



---

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---



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

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE QUELANTES Y  
RELACIÓN DE W EN CATALIZADORES DE NiMo y NiMoW  
SOPORTADOS EN Ti-HMS Y SU APLICACIÓN EN  
HIDRODESULFURACIÓN**

**TESIS presentada por:**

**PEDRO JOVANNI VÁZQUEZ SALAS**

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

**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña  
Coasesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida**

**Morelia, Michoacán Noviembre 2018.**

---

---



---

---

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE QUELANTES Y  
RELACION DE W EN CATALIZADORES DE NiMo y NiMoW  
SOPORTADOS EN Ti-HMS Y SU APLICACIÓN EN  
HIDRODESULFURACIÓN**



---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios ante todo, ya que es el motor de mi andar por este camino y que nunca me ha dejado solo a pesar de los inoportunos momentos que te pone día a día la vida.

A mis padres y hermanas que lo son todo para mí, que por su esfuerzo, dedicación, cariño, apoyo y tiempo que me han dado, tengo las bases para poder crecer en todo momento como persona, que gracias a su incentivo de todos los días tengo siempre un aliciente por el cual seguir adelante y que gracias a ellos hoy soy lo que soy.

A mis abuelos que aunque ya no están presentes en cuerpo siempre supieron brindarme buenos consejos.

A mis primos y tíos por sus palabras que siempre fueron un aliento y un ejemplo para mí.

A mis amigos Alfonso, Domingo, Nidia y Manuel que a pesar de que quizá no les he correspondido como ellos se lo merecen siempre han estado apoyándome, alentándome y brindándome el máximo de su tiempo y compañía.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache y el Dr. Trino Zepeda, por darme la oportunidad de trabajar con ellos en un proyecto de investigación importante, que me permitió aprender sobre temas que muchas veces los tomé como abstractos y confusos.

Quiero agradecer de manera puntual a los que consideré mis mejores profesores de siempre; al I.Q. Jesús Chávez Flores, al Dr. Rafael Huirache y mis profesoras la M.A. María Guadalupe Martínez y la M.E.M. María del Rosario Gallardo que aparte de ser excelentes profesores son unas personas increíbles ya que en ellos pude observar y comprender la diferencia entre enseñar y dar clase, aparte de muchas otras virtudes que los caracteriza y valores humanos que los envuelve.

A los Doctores Bárbara Teresa Pawelec García y José Luis Fierro, por sus aportaciones en el análisis y desarrollo de mi primer artículo de publicación, que sin su valiosa ayuda hubiera sido imposible la realización del mismo.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por ser mi cuna de formación académica y los institutos de investigación del Centro de Nanociencias y Nanotecnología “CNyN-UNAM” (Ensenada) y Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada “CFATA” (Querétaro) de la Universidad Nacional Autónoma de México por la disposición del cuerpo técnico y personal asociado para realizar los análisis de los materiales elaborados en este proyecto.



---

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el valioso aporte económico que durante estos cuatro años fueron la base para mi supervivencia y sustento como persona.

A todos ustedes, ¡GRACIAS!...

---

---

# ÍNDICE

	Página
<i>Agradecimientos</i>	i
<i>Glosario</i>	vi
<i>Tabla para acrónimos</i>	viii
<i>Relación de Tablas y Figuras</i>	ix
<b>Resumen</b>	1
<b>Abstract</b>	2
<b>I. Introducción</b>	3
1.1. Antecedentes	3
1.2. Justificación de la investigación	6
1.3. Planteamiento del problema	7
1.4. Hipótesis	7
1.5. Objetivos	8
Objetivo general	8
Objetivos particulares	8
<b>II. Marco Teórico</b>	9
2.1. Petróleo	9
2.2. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo	9
2.3. El proceso de hidrodesulfuración (HDS)	12
2.4. Catalizadores convencionales utilizados en HDS	14
2.4.1. Los sulfuros de metales de transición (SMT)	15
2.4.2. Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno	16
2.4.3. Mecanismo de reacción HDS en MoS <sub>2</sub> promovido	18
2.4.4. Efecto sinérgico en la HDS	20
2.5. Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS	23
2.6. Métodos de obtención de catalizadores para HDS	25
2.6.1. Soporte Ti/HMS	25
2.6.1.1. Materiales mesoporosos como soportes catalíticos	27
2.6.1.2. Mallas moleculares mesoporosas	27

---

2. 6. 2.	Técnica Sol-Gel	29
2. 6. 3.	Método por activación <i>ex situ</i>	32
2. 7.	Técnicas de caracterización	33
2. 7. 1.	Área superficial específica mediante fisisorción de N <sub>2</sub> (BET)	33
2. 7. 2.	Difracción de Rayos X (DRX)	35
2. 7. 3.	Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR-PYR)	36
2. 7. 4.	Espectroscopía UV-vis	38
2. 7. 5.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
2. 8.	Activación de los catalizadores (sulfuración de los materiales)	40
2. 9.	Cromatografía de gases	40
2. 10.	Determinación de la constante cinética de velocidad de reacción	42
2. 11.	Cálculo de la selectividad catalítica	43
<b>III.</b>	<b>Metodología</b>	<b>45</b>
3. a)	Síntesis del soporte catalítico	45
*	Síntesis del soporte mesoporoso HMS-Ti	45
3. b)	Preparación de los catalizadores	47
3. c)	Sulfuración de los catalizadores	48
3. d)	Caracterización del soporte y catalizadores	48
3. e)	Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de HDS del DBT y 4,6-DMDBT	48
<b>IV.</b>	<b>Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>51</b>
4. 1.	<i>Caracterización de los catalizadores en su estado de óxidos</i>	51
4. 1. 1.	Área superficial específica mediante fisisorción de N <sub>2</sub> (BET)	51
4. 1. 2.	Difracción de Rayos X (DRX)	56
4. 1. 3.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis)	58
4. 1. 4.	Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR-PYR)	61
4. 2.	<i>Caracterización de los catalizadores en su estado de sulfuros</i>	67
4. 2. 1.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	67

---

---

4. 2. 2.	Difracción de rayos X (DRX)	72
4. 2. 3.	Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)	74
<b>V.</b>	<b>Conclusiones</b>	81
5. 1.	Conclusiones	81
5. 2.	Recomendaciones	83
<b>VI.</b>	<b>Bibliografía</b>	85
<i>Anexos</i>	.....	96
	• Síntesis del soporte de sílice hexagonal mesoporosa (HMS)	96
	• Modificación del soporte HMS con Titanio	97
	• Cálculos del isopropóxido de titanio (TiIPO) en el soporte HMS	97
	• Cálculos de las sales metálicas para los catalizadores bimetálicos	98
	• Cálculo de los quelantes (AM, AC, EDTA y CyDTA) para los catalizadores bimetálicos	101
	• Cálculos de las sales metálicas para los catalizadores trimetálicos	103
	• Cálculo de los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por área de catalizador	111

## GLOSARIO

<b><i>Activación</i></b>	El término activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.
<b><i>Actividad catalítica</i></b>	Un aumento en la velocidad de una reacción química producida por la presencia de una sustancia que es consumida en la reacción química neta.
<b><i>Titanio</i></b>	El titanio es un elemento químico de símbolo Ti y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plata.
<b><i>Adsorción</i></b>	Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.
<b><i>Azufre</i></b>	Es un elemento químico de número atómico 16 y símbolo S (del latín sulphur). Es un no metal abundante con un olor característico.
<b><i>Catálisis</i></b>	Proceso en el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un catalizador.
<b><i>Carbono</i></b>	Es un elemento químico de número atómico 6 y símbolo C. Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante.
<b><i>Catalizador</i></b>	Substancia que ayuda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final. Hace que la reacción tenga lugar más rápido o a menor temperatura, y permanece sin cambio al final de la reacción.
<b><i>Desorción</i></b>	Proceso contrario a la Adsorción.
<b><i>Desulfurización</i></b>	Proceso en el cual se elimina el Azufre de las fracciones de petróleo.
<b><i>Envenenamiento</i></b>	Se refiere en el sentido de que un catalizador puede ser 'envenenado' si éste reacciona con otro compuesto que vincula químicamente (similar a un inhibidor) pero no libera, o químicamente cambia al catalizador.
<b><i>Fisorción</i></b>	Véase Adsorción.

