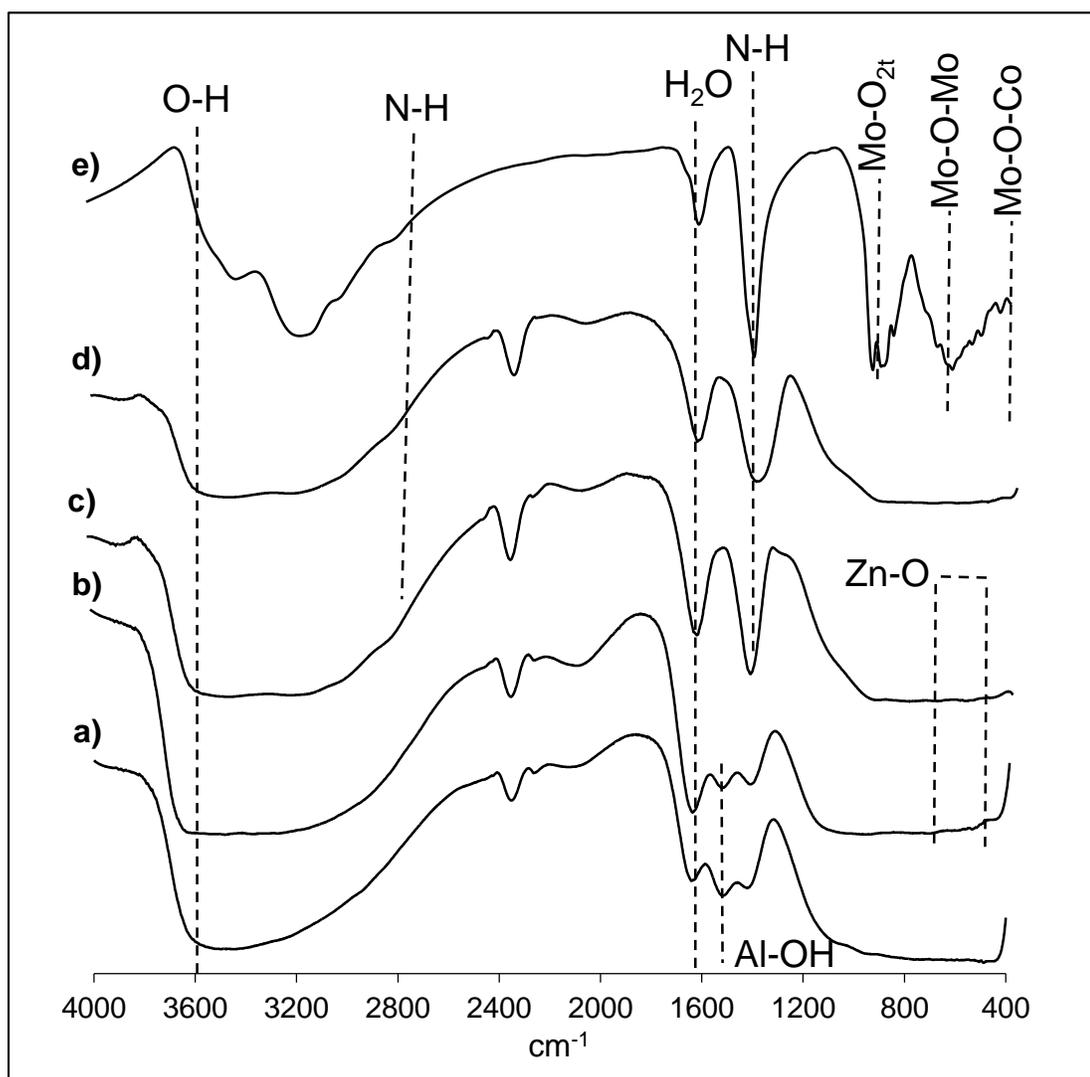


Figura 10. Espectro de los soportes y precursores catalíticos: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (c) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (d) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (e) $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

3.4. Espectroscopia Raman.

En la figura 11 se observan los espectros Raman de los catalizadores CoMoS/ γ -Al₂O₃ y CoMoS/ γ -Al₂O₃-ZnO. Los espectros consisten en dos modos Raman a 383 cm⁻¹ se conoce como E_{2g}^1 y a 408 cm⁻¹ es el modo A_{1g} , estos modos activos principales se originan debido a las vibraciones en el plano y fuera del plano de los enlaces S–Mo–S, así estos modos corroboran la formación del sulfuro de molibdeno (MoS₂) en los catalizadores [78,79]. En los espectros de los catalizadores se observa un aumento en la frecuencia de los dos modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} de CoMoS/ γ -Al₂O₃-ZnO a CoMoS/ γ -Al₂O₃, que suprime parcialmente la vibración de los átomos en el MoS₂, lo que indica una baja interacción de la fase activa con el soporte para CoMoS/ γ -Al₂O₃-ZnO. En esta figura también se puede observar una diferencia de intensidad de los dos modos de vibración de los catalizadores, es así como la presencia de ZnO provocó un aumento de ésta, es decir, mayor tamaño por ende se esperaría mayor número de capas de sulfuro de molibdeno [80].

