



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DESARROLLO DE CATALIZADORES DE SULFUROS DE  
Co-Mo-W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  PARA LA HDS DE DBT:  
EFECTO DEL TIPO DE PRECURSOR**

**TESIS**

**Presentada por:**

**I.Q. ADRIANA LIDUBINA PAZ PONCE DE LEÓN**

**Como requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)**

**Co-asesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida (CNYN-UNAM)**

**Morelia, Michoacán, Septiembre de 2017.**

## RESUMEN

### DESARROLLO DE CATALIZADORES DE SULFUROS DE Co-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HDS DE DBT: EFECTO DEL TIPO DE PRECURSOR

Adriana Lidubina Paz Ponce de León

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-asesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida.

Actualmente, las regulaciones ambientales en muchos países exigen la disminución de las concentraciones de azufre en combustibles de transporte; al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Sin embargo, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo, provocando que la cantidad de crudos ligeros del petróleo sea cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se vea en la necesidad de utilizar los crudos pesados los cuales, por su naturaleza, contienen mayor cantidad de compuestos azufrados, que al quemarse provocan daños graves al ambiente. Con el desarrollo de nuevos catalizadores para el proceso de hidrodesulfuración, se permitirá ofrecer solución parcial a estos problemas, al facilitar la remoción del azufre de esos compuestos; entre ellos, se espera que los catalizadores de sulfuros de CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puedan mejorar esa remoción.

En este trabajo se realiza la síntesis de catalizadores de sulfuros de CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la finalidad de utilizarlos como materiales con mejores propiedades catalíticas en la HDS de DBT, con respecto a los que actualmente se utilizan. En la primera parte de este trabajo se presenta la síntesis de las especies activas del catalizador a partir de precursores de sales metálicas base óxidos (precursor a) y tiosales de amonio (precursor b), posteriormente se utiliza la técnica de impregnación incipiente por llenado de poro con la finalidad de soportar los precursores de las fases activas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente se realizó un tratamiento térmico (calcinación) del "precursor a" y la activación de manera *ex situ* en un horno tubular, en atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (precursor a y b).

Los catalizadores obtenidos fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) utilizando como molécula modelo el dibenzotiofeno (DBT), para tal fin se usará un reactor por lotes, a 320 °C y 5.52 MPa. Lo anterior permitirá estudiar el efecto del precursor en la formación de fases activas. Para la caracterización de los catalizadores se usaron diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Palabras claves: catalizadores trimetálicos, hidrodesulfuración, tiosales de amonio,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *in situ*,

**ABSTRACT**DESARROLLO DE CATALIZADORES DE SULFUROS DE  
Co-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HDS DE DBT:  
EFECTO DEL TIPO DE PRECURSOR

Adriana Lidubina Paz Ponce de León

Asesor Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-asesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

Currently, environmental regulations in many countries require production of transport fuels with lower sulphur concentrations. At the same time, in the last two decades demand for transportation fuels has increased in most countries. However, the amount of oil in the oil fields is decreasing; causing the light oil crudes to become scarce and the oil refining industry is in need of using heavy crudes, which for their nature contain higher amounts of sulphur compounds that cause serious damage to the environment when burned. Development of new catalysts for the hydrodesulphurization process is a partial solution to these problems, by facilitating removal of sulphur compounds; among them CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulphide catalysts could enhance this sulphur removal.

In this work, the synthesis of CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulphide catalysts was carried out, in order to obtain materials with better catalytic properties than those currently used. In the first part of this work, active species for catalysts were synthesized from two kind of precursors: metal salts oxides (precursor a) and ammonium thioses (precursor b). Then following the technique of incipient impregnation by pore filling, precursors of the active phases were supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finally thermal treatment (calcination) of the "precursor a" and *ex-situ* activation in a tubular furnace in H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> atmosphere (precursor a and b) were carried out. The catalysts obtained were evaluated in the reaction of hydrodesulphurization (HDS), using dibenzothiophene (DBT) as the model molecule. For this purpose a "batch" reactor was used at 320° C and 5.52 MPa. The above allowed studying the effect of the precursor in the formation of active phases. For the characterization of the catalysts, different analytical techniques were used: X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: trimetallic catalyst, hydrodesulfurization, ammonium thiosalts,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in situ.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	II
ABSTRACT .....	III
ÍNDICE .....	IV
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.2 HIPÓTESIS .....	4
1.3 OBJETIVOS .....	4
1.3.1 OBJETIVOS GENERALES .....	4
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
1.4 ESTADO DEL ARTE .....	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 PETRÓLEO.....	7
2.1.1 AZUFRE .....	8
2.2 HIDROTRATAMIENTOS (HDT).....	8
2.2.1 HIDRODESULFURACIÓN (HDS) .....	9
2.3 CATALIZADORES. ....	12
2.3.1 CLASIFICACIÓN CATALÍTICA .....	12
2.3.1.1 CATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	12
2.3.1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	13
2.3.1.3 CATÁLISIS ENZIMÁTICA.....	13
2.3.2 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR.....	13
2.3.2.1 AGENTE ACTIVO.....	13
2.3.2.2 SOPORTE .....	14
2.3.2.3 PROMOTOR.....	16
2.3.3 CARACTERÍSTICAS DESEADAS DE LOS CATALIZADORES.....	16
2.3.3.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	16
2.3.3.2 SELECTIVIDAD DE UN CATALIZADOR. ....	16
2.3.3.3 ESTABILIDAD.....	17
2.3.4 SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN (SMT).....	17
2.3.5 ESTRUCTURA DE LOS SULFUROS DE MOLIBDENO Y TUNGSTENO .....	18
2.3.6 MECANISMO DE HDS EN MoS <sub>2</sub> .....	20
2.3.7 RUTAS DE REACCIÓN .....	22
2.3.7.1 ADSORCIÓN .....	23
2.3.7.1.1 ADSORCIÓN FÍSICA .....	23
2.3.7.1.2 QUIMISORCIÓN. ....	24
2.3.7.2 REACCIÓN SUPERFICIAL .....	24
2.3.7.3 DESORCIÓN .....	24
2.3.8 DESACTIVACIÓN CATALÍTICA .....	25
2.3.9 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	26
2.3.9.1 PROCESO DE MEZCLADO.....	26

---

---

2.3.9.2 PROCESO DE IMPREGNACIÓN.....	26
2.3.9.3 PROCESO DE PRECIPITACIÓN.....	27
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	27
2.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	28
2.4.2 FISISORCIÓN DE N <sub>2</sub> .....	30
2.4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMICIÓN.....	35
2.4.4 ESPECTROCOPIA RAMAN .....	35
2.4.5 ESPECTROCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS).....	36
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	37
3.1 SINTESIS DE PRECURSORES E IMPREGNACIÓN. ....	37
3.1.1 CATALIZADORES (a) .....	37
3.1.1.1 SINTESIS DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS .....	37
3.1.1.2 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES (a). ....	38
3.1.2 CATALIZADORES (b) .....	39
3.1.2.1 SINTESIS DEL TIOUNGSTATO DE AMONIO (TTA) [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub> .....	39
3.1.2.2 SINTESIS DE TIOMOLIBDATO DE AMONIO (TMA) [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MOS <sub>4</sub> . ....	40
3.1.2.3 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES (b).....	41
3.2 CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES Y CATALIZADORES .....	43
3.2.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N <sub>2</sub> .....	43
3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	44
3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	45
3.3 MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT.....	46
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	48
4.1 FISISORCION DE N <sub>2</sub> .....	49
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	51
4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) Y MAPEO ELEMENTAL .	53
4.4 MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT .....	57
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	61
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	63
ANEXO A.....	68
ANEXO B.....	69

**Lista de Tablas**

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>Capítulo I. Introducción</b>		
<b>1.1</b>	Propiedades físicas de soportes comerciales comunes.	<b>2</b>
<b>1.2</b>	Índices de límites máximos permisibles en derivados del petróleo.	<b>3</b>
<b>Capítulo II. Marco Teórico</b>		
<b>2.1</b>	Composición del crudo.	<b>7</b>
<b>2.2</b>	Propiedades estructurales de la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> empleada como soporte.	<b>15</b>
<b>Capítulo IV. Resultados y Discusión</b>		
<b>4.1</b>	Propiedades estructurales de los materiales CoMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>50</b>
<b>4.2</b>	Constante de velocidad aparente de reacción y conversión.	<b>58</b>
<b>4.3</b>	Cantidad de DBT y peso de catalizador empleada para cada reacción.	<b>60</b>
<b>4.4</b>	Selectividad a 30% de conversión utilizando los catalizadores desarrollados.	<b>60</b>

## Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
<b>Capítulo II. Marco teórico</b>		
2.1	Esquema general de la reacción de hidrodesulfuración.	9
2.2	Esquema general de la hidrodesulfuración de mercaptanos	10
2.3	Reacciones durante el HDT de DBT.	11
2.4	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> empleada como soporte.	15
2.5	Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).	18
2.6	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.	19
2.7	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage y Chianelli, 1994).	20
2.8	Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados (Tomado de Qian et al., 1997).	22
2.9	Pasos de reacción catalítica heterogénea.	23
2.10	Difracción de rayos X por los planos atómicos.	29
2.11	Tipos de isotermas de adsorción.	32
2.12	a) Muestran la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B; y b) Isoterma tipo I en la que se señala cómo calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.	33
2.13	Histéresis tipo A y estructuras de poros posibles.	34
2.14	Histéresis tipo B y estructuras de poros posibles.	34
2.15	Histéresis tipo C y estructuras de poros posibles.	34
2.16	Histéresis tipo E.	35
<b>Capítulo III. Metodología</b>		
3.1	Preparación de precursores para catalizador (a).	37
3.2	Reactor tubular para el Proceso de activación <i>ex-situ</i> , de los precursores catalíticos.	38
3.3	Síntesis del tiotungstato de amonio	39

<b>3.4</b>	Síntesis del tiomolibdato de amonio	<b>40</b>
<b>3.5</b>	Catalizador de CoMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> base tiosales antes de activar	<b>41</b>
<b>3.6</b>	Diagrama de bloques de síntesis de catalizador (a)	<b>42</b>
<b>3.7</b>	Diagrama de bloques de síntesis del catalizador (b).	<b>42</b>
<b>3.8</b>	Equipo de adsorción automático TriStar de Micromeritics empleado para realizar el análisis de área superficial específica y volumen de poro.	<b>43</b>
<b>3.9</b>	Equipo Philips X'Pert empleado para el análisis de difracción de rayos X.	<b>44</b>
<b>3.10</b>	Preparación de la muestra para la elaboración del análisis de difracción de rayos X.	<b>44</b>
<b>3.11</b>	Microscopio Electrónico de Transmisión.	<b>45</b>
<b>3.12</b>	Preparación de la muestra en rejillas de cobre para su análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión.	<b>45</b>
<b>3.13</b>	Reactor empleado para la evaluación catalítica.	<b>47</b>
<b>3.14</b>	Cromatógrafo de gases empleado.	<b>47</b>
<b>Capítulo IV. Resultados y Discusión</b>		
<b>4.1</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de los materiales CoMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>49</b>
<b>4.2</b>	Distribución de tamaño de poro (adsorción) de los materiales CoMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>51</b>
<b>4.3</b>	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de CoMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>52</b>
<b>4.4</b>	Micrografías TEM de los catalizadores. a) y b) catalizador (a) a escala de 10 nm y 20 nm, respectivamente; c) y d) catalizador (b) a escala de 10nm y 20 nm, respectivamente.	<b>53</b>
<b>4.5</b>	Promedios de longitud de capas, alturas de apilamiento y distancias interplanares.	<b>54</b>
<b>4.6</b>	Análisis del porcentaje por área de Co, Mo, W y S. a) spectrum 1, b) spectrum 2 para catalizador (a), respectivamente. a) spectrum 1, b) spectrum 2 para catalizador (b),	<b>55</b>

---

---

	respectivamente.	
<b>4.7</b>	Mapeo elemental del catalizador (a).	<b>56</b>
<b>4.8</b>	Mapeo elemental del catalizador (b).	<b>57</b>
<b>4.9</b>	Gráfico de conversión de los catalizadores (a) y (b).	<b>59</b>
<b>4.10</b>	Comparación de las velocidades de reacción iniciales de los catalizadores (a) y (b).	<b>59</b>

# CAPÍTULO I.

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es uno de los recursos naturales más importantes en el planeta, ya que satisface gran parte de la demanda energética y contribuye al desarrollo industrial. Actualmente el 93% del petróleo que se extrae de subsuelo es empleado como combustible para automóviles, aviones, barcos, trenes, etc.; mientras que el otro 7% se usa para sintetizar productos de uso común, como son fertilizantes, insecticidas, fibras, aditivos de bebidas y alimentos, llantas, zapatos, medicamentos, etc. De ahí surge la importancia de este líquido viscoso, ya que la mayor parte de nuestros insumos provienen de él.

El petróleo que es extraído de los pozos es denominado “crudo”; éste no puede ser empleado como tal, por lo cual debe de pasar por procesos conocidos como refino o refinación, después de lo cual la mayoría de los productos vuelven a pasar por otros procesos hasta convertirlos en productos más útiles. A pesar de esta cantidad de procesos por los que pasa, el petróleo sigue siendo una fuente de energía primaria que contribuye en gran parte a los problemas de contaminación, por lo cual se hace necesario el empleo de procesos que permitan la eliminación de compuestos que contengan azufre y nitrógeno; estos procesos son conocidos como “Hidrotratamiento (HDT)”.

El uso de políticas ambientales para bajar los contenidos de azufre en combustibles, ha ayudado a la disminución del impacto ambiental que se provoca al utilizarlos. Estas políticas han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo mayor remoción de azufre en el proceso de “hidrodesulfuración” (HDS).

Los beneficios de la remoción del azufre son muchos: reducción de corrosión, control y disminución de emisiones atmosféricas en forma de  $SO_x$ ; en las gasolinas ayuda a aumentar la estabilidad de color y la resistencia a la formación de gomas, aumento del número de octano; para querosinas, disminuye los depósitos indeseables y humos; para gasóleos, mejora la estabilidad.

La mayor parte de las refinerías en el mundo utilizan sulfuros de metales de transición para eliminar el azufre y otros contaminantes de los combustibles líquidos de transporte. Las necesidades de las mejoras de los sulfuros de metales de transición aumentan con las recientes regulaciones ambientales. Estos son un

grupo muy importante de materiales que presentan una serie de propiedades interesantes, como la capacidad, en presencia de hidrógeno, para catalizar la separación de azufre a partir de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno, y dibenzotiofeno (DBT); esto ha provocado que los sólidos a base de disulfuro de molibdeno sean ampliamente utilizados en la industria del petróleo como catalizadores de HDS. Gracias a la resistencia que ofrecen hacia los venenos, son catalizadores que sirven para la eliminación de heteroátomos (N, S, O) en presencia de grandes cantidades de hidrógeno. La HDS de moléculas orgánicas tales como tiofeno, benzotiofeno y DBT se realiza generalmente con sulfuros de molibdeno o tungsteno soportados sobre  $\gamma$ -alúmina.

Un soporte es un material que posee área superficial elevada, lo cual facilita la dispersión del componente activo y lo estabiliza. La  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es el soporte comercial más utilizado, debido a su excelente estabilidad térmica y su amplio espectro de propiedades físicas y químicas. La variedad más empleada,  $\gamma$ -alúmina, se caracteriza por exhibir área superficial específica moderada (250 m<sup>2</sup>/g), estabilidad térmica hasta 900 ° C, y capacidad para formar partículas estables mecánicamente. En la Tabla 1.1 se muestran propiedades físicas de algunos soportes comunes.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas de soportes comerciales comunes [7].

<b>Soporte</b>	<b>Superficie específica, m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Volumen de poros, cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>Tamaño medio de poros, nm</b>
Alúmina	100 - 300	0.4 - 0.5	6 – 40
Sílice	200 – 600	0.4	3 – 2
Zeolitas	400 - 1000	0.5 – 0.8	0.4 – 1.8
Carbón activo	500 -1500	0.6 - 0.8	0.6 – 2

Motivados por lo anterior, en este proyecto se desarrollan catalizadores a base de sulfuros de CoMoW soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando precursores catalíticos de diferente naturaleza: a) óxidos, y b) sulfuros.

## 1.1. Justificación

En la actualidad la contaminación atmosférica representa un gran problema, causando daños en la salud de los seres humanos. En los últimos años se ha visto agravada debido a la baja calidad que presentan los combustibles. Este problema tiene mayor impacto en zonas donde su desarrollo industrial es mayor, como Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, en donde la calidad del aire es preocupante, promotora de enfermedades respiratorias y lluvia ácida. Este problema puede verse disminuido con la aplicación de normas de calidad reguladoras de las concentraciones máximas permisibles en los combustibles. En México la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece los límites máximos permisibles de contenido de azufre en diferentes derivados de petróleo (Tabla 1.2).

**Tabla 1.2.** Índices de máximos permisibles en derivados del petróleo.

<b>Producto</b>	<b>Contenido de Azufre (%p)</b>
<i>Magna-sin, zonas metropolitanas</i>	0.10
<i>diésel sin</i>	0.05
<i>diésel industrial</i>	0.50
<i>gasóleo industrial</i>	2.00
<i>combustóleo pesado</i>	-----
<i>gas natural</i>	0.32
<i>gas licuado de petróleo</i>	0.14
<i>Turbosina</i>	0.30

Para poder cumplir con las especificaciones de la norma es necesario el desarrollo de catalizadores para el proceso de HDS que tengan mejores propiedades como, mayor estabilidad térmica y mecánica, mejor actividad, selectividad, y resistencia a los venenos para poder lograr mayor remoción de azufre, ya que es el compuesto que ocasiona mayores problemas al ambiente debido a que durante la combustión este produce gases tóxicos como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y partículas de sulfatos. Por lo cual se requiere el desarrollo de

nuevos catalizadores de HDS de combustibles, que permitan cumplir con las regulaciones ambientales en lo referente a contenido de azufre.

Actualmente el proceso empleado para la remoción de azufre es la Hidrodesulfuración (HDS), en la cual se emplean catalizadores bimetalicos como Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina, los combustibles obtenidos mediante la aplicación de estos catalizadores no cumplen con los estándares de calidad para los valores máximos permisibles de azufre, debido a esto es necesario el estudio de catalizadores nuevos enfocados a procesos de HDS que ayuden a cumplir con estos estándares.

## **1.2. Hipótesis**

Dependiendo del precursor utilizado, ya sea en forma de óxidos de metales de transición o tiosales de amonio, se obtendrán catalizadores a base de sulfuros de Co-Mo-W soportados en  $\gamma$ -alúmina con diferentes propiedades fisicoquímicas y catalíticas. Se espera una mayor actividad catalítica en la HDS de DBT en los catalizadores a base de tiosales de amonio debido a que la presencia de azufre en la estructura del precursor podría favorecer el proceso de activación.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo general**

Desarrollar catalizadores de hidrodesulfuración a base de sulfuros de Co-Mo-W soportados en  $\gamma$ -alúmina, y estudiar el efecto del tipo de precursor utilizado en sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

### **1.3.2. Objetivos particulares**

- a) Analizar el efecto del tipo de precursor en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores de sulfuros de Co-Mo-W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidos a partir de sales metálicas base óxido (heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio y nitrato de cobalto) y a partir de tiosales de amonio (tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio).

- b) Caracterizar los precursores mediante, Difracción de rayos X y Fisisorción de N<sub>2</sub> con la finalidad de obtener información de sus propiedades estructurales y texturales.
- c) Caracterizar los catalizadores mediante diferentes técnicas analíticas: Difracción de rayos X, Fisisorción de N<sub>2</sub> y Microscopía Electrónica de Transmisión con la finalidad de obtener información de las propiedades morfológicas, estructurales y texturales de los catalizadores propuestos.
- d) Determinar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de HDS de DBT, para comprobar que tan eficiente es en la remoción de azufre.

#### 1.4. Estado del arte

La investigación de catalizadores de Hidrodesulfurización (HDS) para la producción de combustibles limpios se ha convertido en un importante tema de estudio de Catálisis ambiental en todo el mundo.