<b><i>Heterocíclico</i></b>	Son compuestos orgánicos cíclicos en los que al menos uno de los componentes del ciclo es de un elemento diferente al carbono.
<b><i>Hidrotratamiento</i></b>	Es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno, H <sub>2</sub> .
<b><i>Impregnación</i></b>	Técnica por la cual se incrustan en los poros del soporte la solución de las sales metálicas.
<b><i>Malla Mesoporosa</i></b>	Estructura en forma de red, constituida por mesoporos.
<b><i>Mesoporo</i></b>	Material que contiene poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.
<b><i>Sulfuro</i></b>	Es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical.
<b><i>Sílice</i></b>	Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> ).
<b><i>Surfactante</i></b>	Sustancia que modifica la tensión superficial, en la superficie de contacto entre dos fases.

## TABLA PARA ACRÓNIMOS

<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>HMS</b>	Sílice Hexagonal Mesoporosa
<b>NiMoW</b>	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno.
<b>dp</b>	Diámetro de poro
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet y Teller modelo BET
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>UV-vis</b>	Espectro de Reflectancia Difusa UV-visible
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HDN</b>	Hidrodesnitrogenación
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación
<b>HDM</b>	Hidrodesmetalización
<b>CyDTA</b>	Ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético
<b>AM</b>	Ácido málico
<b>AC</b>	Ácido cítrico
<b>EDTA</b>	Ácido etilendiaminotetraacético
<b>4.6-DMDBT</b>	4,6-Dimetildibenzotiofeno
<b>BF</b>	Bifenil
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenceno
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>BJH</b>	Barret–Joyner–Halenda
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier

## RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

<i>Número de Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>	<i>Número de Figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<b>1</b>	Representación de la acción de un catalizador	13	<b>23</b>	Proceso de agitación y formación del sólido (gel)	54
<b>2</b>	Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años	14	<b>24</b>	Isoterma de Adsorción/Desorción del soporte HMS Si/Ti	59
<b>3</b>	Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo	21	<b>25</b>	Gráfica del diámetro de poro del soporte HMS Si/Ti	59
<b>4</b>	Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT	22	<b>26</b>	Isotermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMo con incorporación de quelantes AC, AM, EDTA y CyDTA soportados en HMS Si/Ti	60
<b>5</b>	Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición	25	<b>27</b>	Isotermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMoW con incorporación de CyDTA y variación de wolframio soportados en HMS Si/Ti	60
<b>6</b>	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W	26	<b>28</b>	Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMo con incorporación de quelantes AC, AM, EDTA y CyDTA soportados en HMS Si/Ti	61
<b>7</b>	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos	27	<b>29</b>	Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMoW con incorporación de CyDTA y variación de wolframio soportados en HMS Si/Ti	61
<b>8</b>	Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	<b>30</b>	Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoQ/HMS-Ti (Q = CyDTA, EDTA, ácido málico y ácido cítrico) como óxidos	63
<b>9</b>	Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos	30	<b>31</b>	Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA/HMS-Ti (X = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9) como óxidos	64
<b>10</b>	Desarrollo de un catalizador	31	<b>32</b>	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetálicos	66
<b>11</b>	Esquema del proceso sol-gel	39	<b>33</b>	Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores trimetálicos	67
<b>12</b>	Esquema general y panorama visual del proceso sol-gel	40	<b>34</b>	Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de NiMo-AM, NiMo-AC, NiMo-EDTA y NiMo-CyDTA a 200° C. Siendo B: Piridina adsorbida a sitios ácidos de Brönsted y L: Piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis	68
<b>13</b>	Equipo utilizado en la activación ex situ de los precursores	41	<b>35</b>	Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de NiMoW(0.15, 0.4, 0.65, 0.9)-CyDTA. Siendo B: Piridina adsorbida a sitios de Brönsted y L: Piridina coordinada a sitios de Lewis	71

<b>14</b>	Adsorción física del nitrógeno	42	<b>36</b>	Imágenes por TEM de los catalizadores a) NiMo-AC, b) NiMo-AM, c) NiMo-CyDTA y d) NiMo-EDTA	74
<b>15</b>	Equipo de fisisorción de N <sub>2</sub>	43	<b>37</b>	Imágenes por TEM de los catalizadores a) NiMoW-CyDTA 0.15, b) NiMoW-CyDTA 0.4, c) NiMoW-CyDTA 0.65 y d) NiMoW-CyDTA 0.9	75
<b>16</b>	Esquema de la deducción de la Ley de Bragg	43	<b>38</b>	Promedio del tamaño de cristales en el análisis TEM de los catalizadores de NiMoQ/HMS-Ti (a) y NiMoW(X)-CyDTA/HMS-Ti (b)	77
<b>17</b>	Equipo de difracción de rayos X (DRX)	44	<b>39</b>	Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMo-Q (Q = CyDTA, EDTA, AM y AC) en su estado de sulfuros	79
<b>18</b>	Equipo de vacío para la adsorción de piridina	46	<b>40</b>	Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA (X = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9) en su estado de sulfuros	80
<b>19</b>	Equipo de UV-vis	47	<b>41</b>	Conversión de DBT sobre los distintos catalizadores bimetálicos incorporando quelantes de CyDTA, EDTA, ácido málico y ácido cítrico	83
<b>20</b>	Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	48	<b>42</b>	Conversión de DBT sobre los distintos catalizadores trimetálicos a diferentes relaciones de W/Mo = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9	84
<b>21</b>	a) Toma de muestras del reactor b) Cromatógrafo de gases	49	<b>43</b>	Conversión de 4,6-DMDBT sobre los catalizadores seleccionados NiMo-CyDTA/HMS-Ti y NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti	84
<b>22</b>	Esquema general de la síntesis de la HMS	54			

## RELACIÓN DE TABLAS

<b>Número de Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Clasificación y diámetros de los materiales porosos	36
<b>2</b>	Resultados del análisis de adsorción de N <sub>2</sub>	62
<b>3</b>	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores NiMo-Q a 200° C	70
<b>4</b>	Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA a 200° C	72
<b>5</b>	Resumen del tamaño de los cristales de MoS <sub>2</sub> , en los diferentes catalizadores bimetalicos NiMoQ	76
<b>6</b>	Resumen del tamaño de los cristales de MoS <sub>2</sub> , en los diferentes catalizadores trimetalicos de NiMoW(X)-CyDTA	76
<b>7</b>	Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores bimetalicos utilizados en la HDS de DBT	82
<b>8</b>	Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores trimetalicos utilizados en la HDS de DBT	83
<b>9</b>	Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores NiMo-CyDTA y NiMoW-CyDTA = 0.4 utilizados en la HDS de 4,6-DMDBT	83
<b>10</b>	Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores bimetalicos utilizados en la HDS de DBT	85
<b>11</b>	Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores trimetalicos utilizados en la HDS de DBT	85
<b>12</b>	Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores trimetalicos utilizados en la HDS de 4,6-DMDBT	86