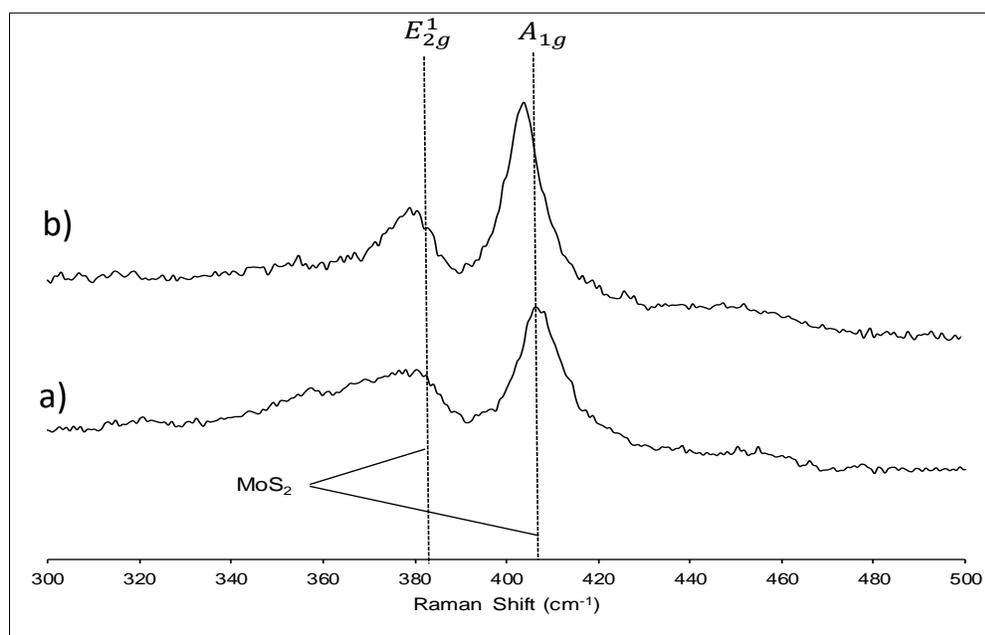


Figura 11. Espectro Raman de los catalizadores: (a) CoMoS/ γ -Al₂O₃ (b) CoMoS/ γ -Al₂O₃-ZnO.

3.5. Titulación potenciométrica de n-butilamina.

El análisis de la gráfica informa que al alcanzar el plateau representa el número total de sitios ácidos en el sólido, además el potencial inicial del electrodo (E_i) indica la máxima fuerza ácida de los sitios, clasificados de acuerdo con la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles), y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles) [81,82]. En la tabla 7 se encuentra los valores de los potenciales iniciales de los sólidos y la cantidad de sitios ácidos totales, según la clasificación general, los soportes son ácidos muy débiles donde el potencial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ probablemente por la generación de sitios Lewis, los catalizadores son ácidos débiles pero el potencial del $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, el aumento del potencial de los catalizadores es por la disposición de sitios de la fase activa.

De acuerdo con las curvas de titulación potenciométricas de los sólidos (figura 12 y 13), el catalizador $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene mayor cantidad de sitios respecto a los demás, el orden fue: $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, además también se observa que la mayoría de la cantidad de sitios se encuentra en el rango de ácidos muy débiles. Teniendo en cuenta los resultados de área específica y la cantidad total de sitios ácidos, se determinó la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) obteniendo valores de $17,213 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ para $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $12,580 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ para $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [81,83].

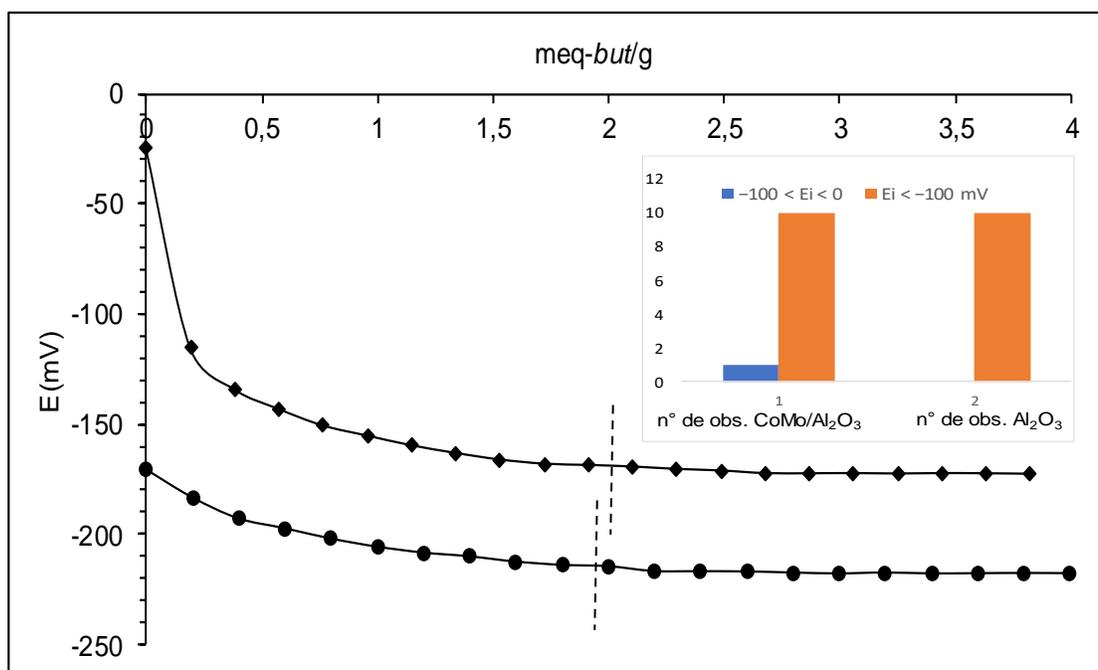


Figura 12. Titulación potenciométrica de n-butilamina para: [●] γ -Al₂O₃ [◆] CoMo/ γ -Al₂O₃