Alonso et al. (2002) caracterizaron catalizadores mesoporosos de MoS<sub>2</sub>, preparados por activación *in-situ* de tiomolibdatos de tetraalquilamonio; encontraron que los sólidos obtenidos mediante este procedimiento presentan propiedades morfológicas interesantes, tales como: alta área superficial específica e isothermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos, y distribución de tamaño de poros estrecha. Por otra parte, para los catalizadores derivados de precursores de tetrametil, tetraheptil, y de tetraoctilamonio, se observó alta selectividad hacia desulfuración directa de DBT, mientras que se conservó la actividad, en comparación con los catalizadores derivados de MoS<sub>2</sub>.

Posteriormente, Huirache-Acuña et al. (2005) prepararon catalizadores de sulfuros de Ni(Co)-Mo-W sin soporte por descomposición *ex-situ* de precursores trimetálicos (Ni-Mo-W), para ser utilizados en HDS. Ellos concluyeron que la naturaleza del grupo alquilo, el pretratamiento de los precursores en condiciones hidrotérmicas y los promotores (Ni, Co) utilizados afectan a las propiedades texturales y estructurales, la selectividad y la actividad en la HDS de DBT. Los catalizadores obtenidos mostraron propiedades morfológicas interesantes, tales como alta área superficial

específica, con isothermas de adsorción-desorción del tipo IV, y estructuras pobremente cristalinas con presencia de diferentes fases activas. Las muestras etiquetadas como Ni(Co)-Mo-W mostraron mayor actividad catalítica en comparación con catalizadores bimetálicos tipo NiMo.

Huirache-Acuña et al. (2009) compararon la morfología y la actividad de catalizadores de HDS del tipo Co-Mo-W soportados sobre SBA-15 y SBA-16 modificada con P. Con este trabajo concluyeron que la SBA-16 demostró ser (i) un mejor sustrato para el desarrollo de una gran densidad de especies de Mo(W)S<sub>2</sub>; (ii) un sustrato que permite dispersar las fases de Co, Mo y W; (iii) independientemente de la morfología, se encontró que la adición de fósforo es perjudicial para la actividad catalítica.

# CAPÍTULO II.

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. El petróleo

El petróleo, o crudo, es la materia prima de la industria de refinación, es de naturaleza hidrocarbonada conteniendo carbono e hidrogeno principalmente, y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos. Además contiene pequeños porcentajes de otros elementos como azufre, nitrógeno, y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas, su composición aproximada se muestra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Composición aproximada del crudo [1].

Elemento	%peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0.2

Los crudos exhiben características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro, e incluso dentro de un mismo yacimiento. Estos suelen clasificarse en crudos “pesados y ligeros” en cuanto a sus propiedades, tales como densidad, contenido de azufre y curva TBP (en sus siglas en inglés, “true boiling point”, temperatura de ebullición real). En México, el petróleo crudo se clasifica en tres variedades principales:

- Itsmo: ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- Maya: pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

- Olmeca: superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

### 2.1.1. El azufre

El contenido de azufre depende del origen y antigüedad del crudo; los hay con un contenido muy bajo, con valores del orden del 0.1% en peso, hasta con valores superiores al 6%. El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que durante la refinación se traslada casi en su totalidad a los productos, los cuales son combustibles que están sometidos a altos estándares de calidad con respecto a su contenido.

Así, es necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos que lo encarecen; los crudos que contienen bajo azufre requieren procesos más suaves lo que hace que su valor en el mercado sea superior a los de alto azufre. Esta necesidad se debe a que al quemar combustibles que contiene azufre se emite compuestos tóxicos como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o partículas de sulfatos, por lo que cualquier reducción de azufre disminuirá estas emisiones, para ello se usan diversos tratamientos.

## 2.2. Procesos de hidrotreatmento (HDT)

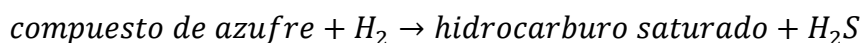
Estos procesos son utilizados para mejorar la calidad de los combustibles derivados del petróleo; consisten en poner en contacto alguna fracción del petróleo con un gas rico en hidrógeno, en presencia de un catalizador a altas temperaturas y presiones, con el fin de eliminar los compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos y metales pesados. Estos son utilizados como tratamientos posteriores a las destilaciones atmosférica y de vacío.

Al emplear HDT para la remoción de azufre de la gasolina, se disminuye su calidad debido a que baja el número de octano. En contraste, el diésel mejora su calidad aumentando el número de heptano. La temperatura es una condición de operación muy importante en las reacciones de HDT, debido a que todas las reacciones son exotérmicas. Las principales reacciones involucradas son:

- Hidrodesulfuración (HDS).
- Hidrodesnitrogenación (HDN).
- Hidrodesoxigenación (HDO).
- Hidrodesmetalización (HDM).
- Hidrogenación (HYD).
- Hidrocraqueo (MHC).

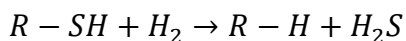
### 2.2.1. Procesos de hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es una reacción catalítica de gran importancia en la industria del petróleo, ya que está asociada con la reducción de las emisiones de los vehículos durante la quema de combustibles. HDS es la reacción de mayor interés en los procesos de HDT, esta consiste en eliminar el azufre de las moléculas de órgano-azufradas sobre el catalizador, reaccionando con hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) e hidrocarburos libres de heteroátomos (Figura 2.1)). Se lleva a cabo generalmente en el intervalo de temperatura de  $260^{\circ}C$  a  $440^{\circ}C$ , con presiones de hidrógeno de 10 a 204 atm, los flujos de hidrógeno de 7.08 a  $283.17\text{ m}^3/\text{min}$ , y velocidades espaciales de alimentación por lo general en el intervalo de 0.5 a 5.0 volúmenes de líquido por volumen de catalizador por hora.



**Figura 2.1.** Esquema general de la reacción de hidrodesulfuración.

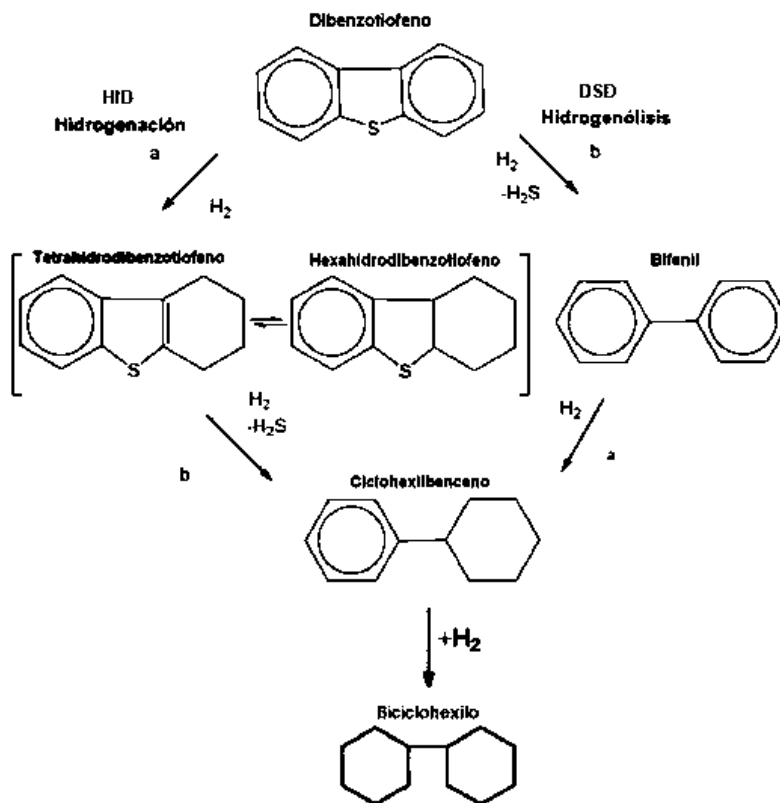
En mercaptanos, por ejemplo, el azufre se conecta habitualmente en el primer carbono de la cadena (Figura 2.2), lo que lleva a su fácil y completa remoción en las unidades de HDT. Sin embargo, en moléculas más complejas, por ejemplo DBT, los carbonos unidos al heteroátomo están altamente sustituidos e impedidos estéricamente, dificultando la adsorción en sitios activos y por lo general exhiben conversiones bajas.



**Figura 2.2.** Esquema general de la hidrosulfuración de mercaptanos.

El nivel de hidrosulfuración depende de varios factores; entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. El H<sub>2</sub>S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

Un grupo muy importante de catalizadores son los sulfuros de metales de transición, los cuales en presencia de hidrógeno, catalizan el rompimiento de enlaces de azufre a partir de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno, y dibenzotiofeno, y lo llevan a formar H<sub>2</sub>S. El compuesto dibenzotiofeno (DBT) se utiliza como molécula modelo, ya que se encuentra disponible a nivel comercial, es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, además de que aproximadamente el 95% de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad igual o menor que el DBT. En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos y los más difíciles de transformar por HDT, por lo cual es considerado la molécula modelo para los estudios del proceso de HDS. Las reacciones que ocurren durante el proceso de HDS de DBT son las siguientes (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Reacciones durante la HDS de DBT [15].

- Hidrogenólisis: el azufre del DBT se retira directamente sin que ocurra la hidrogenación de los anillos aromáticos y da como producto bifenilo (BF); a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).
- Hidrogenación: después de la hidrogenación de un anillo aromático ocurre la hidrogenólisis, en este paso se obtiene un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), este es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB) y por último ocurre la hidrogenación del CHB para formar biciclohexilo (BCH); a esta ruta se le denomina de hidrogenación (HID) (Houalla et al., 1978).

## 2.3. Catalizadores

En 1902 el químico alemán Ostwald dio la primera definición adecuada acerca de un catalizador: “una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en el producto final”. Esta sustancia puede incrementar o disminuir la velocidad de una reacción química; se les denomina “catalizadores positivos” a aquellos que incrementan la velocidad de reacción, mientras que a los que disminuyen la velocidad de reacción se les denomina “inhibidor” (catalizadores negativos). Por lo tanto, un catalizador involucra un proceso cíclico en donde en un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactivos y productos intermedios, a partir de los cuales desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continúa el ciclo.

Un catalizador incrementa la velocidad de reacción aumentando el número de moléculas de reactivos que se convierten a moléculas de producto. Esto podrá ocurrir si el catalizador reduce la energía de activación en la reacción que cataliza. El catalizador podrá desempeñar esta función proporcionando una ruta diferente para la reacción, la cual generalmente tendrá más pasos que el proceso no catalizado.

El desarrollo y uso de catalizadores es la parte principal de la constante búsqueda de nuevos métodos para aumentar el rendimiento y la selectividad a productos de interés. El catalizador modifica únicamente la velocidad de reacción, pero no afecta su equilibrio termodinámico.

### 2.3.1 Clasificación catalítica

Un catalizador suele estar en la misma fase o no de lo cual se pueden clasificar como:

**2.3.1.1 Catálisis homogénea.** El catalizador debe de estar en la misma fase que al menos uno de los reactivos. Existen sistemas catalíticos homogéneos con reacciones en fase líquida o gaseosa, o ambas fases pueden estar presentes. Estas reacciones catalíticas homogéneas tienen como desventaja que el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos,

lo cual produce problemas en la separación de los productos de reacción y el catalizador.

**2.3.1.2 Catálisis heterogénea.** Reactivos y catalizadores están en fases diferentes. Comúnmente los catalizadores se encuentran en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa, lo que facilita la fácil remoción del catalizador. Otra vez se tiene dos fases líquidas inmiscibles. Una implicación muy importante de la catálisis heterogénea es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el efecto de la velocidad de los fenómenos de transporte entre fases sobre la velocidad de reacción. El 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea.

**2.3.1.3 Catálisis enzimática.** Ocurre en las reacciones bioquímicas, en la que el catalizador consiste de moléculas de proteína o aminoácidos (enzimas), de tamaño coloidal, intermedio entre el catalizador homogéneo (molecular) y el heterogéneo (sólido macroscópico). Sin las enzimas, las reacciones bioquímicas y biológicas no ocurrirían; estas reacciones exhiben eficiencias y selectividades muy altas. Este tipo de catálisis se considera de entidad propia, ya que se lleva a cabo a temperaturas muy reducidas cercanas a las atmosféricas; cabe notar que algunas enzimas pueden ser ancladas a sustratos adecuados para su uso en lechos fijos.

## **2.3.2. Componentes de un catalizador**

La gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, entre los más importantes se encuentran:

**2.3.2.1 El agente activo.** Este componente es el encargado de producir la aceleración de la reacción química, y es propiamente la especie catalítica. Estos agentes pueden ser:

- Conductores metálicos: se utilizan agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte. Estos pueden formar óxidos, los cuales son fáciles de reducir, funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.
- Semiconductores: al igual que los metálicos emplean agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte. Presentan variación

proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura; catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

- Aislantes: comúnmente no soportados. Son óxidos metálicos no conductores, los cuales tienen un mecanismo distinto a los otros dos tipos de agentes catalíticos, se caracterizan debido a su falta de conductividad, por su acidez y son muy efectivos para la catálisis de reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general son irreductibles.

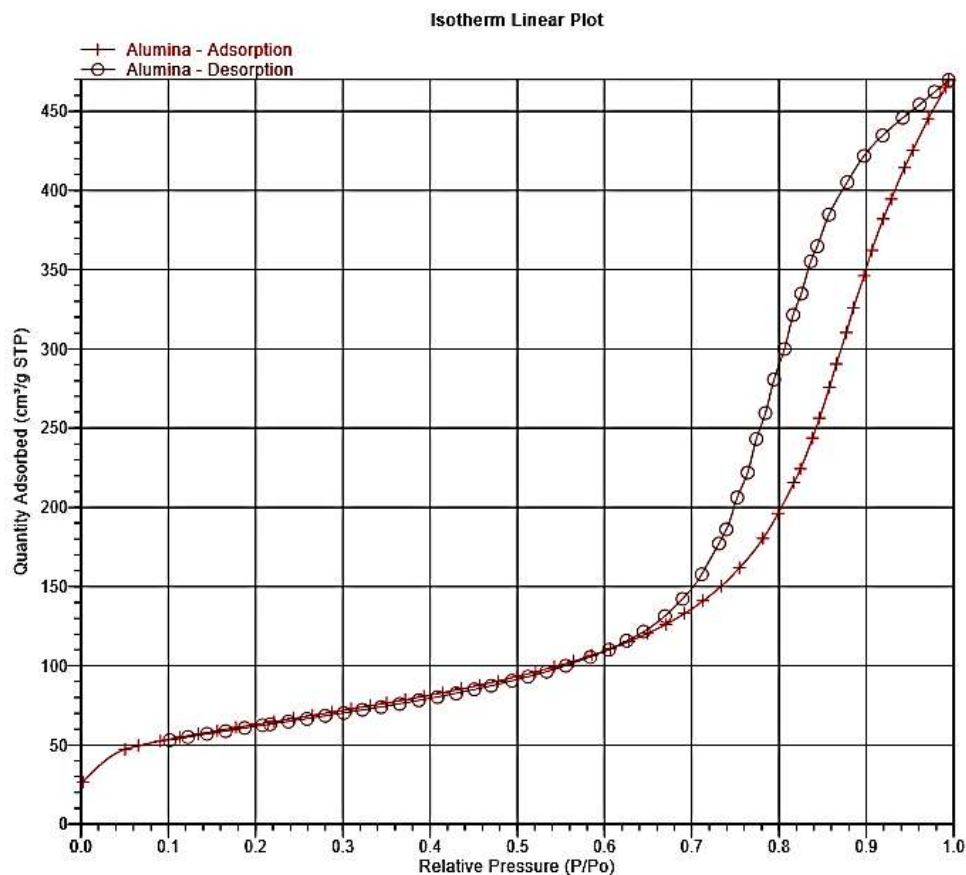
**2.3.2.2 El soporte.** Generalmente esta sustancia es muy poco activa en la reacción, es de gran área superficial específica y porosidad; tiene como objetivo general dispersar el agente activo y aumentar la superficie activa del catalizador. El soporte debe exhibir algunas propiedades para mejorar la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por el efecto de la alta temperatura, ayuda a que la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones) sea más fácil, lo cual evita que el calor se acumule y la temperatura se eleve en el interior de la pastilla porosa ya que esto puede poner en peligro la estabilidad del catalizador, y mejora las características mecánicas.

Los poros que representan las cavidades en el interior de la partícula suelen clasificarse en tres grandes grupos:

- Poros de diámetro superior a 50 nm (500 Å), se denominan macroporos.
- Poros de diámetro inferior a 2 nm (20 Å), se denominan microporos.
- Poros de diámetro intermedio o mesoporos (2-50 nm).

La  $\gamma$ -alúmina es el soporte más empleado en procesos de HDT, debido a que es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene área superficial relativamente grande, y puede ser mesoporosa. La interacción metal-soporte puede ser ventajosa, pues permite obtener dispersiones altas de la fase activa, así como estabilidad elevada de sus fases durante las operaciones. La alúmina de alta área superficial (200 m<sup>2</sup>/g -400 m<sup>2</sup>/g) es obtenida la mayoría de las veces por descomposición térmica de hidróxido de aluminio, y su estructura se

debe al precursor de aluminio empleado, siendo estos: boehmita y bayerita. Las fases de alúmina más empleadas son  $\gamma$ -alúmina y  $\eta$ -alúmina. Ambas poseen estructura tipo espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado.



**Figura 2.4.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la  $Al_2O_3$  empleada como soporte.

**Tabla 2.2.** Propiedades estructurales de la  $Al_2O_3$  empleada como soporte.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $Cm^3/g$ )	$D_P$ (Å)
$Al_2O_3$	222.7084	0.7024	126.1578

**2.3.2.3 El promotor.** Esta sustancia se agrega al catalizador con el fin de mejorar las propiedades catalíticas, estos pueden agregarse durante la preparación del catalizador o durante la reacción. Suelen ser poco activas, o no ser activas, pero al adicionarse al agente activo aumenta significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. En algunos casos se han observado interacciones de tipo físico, que consisten en estabilizar las características estructurales del sólido; y en otros casos ha, sido de tipo químico o electrónico, que favorecen la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador. Los promotores se pueden clasificar como:

- Físicos: son los que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico.
- Químicos: son en los que el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico.
- Químicos negativos: son inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas.

### **2.3.3. Características deseadas de los catalizadores**

Para que un catalizador sea útil en un proceso químico debe reunir varias propiedades, siendo las de mayor importancia actividad, selectividad y estabilidad.

**2.3.3.1 Actividad catalítica.** Es la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizadores, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. Esta puede incrementarse usualmente si se eleva la temperatura, aunque la desventaja es que se acorta la vida del catalizador.

**2.3.3.2 Selectividad de un catalizador.** Es una medida de extensión de cuanto acelera el catalizador una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Usualmente puede variar con presión, temperatura, composición de los reactivos, conversión y naturaleza del catalizador, por lo

cual al hablar de selectividad de una reacción catalizada se debe de tener claro que depende de condiciones específicas. Se puede definir como el porcentaje de reactivo consumido que forma los productos deseados.

**2.3.3.3 Estabilidad.** Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. El catalizador pierde eficiencia con el tiempo debido a cambios físicos y/o químicos ocurridos durante las reacciones, fenómeno al que también se le conoce como el tiempo de vida útil del catalizador. Se considera que un buen catalizador se caracteriza por mantenerse inalterable por largo tiempo de funcionamiento.