<b>13</b>	Características de los materiales utilizados en la síntesis de los soportes HMS	<i>102</i>
<b>14</b>	Características del compuesto elegido para modificar los soportes HMS	<i>103</i>
<b>15</b>	Cantidad necesaria de Isopropóxido de Titanio para modificar el soporte HMS	<i>103</i>

## RESUMEN

En base a la información obtenida en estudios previos para la preparación de mejores catalizadores de HDS (hidrodesulfuración), en el presente proyecto de investigación se realizó el estudio de la incorporación de quelantes en catalizadores bimetalicos y trimetalicos basados en sulfuros de NiMo y NiMoW soportados en Ti-HMS desarrollando un estudio detallado del efecto de cuatro diferentes quelantes incorporados a catalizadores bimetalicos NiMo y la variación en distintas cantidades de wolframio (W) en catalizadores trimetalicos NiMoW-Q (Q, quelante); en las propiedades fisicoquímicas del material. Los estudios se enfocaron también en estudiar el comportamiento del catalizador durante su evaluación en reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

La incorporación de wolframio al catalizador bimetalico NiMo con CyDTA como quelante adicionado disminuye la actividad catalítica en la HDS de DBT, sin embargo a cantidades moderadas de wolframio el catalizador desempeña un buen comportamiento catalítico. Los patrones observados por rayos X presentan en primera instancia una buena dispersión de las fases o que los posibles cristales formados son de un tamaño menor a 4 nm los cuales no alcanzan a ser detectados por el equipo.

El análisis por TEM vincula una estrecha relación entre los catalizadores de acuerdo al tamaño y longitud de los cristales y la actividad catalítica, este efecto es similar para ambas series de materiales.

Los materiales bimetalicos con EDTA muestran la más baja actividad catalítica esto puede deberse al bajo poder de disociación y estabilidad que presenta la molécula en comparación de su similar compuesto CyDTA.

Los catalizadores con CyDTA y con cantidades moderadas-bajas de wolframio presentan los mejores resultados cinéticos tanto en la reacción de HDS de DBT como con 4,6-DMDBT al ser valorados como los más activos catalíticamente y arrojar resultados atractivos de velocidad de reacción, conversión y selectividad.

Palabras clave: CyDTA, EDTA, 4,6-Dimetildibenzotiofeno, Dibenzotiofeno, wolframio

## ABSTRACT

Based on the information obtained in previous studies for the preparation of better HDS catalysts (hydrodesulfurization), in the present research project the study of the incorporation of chelators in bimetallic and trimetallic catalysts based on NiMo and NiMoW sulphides supported in Ti-HMS developing a detailed study of the effect of four different chelators incorporated to NiMo bimetallic catalysts and the variation in different amounts of tungsten (W) in trimetallic catalysts NiMoW-Q (Q, chelator); in the physicochemical properties of the material. The studies also focused on studying the behavior of the catalyst during its evaluation in HDS reactions of DBT and 4,6-DMDBT.

The incorporation of tungsten to the NiMo bimetallic catalyst with CyDTA as added chelator decreases the catalytic activity in the HDS of DBT, however at moderate amounts of tungsten the catalyst performs a good catalytic behavior. The patterns observed by X-rays present in the first instance a good dispersion of the phases or that the possible crystals formed are of a size smaller than 4 nm which do not reach to be detected by the equipment.

The TEM analysis links a close relationship between the catalysts according to the size and length of the crystals and the catalytic activity, this effect is similar for both series of materials.

The bimetallic materials with EDTA show the lowest catalytic activity, this may be due to the low dissociation and stability power that the molecule presents compared to its similar CyDTA compound.

The catalysts with CyDTA and with moderate-low amounts of tungsten present the best kinetic results both in the HDS reaction of DBT and with 4,6-DMDBT when they are rated as the most catalytically active and give attractive results of reaction rate, conversion and selectivity.

# I. INTRODUCCIÓN

## 1. 1. ANTECEDENTES

“Los catalizadores con quelantes incorporados soportados en sílice hexagonal mesoporosa, tienen el fin de poder remover la mayor cantidad de azufre en el proceso de hidrodesulfurización, participando en una catálisis durante el proceso de refinación del crudo”.

El petróleo, después del agua, es el líquido más importante en nuestro planeta, ya que en la actualidad no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Sin embargo, al hacer mención de un recurso natural no renovable nos recuerda que su existencia está limitada. Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo tiene la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” [1-3].

Entre las impurezas principales, están diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocando envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) generando daños al medio ambiente [4-6].

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O<sub>3</sub>) [7].

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es, en principio, controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir,

se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles [7].

Por lo anteriormente descrito, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de desintegración catalítica o hidrocrackeo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales [8-11].

En la Unión Europea las regulaciones para el contenido de azufre en diésel y combustibles en el año 2003 fueron de 350 ppm, para el 2005 de 50 ppm, en tanto que para el año 2008 son de 10 ppm [12]. Actualmente la base se sustenta en una cifra no mayor a las 10 ppm. Por otro lado, en Japón la regulación se ha establecido en un contenido de azufre de menos de 10 ppm para el año 2007 [13], en la actualidad se mantiene este criterio.

Dentro de éste contexto, la catálisis es importante en la industria de la refinación del petróleo, debido a las propiedades de los catalizadores de: a) incrementar la velocidad de reacción (actividad), y b) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad). Un catalizador, lo podemos definir como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. En la **Figura 1**, podemos observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.

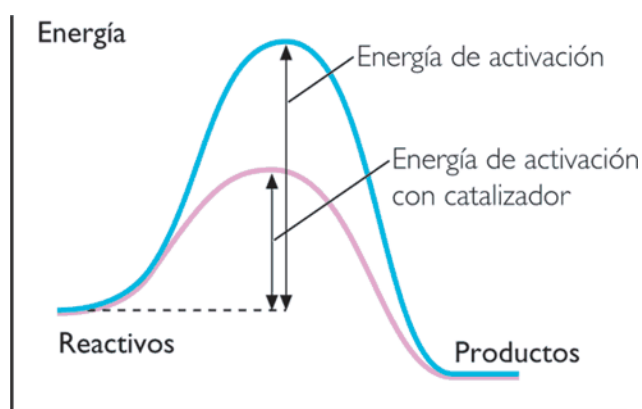


Figura 1. Representación de la acción de un catalizador [14].

Por tal razón, es necesario mencionar la importancia en la selección de un buen catalizador para el proceso de HDT [15], el cual debe reunir ciertas características: actividad catalítica y selectividad, estabilidad térmica y mecánica, área superficial específica elevada. Este conjunto de características dará como resultado una vida útil mayor del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes.

A pesar de los grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere [7]. Para lograr los requerimientos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar mejores propiedades en el proceso de HDT.

Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT (**Figura 2**). Lo anterior se logró optimizando la estructura de la “fase activa” y las propiedades del soporte de alúmina [16]. Sin embargo, la composición difícilmente cambió [17]. Todos los catalizadores para HDS fueron de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , y de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para HDN.

En 1998, Akzo Nobel introduce los catalizadores KF 757 STARS y KF 848 STARS, los cuales presentaban un incremento en actividad comparada con la mostrada por sus predecesores: el KF 756 y KF 846 [18].

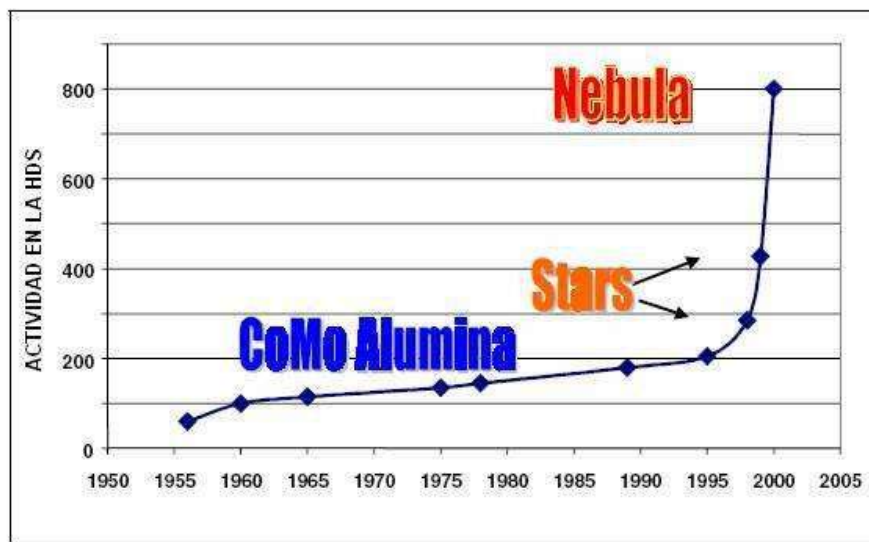


Figura 2. Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años [16].

La investigación en catalizadores no soportados para HDT se renovó desde la aparición del interesante trabajo de investigación reportado por Soled *et al.* [19] Este grupo de investigadores patentó un nuevo catalizador no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en los metales de transición: Ni, Mo y W, el cual presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS [19].

En base a los conocimientos obtenidos en estudios previos, que han tenido gran importancia en la generación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, el presente proyecto de investigación se centra en un estudio experimental en el que se propone llevar a cabo un estudio sistemático del efecto de las propiedades físico-químicas del material quelante y precursor metálico en la generación del tipo de sitio activo (morfología, estructura, propiedades electrónicas, grado de dispersión y sulfurabilidad) de catalizadores bimetálicos y trimetálicos de NiMoQ y NiMoW(X)-CyDTA soportados en sílice mesoporosa hexagonal (HMS) modificada con titanio. Los estudios serán también enfocados en conocer el comportamiento de los catalizadores en un proceso de Hidrodesulfurización (HDS), que permitirá conocer su funcionalidad. Para lo cual, nuestros catalizadores serán evaluados en la HDS del DBT y 4.6-DMDBT.

Los estudios que se realizarán a los materiales de NiMoQ y NiMoW(X)-CyDTA/HMS Si/Ti 60, permitirán obtener información acerca de la estructura, composición y grado de dispersión de los componentes activos para poderlos relacionar con su comportamiento catalítico en el proceso de HDS. Lo anterior permitirá profundizar nuestros conocimientos acerca de la naturaleza de los sitios activos y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.

## 1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La industria moderna de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles de transporte: limpios y de alta calidad. Actualmente, los catalizadores empleados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con estas nuevas normas, por lo que es urgente y de mucha importancia desarrollar nuevos y mejores catalizadores. De acuerdo a lo anterior, la investigación en catalizadores para hidrodesulfurización (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis

ambiental en todo el mundo. La síntesis de catalizadores bimetálicos y trimetálicos con quelantes incorporados soportados en sílices mesoporosas del tipo Ti-HMS muestra una variedad de aplicaciones muy amplio en diferentes áreas de la ciencia. Los conocimientos generados por los estudios propuestos tienen gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental.

### **1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Los estudios acerca de la remoción de compuestos refractarios como el DBT y el 4,6-dimetildibenzotiofeno en el diesel se enfocan en el desarrollo de catalizadores con mayor actividad hidrodesulfurante que puedan ser empleados satisfactoriamente bajo concentraciones menores de 500 ppm de azufre. Se ha efectuado, principalmente, el análisis de los precursores y de las fases activas del molibdeno y níquel con quelantes incorporados soportados en un tamiz molecular hexagonal mesoporoso de sílice modificado con titanio, así como el efecto que proporciona la adición de un tercer metal y las variaciones en cantidades del mismo, como es el wolframio. Actualmente, se cuenta con limitada información respecto al efecto que podría proporcionar la incorporación de un tercer metal al catalizador bimetálico cuando su matriz se modifica con algún agente quelante, como el NiMoW(X)-Q/HMS-Ti, que cuente con las características texturales y catalíticas necesarias para su inmediata aplicación industrial.

### **1.4. HIPÓTESIS**

La incorporación de diversos quelantes y la modificación de la relación de wolframio, modificarán las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de catalizadores bimetálicos y trimetálicos del tipo NiMoQ/Ti-HMS y NiMoW(X)-CyDTA/Ti-HMS (Q “quelante”) de los cuales se espera presenten diferentes comportamientos catalíticos al ser evaluados en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

## 1.5. OBJETIVOS

### General

Estudiar la incorporación de diferentes quelantes (ácido málico, ácido cítrico, EDTA, CyDTA) y la modificación de la relación de wolframio en los catalizadores trimetálicos en la reacción de HDS con DBT y 4,6-DMDBT basados en sulfuros de NiMo y NiMoW soportados en sílice mesoporosa modificada con titanio (Ti-HMS) analizando el efecto de las propiedades electrónicas, físico-químicas y catalíticas.

### Particulares

- a) Estudiar las propiedades texturales del soporte (HMS-Ti) mediante la aplicación de la técnica de caracterización de fisisorción de N<sub>2</sub> (BET).
- b) Estudiar el efecto de la incorporación de quelantes (ácido málico, ácido cítrico, EDTA y CyDTA) en catalizadores bimetálicos de NiMo en las propiedades físicas y químicas de los materiales propuestos mediante la aplicación de varias técnicas de caracterización: XRD, adsorción de piridina, fisisorción de N<sub>2</sub> (BET), espectroscopía de reflectancia difusa en el intervalo de UV-vis (DRS UV-vis) ente otras.
- c) Analizar el efecto en las propiedades electrónicas y fisicoquímicas de las fases activas que se generen al modificar la relación de wolframio (relación atómica W/Mo = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9) en la fase activa y la incorporación de un quelante a la estructura de los materiales.
- d) Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores en reacciones de HDS de DBT y determinar cuáles muestran mejor comportamiento catalítico para ser analizados en 4,6-DMDBT y buscar la relación entre propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. El petróleo

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo no refinado, es un líquido viscoso de color café oscuro, se conoce como “petróleo crudo”.

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo [20].

En nuestro país, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos:

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso [21].