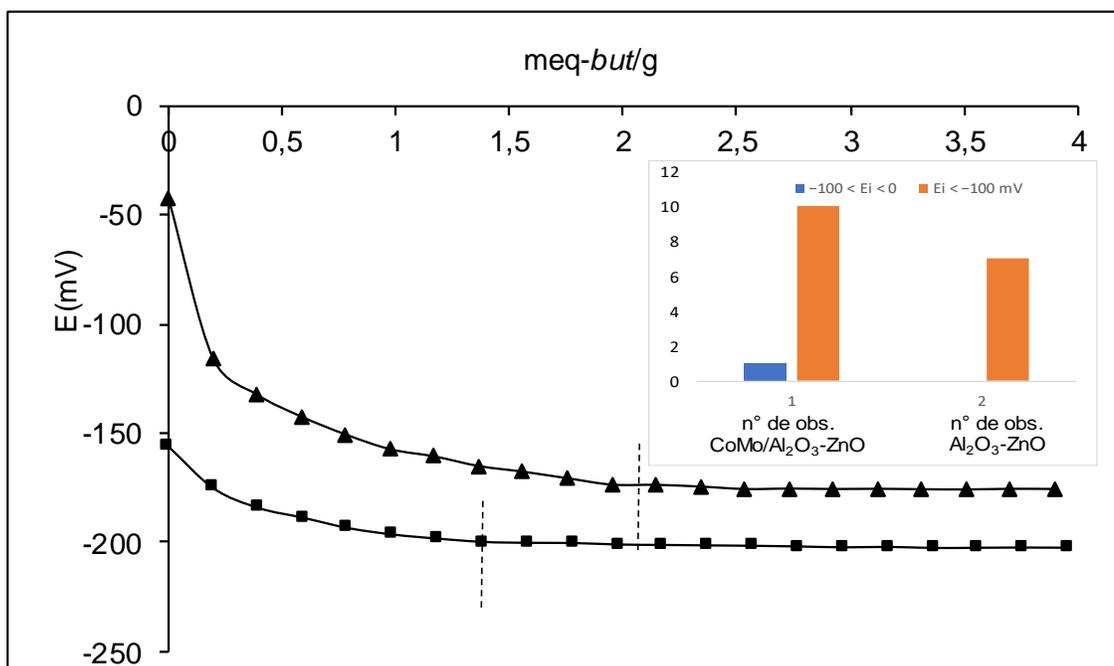


Figura 13. Titulación potenciométrica de n-butilamina para: [■] γ -Al₂O₃-ZnO [▲] CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO.

Tabla 7. Titulación potenciométrica de n-butilamina de soportes y catalizadores.

Material	S _{BET} (m ² /g)	meq n- but/g	μeq/m ²	E(mV)	Clasificación
γ-Al ₂ O ₃	207	2,00	9,613	-170,4	Ac. muy débil
γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	185	1,39	7,459	-155,8	Ac muy débil
CoMo/γ-Al ₂ O ₃	122	2,10	17,213	-24.4	Ac. débil
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	155	1,95	12,580	-42,8	Ac. débil

S_{BET}: Área específica, meq n-but/g: cantidad de sitios, μeq/m²: densidad de sitios, E(mV): Potencial inicial.

4. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.

En la figura 14 se observa % conversión de DBT de los catalizadores en función del tiempo, las conversiones de DBT conseguidas con los catalizadores de CoMo siguen el orden $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO} < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto, el catalizador que contiene Zinc demostró tener una menor actividad frente a la desulfuración de DBT (52%), a pesar de que $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ tiene una mayor área específica que $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, la actividad catalítica se relaciona con la cantidad de sitios ácidos por m^2 como el $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ que tiene menor cantidad de sitios por m^2 y menor fuerza ácida.

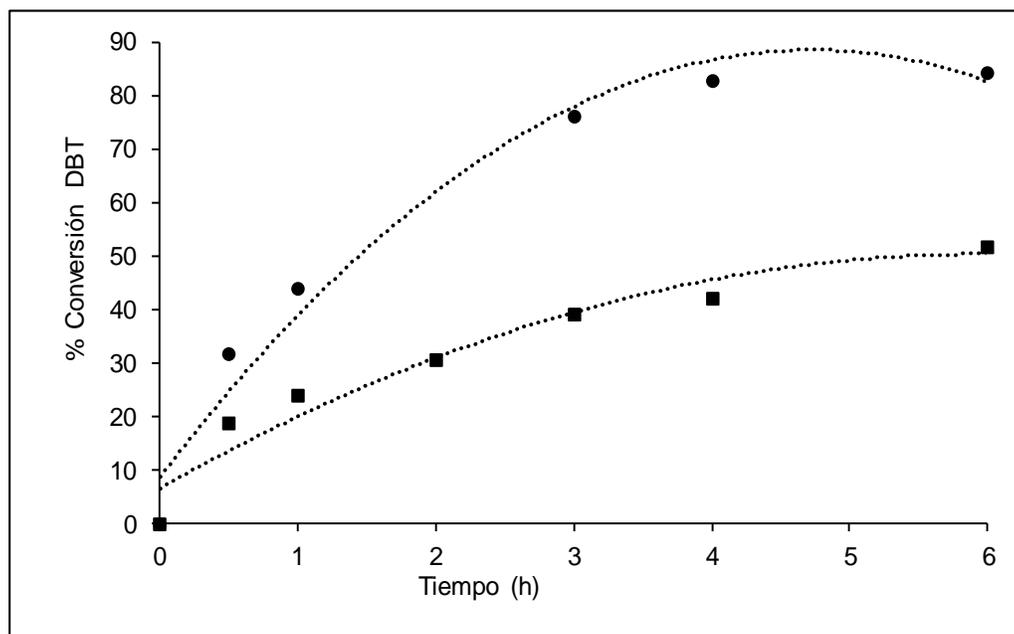


Figura 14. % Conversión de DBT vs tiempo (h) de catalizadores: [●] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [■] $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Las selectividades de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) de los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ se definieron por las ecuaciones

(5) y (6), donde BF, CHB, THDBT y BCH representan las concentraciones de Bifenilo, Ciclohexilbenceno, Tetrahidrodibenzotiofeno y Bicliclohexil.

$$\text{DDS}_{\text{DBT}} = \frac{(\text{BF})}{(\text{BF} + \text{CHB} + \text{THDBT} + \text{BCH})} * 100, \text{ ecuación (5)}$$

$$\text{HYD}_{\text{DBT}} = \frac{(\text{CHB} + \text{THDBT} + \text{BCH})}{(\text{BF} + \text{CHB} + \text{THDBT} + \text{BCH})} * 100, \text{ ecuación (6)}$$

La tabla 8 muestra las conversiones de DBT obtenidas de los dos catalizadores sintetizados a diferentes tiempos de reacción catalítica (0.5, 3 y 6 h), selectividades al 20% de conversión y la relación DDS/HYD. La composición de los productos al 20% de conversión para DBT revela la presencia de BF, THDBT y CHB, así como trazas de DCH, que pueden despreciarse. El producto mayoritario en la HDS del DBT, en ambos catalizadores fue el BF, seguido del CHB y THDBT. El catalizador con ZnO presentó una mayor relación DDS/HYD, lo que permite asumir que la incorporación de ZnO lo hace más desulfurante porque sus sitios son menos ácidos que lo hace menos hidrogenante, lo que estaría relacionado con la formación de vacancias CUS y bordes indispensables en este tipo de reacciones catalíticas (íntimamente relacionadas con la cantidad de sitios ácidos en el catalizador de HDS) [84], lo que demuestra que este catalizador tiene mayor número de pilas y se vincula al modelo estructural Rim-edge (ver análisis Raman).

Tabla 8. % conversión de HDS de DBT y selectividad a productos al 20% de conversión de catalizadores.