### 2.3.4 Sulfuros de metales de transición (SMT)

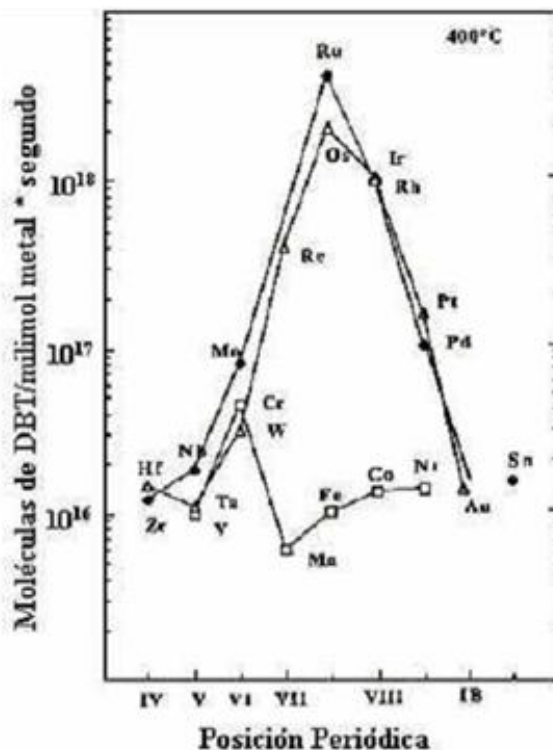
Los sulfuros de metales de transición (SMT) se han estudiado en base de su posición en la tabla periódica (Chianelli et al., 2002). Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 673 K y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” (Figura 2.4). En esta investigación se encontró que los metales más activos corresponden al Grupo VIII (Ru, Rh, Os, Ir), a consecuencia de los electrones de los orbitales 3d y 4d, ya que se mostró una relación entre los cálculos de la estructura electrónica y la actividad catalítica. Mostrando que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activos, mostrando su máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del Grupo VIII. Sin embargo, los metales de la primera fila (con carácter 3d) no exhibieron un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT. En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

$RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS > MoS_2 > NbS_2 > ZrS_2$ : segunda fila.

$OsS_x > IrS_x > ReS_2 > PtS > WS_2 > TaS_2$ : tercera fila.

En la actualidad existen diversos estudios dedicados a la búsqueda de nuevos catalizadores que permitan llevar a cabo el hidrotratamiento (HDT), para producir combustibles con muy bajo contenido de azufre (< 10 ppm de

azufre), con el fin de ajustarse a las políticas ambientales. Cualquier catalizador que exhiba actividad en hidrogenación podría ser un catalizador potencial para HDS, en cierta medida. Sin embargo, los sulfuros de metales del Grupo VIB (cromo, molibdeno y tungsteno) son particularmente activos para la desulfuración, especialmente cuando es promovida con metales del Grupo VIII (cobalto y níquel) (Anderson y col., 1996).

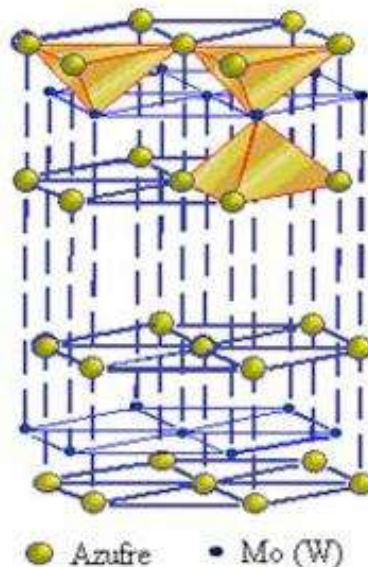


**Figura 2.5.** Variación de la actividad en HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981).

### 2.3.5 Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno

El  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  son parte del grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas. Cada una de estas láminas contiene una capa de átomos de molibdeno y dos capas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 2.6), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals (Kabe et al., 1999). Las estructura que presentan los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W son laminares, en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de

seis átomos de azufre. En esta estructura los defectos estructurales son comunes y su apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal.

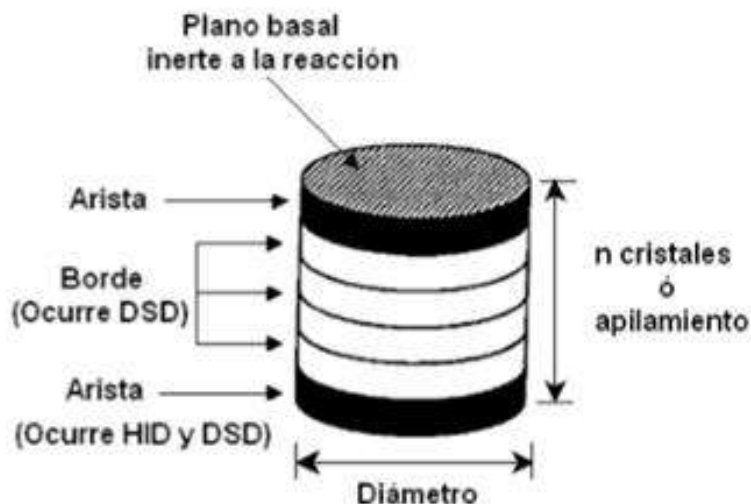


**Figura 2.6.** Esquema de la celda unitaria de los sulfuros de Mo y W.

La superficie que se encuentra expuesta durante la reacción de HDS, de acuerdo al modelo anterior, corresponde a una superficie empacada de átomos de azufre, compartidos con tres átomos de Mo. Las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por lo cual el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por Daage y Chianelli, (1994). Para  $n$  capas de sulfuro de metal, en el modelo ellos sugieren que existen dos tipos de sitios.

- “Sitios arista”: Situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante; en estos sitios pueden ocurrir tanto la hidrogenación (HID) como la desulfuración directa (DSD).
- “Sitios borde”: Situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

Este modelo plantea que los porcentajes de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales; por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de MoS<sub>2</sub> en la dirección [001].



**Figura 2.7.** Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage y Chianelli, 1994).

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS es que los catalizadores pobremente cristalinos son los más activos, debido a las vacancias de azufre en su estructura (Olivas, *et al.*, 2000).

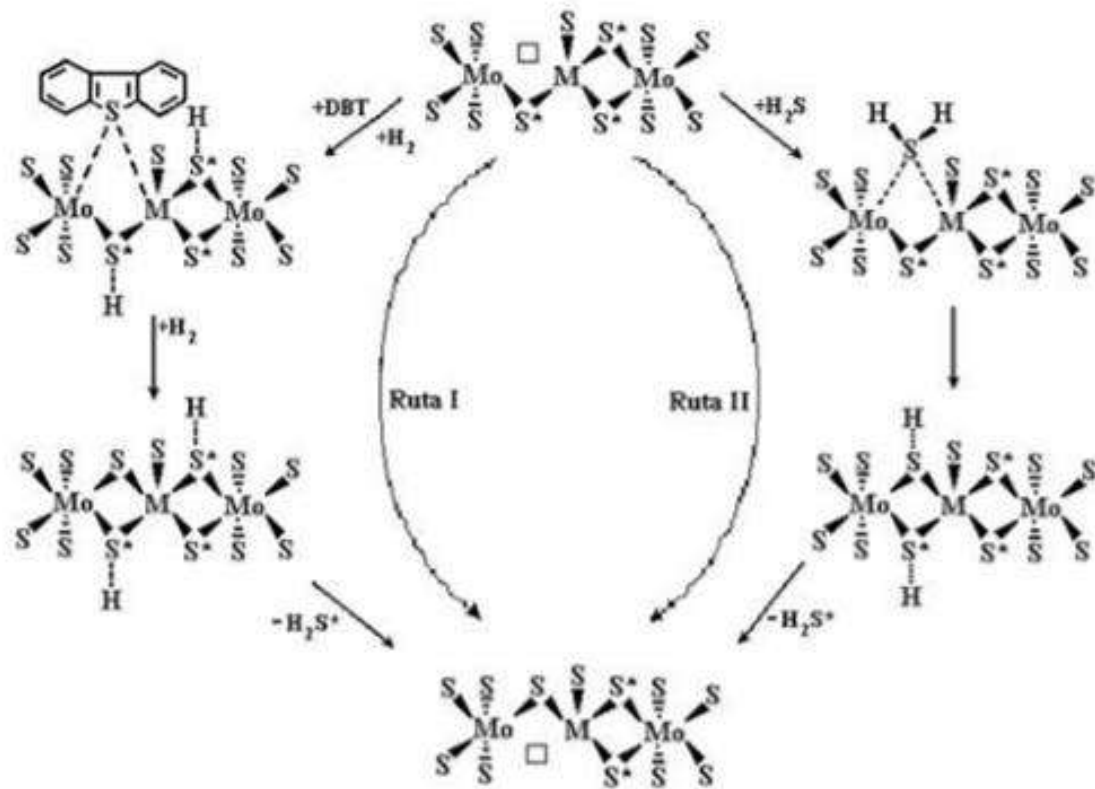
### 2.3.6. Mecanismo de HDS sobre MoS<sub>2</sub>

Kabe *et al.* (1999) discutieron el mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo de la reacción de HDS. Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H<sub>2</sub>S liberado por el catalizador formando una vacancia (Figura 2.8):

- La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia (sitio activo), el enlace C-S es subsecuentemente fracturado y el azufre permanece en el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable es liberado como  $H_2S$ , y un nuevo sitio se forma.
- La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con  $H_2S$ , cuando una vacancia es ocupada por azufre que proviene del  $H_2S$  formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como  $H_2S$  para formar otra nueva vacancia.

En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.

Por lo tanto, se puede suponer que una rápida adsorción/desorción de  $H_2S$  pudiera siempre tener lugar en la presencia de  $H_2S$  bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable.



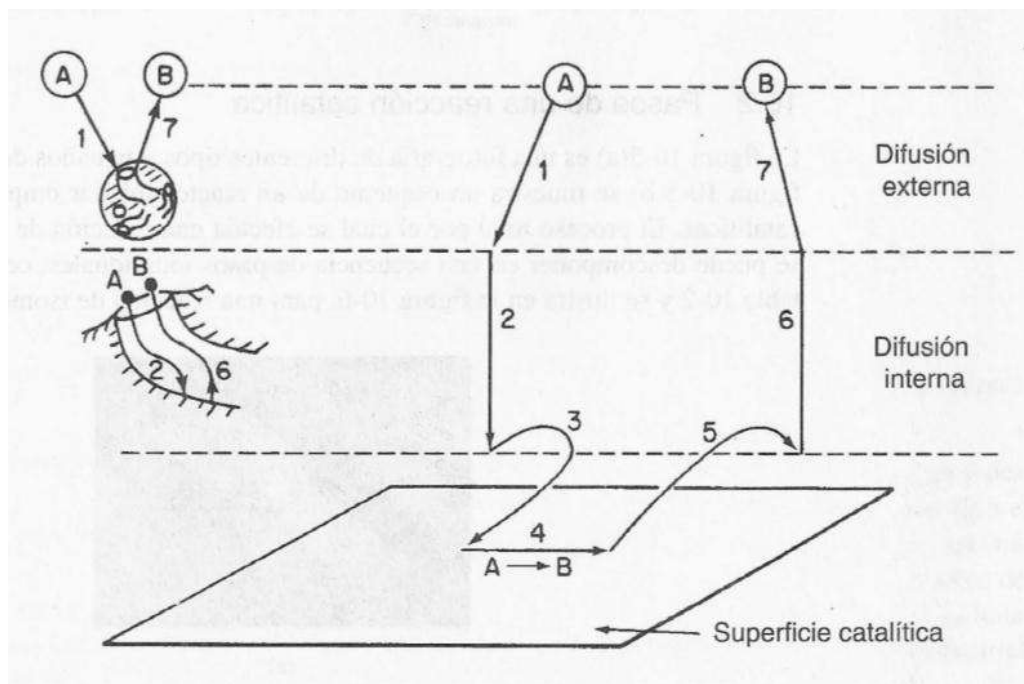
**Figura 2.8.** Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados (Tomado de Qian et al., 1997).

### 2.3.7. Mecanismo de reacción

En general, las reacciones catalíticas en catalizadores porosos proceden en etapas (Figura 2.9):

1. Transporte de reactivos desde el seno del gas o líquido hacia la superficie externa de la partícula catalítica.
2. Difusión de los reactivos desde la boca de los poros de la partícula hacia el centro de la partícula.
3. Adsorción de los reactivos sobre los sitios activos para la reacción catalítica.
4. Reacción sobre el sitio activo.
5. Desorción de los productos de reacción desde el sitio activo.

6. Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la partícula.
7. Transporte de los productos hacia el seno del gas o líquido.



**Figura 2.9.** Pasos de una reacción catalítica heterogénea.

**2.3.7.1 Adsorción.** Para que ocurra una reacción catalítica, por lo menos uno, y con frecuencia más de uno, de los reactivos deben unirse químicamente a la superficie. Dicha unión se le conoce como adsorción y debe ser de tipo quimisorción.

**2.3.7.1.1 Adsorción física.** Es parecida a la condensación; es un proceso exotérmico que exhibe calor de adsorción relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/mol. Las fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas de gas y la superficie del sólido son débiles. Estas fuerzas consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, entre átomos y moléculas neutros, o en todos los anteriores. La cantidad de gas que se adsorbe físicamente se reduce con rapidez al aumentar la

temperatura; por encima de la temperatura crítica muy pocas moléculas se adsorberán físicamente.

**2.3.7.1.2 Quimisorción.** Primer paso de una reacción química, consiste en la retención de los átomos o las moléculas adsorbidos por la superficie mediante fuerzas de valencia, del mismo tipo que las que existen entre átomos enlazados covalentemente, teniendo como resultando que la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se modifica significativamente y adquiere alta reactividad. La interacción con el catalizador provoca “elongación” de los enlaces con el reactivo adsorbido, por lo cual se rompen con mayor facilidad.

**2.3.7.2 Reacción superficial.** Después de que el reactivo se adsorbe sobre la superficie, puede reaccionar de diversas maneras para formar el producto de reacción. Las cuatro formas son:

1. Sitio único. La reacción de superficie puede ser un mecanismo de sitio único, en el que sólo el sitio en el cual el reactivo se adsorbe participa en la reacción.
2. Sitio dual. La reacción superficial puede ser un mecanismo de sitio dual, en el cual el reactivo adsorbido interacciona con otro sitio (ya sea, ocupado o sin ocupar) para formar el producto.
3. Eley-Rideal. Es la reacción entre una molécula adsorbida y una molécula en fase gaseosa, exhibiendo desorción instantánea del producto.
4. Mars van Krevelen. En este caso, los sitios catalíticos no son estrictamente iguales, sino exhiben propiedades diferentes como nivel de oxidación o de sulfuración. Se considera que la reacción de HDS de DBT sigue un mecanismo de este tipo.

**2.3.7.3 Desorción.** Los productos adsorbidos generados en la reacción superficial deben desorberse a la fase gaseosa o líquida.

### 2.3.8. Desactivación catalítica

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan cambios que se conocen como “desactivación”; es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo, lo cual se puede deber a alguna o varias de las siguientes causas (H. Scott Fogler, 2008):

1. **Envejecimiento.** Debido a largos periodos de uso del catalizador, ya sea por cambios graduales en la estructura cristalina o por pérdidas del material catalítico, es decir, al proceso de degradación de la estructura de catalizador (reducción de la superficie específica por estrechamiento o bloqueo de poros), que reduce el número accesible de poros. Esta desactivación es irreversible.
2. **Envenenamiento.** Provocado por átomos o moléculas que modifican o bloquean la naturaleza de la fase activa. La pérdida de actividad es causada por la quimisorción fuerte de alguna impureza presente en la mezcla reaccionante. La fuerza de enlace entre el veneno y el catalizador puede ser fuerte o débil, si es fuerte el catalizador se desactiva definitivamente, pero si es débil es posible que se pueda revertir su desactivación. Esta desactivación es irreversible.
3. **Sinterización.** Es debida a que los microcristales se aglomeran o crecen; el sinterizado lleva a disminuir el número de sitios activos, lo cual da como resultado la disminución del área activa de catalizador. Este tipo de desactivación ocurre cuando se opera a temperaturas muy altas, y suele verse acelerada en presencia de agua. Esta desactivación es irreversible.
4. **Ensuciamiento.** Se debe al recubrimiento gradual de sitios catalíticos. En la industria del petróleo es común este envenenamiento debido a un depósito rico en carbono denominado coque, este puede reducir la actividad recubriendo físicamente los centros activos o bloqueando parcial o totalmente los poros del catalizador. El coque depositado puede quemarse con oxígeno o vapor para regenerar el catalizador, por lo que esta desactivación es reversible.

### 2.3.9. Métodos de preparación de catalizadores

La preparación de catalizadores es un proceso muy importante, ya que de aquí se derivan algunas de las propiedades deseadas, y se garantiza la reproducibilidad de resultados de operación, por lo cual el proceso debe cuidarse a detalle. La composición química es la propiedad catalítica más importante en un catalizador industrial, seguida de la distribución de diámetro de poros, el área superficial específica, total y activa, la estabilidad térmica, la resistencia al envenenamiento y a las fluctuaciones en las condiciones del proceso, y propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia al desgaste. Los métodos más comunes de preparación de catalizadores sólidos son (G. Ertl, et al, 2008):

**2.3.9.1 Proceso de mezclado.** El material catalítico se mezcla directamente con el material de soporte. Esto provoca que, si la sal catalítica está en solución, ésta será arrastrada dentro de los poros del soporte por medio de fuerzas capilares, después de lo cual la sal catalítica puede precipitar. Una vez que se obtuvo la mezcla deseada, se le somete a procesos como extrusión, secado, o granulación, operaciones que dan forma de pellets a los materiales. La presión aplicada para dar forma de pellet afecta la distribución del tamaño de poro; para facilitar el proceso de formado de pellet, se adicionan lubricantes y aglomerantes.

**2.3.9.2 Proceso de impregnación.** Este se realiza en tres etapas: en la primera, se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un tiempo determinado. La segunda etapa es de secado del soporte, que tiene como objetivo la remoción del líquido que permanece en el interior de los poros. La tercera etapa es la activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir. Esta técnica se puede llevar a cabo de dos formas, como impregnación seca o húmeda.

- a) La impregnación seca ocurre cuando la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar; también se le llama impregnación incipiente.

- b) La impregnación húmeda ocurre cuando el volumen de poro del soporte es saturado con el solvente, usualmente agua, y la impregnación del soluto se lleva a cabo por medio de difusión hacia el interior de los poros.

Además de las sales catalíticas también se puede agregar un soluto conocido como “competidor”, cuya función es controlar la distribución de las especies activas en la superficie del catalizador, mediante competencia con la sal catalítica por sitios libres. Es posible el uso de varios competidores en la solución, lo cual se denomina “co-impregnación” o “impregnación simultánea”. Tanto la impregnación con una especie activa como la de múltiples especies activas, se puede realizar por etapas, llevando el nombre de “impregnación sucesiva o secuencial”; ésta sirve para enriquecer la carga o para dar uniformidad catalítica.

**2.3.9.3 Proceso de Precipitación.** Para que el material catalítico pueda precipitar, usualmente se emplean mezclas de dos o más soluciones y sólidos suspendidos; este método genera un pellet con alta actividad y uniformidad. Sin embargo, la cantidad de especies activas, metálicas en general, es mayor que en el método de impregnación. Se pueden usar aglomerados, lubricantes, cementos, activadores, promotores, y otros.