El crudo Maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México [22], se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinerías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya).

### 2.2. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión, entre 49 – 197 atmósferas, y temperaturas entre 27 y 427° C), con el fin de lograr la conversión a

hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorarla calidad de productos finales. El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles, [23].

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Todas las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación [20]. El HDT consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Es la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a  $H_2S$  y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- Hidrodesnitrogenación (HDN). Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.
- Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni+V en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas ó compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición ( $Ni_3S_2$ ,  $V_3S_4$  y  $V_2S_3$ ). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto del eventual bloqueo de los poros [10, 24].

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en dos tipos:

- Heterocíclicos: Se llama compuestos heterocíclicos a aquellos que, además de carbono e hidrógeno, poseen al menos un átomo de otro elemento (denominado heteroátomo) formando parte del anillo. Algunos de estos compuestos son aquellos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.
- No-heterocíclicos: No existe un ciclo o anillo donde el heteroátomo esté presente, más bien se observan como compuestos lineales, ejemplos de ellos son los tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.
- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre son presentados en la **Figura 3**.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático [25].

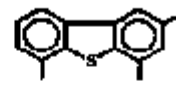
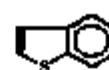
**Compuestos Sulfurados:**  
Tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros

**R-SH**

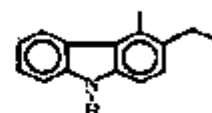
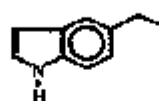
**R-S-R'**

**R-S-S-R'**

Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos



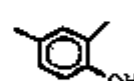
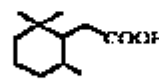
**Compuestos con nitrógeno:**  
Pirrole, indoles y carbazoles



Piridina, quinolina y acridinas



**Compuestos oxigenados:**  
Furano, ácidos carboxílicos y fenoles



**Aromáticos:**  
Benceno, tetralina y bifenilo



Naftalenos y antraceno



Fenantrenos y pireno

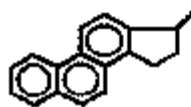


Figura 3. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.

### 2.3 El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6-

dimetildibenzotiofeno [26-30]. Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [20].

En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de destilados atmosféricos, como es el caso del diésel.

Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto 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 diésel tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (**Figura 4**):

- La hidrogenólisis: en donde el azufre del DBT es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).

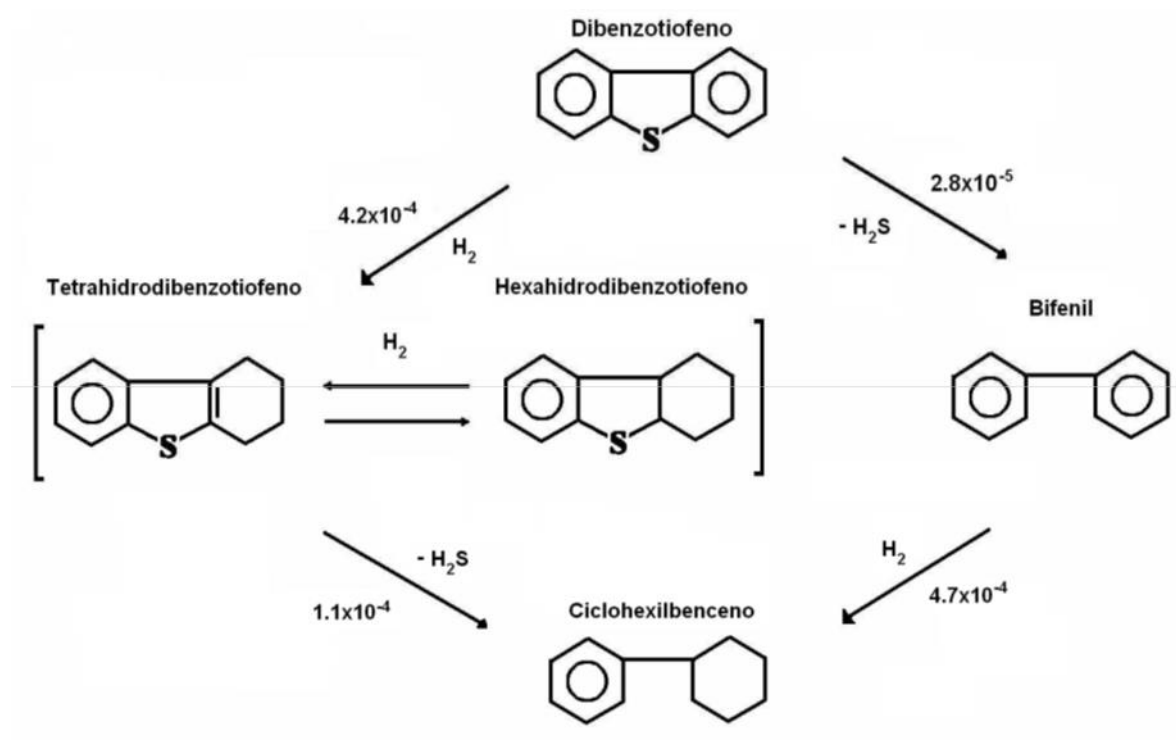


Figura 4. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT.

- La hidrogenación: la HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB); a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID) [31].

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso [20].

#### **2.4 Catalizadores convencionales utilizados en HDS**

Es importante mencionar los componentes básicos de los catalizadores y los diferentes tipos que existen.

*Componentes de un catalizador:*

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna).
- Promotor. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador, son conocidas como promotores.

Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para las propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

*Tipos de catalizadores:*

- Catalizadores másicos (no soportados). Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo, ya que son costosos.
- Catalizadores soportados. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- Catalizadores homogéneos. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

Los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina. Posteriormente el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica [7].

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO<sub>3</sub>. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW [20].

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [32]. Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

#### ***2.4.1. Los Sulfuros de Metales de Transición (SMT)***

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática [26, 33], como una función de la posición del metal en la

tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a 400° C y altas presiones, obteniendo una curva tal como la que se muestra en la **Figura 5**.

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter *4d*) y tercera fila (con carácter *5d*) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII.

Sin embargo la primera fila (con carácter *3d*) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT [34]. En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

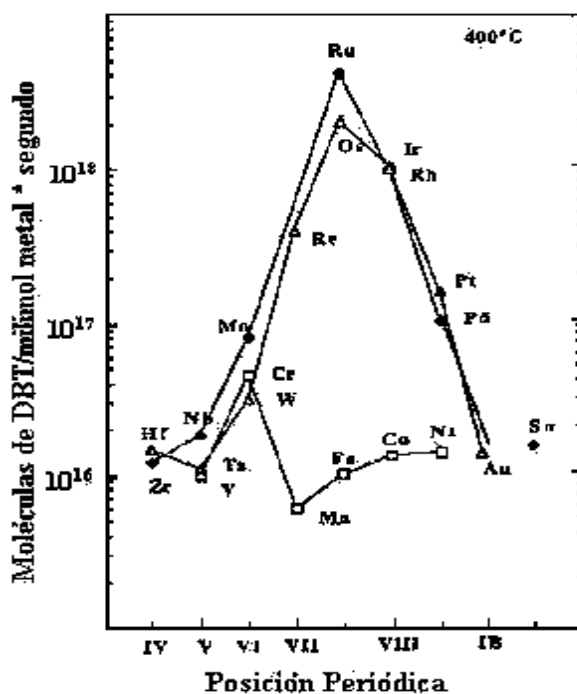
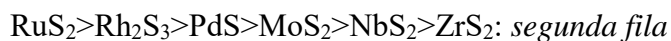


Figura 5. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [26].