Catalizador	% Conversión			% Selectividad				DDS/HYD
	DBT			(20%)				
	0,5h	3h	6h	BF	CHB	BCH	THDBT	
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	32	72	82	16,36	2,07	1,03	0,40	4,67
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	19	39	52	17,73	1,84	0,07	0,39	7,70

Una forma más exacta para confirmar lo anterior, es comparar con la relación de las constantes de rapidez aparentes de las rutas de desulfuración directa e

hidrogenación (k_1^*/k_2^*) como se muestra en la tabla 8. Para los catalizadores sintetizados, se hizo un ajuste entre los puntos experimentales y teóricos (figura 15) utilizando el modelo cinético de H. Farag (las ecuaciones (1), (2), (3) y (4)), que permite hallar las constantes de velocidad implicadas en la HDS del DBT [36-38]. Las líneas punteadas en esta figura corresponden a los datos teóricos y los puntos a los datos experimentales. Las constantes de velocidad aparentes son menores para el catalizador, CoMoS/Al₂O₃-ZnO, dando un valor más pequeño en la constante de velocidad global de pseudo primer orden ($k_{HDS} = 0,02279 \times 10^{-5}$ L/m²•s); que es 2,3 veces menos activos que CoMoS/Al₂O₃. No obstante, la relación de k_1^*/k_2^* del catalizador CoMoS/Al₂O₃-ZnO es más alto, lo que significa que la adición de ZnO al soporte de alúmina causó un aumento en la selectividad hacia la ruta de DDS de DBT como se mencionó antes [85,86].

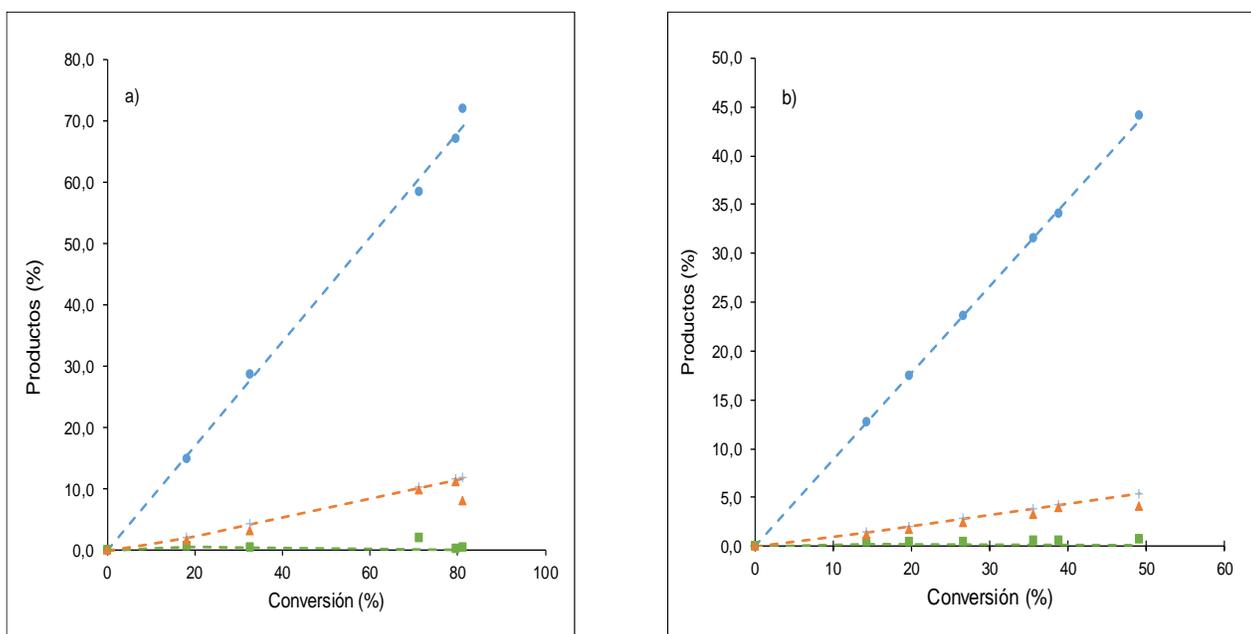


Figura 15. Estudio cinético del DBT, ajustando datos experimentales con los teóricos(a) para los catalizadores CoMoS/γ-Al₂O₃, (b) CoMoS/γ-Al₂O₃-ZnO, (●) BF, (---) BF, (■) THDBT, (---) THDBT, (▲) CHB, (---) CHB.

Tabla 9. Constantes de velocidad aparente de los catalizadores para la reacción de HDS de DBT.

catalizador	Constantes de velocidad $L/m^2 \cdot s \times 10^{-5}$					
	k_{HDS}	k_1^*	k_2^*	k_3^*	k_4^*	k_1^*/k_2^*
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	0,05262	0,04539	0,007262	~0	1,121	6,25
CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	0,02279	0,01712	0,002141	~0	1,116	8,00

k_{HDS} = Constante de velocidad pseudo primer orden de HDS, $k_{HDS} = k_1 K_1 + k_2 K_2$, k_1^* , k_2^* , k_3^* y k_4^* son constante de velocidad aparente. k_n = es la constante de velocidad intrínseca y K_n = es constante de velocidad de equilibrio de adsorción de cada compuesto.

5. CONCLUSIONES

1. El área específica y volumen de poros para los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO fueron mayores que los de CoMo/ γ -Al₂O₃, de 155 a 122 m²/g y 0,24 a 0,16 cm³/g, además la inclusión de ZnO en la matriz de la alúmina provoca la generación de materiales bimodales con poros entre 2,7 y 5,9 nm.
2. Los análisis de los FTIR mostraron las señales Mo-O, Mo-O-Mo, Mo-O-Co y N-H del grupo amino característicos de la fase Anderson-evans (1100–400 cm⁻¹), y bandas asociadas a la γ -alúmina.
3. El análisis de Raman de los catalizadores presentaron los dos modos principales activos E_{2g}^1 y el A_{1g} indicando la formación del sulfuro de molibdeno (MoS₂). Por el aumento de las frecuencias, CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO presentó una baja interacción de la fase activa con el soporte.
4. La densidad y fuerza de los sitios ácidos para el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ fue mayor que CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO, de 17,213 a 12,580 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ y su fuerza ácida se encontró en el rango de ácidos débiles (-24.4 mV vs -42,8 mV, respectivamente).
5. Las actividades catalíticas en HDS fueron mayores para CoMo/ γ -Al₂O₃ de 82% y 52% para CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO, por la mayor presencia de sitios ácidos en el catalizador. La presencia de ZnO aumenta la proporción de Bifenilo tomando la ruta DDS por la fuerza de los sitios, aunque tuviera menos sitios ácidos.
6. El estudio cinético indicó que CoMo/ γ -Al₂O₃ es 2,3 veces más activo que CoMo/ γ -Al₂O₃-ZnO, y corroboró al aumento de la formación de Bifenilo ($k_1^*/k_2^* = 8,00$)