## 2.4. Caracterización de catalizadores

La caracterización de catalizadores es importante tanto en su fabricación, como en la optimización de procesos catalíticos industriales. Las técnicas de caracterización tienen como propósito proporcionar bases para comprender la interrelación entre actividad y selectividad, con las propiedades fisicoquímicas del catalizador. La caracterización de catalizadores proporciona, principalmente, tres tipos de información (técnicas de caracterización [61]):

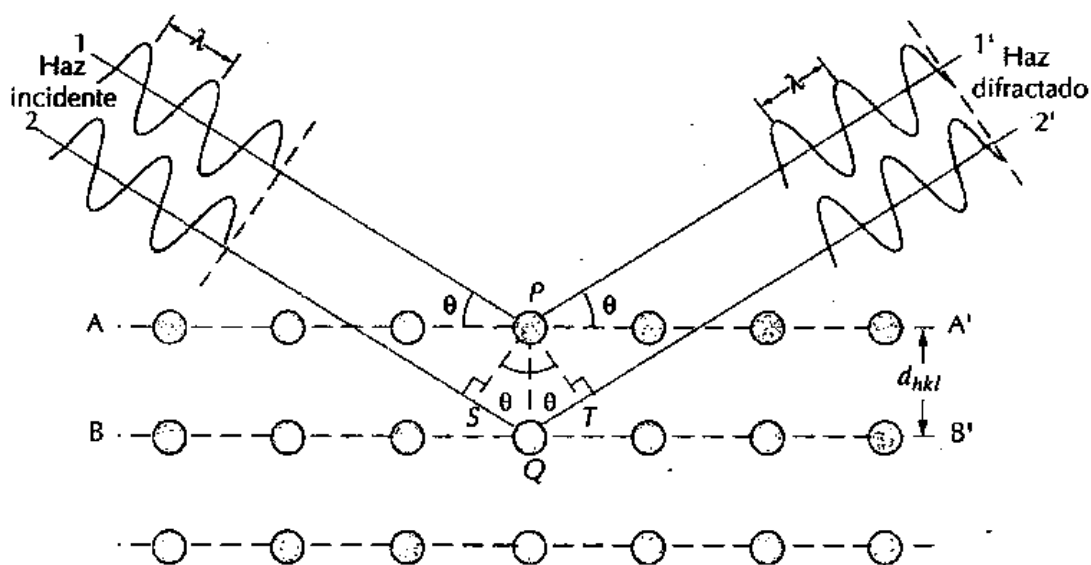
- **Composición química y estructura (bulk y superficial).** Es el estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.
- **Textura y propiedades mecánicas.** Se refiere al estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador. Es decir, de la forma y tamaño

de las unidades del catalizador (partículas individuales, pellets, etc.); estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. También abarca el estudio de las propiedades mecánicas la que tiene importancia a nivel industrial, tales como resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

- **Actividad y selectividad.** Indica la capacidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas, es una medida cuantitativa. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

### 2.4.1. Difracción de Rayos X

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido, los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo de metal (Figura 2.10). Es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. Así, compuestos o sus fases en muestras desconocidas pueden ser identificados mediante el uso de Tablas de patrones de referencia.



**Figura 2.10.** Difracción de rayos X por los planos atómicos [62].

La Figura 2.10 muestra las condiciones para difracción donde se considera dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B', separados por una distancia interplanar. Un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en estos dos planos según un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. según un ángulo  $\theta$  con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero,  $n$ , de longitud de onda.

De los patrones de rayos X es posible obtener tres tipos de información:

- Posiciones angulares de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y contenido de las celdas unitarias).
- Intensidad de las líneas de difracción (dependiendo del tipo de átomo, arreglo y orientación de la partícula).
- Formas de las líneas de difracción (dependiendo del equipo).

En general este método permite conocer las fases individuales presentes en un catalizador. Las medidas de difracción se hacen incidiendo el haz de rayos X sobre la muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda  $\lambda$  definida. La medición de los ángulos se hace con ayuda de la ecuación de Bragg (Ecuación 2.1).

$n\lambda = 2d \sin \theta$	(2.1)
-----------------------------	-------

Aquí:

- $n$  es un número entero,
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina, y
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

### 2.4.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Es la técnica más usual en la determinación del área superficial específica y la distribución de tamaños de poros de sólidos es la fisisorción de N<sub>2</sub>. Su importancia se debe a que estas características morfológicas influyen sobre la actividad y la selectividad de un catalizador.

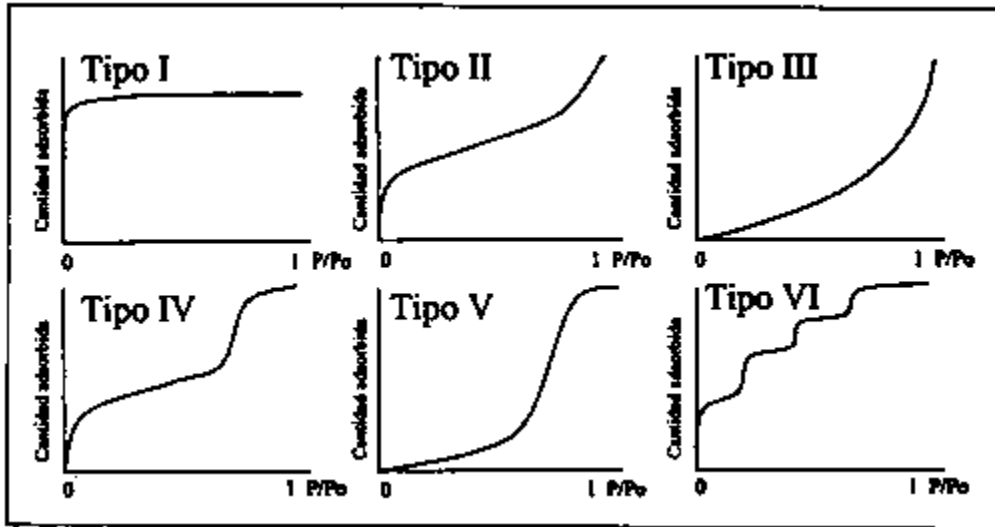
Los poros de los materiales son clasificados de acuerdo a su diámetro por la IUPAC, de la siguiente manera (R. Huirache, 2016):

- Microporos, con diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 nm y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Esta técnica se basa en la adsorción física de nitrógeno a 77 K, que consiste en poner en contacto el gas con el sólido desgasificado. Su procedimiento se basa en la representación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K), la cual relaciona el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K. Las isotermas obtenidas corresponden al proceso de adsorción-desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de desorción no coincide con la de adsorción. Los sólidos se pueden clasificar, en función del tipo de isotermas (Figura 2.11) que se obtengan por adsorción física de nitrógeno, en seis tipos diferentes (Adsorción de gases por sólidos [66]):

- **Isoterma tipo I.** Es característica de los sólidos microporosos, éstos exhiben área superficial específica pequeña, y el volumen de gas adsorbido está limitado por la accesibilidad a los microporos.
- **Isoterma tipo II.** Es característica de sólidos o no porosos o macroporosos.

- **Isoterma del tipo III.** Indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que la de adsorbato-adsorbente, por lo que no se nota la porción lineal correspondiente a la formación de una monocapa.
- **Isoterma tipo IV.** Se asocia con la condensación capilar en mesoporosos, indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas, mientras que en su comienzo se parece a la isoterma III. Es característica de materiales que son esencialmente mesoporosos.
- **Isoterma tipo V.** Es similar a la tipo III, indicando, además, la existencia de mesoporos en el sólido.
- **Isoterma tipo VI.** Es poco común, ocurre sólo para sólidos con superficie no porosa y muy uniforme



*Figura 2.11. Tipos de isothermas de adsorción [9].*

El área superficial específica de un material se determina por el método conocido como “BET” (Brunauer, Emmett y Teller), el cual consiste en calcular el volumen de una monocapa ( $V_m$ ) de nitrógeno (adsorbato), que se obtiene del ajuste de los datos experimentales de la isoterma de adsorción utilizando la Ecuación (2.2). Una vez calculado  $V_m$  se obtiene el valor del área superficial específica ( $S_{BET}$ , Ecuación 2.3).

$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$	(2.2)
$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma$	(2.3)

Aquí:

$P$  = presión de equilibrio

$P_0$  = presión de saturación del  $N_2$  líquido a 77K

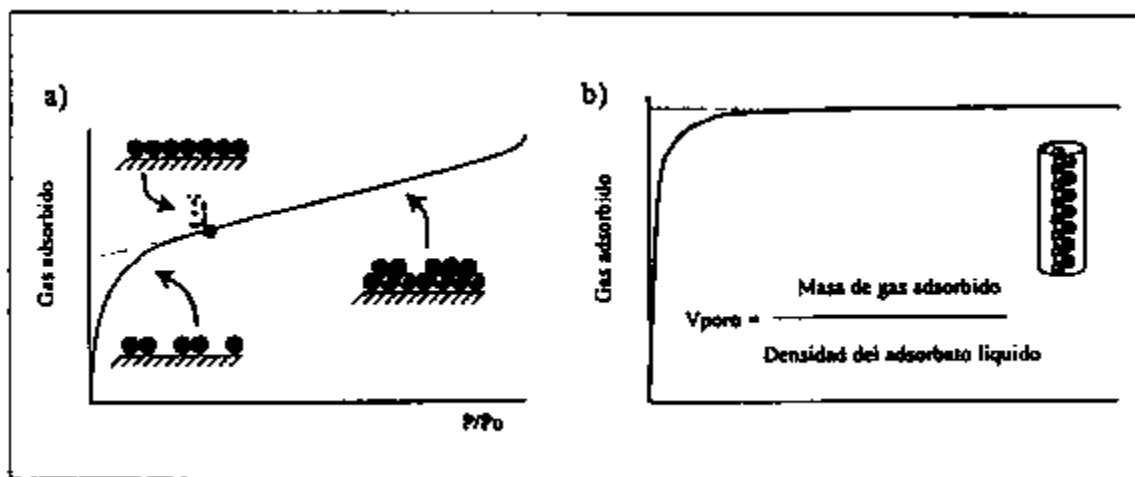
$V$  = volumen adsorbido

$V_m$  = volumen de la monocapa

$C$  = constante relacionada con el calor de condensación y adsorción del adsorbato

$N_A$  = número de Avogadro

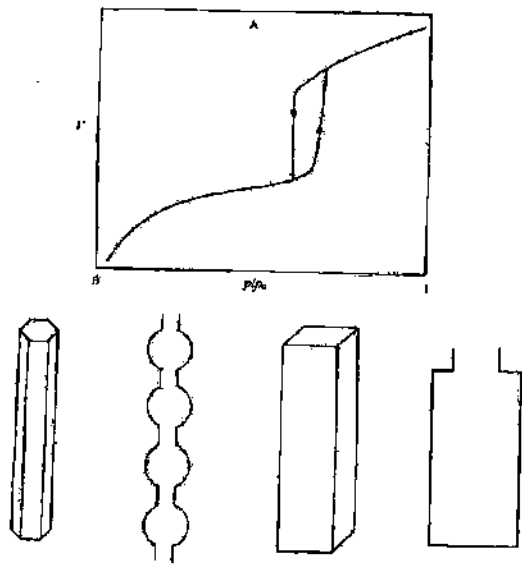
$\sigma$  = área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa



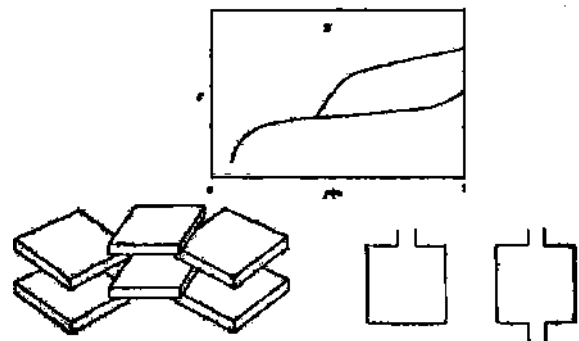
**Figura 2.12.** a) Muestra la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B; y b) Isotherma tipo I en la que se señala cómo calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.

La histéresis que aparece en el intervalo de presiones en que se formó la monocapa de las isothermas de fisorción (Figura 2.12), comúnmente se asocia con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Estas histéresis se clasifican en los siguientes tipos (Adsorción de gases por sólidos [66]).

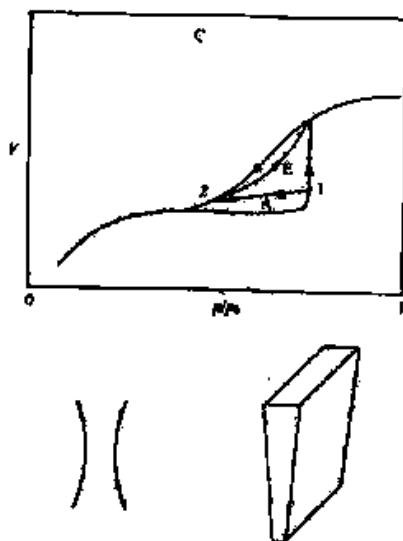
- **Tipo A.** Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta (Figura 2.13).
- **Tipo B.** Característica de poros formados por dos láminas paralelas (Figura 2.14).
- **Tipo C.** Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de tamaños varios (Figura 2.15).
- **Tipo D.** Tipo raro de histéresis poco frecuente.
- **Tipo E.** Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos (Figura 2.16).



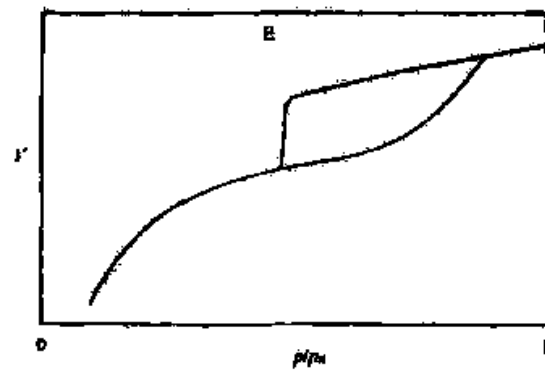
**Figura 2.13.** Histéresis tipo A y estructuras de poros posibles.



**Figura 2.14.** Histéresis tipo B y estructuras de poros posibles.



**Figura 2.15.** Histéresis tipo C y estructuras de poros posibles.



**Figura 2.16.** Histéresis tipo E.

### 2.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica se basa en la emisión y posterior incidencia de un haz de electrones sobre la superficie a observar, la cual ha sido previamente tratada con el fin de hacerla conductora. En la microscopía electrónica de transmisión, los electrones son emitidos desde un filamento y acelerados a través de dos electrodos, el segundo de los cuales es un ánodo. Los electrones pasan luego a través de un sistema condensador, la muestra y un sistema de lentes electromagnéticas, para tener intensidad suficiente como para formar una imagen, es necesario que la energía del haz electrónico incidente sea muy alta (80-400 KeV) y reducir al máximo el espesor de la muestra (100-200  $\text{\AA}$ ). El microscopio electrónico de transmisión permite aumentos de aproximadamente 1000000x y tiene una capacidad de resolución de hasta 0.23 nanómetros entre puntos y 0.14 entre líneas. Es útil para determinar el tamaño de los cristales metálicos soportados, su forma y posición sobre la superficie del catalizador (William D. Callister, 2002).

### 2.4.4. Espectroscopía Raman

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de la superficie de un material. Este análisis se basa en el espectro de la luz dispersada por un material, tras hacer incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia; cambios que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Para esta técnica el material no requiere preparación previa. Las señales Raman fuertemente amplificadas permiten mediciones en el rango 200-1800  $\text{cm}^{-1}$  en tiempos de recolección relativamente breves (1 a 10 segundos) usando un láser de excitación en el cercano infrarrojo de 830 nm y una potencia de 12 mW (Skoog et al, 2001).

### **2.4.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X**

Se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra, al ser irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La emisión de fotoelectrones representa la emisión de electrones debido a los fotones que fueron absorbidos; si un electrón interno absorbe la energía de un fotón que incide, puede eyectarse al vacío donde su energía cinética puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno. Es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado, proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de composición, organización y morfología de la superficie. Mediante este método se obtiene excelente información química acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga, y también permite detectar grupos funcionales y contaminaciones superficiales específicas aún a bajas concentraciones, además es un análisis no destructivo (S. Jatid., 2007).

# CAPÍTULO III

## METODOLOGÍA

### 3.1. Síntesis de precursores e impregnación

En este trabajo se utilizaron como precursores nitrato de cobalto, tiomolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio, y tiotungstato de amonio para la preparación de catalizadores de sulfuros Co-Mo-W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante dos técnicas diferentes, (a) sales metálicas base óxido y (b) tiosales de amonio. A continuación, se mostrarán los procedimientos empleados, basados en las condiciones descritas por Ramanathan y Weller, (1985), y Alonso, et al., (2004-a).

#### 3.1.1. Catalizadores (a)

**3.1.1.1. Síntesis de los precursores catalíticos.** Los metales activos (Mo y W) y el promotor (Co) se soportaron en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mediante el método de impregnación simultánea, usando relación atómica de  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}+\text{W})=0.31$ . Para lo anterior se preparó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , metatungstato de amonio  $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O})$  y nitrato de cobalto hexahidratado  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$  como sales precursoras de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{CoO}$ , respectivamente (Figura 3.1). En todos los precursores se conservó la relación atómica Co:Mo:W (2:1:1). Posteriormente las muestras se secaron a  $110^\circ\text{C}$  por 12 h y se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Preparación de precursores para catalizadores (a).

**3.1.1.2. Activación de los catalizadores (a).** Los materiales catalíticos (precursores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) fueron activados *ex-situ* en un reactor tubular (Figura 3.2), en atmósfera de una mezcla  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15%:85% v/v), siguiendo una rampa de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{minuto}$  desde temperatura ambiente hasta  $450^\circ\text{C}$ , y manteniendo ésta temperatura durante 4 horas; posteriormente el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente (Figura 3.2). Finalmente, los materiales se almacenaron en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidación, y poder así realizar caracterización y prueba catalítica (HDS de DBT).

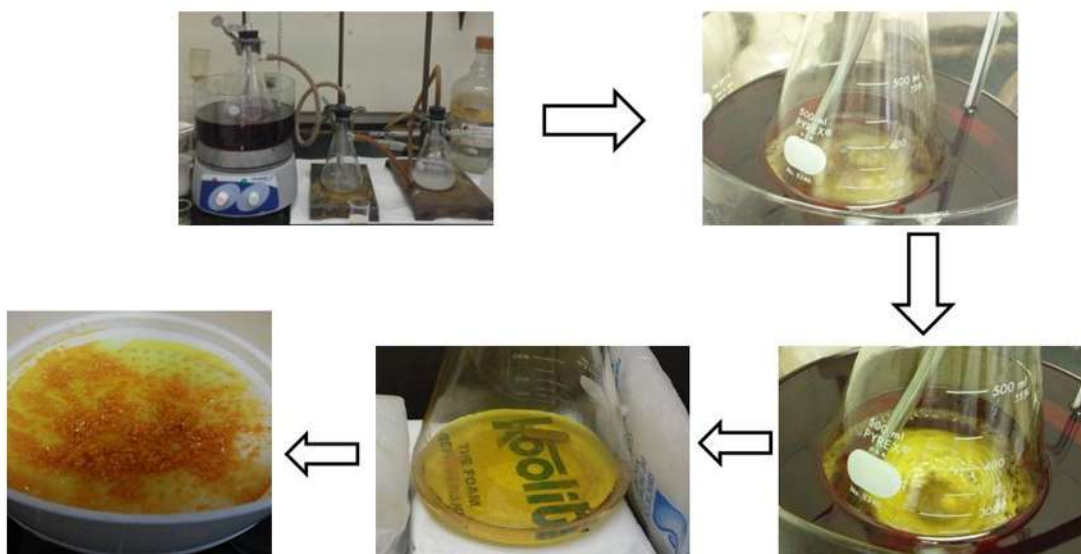


**Figura 3.2.** Reactor tubular para el Proceso de activación *ex-situ*, de los precursores catalíticos.

### **3.1.2. Catalizadores (b)**

Para la preparación de los catalizadores (b) se sintetizaron tiotungstato de amonio (TTA) y tiomolibdato de amonio (TMA) en laboratorio. A continuación se describe este proceso.

**3.1.2.1. Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)  $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$ .** El tiotungstato de amonio se obtuvo en el laboratorio siguiendo el método reportado por Ramanathan y Weller (1985), y Alonso et al. (2004-a), mediante burbujeo de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en una solución de 70 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (J.T. Baker, pureza 28%), 100 mL de agua desionizada, y 20 g de metatungstato de amonio hidratado  $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$  (Sigma-Aldrich); el burbujeo se realizó a  $60^\circ\text{C}$  durante 6 h. Posteriormente la solución se enfrió en un baño de hielo, a fin de permitir la precipitación de cristales de la tiosal  $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$  de color naranja; el rendimiento fue cercano al 50 % (Figura 3.3).