#### 2.4.2. Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno

El  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y

dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (**Figura 6**), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals [20]. Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empaçada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), como se mencionó anteriormente las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por esta razón el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por Daage y Chianelli en 1994 [35].

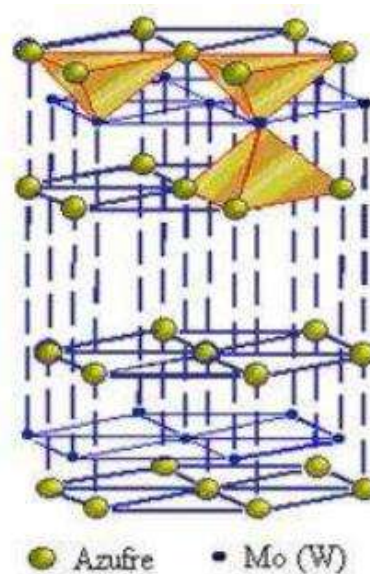


Figura 6. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

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 como se muestra en la **Figura 7**, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y 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).

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje 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 Mo(W)S<sub>2</sub> en la dirección [001].

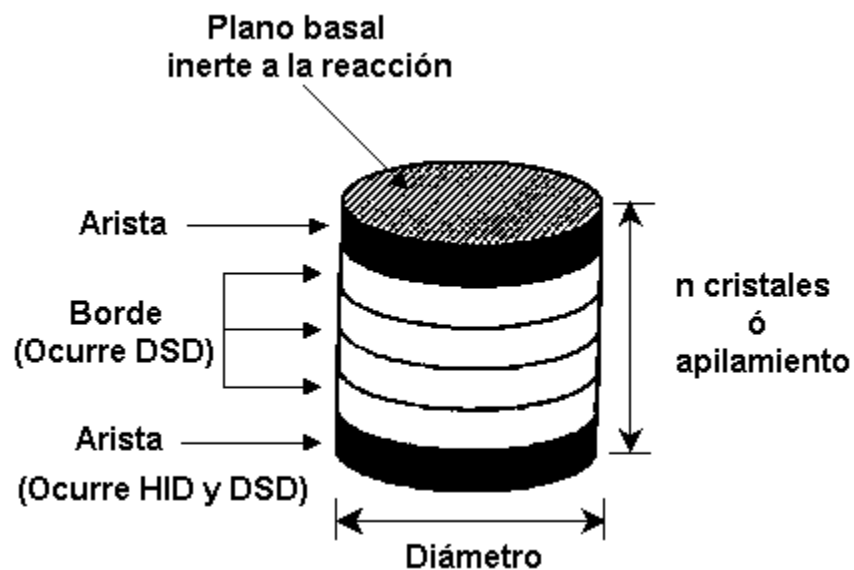


Figura 7. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos [35].

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura [36].

#### 2.4.3. Mecanismo de reacción de HDS en MoS<sub>2</sub> promovido

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe *et al.*, (1999) [20]. Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma

de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como  $H_2S$  liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como  $H_2S$  y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con  $H_2S$ , cuando una vacancia (sitio activo) 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 (**Figura 8**).

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.

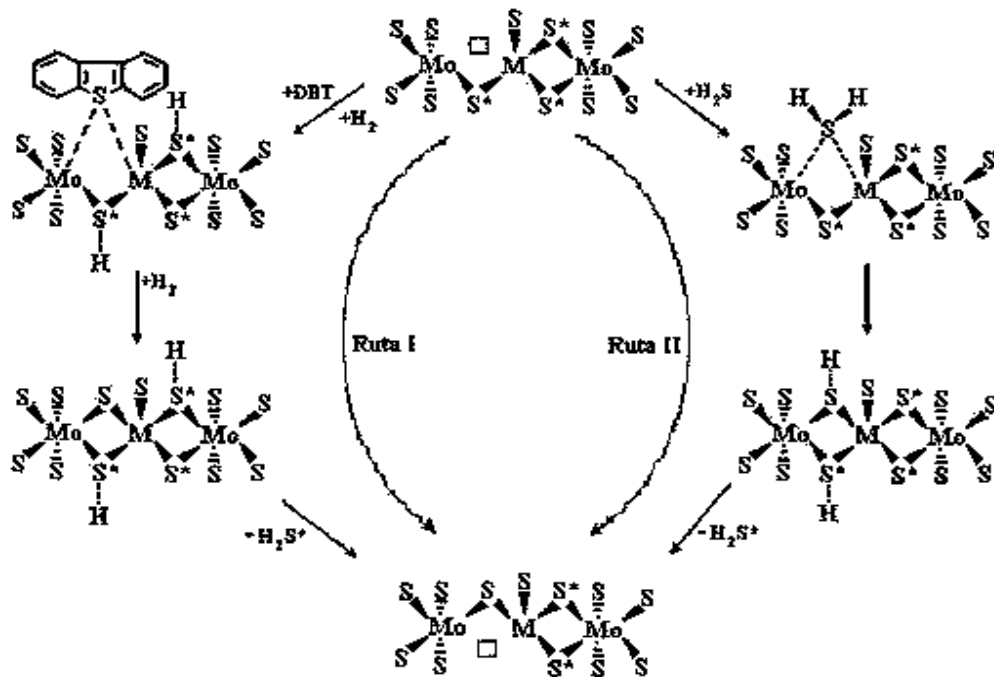


Figura 8. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados  $Co(Ni)-Mo/Al_2O_3$  [37].

Por lo tanto, una rápida adsorción/desorción de  $H_2S$  puede promover a la presencia de  $H_2S$  bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del

sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

#### ***2.4.4. Efecto sinérgico en la HDS***

Las teorías para explicar el efecto sinérgico han permanecido sin cambios por mucho tiempo, concentrándose en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de correlación entre características estructurales y la actividad. Tales tipos de investigaciones han conducido a la formulación de varios modelos estructurales de los catalizadores entre los que destacan: “el modelo de la monocapa”, “el modelo de pseudo-intercalación”, “modelo de contacto sinérgico” y “el modelo de pseudo fase Co-Mo-S” ó “modelo de decoración”.

##### ***Modelo de la monocapa***

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue el modelo de la “monocapa” [38]. En el estado calcinado, se supuso que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina (soporte) formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo<sup>6+</sup> son compensados por una capa superficial de iones de O<sup>2-</sup> en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co<sup>2+</sup>), se supuso que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando iones Al<sup>3+</sup>. Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (**Figura 9**).

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) reemplazan a iones oxígeno (O<sup>2-</sup>) en la capa superficial hasta su sulfuración, y debido a que los iones azufre son más grandes que los de oxígeno, puede ser incorporado en un máximo solo un ión azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de S<sup>2-</sup> resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a

$\text{Mo}^{3+}$ . Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

### ***Modelo de pseudo-intercalación***

Este modelo se basa en las estructuras de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) [39]. Las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) en los bordes del cristal (**Figura 9**).

### ***Modelo de contacto sinérgico***

El modelo de contacto sinérgico [40] se basa en molibdeno en forma de  $\text{MoS}_2$ . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$ , se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$ , en la que el sinérgismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica (**Figura 9**).