6. RECOMENDACIONES.

1. Hacer HRTEM a los catalizadores para conocer la longitud promedio, apilamiento y dispersión de los cristales de MoS₂.
2. Reducción a temperatura programada (TPR) para corroborar la interacción fase activa soporte en presencia de ZnO.
3. Hacer estudio TPD de piridina para determinar la naturaleza de ácidos de Brownsted y Lewis.

7. REFERENCIAS.

- [1] Choi, K.H.; Sano, Y.; Korail, Y.; Mochida, S. An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Appl. Catal. B: Environmental*. 53, 2004, 275-283.
- [2] Li, X.; Han, D.; Xu, Y.; Liu, X.; Yan, Z. Bimodal mesoporous γ -Al₂O₃: A promising support for CoMo-based catalyst in hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT. *Mater. Lett.* 65, 2011, 1765-1767.
- [3] Marafi, A.; H. Albazzaz, H.; Rana, M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges. *Catal. Today*. 329, 2019, 125-134.
- [4] Ferreira, C.; Guibard, I.; Lemos, F.; Fayolle, T.M. Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: New modeling approach. *Fuel*. 129, 2014, 267-277.
- [5] Ho, T.C.; McConnachie, J.M. Ultra-deep hydrodesulfurization on MoS₂ and Co_{0.1}MoS₂: Intrinsic vs. environmental factors *J. Catal.* 277, 2011, 117-122.
- [6] ley N° 1205 de la República de Colombia, Bogotá, Colombia 14 de julio de 2008.
- [7] Choi. K.; Sano. Y.; Yozo Korai. Y.; Mochida I. *Applied Catalysis B: Environmental*, 53, 2004, 275-283.
- [8] 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
- [9] Rayo, P.; Ramírez, J.; Mancera, P.T.; Marroquín, G.; Maity, S.K.; Ancheyta. J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*. 100, 2012, 34-42.

- [10] Rana, M.S.; Capitaine, E.M.R.; Leyva, C.; Ancheyta, J.S. Effect of catalyst preparation and support composition on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and Maya crude oil. *Fuel*. 86, 2007, 1254-1262
- [11] Ancheyta, J.S.; Rana, M.S.; Furimsky, E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: *Tutorial Catal. Today*. 109, 2005, 3–15
- [12] Sánchez, F.M.; Sánchez, G.R.; Ancheyta, J.S.; Marroquin, G. Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils. *Fuel*. 138, 2014, 193-199.
- [13] Pashigreva, A.V.; Klimov, O.V.; Bukhtiyarova, G.A.; Kochubey, D.I.; Prosvirin, I.P.; Chesalov, Y.A.; Zaikovskii, V.I.; Noskov, A.S. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface. *Catal. Today* 150 2010, 164–170
- [14] Speight, J.G.; Shafik, N. *Introduction to Petroleum Biotechnology*. United States. Eds.; Elsevier, 2017. Cap 1, pp 1-39
- [15] Correa, R.P.; de Souza, C.F. Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity. *Fuel*. 237, 2019, 1119-1131.
- [16] Viswanathan, B. *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. India. Eds.; Elsevier, 2016. Cap 2, pp 29-57.
- [17] Jafarinejad, S. *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*. Iran. Eds.; Elsevier, 2017. Cap 1, pp 1-17.
- [18] Alvarez, A.; Castañeda, L.C.; Ancheyta, J. On the application of petroleum feedstock modeling techniques for developing molecule-based models of hydrocarbon conversion processes. *Catal. Today*. 220-222, 2014, 198-207.
- [19] Verşan Kök, M., 2015. *Introduction to Petroleum Engineering, PETE110*, Undergraduate Course Code 5660110. Middle East Technical University, Turkey.

[Online] Available from:

https://www.academia.edu/9454936/PETE110_CHAPTER1.

[20] Karroua, M. Centeno, A.; Matralis, H.K.; Grange, P.; Delmon, B. Synergy in hydrodesulphurization and hydrogenation on mechanical mixtures of cobalt sulphide on carbon and MoS₂ on alumina. *Appl. Catal.* 51, 1989, L21-L26

[21] Hernández P. Síntesis y evaluación de catalizadores soportados en óxidos mixtos en la hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis de pregrado. Departamento de ingeniería química e industrias extractivas. Instituto Politécnico Nacional, México, (2008).

[22] Bandyopadhyay, R.; Upadhyayula, S. Thermodynamic analysis of diesel hydrotreating reactions. *Fuel.* 214, 2018, 314-321

[23] Pernaletta, C.G.; Van Baten, J.; Urbina. J.C.; Arévalo, J.F. A molecular reconstruction feed characterization and CAPE OPEN implementation strategy to develop a tool for modeling HDT reactors for light petroleum cuts. *Comput. Aided Chem. Eng.* 37, 2015, 359-364

[24] Nie, H.; Li, H.; Yang, Q.; Li, D. Effect of structure and stability of active phase on catalytic performance of hydrotreating catalysts. *Catal. Today.* 316, 2018, 13-20.

[25] Bhran, A.A.; Shoaib, A.M.; Umana, B. Optimization of crude oil hydrotreating process as a function of operating conditions: Application of response surface methodology. *Comput. Chem. Eng.* 89, 2016, 158-165.

[26] Huang. T.; Xu. J.; Fan Y. Effects of concentration and microstructure of active phases on the selective hydrodesulfurization performance of sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental.* 220, 2018, 42-56.

[27] Sampieri, A.; Pronier, S.; Brunet, S.; Carrier, X.; Louis, C.; Blanchard, J.; Breyse, M. Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the

active phase and on the HDS activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 130, 130–141.