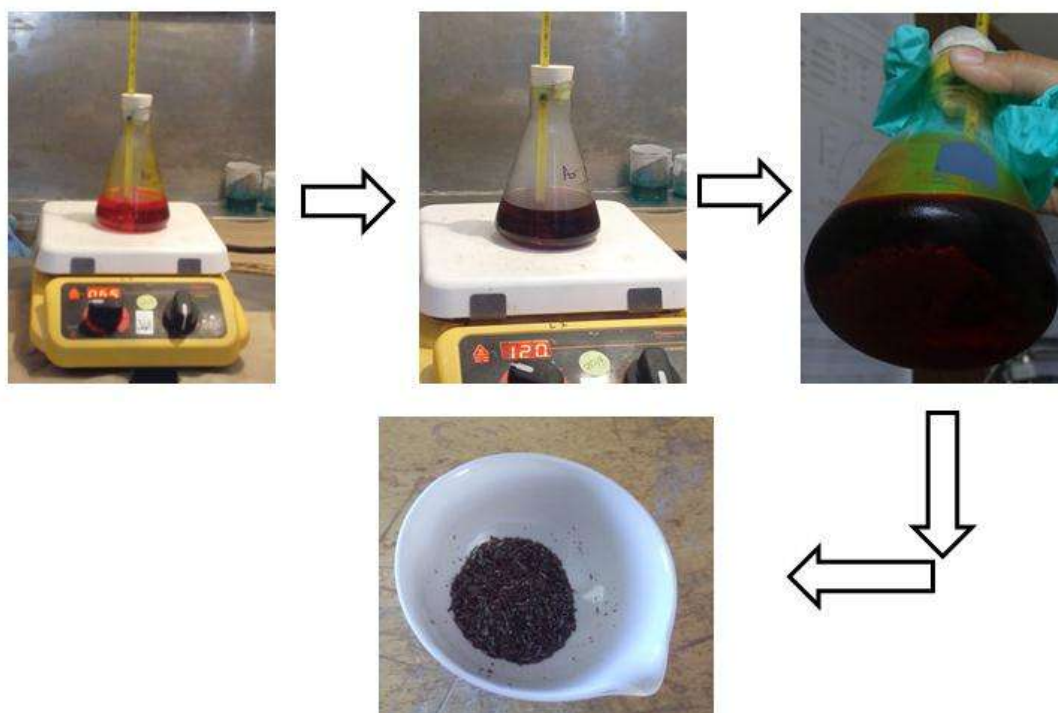


**Figura 3.3.** Síntesis del tiotungstato de amonio.

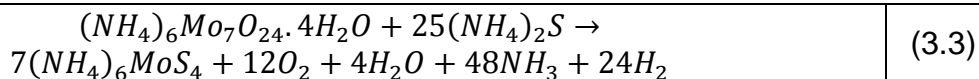
La reacción ocurrió en dos etapas, en la primera etapa el  $\text{NH}_4\text{OH}$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{S}$  de acuerdo a la reacción (3.1). En la segunda etapa el sulfuro de amonio reaccionará con el metatungstato de amonio (3.2).

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	(3.1)
$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} + 48(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow 12(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4 + 78\text{NH}_3 + 39\text{H}_2\text{O}$	(3.2)

**3.1.2.2 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ .** Para la preparación del TMA se disolvieron 7.63 g de heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (J.T. Baker) en 38 mL de agua desionizada. En seguida se le adicionó un exceso de solución acuosa de sulfuro de amonio (20% peso), equivalente a 25.95 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Sigma-Aldrich), a temperatura ambiente. La solución se coloreó inmediatamente rojo-oscura, una vez añadido el  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  se calentó moderadamente a  $60^\circ\text{C}$  dejando a esa temperatura durante 30 minutos. Después de que transcurrió el tiempo la solución se dejó enfriar en el refrigerador sin agitación y se mantuvo ahí por 3 horas, observándose la precipitación de cristales de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Estos cristales se filtraron y se lavaron varias veces con acetona, dejándolos secar a temperatura ambiente (Figura 3.4); el rendimiento promedio fue de 90% con respecto al Mo. La reacción que ocurre en la síntesis del TMA se muestra en (3.3).



**Figura 3.4.** Síntesis del tiomolibdato de amonio.



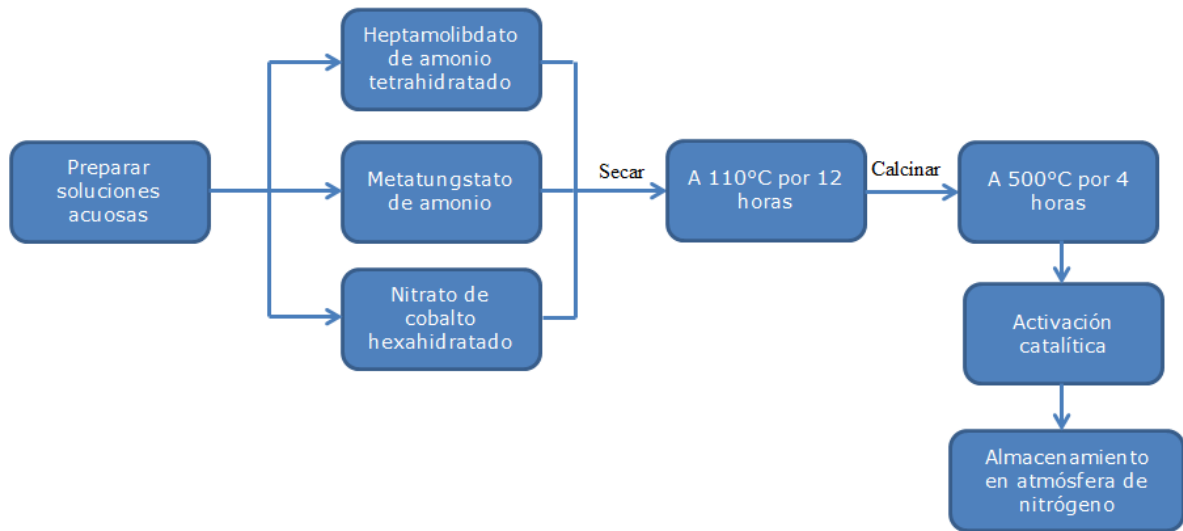
Una vez preparadas las cantidades anteriores de tiosales de tungsteno (TTA) y molibdeno (TMA), se preparó con ellas una solución saturada en agua desionizada. La solución se mantuvo en agitación a 50° C hasta que las sales se disolvieron, y se dejó reposar 24 horas. Posteriormente se realizó la impregnación incipiente, por llenado de poro, del soporte catalítico ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usando una solución con nitrato de cobalto, y se dejó reposar por 24 horas (Figura 3.5).



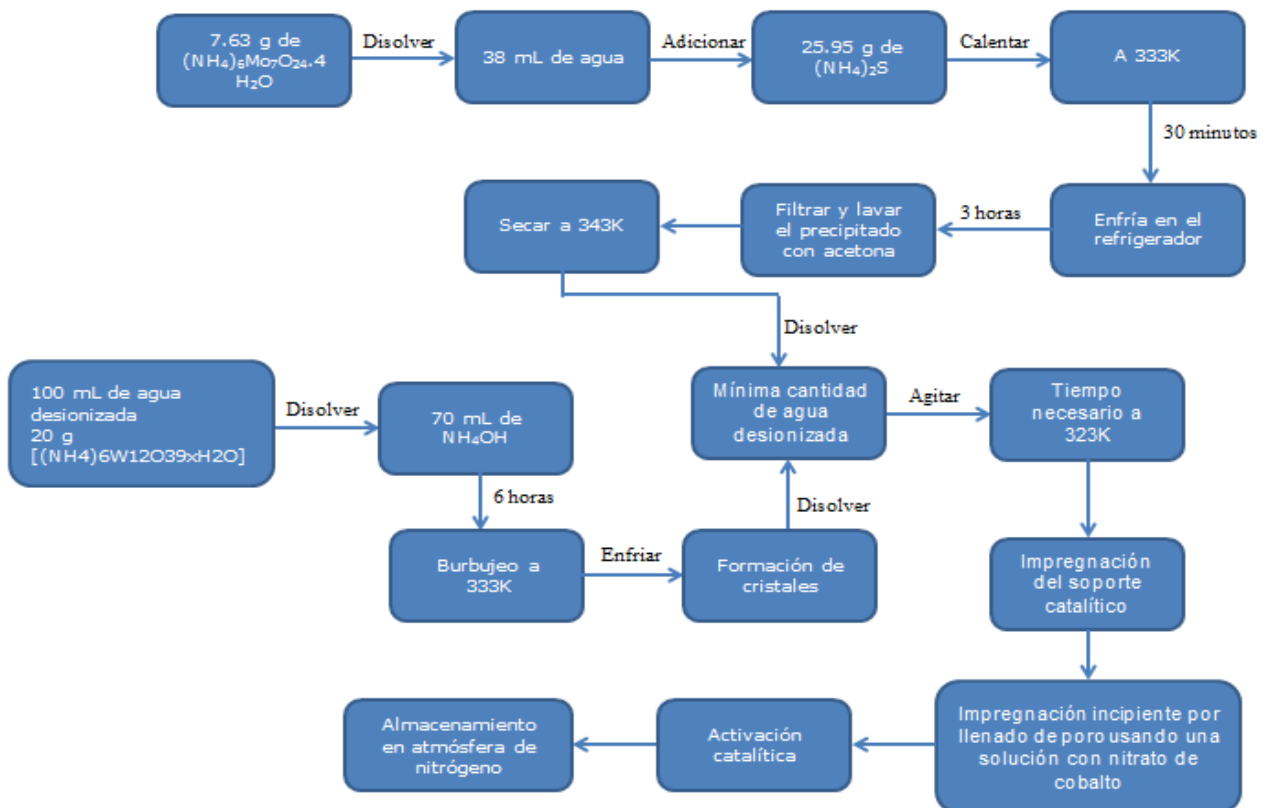
**Figura 3.5.** Catalizador de CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base tiosales antes de activar.

**3.1.2.3. Activación de los catalizadores (b).** La activación se realizó de manera *ex-situ* en un reactor tubular, en atmósfera de una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % v/v), siguiendo una rampa de calentamiento de 4° C/minuto, desde temperatura ambiente hasta 400° C, manteniendo ésta temperatura durante 2 horas, y posteriormente enfriando el sistema hasta temperatura ambiente (Figura 3.2). Finalmente, los materiales se almacenaron en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidación y realizar su caracterización y prueba catalítica (HDS de DBT).

Las diferencias en la síntesis de los catalizadores (a) y (b) se resumen en los diagramas de bloques (Figuras 3.6 y 3.7).



**Figura 3.6.** Diagrama de bloques de síntesis de catalizadores (a).



**Figura 3.7.** Diagrama de bloques de síntesis de catalizadores (b).

## 3.2. Caracterización de precursores y catalizadores

A continuación se describen las técnicas que se emplearon para la caracterización de precursores y catalizadores, que en general fueron las siguientes:

**Precursores catalíticos.** Su análisis se realizó mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (BET) y difracción de rayos-x (DRX).

**Catalizadores.** Su análisis se realizó a través de isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (BET), difracción de rayos-x (DRX), y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM).

### 3.2.1. Adsorción-desorción física de $N_2$

Las isotermas de adsorción-desorción se realizaron en un equipo automático TriStar marca Micromeritics (Figura 3.8). Previamente a analizar las muestras, éstas se desgasificaron a  $250^\circ C$  el tiempo necesario para que la presión de vacío disminuyera a 50 torr, con la finalidad de eliminar la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y superficie externa.



**Figura 3.8.** Equipo de adsorción TriStar de Micromeritics, empleado para realizar el análisis de área superficial específica y volumen de poros.

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

La caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores se realizó en un equipo Philips X'Pert, equipado con tubo de ánodo de Cobre (Figura 3.9). Para su lectura, las muestras se depositaron sobre una placa de acero (Figura 3.10). Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos, en intervalos de ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$ , paso de  $0.02^\circ$ , y 0.5 s de acumulación.



**Figura 3.9.** Equipo Philips X'Pert empleado para el análisis por rayos X.



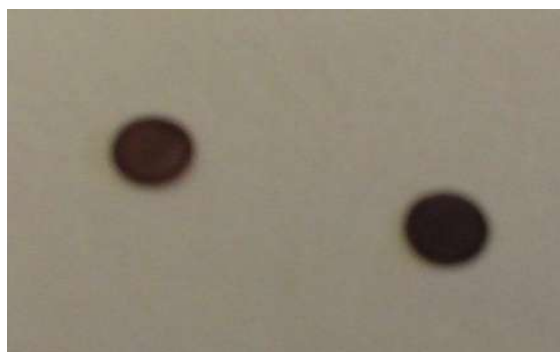
**Figura 3.10.** Preparación de la muestra para la elaboración del análisis por difracción de rayos X.

### 3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM 2010 (Figura 3.11). Previamente las muestras se limpiaron por dispersión en ultrasonido, usando iso-propanol como solución dispersora, para después ser montadas en una micro-rejilla de carbón soportada sobre una rejilla de cobre (Figura 3.12).



**Figura 3.11.** Microscopio Electrónico de Transmisión.



**Figura 3.12.** Preparación de la muestra en rejillas de cobre para su análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión.

### 3.3. Medición de actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS de DBT

La medición de actividad catalítica y selectividad se realizó en un reactor por lotes (Parr 4848 de alta presión), a 320° C, presurizado con hidrógeno (Praxair) a 5.52 MPa, y con agitación constante a 700 rpm (Figura 3.13). La metodología que se siguió fue la siguiente.

- El reactor se cargó con aproximadamente 0.2 g de catalizador CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a evaluar, 100 ml de hexadecano y aproximadamente 0.2263 g de DBT.
- La temperatura del reactor se estabilizó a 320° C, presurizando a 1.38 MPa de N<sub>2</sub>.
- Una vez estable el reactor, la presión de N<sub>2</sub> se baja a 0.41 MPa, tomando la muestra inicial (tiempo 0), y se presuriza con H<sub>2</sub> hasta llegar a 5.52 MPa para comenzar la reacción.
- El tiempo de reacción fue de 300 min, y la toma de muestras se realizó a los siguientes tiempos (minutos): 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300.

La actividad catalítica se midió en términos de conversión porcentual de dibenzotiofeno al ir transcurriendo el tiempo de reacción; esto se calculó a partir de las áreas cromatográficas con ayuda de un Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System (Figura 3.14), utilizando la ley de Beer-Lambert (Ecuación 3.4). La selectividad DSD/HID se calculó mediante la razón de los productos obtenidos (Ecuación 3.5).

$[DBT]_0(1 - X_{DBT}) = kt$	(3.4)
$Selectividad = \frac{(BCH) + (CHB)}{(BF)}$	(3.5)



**Figura 3.13.** Reactor empleado para la evaluación catalítica.



**Figura 3.14.** Cromatógrafo de gases empleado.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

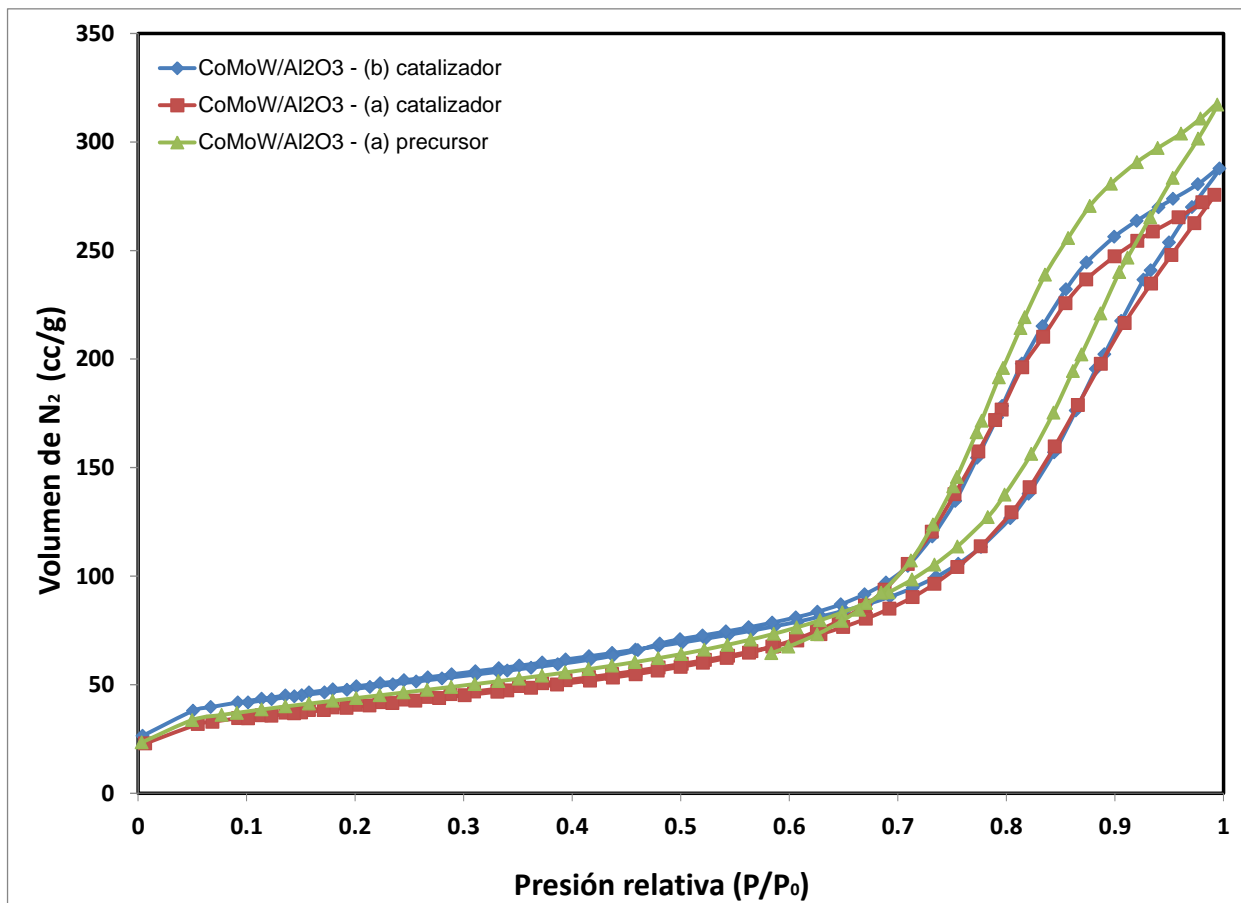
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de catalizadores de sulfuros de CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para determinar la influencia del tipo de precursor, en el catalizador (a) se realizaron difracción de rayos X y adsorción física de N<sub>2</sub>, tanto al precursor catalítico como al catalizador; este último también se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. El catalizador (b) también fue caracterizado mediante difracción de rayos X, adsorción física de N<sub>2</sub>, y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Finalmente ambos conjuntos de catalizadores, (a) y (b), se sometieron a medición de actividad catalítica y selectividad en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Las diferencias encontradas, discutidas al final de este Capítulo, se debe enfatizar que los catalizadores (b) lograron duplicar la velocidad aparente de reacción, respecto a los catalizadores (a). Simultáneamente, la selectividad HID/DSD no mostró gran diferencia entre ambos grupos de catalizadores.

A continuación se presenta la determinación detallada de estos resultados, comenzando por la caracterización, y concluyendo con las pruebas de medición de actividad y selectividad.

## 4.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las diferentes muestras se utilizaron para analizar el tipo de sólido poroso que se tiene, así como el tipo de poros dentro de la estructura.