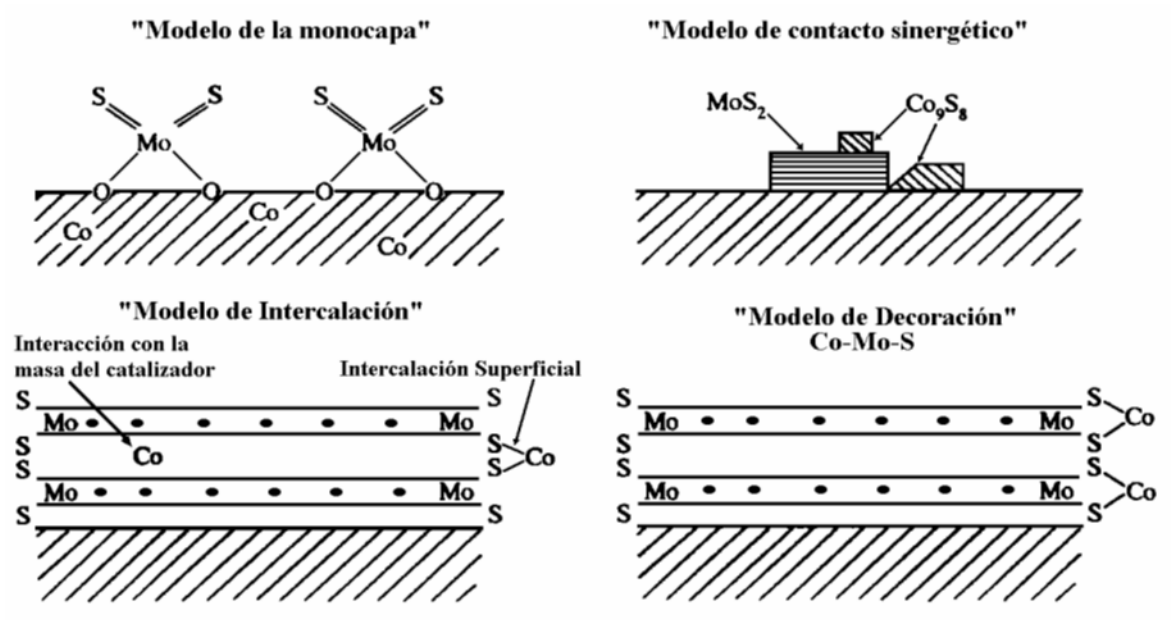


Figura 9. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos [20].

Posteriormente, se propuso un modelo modificado [41], en el cual el contacto se da entre fases  $\text{CoMoS}$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , y no entre las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$ . Se sugiere que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , es capaz de activar las especies  $\text{CoMoS}$ .

### *Modelo de decoración o Modelo "Co-Mo-S"*

La fase  $\text{Co-Mo-S}$  en catalizadores  $\text{CoMo}$  identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollado por Topsøe [10] en catalizadores soportados y no soportados, se sugirió que en catalizadores soportados la fase  $\text{CoMoS}$  está presente como una capa de  $\text{S-Mo-S}$ , en donde el  $\text{Co}$  se encuentra más probablemente en sitios de  $\text{Mo}$ . En catalizadores no soportados, la fase  $\text{CoMoS}$  probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de  $\text{MoS}_2$ .

## 2.5 Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina (soporte) son utilizados convencionalmente en procesos de hidrotratamiento como la HDS del petróleo.

Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte limpios, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades. Lo anterior se realiza simulando el proceso de HDS y realizando investigación a nivel laboratorio. En el caso de presentar propiedades atractivas para el proceso de HDS, los catalizadores pueden ser escalados y probados a nivel industrial (**Figura 10**).

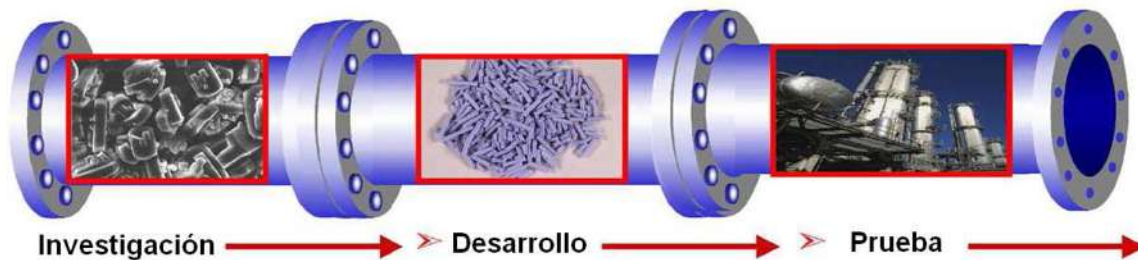


Figura 10. Desarrollo de un catalizador.

Para los catalizadores soportados, el uso de diferentes tipos de soportes es uno de los métodos más simples para preparar nuevos catalizadores. Las propiedades de los soportes dependen en gran medida del método de preparación utilizado.

El soporte de alúmina tiene muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado en diferentes trabajos [31, 42-51]. Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es muy importante estudiar otros tipos de soportes. Catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en carbón han mostrado actividad catalítica mejorada comparada con la presentada por catalizadores soportados en alúmina [34, 52-54]. El soporte de óxido de titanio no es adecuado para aplicaciones industriales por sus valores relativamente bajos de área superficial y la poca estabilidad térmica de la fase activa anatasa [20]. Por esta razón, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) con el objetivo de mejorar las propiedades de este soporte [55-59]. Otros tipos de soportes que han sido estudiados son:

- $ZrO_2$  [60-62].
- $SiO_2$  y  $SiO_2-Al_2O_3$  [62-65]  $SiO_2-ZrO_2$  y  $Al_2O_3-ZrO_2$  [66, 67].
- MCM-41 [68].
- SBA-15 y SBA-16- $TiO_2$  [69, 70].
- Zeolitas [71, 72].

El uso de aditivos tales como el fósforo, boro, fluorina, y galio es utilizado también para modificar la actividad de los catalizadores convencionales de  $Ni(Co)Mo(W)/alúmina$  [73-78].

Además, existen reportes de la incorporación de aditivos en catalizadores base molibdeno y tungsteno soportados en diferentes tipos de soportes [79].

Un interesante intento por mejorar la actividad de los catalizadores de  $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$  ha sido desarrollado agregando tungsteno como segundo promotor [2, 80, 81].

Los catalizadores para HDS generalmente están formados de fases activas de sulfuros de metales de transición, sin embargo se han reportado trabajos de investigación referentes a carburos y nitruros, en los cuales se observa que estos materiales también presentan características atractivas para la reacción de HDS [23, 82, 83].

La investigación en catalizadores másicos se ha caracterizado por reportes de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico [30, 84-90]. Sin embargo, la aparición de un nuevo y atractivo catalizador trimetálico de Ni-Mo-W desarrollado por un equipo de investigadores de Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nipon Ketjen, revolucionó la síntesis de catalizadores no soportados.

Este catalizador es activo en su forma sulfurada, consecuentemente necesita sulfurarse antes de usarse ya que se encuentra comercialmente en forma de óxido. En este aspecto es completamente similar a los catalizadores actualmente utilizados en hidrotreatmento [16].