[28] Liu, B.; Liu, L.; Chai, Y.; Zhao, J.; Li, Y.; Liu, D.; Liu, Y.; Liu, C. Effect of sulfiding conditions on the hydrodesulfurization performance of the ex-situ presulfided CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Fuel*. 234, 2018, 1144-1153.

[29] 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, 2019, 84-95.

[30] Li, M.; Li, H.; Jiang, F.; Chu, Y.; Nie, H. The relation between morphology of (Co) MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts. *Catal. Today* 149, 2010, Pages 35-39.

[31] Yu, Q.; Zhang, L.; Guo, R.; Sun, J.; Fu, W.; Tang, T.; Tang, T. Catalytic performance of CoMo catalysts supported on mesoporous ZSM-5 zeolite-alumina composites in the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Fuel Process. Technol.* 159, 2017, 76-87.

[32] Naboulsi, I.; Lebeau, B.; Linares, C.A.; Mallet, M.; Michelin, L.; Bonne, M.; Carteret, C.; Blin, J.L.; Brunet, S. Selective direct desulfurization way (DDS) with CoMoS supported over mesostructured titania for the deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal., A: General*. 563, 2018, 91-97.

[33] de Mello, M.D.; Braggio, F.; Magalhães, B.; Zotin, J.; da Silva, M.P. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus. *Fuel Process. Technol.* 177, 2018, 66-74.

[34] Espinoza, Y.; Cruz, J.; Paraguay, F.; Del Valle, M.; Alonso, G.; Fuentes, S.; Romero, R. CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors. *Appl. Catal., A: General*. 486, 2014, 62–68.

- [35] Shafi, R.; Hutchings, G.J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview *Catal. Today*. 59, 2000, 423-442.
- [36] Méndez, F.J.; López, O.F.; Bokhimi, X.; Casados, D.S.; Alarcón, L.E.; Klimova, T. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-4.1 *Appl. Catal., B: Environmental*. 219, 2017, 479-491.
- [37] Farag, H.; Kinetic analysis of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: approach solution to the reaction network. *Energy Fuels*. 20, 2006, 1815–1821.
- [38] Farag, H.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity. *J. Colloid Interface Sci*. 348, 2010, 219–226.
- [39] Solmanov, P.S.; Maximov, N.M.; Tomina, N.N.; Pimerzin, A.A. Morphology and composition of NiMoW/P-Al₂O₃ systems based on the modified support with varied P₂O₅ content. *Mendeleev Commun*. 28, 2018, 562-564.
- [40] Palcheva, R.; Kaluža L.; Spojakina A.; Jirátová. K.; Tyuliev. K. *Chinese journal of catalysis* 33, 2012, 952–961.
- [41] Polo, A. (2015) Influencia del cerio en la hidrodeshulfuración de tiofeno sobre heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson. (Tesis de pregrado) Universidad del Atlántico, Colombia.
- [42] Romero, M. (2015) síntesis y caracterización de polioxometalatos tipo anderson de Fe-Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre zeolitas β para hidrodeshulfuración de tiofeno (Tesis de pregrado). Universidad del atlántico, Colombia.
- [43] Riad, M.; Mikhail, S. Effect of support modification on the characterization and catalytic activity of Mo/Al₂O₃ catalysts. *J. Energy Chem.*, 24, 2015, 520-528.

- [44] Han, J.K.; Jia, L.T.; Hou, B.; Li, D.B.; Liu, Y.; Liu, Y.C. Catalytic properties of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Fuel Chem. and Technol.* 43, 2015, 846-851.
- [45] Garrido, I.V.; Benítez, A.L.; Berhault, G.; Lara, A.G. Effect of support on the acidity of $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions. *Fuel*. 236, 2019, 55-64.
- [46] Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E.; Anderson, J.R.; Boudart, M. *Catalysis Science and Technology*, vol. 11, Springer, New York, 1996.
- [47] Okamoto, Y.; Breyse, M.; Dhar, G.M.; Song, C.S. Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. *Catal. today*. 86, 2003, 1-3.
- [48] Breyse, M.; Afanasiev, P.; Greantet, C.; Vrinat, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts *catal. today*. 86, 2003, 5-16.
- [49] Ramirez, J.; Sánchez, F.S. Support effects in the hydrotreatment of model molecules. *Catal. today* 130, 2008, 267-271.
- [50] Fierro, J.L., Lopez, A.; Grange, P.; Delmon, B.; In: *Proceeding of the 8th international congress on catalysis*, 2, 1984, 363.
- [51] Thomas, H., Cáceres, C., Blanco, M., Fierro, J. L. G., & Agudo, A. L. Surface distribution and heteroatom removal activity of equilibrium adsorption prepared, doubly promoted $(\text{Zn,Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday trans.* 90 (1994) 2125–2131.
- [52] Chen, Y., Wang, L., Zhang, Y., Liu, T., Liu, X., Jiang, Z., y Li, C. A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4, 6–DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates. *Appl. Catal A: General*. 474, 2014, 69–77.

- [53] Chen, Y., Wang, L., Liu, X., Liu, T., Huang, B., Li, P., Li, C. Hydrodesulfurization of 4, 6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: Effect of Zn. *Appl. Catal. A: General*, 504, 2015, 319–327.
- [54] Liu, H.; Liu, C.; Yin, C.; Chai, Y.; Li, Y.; Liu, D.; Li, X. Preparation of highly active unsupported nickel–zinc–molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal. B: Environ*, 174-175 2015, 264–276.
- [55] Xu, C.; Tang, S.-F.; Sun, X., Sun, Y.; Li, G.; Qi, J.; Li, X. Investigation on the cleavage of β -O-4 linkage in dimeric lignin model compound over nickel catalysts supported on ZnO-Al₂O₃ composite oxides with varying Zn/Al ratios. *Catal. Today*, 298 2017, 89–98.
- [56] Liu, Y.; Pan, Y.; Wang, H.; Liu, Y.; & Liu, C. Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al₂O₃ adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity. *Chinese J. Catal.* 39, 2018, 1543–1551.
- [57] Mattes, R. *Heteropoly and Isopolyoxometallates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [58] Cabello, C.I.; Muñoz, M.; Botto, I.L.; Payen, E. The role of Rh on a substituted Al Anderson heteropolymolybdate: Thermal and hydrotreating catalytic behavior. *Thermochim. Acta.* 447, 2006, 22-29.
- [59] Kitazumi, I.; Nakashima, Y.; Himeno, S. Capillary electrophoretic determination of Ga (III) based on the formation of a heteropolyoxomolybdate complex. *J. Chromatogr. A.* 993, 2003, 211-215.
- [60] Kogan, V.M.; Nikulshin, P.A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts *Catal. Today.* 149, 2010, 224–231.
- [61] De la Rosa, M.; Berhault, G.; Mehta, A.; Russell, R. structural studies of catalytically stabilized industrial hydrotreating catalysts. [Online] Available from: https://www-ssrl.slac.stanford.edu/research/highlights_archive/mos2.html.