**Figura 4.1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar, los tres materiales presentan isothermas tipo IV, características de materiales mesoporosos, en las cuales la condensación capilar tiene lugar a valores de presión relativa entre 0.6-0.7. De igual manera, los tres materiales presentan histéresis tipo E, que es característica de poros tipo cuello de botella. (Zeid A. ALothman, 2012)

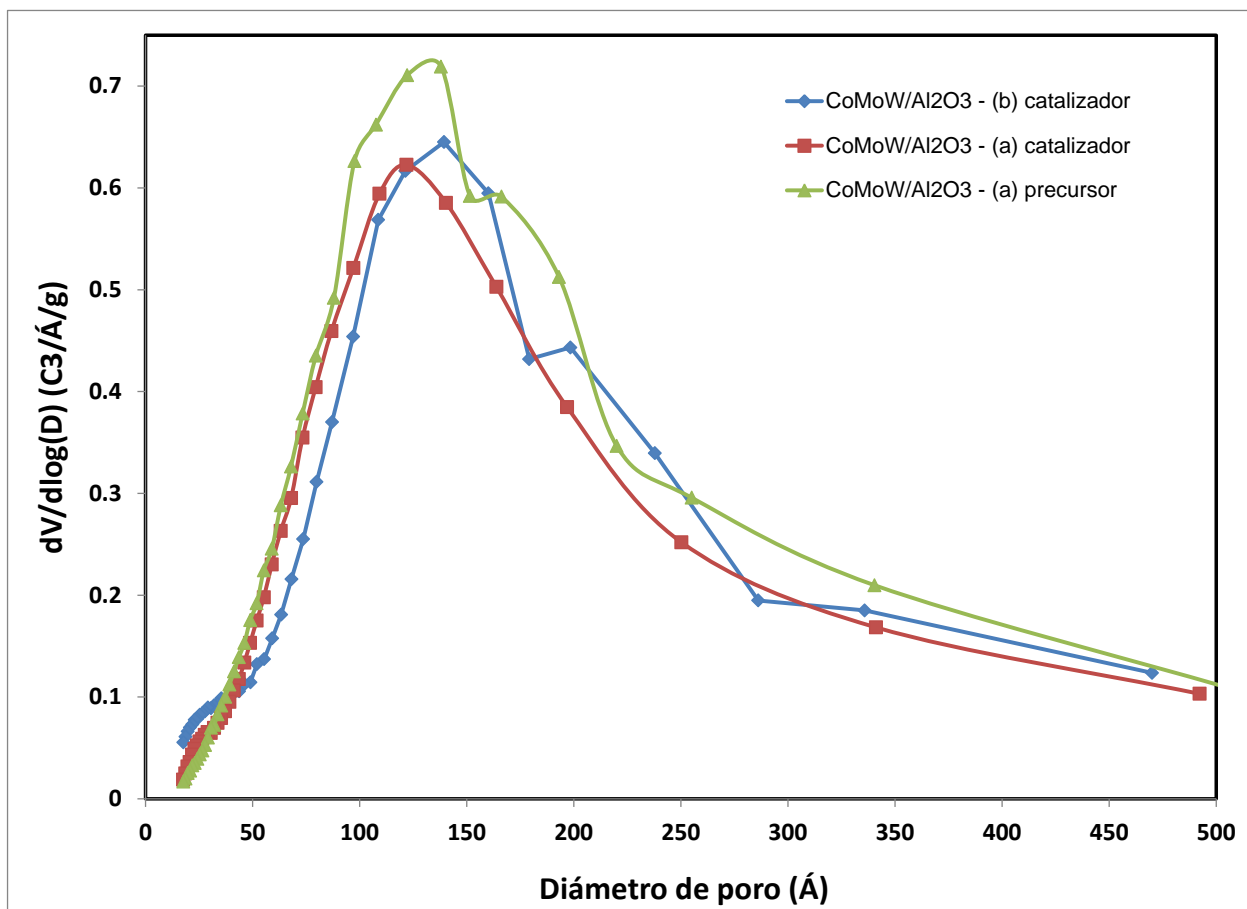
Las propiedades estructurales de los materiales mesoporosos y del soporte (Tabla 4.1) muestran que el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) se reduce alrededor del 30% en el material (a) después de la impregnación de los óxidos metálicos y

de la activación. Por otro lado se nota que el material (b) exhibe mayor área superficial específica, lo que puede deberse a la mejor dispersión de los metales; si este es el caso se esperaría mayor actividad catalítica. El volumen de poro ( $V_P$ ) es aproximadamente  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  para los tres materiales, habiendo disminuido a aproximadamente  $4/7$  respecto del volumen de poros del soporte; esto a consecuencia de la presencia de los metales en los poros.

**Tabla 4.1.** Propiedades estructurales de los materiales CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Material</b>	<b><math>S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}</math></b>	<b><math>V_P \text{ (cm}^3/\text{g)}</math></b>	<b><math>\langle D_P \rangle \text{ (Å)}</math></b>
<b>Catalizador (b)</b>	170.2209	0.4235	99.5128
<b>Catalizador (a)</b>	142.7403	0.4103	114.9773
<b>Precursor (a)</b>	152.9083	0.4700	122.9573
<b>Soporte</b>	222.7084	0.7024	126.1578

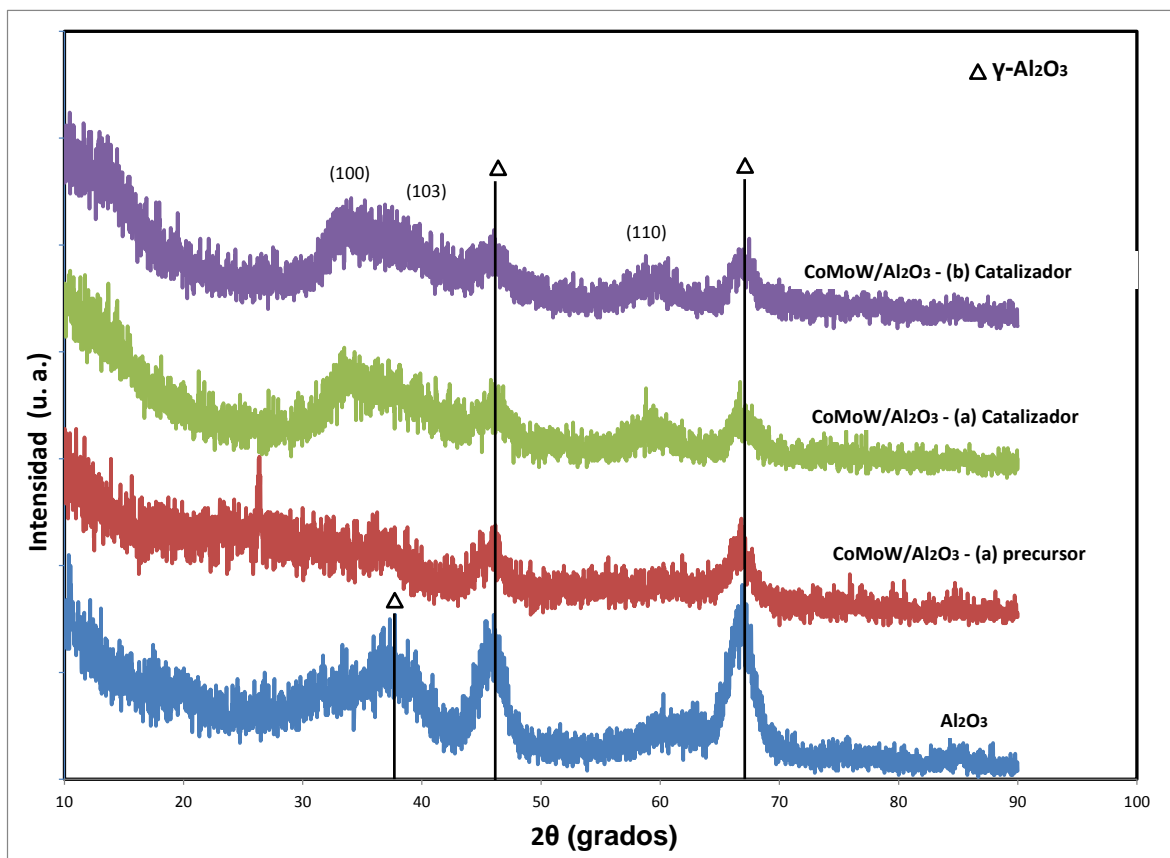
La distribución de diámetros de poro (DP), expresada en función del diámetro de poro ( $dV/d\log D$ ) calculado por el método BJH (Figura 4.2), esta determinación es muy importante ya que todas las reacciones catalíticas ocurren en la superficie y dentro de los poros. El diámetro de entrada del poro juega un papel primordial en la difusión de los reactantes hacia dentro y hacia afuera del mismo. De igual manera, el diámetro de la cavidad tiene mucha importancia, especialmente en las reacciones donde es posible el depósito de impurezas producto de la reacción. Se puede observar que los dos catalizadores presentan diámetros de poro muy similares por lo que se puede saber que esta propiedad estructural no influirá para que alguno de estos catalizadores presenten una mejor actividad. El diámetro de poro que presentan es menor al que presenta el soporte pero lo suficientemente grande para que la molécula de DBT se pueda transportar (Furimsky, 1998).



**Figura 4.2.** Distribución de tamaño de poro (adsorción) de los materiales CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.2 Difracción de rayos X

En los patrones de difracción (Figura 4.3) se puede observar que los tres sólidos, catalizadores (a) y (b) y el precursor del catalizador (a), presentan dos picos asociados al óxido de aluminio, con estructura cúbica de la  $\gamma - Al_2O_3$  a  $2\theta = 46^\circ$  y  $67^\circ$  (ficha JCPDS-10-425). Se observa que la intensidad de los picos es menor que la del soporte para los catalizadores, esto puede deberse a que parte del orden de la estructura se pierde. El difactograma del soporte presenta un pico a  $2\theta = 38^\circ$ , el cual no se observa con claridad en los otros materiales debido a la presencia de los sulfuros de Mo y W que presentan picos a  $2\theta = 34, 41$  y  $59$ .

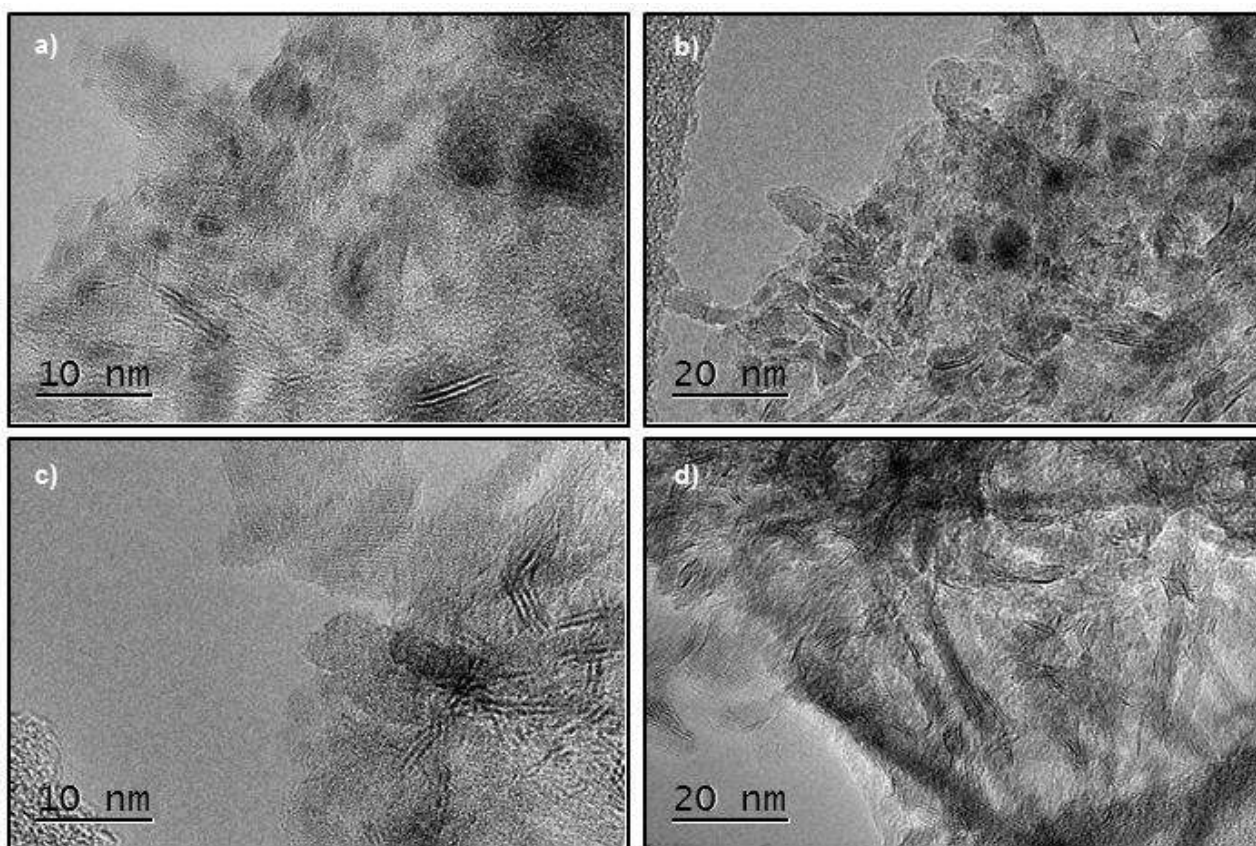


**Figura 4.3.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de  $\text{CoMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los catalizadores (a) y (b) presentan picos de estructuras pobremente cristalinas de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  (Liang et al., 1986), estas son importantes ya que son las fases activas en la reacción de HDS, en la cual liberan el azufre como  $\text{H}_2\text{S}$  formando una vacante en la que se adsorberá el azufre de la molécula de DBT; se observan los planos característicos y representativos: (100), (103) y (110) (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-237) con señales en 34, 41 y 59° respectivamente además se puede observar que ninguno de los materiales presentan una intensidad visible del pico (002) a  $2\theta = 14^\circ$  en el cual su intensidad es representativa de la dirección de apilamiento en el eje “c” de la estructura en este tipo de materiales (Nava, et al., 2004). La razón por la que los catalizadores exhiben estructura cristalina pobre es consecuencia, en gran medida, de la atmósfera y las condiciones durante la impregnación y los procesos de activación (Hagenbach et al., 1973, Candia et al., 1982, Zdrzil, 1988).

### 4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y mapeo elemental

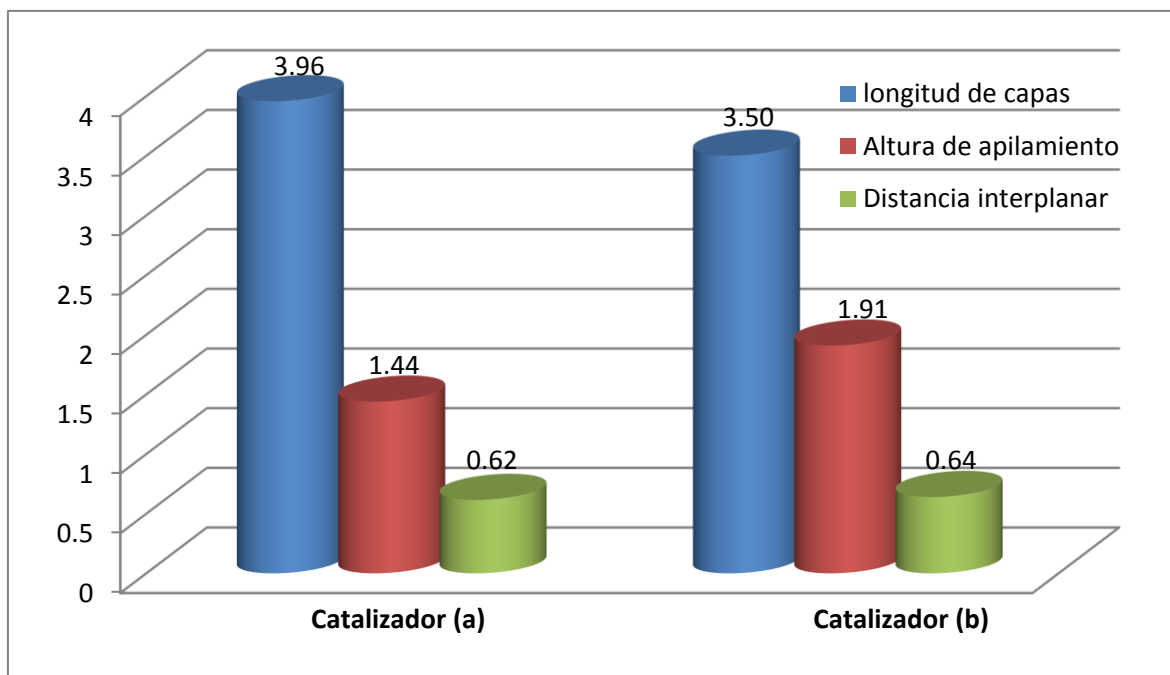
El tamaño de cristal y el apilamiento de las láminas son factores importantes en la actividad y la selectividad de la HDS usando  $WS_2$  y  $MoS_2$ . Se sabe que las fases de  $Mo(W)S_2$  adoptan una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal. Se puede observar que los dos catalizadores presentan las franjas típicas de los sulfuros  $Mo(W)S_2$  con distancias interplanares aproximadamente de 0.62 para el catalizador (a) (Figuras 4.4a, b), y 0.64 para el catalizador (b) (Figuras 4.4c, d); esta distancia es típica para las franjas de  $MoS_2$  y  $WS_2$  características del plano basal (002). Se pueden observar las franjas negras que corresponden a los sulfuros que se encuentran dispersos homogéneamente en el soporte, no se observan sulfuros segregados.



**Figura 4.4.** Micrografías TEM de los catalizadores.

a) y b) catalizador (a) a escala de 10 nm y 20 nm, respectivamente;  
c) y d) catalizador (b) a escala de 10nm y 20 nm, respectivamente.

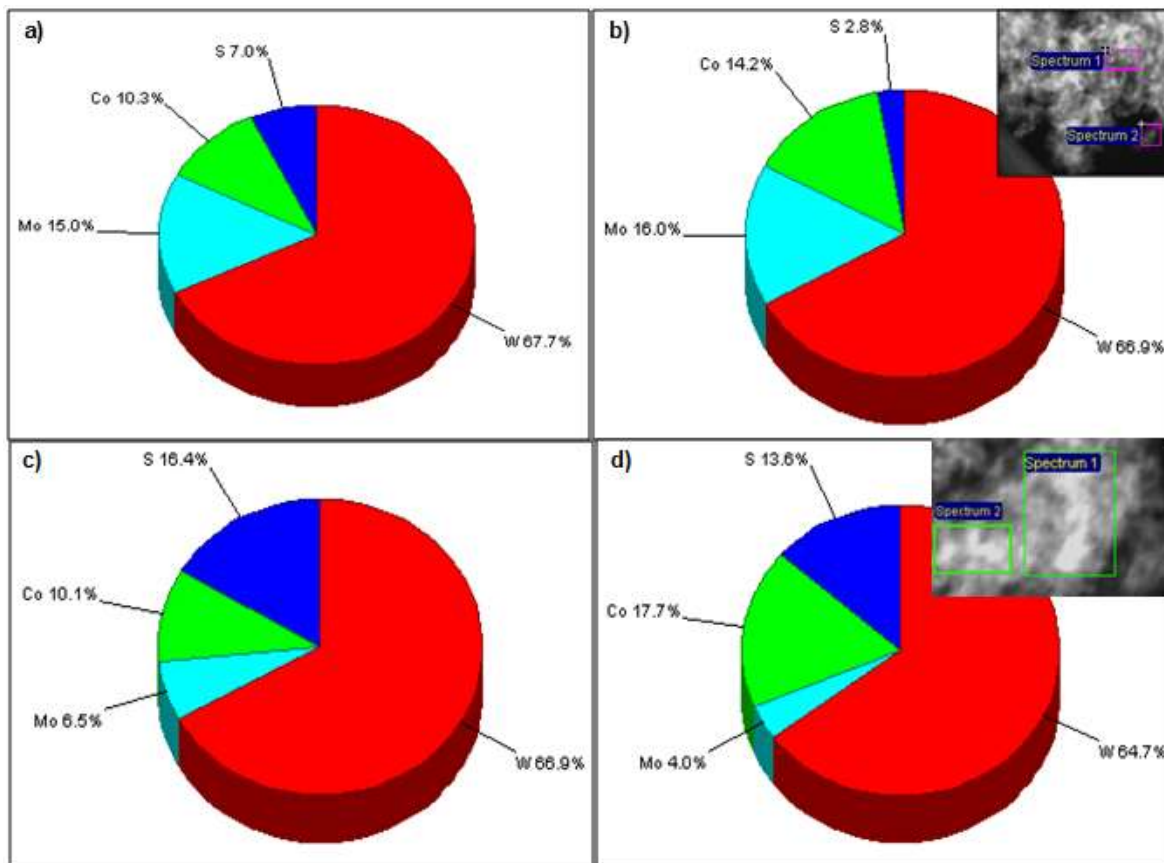
El apilamiento de capas de sulfuros exhibe menor altura en el catalizador (a) que en el catalizador (b) (Figura 4.5); esto podría indicar mayor cantidad de sitios activos disponibles en este segundo catalizador, que preferentemente seguirán la ruta HID en la reacción HDS. El promedio de la longitud de capas representa el tamaño de partícula las cuales fueron de aproximadamente de 3.96 nm y 3.5 nm para el catalizador (a) y (b) respectivamente. El aumento en la longitud produce la aparición de una mayor proporción de capas desestabilizadas, lo cual es típico de una capa pobremente cristalina MoS<sub>2</sub> estructura (R. Huirache Acuña, et al., 2013). Mayor densidad de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores podría afectar aumentando la actividad catalítica en la HDS de DBT. En cuestión de la distancia interplanar promedio, su diferencia no es suficiente como para poder inferir y tendrá influencia en la actividad catalítica en HDS.