- [62] Daage, M. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *J. Catal.* 149,1994, 414–427.
- [63] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today.* 153, 2010, 1-68.
- [64] Pettiti, I.; Botto, L.; Cabello, C.I.; Colonna, S.; Faticanti, M.; Minelli, G.; Porta, P.; Thomas, H. Anderson-type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 2. EXAFS study on γ -Al₂O₃-supported Mo, Co and Ni sulfided phases as HDS catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 220, 2001, 113-121.
- [65] Lai, W.; Pang, L.; Zheng, J.; Li, J.; Wu, Z.; Fang, W., Jia, L. Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo-Al₂O₃ catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Fuel Process. Technol.* 110, 2013, 8-16.
- [66] Cabello, C.; Botto, I.; Thomas, H. Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1. (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆]·7H₂O as alternative of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts *Appl. Catal. A: General.* 197, 2000, 79-86.
- [67] Sing, K.; Everett, D.; Haul, R., Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquérol, J., Siemieniewska, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. , *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [68] Zhang, Y.; Shao, D.; Yan, J.; Jia, X.; Li, Y.; Yu, P.; Zhang, T. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *J. Nat. Gas Geosci.* 1, 2016. 213–220.
- [69] Wang, D.; Ni, W.; Pang, H.; Lu, Q.; Huang, Z.; & Zhao, J. Preparation of mesoporous NiO with a bimodal pore size distribution and application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 55, 2010, 6830–6835.
- [70] Julio, J. (2015) síntesis y caracterización de carburos a base del heteropolioxón tipo Anderson (NH₄)₄[NiMo_{6-x}W_xO₂₄H₆].5H₂O soportados sobre

alumina para la hidrodesulfuración de tiofeno (Tesis de pregrado). Universidad del atlántico, Colombia.

[71] Badoga, S.; Sharma, R.; Dalai, A.; Adjaye, J. Hydrotreating of Heavy Gas Oil on Mesoporous Mixed Metal Oxides (M–Al₂O₃, M = TiO₂, ZrO₂, SnO₂) Supported NiMo Catalysts: Influence of Surface Acidity. *Am. Chem. Soc.* 53, 2014, 18729–18739.

[72] Kirszensztejn, P.; Szymkowiak, A. thermal analysis of binary system Al₂O₃–SnO₂ obtained by sol-gel technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, 81, 35-39.

[73] Shen, S.C.; Ng, W. K.; Zhong, Z.Y.; Dong, Y.C.; Chia, L.; Tan, R. B. H. Solid-Based Hydrothermal Synthesis and Characterization of Alumina Nanofibers with Controllable Aspect Ratios. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2009, 1311–1316.

[74] Lei, C.; Pi, M.; Xu, D.; Jiang, C.; Cheng, B. Fabrication of hierarchical porous ZnO-Al₂O₃ microspheres with enhanced adsorption performance *Appl. Surf. Sci.* 426, 2017, 360–368.

[75] Aydoghmish, S. M.; Hassanzadeh, S. A.; Saffar, A. Facile synthesis and investigation of NiO–ZnO–Ag nanocomposites as efficient photocatalysts for degradation of methylene blue dye. *Ceram. Int.* 45, 2019, 14394-14942.

[76] Martin, C.; Lamonier, C.; Fournier, M.; Mentre, O.; Harle, V.; Guillaume, D.; Payen, E. Preparation and Characterization of 6-Molybdocobaltate and 6-Molybdoaluminate Cobalt Salts. Evidence of a New Heteropolymolybdate Structure. *Inorg. Chem.* 43, 2004, 4636–4644.

[77] Mercedes, M.; (2010). Diseño, síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos soportados en sistemas oxídicos de natural y sintético. (Tesis doctoral) Universidad nacional de la plata, Argentina.

[78] Chakraborti, A.; Patel, A.S. Kanaujia, P.K.; Nath, P.; Prakash, G.V.; Sanyal, D. Resonance Raman scattering and initio calculation of electron energy loss spectra of MoS₂ nanosheets. *Phys. Lett A.* 2016, 380 4057-4061.

- [79] Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, 4, 2010, 2695–2700.
- [80] Da Silva Neto, A. V.; Leite, E. R.; da Silva, V. T.; Zotin, J. L.; & Urquieta, E. A. NiMoS HDS catalysts – The effect of the Ti and Zr incorporation into the silica support and of the catalyst preparation methodology on the orientation and activity of the formed MoS₂ slabs. *Appl. Catal. A: General* 2016, 528, 74–85.
- [81] Cid, R.; Pecchi, R. potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts *Appl. Catal.* 1985, 14, 15-21.
- [82] Pizzio, L.; Blanco, M.; Isoamyl acetate production catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 255, 265–277.
- [83] Costa, B.D.; Legnoverde M.; Lago, C., Decolatti, H.; Querini, C. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation, *Micro. Mesop. Mater.* 230, 2016, 66-75.
- [84] Macías, G.; Ramírez, E.; Alejandre, A. HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts. *Catal. Today.* 148, 2009, 36-41.
- [85] Dorneles, M.; de Almeida, F.; da Costa, B.; Zotin, J.L.; da Silva, M. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus. *Fuel Process. Technol.* 177, 2018,66–74.
- [86] Méndez, F.J.; Franco, O.E.; Bokhimi, X.; Solís, D.A.; Escobar, L.; Klimova, T. E. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41. *Appl. Catal. B: Environ.* 219, 2017, 479–491.

8. ANEXOS.

ANEXO A. CALCULOS PARA SINTESIS DE FASE ANDERSON-EVANS DE COBALTO.

DATOS.

$x = \text{Mo}$, $y = \text{Co}$, $z = 1\text{g}$ soporte, $MM_{\text{Mo}} = 95,94 \text{ g/mol}$, $MM_{\text{Co}} = 58,933 \text{ g/mol}$.

$$\text{relaci3n molar } \frac{\text{Mo}}{\text{Co}} = 6 \text{ ecuaci3n 1.}$$

$$n = \frac{w}{MM} \text{ ecuaci3n 2.}$$

$$\frac{x}{x + y + z} = 0,15 \text{ ecuaci3n 3.}$$

La ecuaci3n (2) se sustituye en (1) y se despeja masa de cobalto.

$$w_{\text{Co}} = \frac{w_{\text{Mo}} * MM_{\text{Co}}}{6 * MM_{\text{Mo}}} \text{ ecuaci3n 4.}$$

La ecuaci3n (4) se sustituye en ecuaci3n (2) en terminos de X.

$$\frac{x}{x + \left(\frac{x * MM_{\text{Co}}}{6 * MM_{\text{Mo}}}\right) + 1} = 0,15 \text{ ecuaci3n 5}$$

Se determina la cantidad en gramos de molibdeno en ecuaci3n 5.

$$x = \frac{0,15}{0,834} = 0,179\text{g Mo}$$

Los gramos de cobalto se determinan en ecuaci3n 4.

$$w_{\text{Co}} = \frac{0,179 * 58,933}{6 * 95,94} = 0,0183\text{g Co}$$

Cálculos estequiométricos para calcular la cantidad de fase Anderson- Evans.

$$0,179\text{gMo} * \frac{1\text{mol Mo}}{95,94\text{gMo}} * \frac{1\text{mol POM's}}{6\text{ mol Mo}} * \frac{1204,94\text{g POM's}}{1\text{ mol POM's}} = 0,374\text{gPOM's}$$

Obtención de cantidades de las sales precursoras.

$$0,374\text{gPOM's} * \frac{1\text{mol POM's}}{1204,94\text{g POM's}} * \frac{6\text{ mol Mo}}{1\text{ mol POM's}} * \frac{1204,94\text{g POM's}}{7\text{ mol HAM}} * \frac{1235,86\text{g HMA}}{7\text{ mol HAM}} \\ = 0,3218\text{g HMA.}$$

$$0,374\text{gPOM's} * \frac{1\text{mol POM's}}{1204,94\text{g POM's}} * \frac{1\text{ mol Co}}{1\text{ mol POM's}} * \frac{290,933\text{g Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \\ = 0,090\text{gCo(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O} .$$

ANEXO B. CALCULOS DE TITULACIÓN POTENCIOMETRICA DE N-BUTILAMINA.

SOLUCIÓN DE N-BUTILAMINA EN ACETONITRILO (0,1N)

Volumen de n-butilamina para solución de 0,1 N.

$$\frac{0,1\text{meq} - \text{g}}{\text{mL sln}} * \frac{1\text{mmol n - but}}{1\text{meq} - \text{g}} * \frac{1\text{mol n - but}}{1000\text{mmol n - but}} * \frac{73,14\text{g n - but}}{1\text{ mol n - but}} * 250\text{mL} * \frac{1\text{mL}}{0,74\text{g}} \\ * \frac{1000\mu\text{L}}{1\text{mL}} = 2470,94 \mu\text{L.}$$

DENSIDAD DE SITIOS Al₂O₃

$$\frac{1,99\text{ meq}}{\text{g}} * \frac{1\text{g}}{207\text{m}^2} * \frac{1000\mu\text{eq}}{\text{m}^2} = 9,61 \frac{\mu\text{eq}}{\text{m}^2}$$

DENSIDAD DE SITIOS Al₂O₃-ZnO

$$\frac{1,38 \text{ meq}}{\text{g}} * \frac{1\text{g}}{185\text{m}^2} * \frac{1000\mu\text{eq}}{\text{m}^2} = 7,45 \frac{\mu\text{eq}}{\text{m}^2}$$

DENSIDAD DE SITIOS CoMoS/Al₂O₃

$$\frac{2,10 \text{ meq}}{\text{g}} * \frac{1\text{g}}{122\text{m}^2} * \frac{1000\mu\text{eq}}{\text{m}^2} = 17,21 \frac{\mu\text{eq}}{\text{m}^2}$$

DENSIDAD DE SITIOS CoMoS/Al₂O₃-ZnO.

$$\frac{1,95 \text{ meq}}{\text{g}} * \frac{1\text{g}}{155\text{m}^2} * \frac{1000\mu\text{eq}}{\text{m}^2} = 12,58 \frac{\mu\text{eq}}{\text{m}^2}$$

ANEXO C. CONVERSIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS DE (1/h) A UNIDADES (L/m²•s).

A) Datos de CoMoS/γ-Al₂O₃-ZnO.

Volumen de solución: 0,1L

Masa de catalizador: 0,2511 g

Área específica: 155 m²/g

$$k_{HDS} = \frac{0,2752}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2511g} * \frac{1g}{155m^2} * 10^5 = 0,02279 \text{ L/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$k_1^* = \frac{0,24}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2511g} * \frac{1g}{155m^2} * 10^5 = 0,01712 \text{ L/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$k_2^* = \frac{0,03}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2511g} * \frac{1g}{155m^2} * 10^5 = 0,002141 L/m^2 \cdot s$$

$$k_4^* = \frac{15,65}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2511g} * \frac{1g}{155m^2} * 10^5 = 1,116 L/m^2 \cdot s$$

B) Datos de CoMoS/ γ -Al₂O₃.

Volumen de solución: 0,1L

Masa de catalizador: 0,2508 g

Área específica: 122 m²/g

$$k_{HDS} = \frac{0,58021}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2508g} * \frac{1g}{122m^2} * 10^5 = 0,05262 L/m^2 \cdot s$$

$$k_1^* = \frac{0,50}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2508g} * \frac{1g}{122m^2} * 10^5 = 0,04539 L/m^2 \cdot s$$

$$k_2^* = \frac{0,08}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2508g} * \frac{1g}{122m^2} * 10^5 = 0,007262 L/m^2 \cdot s$$

$$k_4^* = \frac{12,35}{h} * \frac{1h}{60min} * \frac{1min}{60s} * \frac{0,1L}{0,2508g} * \frac{1g}{122m^2} * 10^5 = 1,121 L/m^2 \cdot s$$