**Figura 4.5.** Promedios de longitud de capas, alturas de apilamiento y distancias interplanares.

Con el fin de determinar el porcentaje en peso de los metales (Co, Mo y W) presentes en cada uno de los catalizadores analizados, se realizó un microanálisis mediante espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), el cual está acoplado al equipo HRTEM, donde la energía de los fotones emitidos está directamente

relacionada al peso atómico de los elementos, apreciando que se tiene distribución no uniforme de los tres metales (Figura 4.6).



**Figura 4.6.** Análisis del porcentaje por área de Co, Mo, W y S.

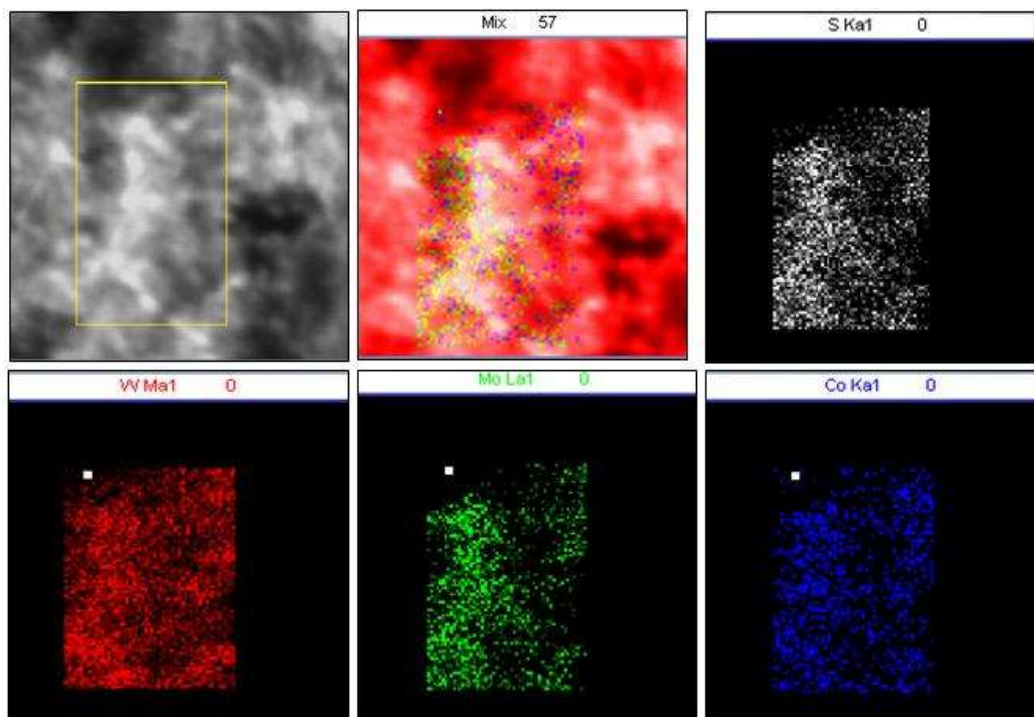
a) spectrum 1, b) spectrum 2 para catalizador (a), respectivamente.

a) spectrum 1, b) spectrum 2 para catalizador (b), respectivamente.

Para conocer la distribución del cobalto (Co) en los catalizadores se realizó un mapeo elemental, el cual se muestra en la figura 4.7 y 4.8. Las dos primeras microscopías representan la zona donde se elaboró el mapeo y la mezcla.

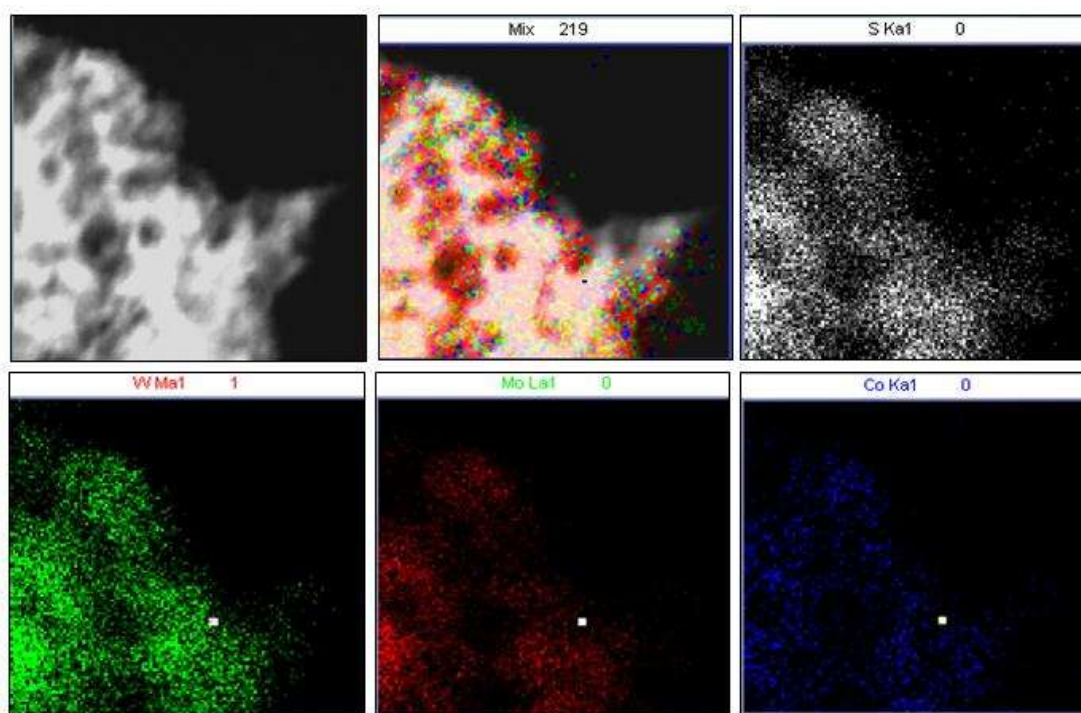
La figura 4.7 corresponde al mapeo elemental de catalizador (a) donde se puede observar que el tungsteno (W) y el azufre (S) presentan una mayor concentración y una distribución más homogénea, esto es debido a que el W es el componente mayoritario, mientras que para el caso del cobalto (Co) y molibdeno (Mo) es menor, teniendo zonas donde existe mayor concentración de estos

metales. La presencia homogénea de W y S puede ser favorecedora pues indica la presencia de fase activa de  $WS_2$ .



**Figura 4.7.** Mapeo elemental del catalizador (a).

En la figura 4.8 se muestra el mapeo realizado para el catalizador (b) donde se observa que al igual que el catalizador (a) el tungsteno (W) y azufre (S) presentan una distribución más homogénea, en este caso el Molibdeno (Mo) presenta más baja concentración teniendo zonas donde se encuentra con mayor proporción. Este catalizador presenta más zonas donde posiblemente pueden encontrarse fases activas, por lo cual se esperaría una mejor actividad catalítica.



**Figura 4.8.** Mapeo elemental del catalizador (b).

#### 4.4. Medición de actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS de DBT

Los catalizadores preparados fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS), utilizando como molécula modelo al dibenzotiofeno (DBT). La reacción se desarrolló en un reactor trifásico por lotes, a 320° C y 5.52 MPa presurizado con hidrógeno; el tiempo de reacción fue 300 min. Los productos de reacción son bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), y biciclohexilo (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) como productos de la ruta de hidrogenación (HID). Debido a que las trayectorias son paralelas, la selectividad se calculó mediante la Ecuación (3.5).

La constante de velocidad aparente de la reacción HDS de DBT (Tabla 4.2), para el catalizador (b) base tiosales de amonio usando como precursores tiotungstato de amonio (TTA) y el tiomolibdato de amonio (TMA) es mayor. Esto debido a que presentan mayor área superficial lo cual produce un incremento a la actividad catalítica ya que es posible que a mayor área superficial se tenga una mayor cantidad de sitios activos, volumen de poro ligeramente mayor, un ligero

incremento en el apilamiento de las fases activas y una disminución de las láminas en comparación al catalizador (a), lo que significa que existe un incremento en la sulfurabilidad como se aprecia en los análisis de DRX, BET y TEM.

**Tabla 4.2.** Constante de velocidad aparente de reacción y conversión.

<i>Catalizador</i>	<i>k (mol/g s)</i>	<i>% conversión</i>
<b>(a)</b>	$67.0 \times 10^{-8}$	80.76 a 180 min
<b>(b)</b>	$123.3 \times 10^{-8}$	70.25 a 180 min

La figura 4.9 muestra la conversión de DBT de los dos catalizadores a determinado tiempo donde se puede observar que el catalizador (a) logra una mayor conversión de DBT, sin embargo este catalizador no presenta mejor actividad catalítica que el catalizador (b), estos resultados se deben a las cantidades empleadas de catalizador y de la molécula DBT (tabla 4.3), siendo mayores para el catalizador (a), ya que a mayor cantidad de catalizador mayor conversión, debido a que existe una mayor concentración del catalizador. Esto se puede observar en la figura 4.10 donde se comparan las velocidades de reacción inicial de los catalizadores, observando que el catalizador (b) tiene una mayor velocidad de reacción inicial lo cual indica una mayor actividad catalítica. Un punto importante a observar en la figura 4.9 es que para un tiempo de reacción de 15 minutos el catalizador (b) presenta una conversión mayor de DBT que el catalizador (a), lo cual puede indicar que el catalizador (b) pudo sufrir una desactivación a medio camino, a lo que se puede atribuir también las conversiones bajas en comparación con el catalizador (a).

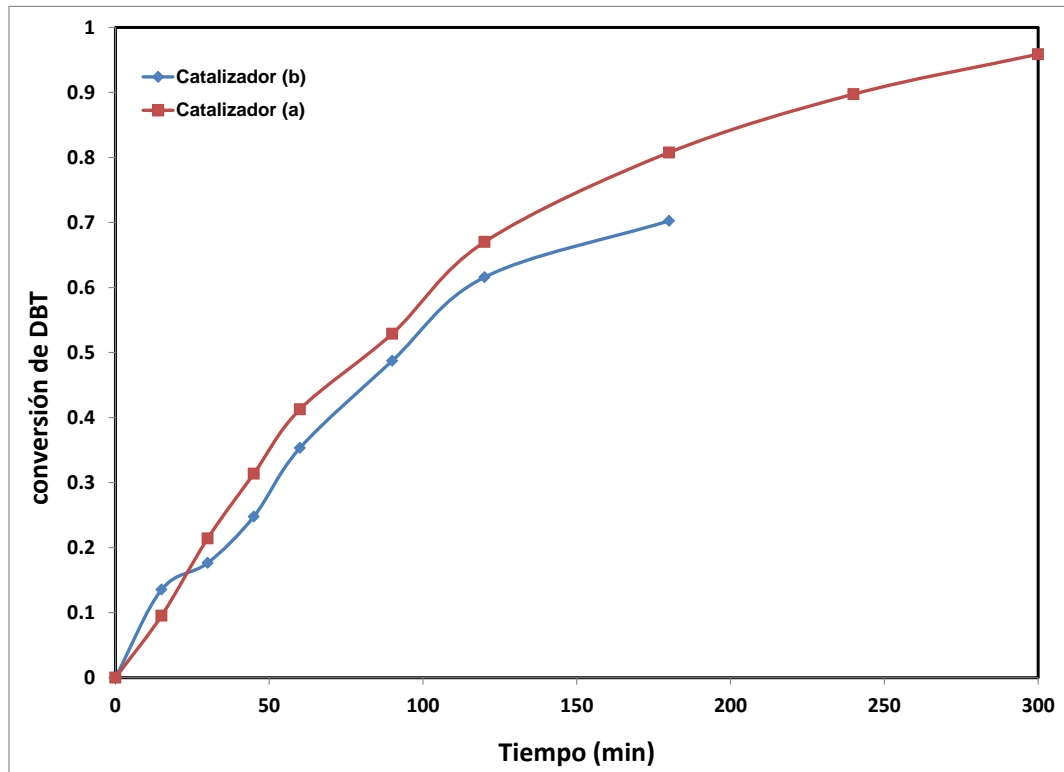


Figura 4.9. Gráfico de conversión de DBT vs tiempo de los catalizadores (a) y (b).

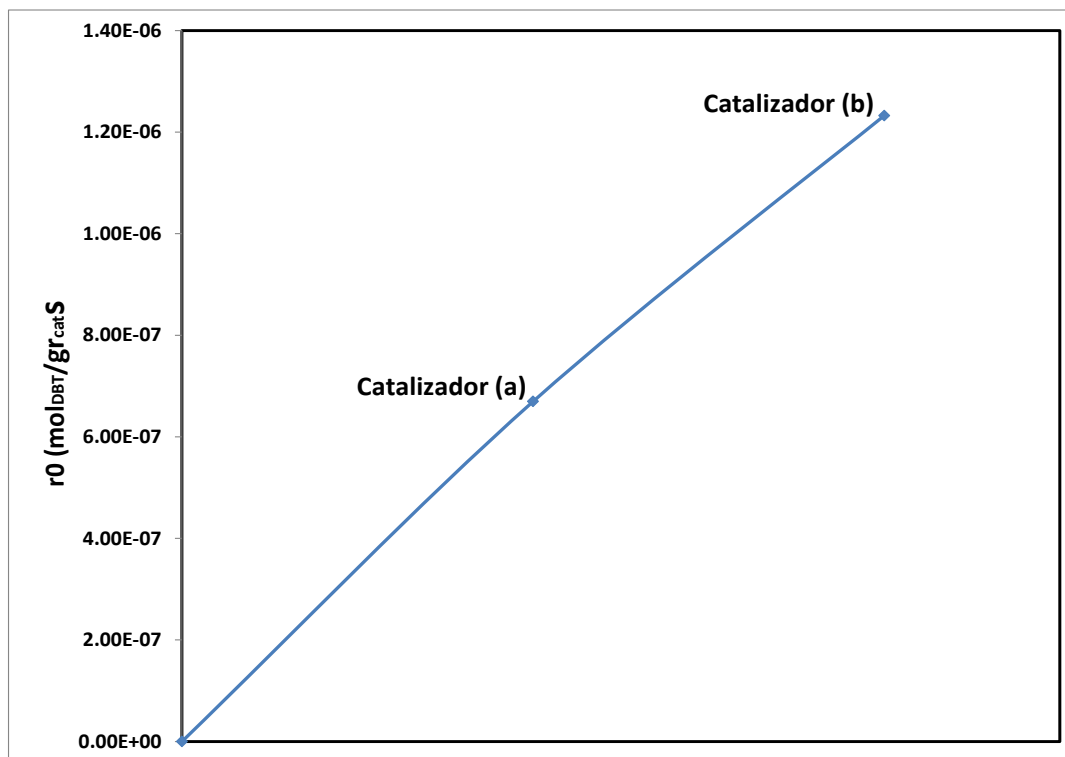


Figura 4.10. Comparación de las velocidades de reacción iniciales de los catalizadores (a) y (b).

**Tabla 4.3.** Cantidad de DBT y peso de catalizador empleada para cada reacción.

<i>Reacción con</i>	<i>DBT (gr)</i>	<i>Catalizador (gr)</i>
<b>Catalizador (a)</b>	0.227	0.224
<b>Catalizador (b)</b>	0.2265	0.1713

En base a los resultados obtenidos en la actividad catalítica se puede observar que el producto principal obtenido es bifenilo (BF) lo que indica que se observa preferencia por la trayectoria de desulfuración directa utilizando ambos catalizadores; esto se nota en los valores tan similares de la relación HID/DSD (Tabla 4.2).

**Tabla 4.4.** Selectividad a 30% de conversión utilizando los catalizadores desarrollados.

Catalizador	<i>HID</i>	<i>DSD</i>	<i>HID/DSD</i>
<b>(a)</b>	0.17	0.983	0.017
<b>(b)</b>	0.24	0.976	0.024

# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto del tipo de precursor impregnado a su pH natural (pH= 4.6) y con una relación  $\frac{Co}{[Co+Mo+W]} = 0.32$ , los cuales se prepararon a partir de óxidos y descomposición de tiosales.

Se determinó que mediante el uso de precursores de sales metálicas base óxido y tiosales de amonio se es posible obtener catalizadores con buenas propiedades fisicoquímicas y catalíticas, donde el catalizador (b) a base de tiosales de amonio presentó una mayor actividad catalítica en la HDS de DBT.

Las diferencias encontradas, empleando los dos diferentes precursores, en cuanto al volumen de poro y diámetro no fueron significativas. Se puede observar que los dos catalizadores presentan una gran área superficial, siendo de aproximadamente un 16% menor el área superficial del catalizador "a" (142.74 y 170.22 m<sup>2</sup>/g catalizador "a" y "b" respectivamente). Los dos materiales presentan isothermas tipo IV e histéresis tipo E. Para el caso del catalizador "a" se puede observar que al ser activado pierde muy poca área superficial.

Respecto a su estructura se tiene que los materiales poseen fases pobremente cristalinas y una buena dispersión de las fases lo cual se muestra en los difractogramas de DRX. Además el pico característico de plano basal (002) tiene una baja intensidad lo que dificulta identificarlo lo cual se relaciona con un menor apilamiento de las capas de MoS<sub>2</sub> en la dirección del eje "c".

En cuanto a la reacción de HDS del DBT el catalizador "b" presenta una mayor velocidad de reacción inicial lo que significa que tiene una mayor remoción de azufre por unidad de tiempo, pero presenta desactivación. Estos resultados acerca de una mayor velocidad de reacción inicial en el catalizador "b" pueden deberse a que presentó mayor área superficial, una mayor dispersión de sus fases y mayor densidad de MoS<sub>2</sub>. En cuanto a las conversiones observadas, se obtiene una mejor remoción de DBT para un tiempo de 300 minutos con el catalizador "a", esto debido a que el catalizador "b" se desactiva debido posiblemente a los procesos térmicos que se emplearon, sin embargo el catalizador "a" presenta

menor velocidad de reacción por lo cual se considera más activo en la reacción de HDS de DBT el catalizador “b”.

El producto principal de la reacción es el bifenilo (BF) para los dos catalizadores, por lo cual se determinó que la ruta preferente es la desulfuración directa del DBT, esto debido a que la promoción del cobalto favorece la vía DDS para el HDS de DBT sea cual sea el método de activación. El cobalto acelera los pasos de ruptura del enlace C-S en el mecanismo de HDS del DBT. Se observa que el catalizador (b) tiene una ligera preferencia a la hidrogenación debido a que presenta mayor altura de apilamiento.

Finalmente con base a los resultados se encontró que:

- El catalizador “b” presenta mejores propiedades texturales que el catalizador “a”, a excepción del diámetro de poro el cual es menor para el catalizador a pero lo suficientemente grande para que se difunda la molécula de DBT.
- Ambos catalizadores presentan las fases características de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.
- El catalizador “b” presenta una mayor distribución de sus fases, un mayor tamaño de partículas y menor longitud de capas lo que favorece la actividad catalítica.
- Por último, el catalizador “b” presenta mejor actividad catalítica con base a que presenta una mayor velocidad de reacción inicial, *catalizador a,  $k = 67 \times 10^{-8} \text{ mol/g s}$ ; catalizador b,  $k = 123.3 \times 10^{-8} \text{ mol/g s}$ .*

## 5.2. Recomendaciones sobre el trabajo

Realizar más técnicas de caracterización como, Espectroscopía foto electrónica de rayos-X (XPS) para profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos del material y así investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas.

Agregar un aditivo al catalizador (b) para mejorar su estabilidad en los procesos térmicos y realizar estudios de estabilidad con el fin de evitar su desactivación durante la reacción. También realizar técnicas de caracterización como Microscopía electrónica de transmisión después de reacción.

Como trabajos adicionales se puede adicionar un titanio en el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para mejorar la dispersión y estudiar el efecto de la carga metálica para obtener mejores resultados (Anexo B) y realizar la caracterización necesaria para conocer sus propiedades químicas, físicas y catalíticas.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Alonso G., Aguirre G, Rivero I.A., Fuentes S, Syntesis and characterization of tetraalkylammonium Thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta* 274 (1998).
- [2]. Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 208.
- [3]. Alonso, G., Chianelli, R.R. 2004. WS<sub>2</sub> catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis* 221.
- [4]. Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claverie, A., Fuentes, S. 1998. Preparation of MoS<sub>2</sub> catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today* 43.
- [5]. Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Alvarez, L., Rico, J. L. 2004-a. Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Nipromoted WS<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 266.
- [6]. Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J. L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G. 2004. Comparative study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210.
- [7]. Andonova, S., Vladov, Ch., Kunev, V., Mitov, I., Tyuliev, G., Fierro, J.L.G., Damyanova, S., Petrov., S. 2006. Study of the effect of mechanicalchemical activation of CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 298.
- [8]. Ascencio E., síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la HDS de DBT de catalizadores de nimo soportados en AL-HMS, 2012
- [9]. Berhault, G., Cota Araiza, L., Duarte Moller, M., Mehta, A., and Chianelli, R.R. 2002. Modifications of unpromoted and cobalt-promoted MoS<sub>2</sub> during thermal treatment by dimethylsulfide. *Catalysis Letters* vol. 78.
- [10]. Breyse, M., Portefaix, J.L. and Vrinat, M. 1991. Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 10.
- [11]. Brito, J.L., Severino, F., Ninoska Delgado, N., Laine, J. 1998. HDS activity of carbon-supported NiMo catalysts derived from thiomolybdate complexes. *Applied Catalysis A: General* 173.
- [12]. Boone, W. P., and Ekerdt, J. G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single-Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. *Journal of Catalysis* 193
- [13]. B, Viswanathan, S, Sivasanker, A.V. Ramaswamy, "Catalysis", Editorial Narosa
- [14]. Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. 1982. The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis* 77: 564-566. Chang, R. 2003. *Cinética química. Química 7° Edición. Mc Graw Hill. México*

- [15]. Changlong, Y., Huiji, Z., Ruiyu, Z., Chenguang, L. 2005. (Eds.) in: and catalytic activity of bulk Ni-Mo-W catalyst for ultra clean fuels. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005.
- [16]. Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149.
- [17]. D.L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi, A. Bishars, "Catalysts in Petroleum Refining 1989", Editorial Elsevier, año 1990
- [18]. Espino, J., Alvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S., Berhault, G., and Alonso, G. 2003. Comparative study of WS<sub>2</sub> and Co(Ni)/WS<sub>2</sub> HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. *Catalysis Letters* 90.
- [19]. Fierro, J.L.G., López Agudo, A., Esquivel, N., López Cordero, R. 1989. Effect of Phosphorus on Molybdenum-Based Hydrotreating Catalysts: II. Hydrodesulphurization Activity and Characterization of the Sulphided State of P-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems. *Applied Catalysis A: General*.
- [20]. Flego, C., Parker O. 1999. Characterization of  $\gamma$ -Alumina and borated alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 185.
- [21]. F.T. Alonso, J. Ruiz Gimeno, "Catálisis Heterogénea", Editorial Universidad
- [22]. G. Ertl, H. Knozinger, J Weitkamp, "Preparation of Solid Catalysts", Editorial WILEY-VCH, 2008
- [23]. Furimsky. e., *appl. cat. A: general* 171(1998) 177-206
- [24]. Gochi, Y, Ornelas, C., Paraguay, F., Fuentes, S., Alvarez, L., Rico, J. L., Alonso-Núñez, G. 2005. Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT. *Catalysis Today* 107-108.
- [25]. Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I., Rynkowski, J., Ziólek, M. 2003. Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General* 250.
- [26]. Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick", D.H., Gates, B.C. 1978. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network. *AIChE J.* 24.
- [27]. H. Scott Fogler, "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", Cuarta edición, Editorial PEARSON
- [28]. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. 2006-a. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304.
- [29]. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. 2006-a. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304.
- [30]. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. 2006-b. Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by ex-situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General* 308.

- [31]. J.F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, "Cinetica de la Reacciones Químicas", Editorial EUB
- [32]. J.H. Gary, G.E. Handwerk, "Refino de Petróleo", Editorial Reverté S.A., año 2003
- [33]. J. Lluch Urpí, "Tecnología y Margen de Refino del Petroleo", Editorial Díaz de santos S.A., año 2008.
- [34]. J.P. Wauquier, "El Refino del Petróleo", Editorial Díaz de santos S.A., año 2008.
- [35]. Krijn P. de Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley--VCH (2008)
- [36]. Lee, D. K., Lee, I. C., Park, S. K., Bae, S. Y., Woo, S. I. 1996. WIncorporated CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalyst. I. Catalytic Activities. *Journal of Catalysis* 159
- [37]. Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106.
- [38]. Lee, D. K., Lee, H. T., Lee, I. C., Park, S. K., Bae, S. Y., Kim, C. H., Woo, S. I. 1996. W-Incorporated CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalyst. II. Characterization. *Journal of Catalysis* 159.
- [39]. Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Reverté.
- [40]. Lewis, J.M., Kydd, R.A., Boorman, P.M. 1989. A study of fluorided Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in cumene conversion and thiophene HDS reactions. *Journal of Catalysis* 120.
- [41]. Lewis, J.M., Kydd, R.A., Boorman, P.M. 1989. A study of fluorided Ni- Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in cumene conversion and thiophene HDS reactions. *Journal of Catalysis* 120.
- [42]. L.M. Carballo Suárez, "Introducción a la Catálisis Heterogénea", Editorial ELSEVIER, año 202.
- [43]. M.I. Bender, L.J. Brubacher, "Catálisis y Acción Enzimática", Editorial Reverté S.A.,
- [44]. Mizutani, H., Godo, H., Ohsaki, T., Kato, Y., Fujikawa, T., Saih, Y., Funamoto, T., Segawa, K. 2005. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 295.
- [45]. Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkythiomolybdates. *Catalysis Letters* 86.
- [46]. Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G. 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkythiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99 Vol. 1-2.
- [47]. Norma Mexicana "NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [48]. Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T. 2002. Effect of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Applied Catalysis A: General* 226.
- [49]. Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. and Kubota, T. 2004. Evaluation of the maximum potential activity of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 222.
- [50]. *Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S.* 2000. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43.

- [51]. Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. 2005. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005.
- [52]. Park, Y., Oh, E., and Rhee H. 1997. Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrodenitrogenation of Pyridine. Ind. Eng. Chem. Res.36
- [53]. Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. Akzo- Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1-15.
- [54]. Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K. 1997. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported sulfided molybdenum catalyst. Catalysis Today 39.
- [55]. Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., Kabe, T. 1997. Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using a Radioisotope Pulse Tracer Method. Journal of Catalysis 170.
- [56]. Quyn Bui N., Geantet C., Berhault, 2015. Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts. Journal of catalysis 330.
- [57]. Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., Rayo, P. 2005. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO<sub>2</sub> incorporation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalysis Today 109.
- [58]. S. Jatid, Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en y alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano, 2007
- [59]. Skoog, Holler, Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Quinta edición editorial mcgraw hill
- [60]. Suvanto, M., Rätty, J., Pakkanen, T.A. 1999. Catalytic activity of carbonyl precursor based W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodesulfurization of thiophene. Applied Catalysis A: General 181.
- [61]. Tavizón Pozos J. 2011. Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para la Hidrosulfuración profunda. Tesis de maestría. Universidad autónoma metropolitana-Iztapalapa división de ciencias básicas e ingeniería.
- [62]. Topsøe, H., Hinneman, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., Knudsen, K. G. 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. Catalysis Today 107-108.
- [63]. Vakros, J., Kordulis, C. 2001. On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts. Applied Catalysis A: General 217.
- [64]. William D., Callister, Jr., introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, editorial reverté
- [65]. Zeid A. AlOthman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, materials.

- [66]. [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_T%C3%A9cnicas\\_de\\_caracterizaci%C3%B3n\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8)
- [67]. <http://www.uco.es/~iq2sagr/TranspAdsGases.pdf>

## ANEXO A

### Cálculos para determinar la cantidad a impregnar de metales de transición

El catalizador "a" de CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se preparó mediante impregnación simultánea, utilizando el método de humedad incipiente; se calculó para 2 g de soporte.

Datos de los reactivos empleados:

Material	Formula	Pureza (%)	Peso molecular (Da)
Nitrato de cobalto Hexahidratado (NC)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	98	291.03
Metatungstato de Amonio Hidratado (MTA)	H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>40</sub> W <sub>12</sub> *18H <sub>2</sub> O	99	2, 938.41
Tetramolibdato de Amonio Hidratado (HMA)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> *4H <sub>2</sub> O	99	1,235.86

Porcentaje en peso empleado:

$$CoO = 2.8\% \text{ soporte} = 74.92$$

$$MoO_3 = 8.53\%$$

$$WO_3 = 13.75\%$$

$$g \text{ CoO} = \frac{(2)(0.028)}{0.7492} = 0.07475 \text{ g}$$

$$0.07475 \text{ g CoO} * \frac{1 \text{ mol CoO}}{74.932 \text{ g CoO}} * \frac{1 \text{ mol NC}}{1 \text{ mol CoO}} * \frac{291.03 \text{ g NC}}{1 \text{ mol NC}} = 0.2903 \left( \frac{1}{0.98} \right) = 0.2962 \text{ g NC}$$

$$g \text{ MoO}_3 = \frac{(2)(0.0853)}{0.7492} = 0.2277 \text{ g}$$

$$0.2277 \text{ g MoO}_3 * \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} * \frac{1 \text{ mol HTA}}{7 \text{ mol MoO}_3} * \frac{1235.86 \text{ g HTA}}{1 \text{ mol HTA}} = 0.2793 \left( \frac{1}{0.99} \right) = 0.2821 \text{ g HTA}$$

$$g \text{ WO}_3 = \frac{(2)(0.1375)}{0.7492} = 0.3671 \text{ g}$$

$$0.3671 \text{ g } WO_3 * \frac{1 \text{ mol } WO_3}{231.84 \text{ g } WO_3} * \frac{1 \text{ mol } MTA}{12 \text{ mol } WO_3} * \frac{2956.3 \text{ g } MTA}{1 \text{ mol } MTA} = 0.39004 \left( \frac{1}{0.99} \right)$$

$$= 0.3939 \text{ g } MTA$$

Relación atómica:

$$\frac{Co}{Mo + W + Co} = 0.3151$$

Volumen de impregnación = 1.46 cm<sup>3</sup>/mL.

## Anexo B

### Optimización del catalizador “a”.

Con la finalidad de obtener mejores resultados con respecto del catalizador “a” se propone este nuevo catalizador el cual tiene una relación atómica menor y se obtiene mejores resultados con respecto a su actividad catalítica.

Este catalizador fue preparado de igual manera que el catalizador (a) usando como metales activos (Mo y W) y como promotor (Co) se soportaron en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mediante el método de impregnación simultánea, pero usando una relación atómica de  $Co/(Co+Mo+W)=0.24$ .

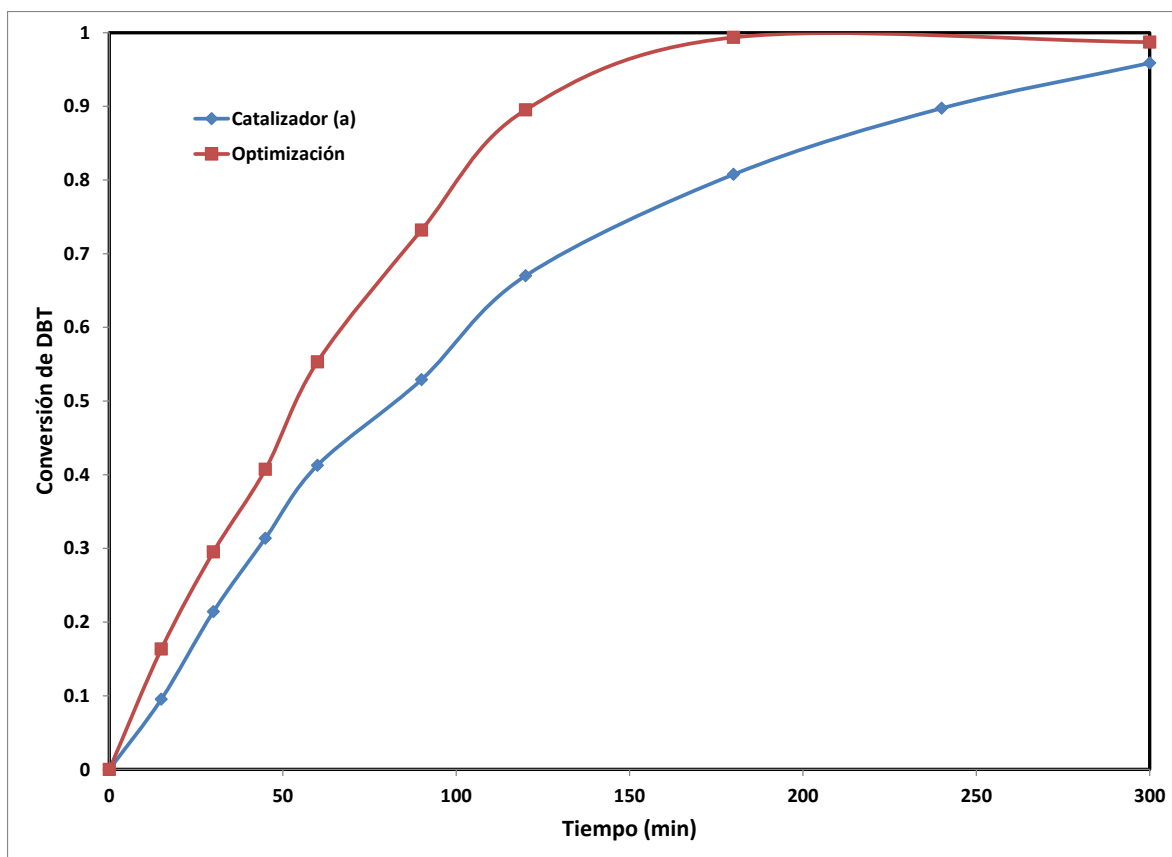
Con respecto a los resultados obtenidos en la reacción (Tabla A.1), la constante de velocidad aparente de la reacción HDS de DBT muestra que el catalizador obtenido de la optimización del catalizador (a) es mayor, presentando también una mayor conversión de DBT lo que indica mayor actividad catalítica.

**Tabla A.1.** Constante de velocidad aparente de reacción y conversión.

<i>Catalizador</i>	<i>k (mol/g s)</i>	<i>% conversión</i>
<b>(a)</b>	67.0x10 <sup>-8</sup>	80.76 a 180 min
<b>Optimización</b>	130.7x10 <sup>-8</sup>	99.36 a 180 min

La figura A.1 muestra las curvas de conversión en la reacción HDS de DBT, donde se puede apreciar que el catalizador optimización presenta una mejor conversión. En un tiempo de 90 minutos el catalizador optimización tiene un 25%

de conversión de DBT mayor que el catalizador (a). Otro punto importante que se puede observar es el tiempo de reacción necesario que ocupa el catalizador optimización para convertir aproximadamente el 100% de DBT, el cual es 180 minutos mientras que el catalizador (a) tiene una conversión de aproximadamente 80%.

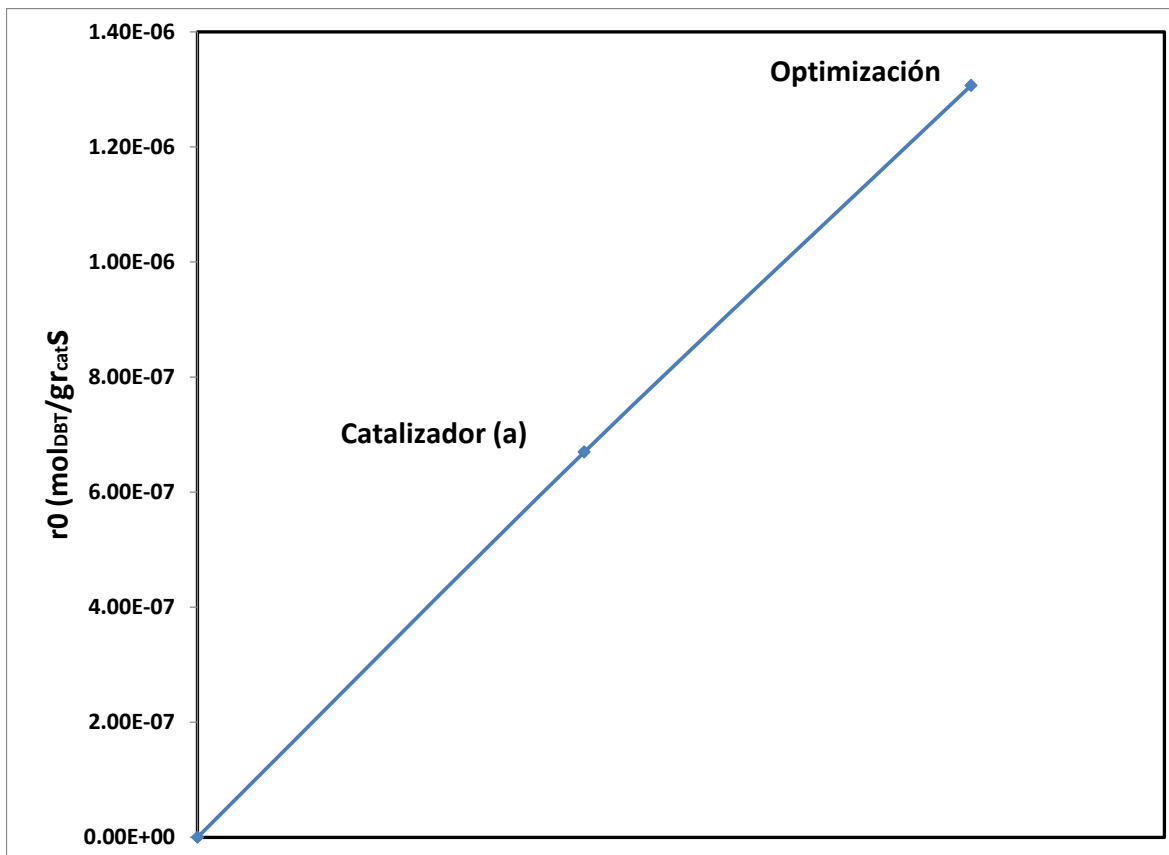


**Figura A.1.** Gráfico de conversión de los catalizadores (a) y optimización.

En la figura A.2 se comparan las velocidades de reacción de los catalizadores, observando que el catalizador optimización tiene una velocidad de reacción inicial mayor, siendo casi el doble que la velocidad inicial del catalizador (a), lo cual indica una mayor actividad catalítica.

En base a los resultados obtenidos en la actividad catalítica se puede observar que el producto principal obtenido es bifenilo (BF) lo que indica que se observa alta desulfuración utilizando ambos catalizadores

Por tanto, la reacción sigue principalmente la ruta de desulfuración directa del dibenzotiofeno, para ambos catalizadores; esto se nota en los valores tan similares de la relación HID/DSD (Tabla A.2).



**Figura A.2.** Comparación de las velocidades de reacción iniciales de los catalizadores (a) y optimización.

**Tabla A.2.** Selectividad a 30% de conversión utilizando los catalizadores desarrollados.

Catalizador	<i>HID</i>	<i>DSD</i>	<i>HID/DSD</i>
<b>(a)</b>	0.17	0.983	0.017
<b>Optimización</b>	0.17	0.983	0.017