Recientemente, [91-95] se han reportado la síntesis de catalizadores a base de sulfuros de  $Ni(Co)-Mo-W$ , los cuales presentan propiedades morfológicas y estructurales interesantes, además de un incremento en actividad catalítica en la HDS de DBT comparado con sistemas bimetálicos sintetizados a condiciones similares y con catalizadores comerciales de  $NiMo/Al_2O_3$ .

## 2.6 Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Tradicionalmente, los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación [56, 96, 97].

Este método consiste en poner los componentes metálicos en solución en contacto con el soporte, en el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte. Posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación. La impregnación puede realizarse de dos maneras:

- Impregnación con exceso de solución. Si el soporte es sumergido en una solución y la cantidad de ésta es superior a la cantidad de adsorción del soporte.
- Impregnación incipiente. Si por el contrario el soporte adsorbe toda la solución.

Diferentes autores [64, 98, 99] han reportado como alternativa para la preparación de catalizadores el método sol-gel, el cual permite la introducción de varios componentes en una sola etapa.

Una gran variedad de métodos se han utilizado para la síntesis de catalizadores soportados y másicos: comaceración, precipitación homogénea de sulfuros, y descomposición térmica de tiosales [96, 100, 101]. Recientemente, varios autores han reportado la preparación de catalizadores para HDS utilizando el método de aleado mecánico [102-104]. Las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos dependen en gran medida de las condiciones utilizadas en la síntesis, el tipo de elementos y la composición del catalizador.

Los catalizadores soportados y másicos pueden también ser sintetizados siguiendo el método convencional de conversión de óxidos de metales de transición a sus respectivos sulfuros en una atmósfera reductora de  $H_2S$  [96]. Sin embargo, la sulfuración de los óxidos es difícil y no se realiza de manera regular [105].

En este trabajo se utiliza para la elaboración de los diferentes soportes la técnica sol-gel y un método “ex-situ” en la activación del catalizador, por tal razón, más adelante se mencionará brevemente en qué consiste cada uno de ellos.

### 2.6.1. Soporte Ti/HMS

El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que ellas pueden mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión.

En años recientes, para los procesos de HDS profunda, se explora el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas a base de sílice (puras o modificadas superficialmente) como soportes catalíticos. El procedimiento de diseño hace uso de las altas áreas superficiales que presentan este tipo de materiales para lograr más alta actividad por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos, y un control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

La sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura o modificada con Ti, Al y Zr, ha atraído gran atención como un posible soporte. La HMS tiene ciertas ventajas en comparación con la MCM-41, debido en parte a que presenta un espesor de pared más grueso, poros más cortos con morfología “*wormhole*” y mayor mesoporosidad textural. Estas características de la HMS han permitido preparar mejores catalizadores de HDS en comparación con los catalizadores de HDS soportados en alúmina.

Estudios previos, han demostrado que cuando se utiliza la HMS modificada superficialmente con Ti como soporte para catalizadores sulfurados de CoMo y NiMo, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). Otros estudios, también han demostrado que cuando la HMS modificada superficialmente con fósforo, utilizada como soporte, genera catalizadores altamente activos. Resultados recientes, permiten concluir que los materiales mesoporosos de SBA-15 y SBA-16, puros y modificados, son soportes efectivos para catalizadores de HDS de CoMo y CoMoW, medidos en la reacción de HDS del DBT [106].

Tomando como referencia lo anteriormente mencionado, en el presente proyecto se desarrollan catalizadores bimetálicos y trimetálicos de NiMo y NiMoW utilizando como agentes quelantes ácido cítrico, ácido málico, EDTA Y CyDTA además del soporte HMS modificado con Titanio (Ti-HMS). Lo anterior, con el propósito de proporcionar mayor estabilidad a la estructura y obtener catalizadores más activos para la reacción de HDS. Además se pretende clarificar el efecto del compuesto ligante y la estructura del catalizador en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

### 2.6.1.1. *Materiales mesoporosos como soportes catalíticos*

Los sólidos sintetizados con estructura porosa controlada han mostrado ser mejores materiales que aquellos cuya superficie se modifica por métodos tradicionales. La versatilidad de estos materiales está directamente ligada con la capacidad de sintetizar una gran variedad de estructuras híbridas, dependiendo del agente orientador empleado, sean de tipo aniónico, catiónico o neutro. Estos agentes pueden usarse sobre sílices, aluminosilicatos o una gran variedad de soportes catalíticos. Estos nuevos materiales se llaman tamices (mallas) moleculares mesoporosos.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionadas. Actualmente un método muy usado para la preparación de estos sólidos es el proceso *sol-gel* en presencia de agentes surfactantes con el fin de obtener materiales mesoestructurados.

### 2.6.1.2. *Mallas Moleculares Mesoporosas*

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro ( $d_p$ ) que presentan:

Tabla 1. Clasificación y diámetros de los materiales porosos.

<b>Clasificación</b>	<b>Diámetro (nm)</b>
Ultra microporosidad	<i>Menor a 0.5</i>
Microporosidad	<i>Entre 0.5 y 1.4</i>
Supermicroporosidad	<i>Entre 1.4 y 2</i>
Mesoporosidad	<i>Entre 2 y 50</i>
Macroporosidad	<i>Mayor a 50</i>

Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos como silicatos o materiales en capas pilareados.

Los silicatos son compuestos en los que un átomo de silicio está rodeado de cuatro oxígenos que forman un tetraedro. En los silicatos el silicio se encuentra en su estado de oxidación +4.

Cuando los cuatro vértices de los tetraedros de  $\text{SiO}_2$  están ligados a otros tetraedros, la estructura se extiende en tres dimensiones. Un ejemplo de este tipo de estructura es la que presenta el cuarzo, que es un silicato más duro que los de tipo laminar y fibroso. En el caso de los silicatos laminares, el tamaño de los poros puede controlarse a través de la intercalación de capas de silicatos con especies orientadoras o surfactantes, los cuales mantienen la naturaleza laminar del compuesto precursor.

La primera síntesis de materiales ordenados de dióxido de silicio fue descrita en una patente por Chiola *et al.*, (1971) [107]. Sin embargo, debido a errores en los análisis, las características importantes de este material no fueron reconocidas.

Existen tres principales tipos de materiales conocidos como mallas moleculares mesoporosas obtenidos siguiendo diferentes procedimientos de síntesis.

La llamada familia M41S de sílice y aluminosilicatos introducida por Beck en 1992 y por los científicos de *Mobil Oil Corporation*. Estos investigadores obtuvieron un material similar al de la patente de 1971 y descubrieron importantes características de este tipo de sílice que abrió un nuevo campo de investigación. El material denominado MCM-41 (por sus siglas en inglés, que significan *Mobil Composition of Matter* No. 41) muestra un arreglo hexagonal ordenado de poros unidireccionales con una distribución de tamaño de poros de forma homogénea. Las paredes sin embargo se parecen a la sílice amorfa. La novedad en esta síntesis fue el uso de ensambles de moléculas orgánicas como agentes orientadores de la estructura, en lugar de las especies orgánicas catiónicas que tradicionalmente se usan en la síntesis de zeolitas. Otras propiedades químicas importantes para su empleo potencial son su acidez y estabilidad térmica, aunque ambas propiedades son relativamente bajas en relación con las zeolitas; esto limita su aplicación industrial en reacciones catalíticas. Casi al mismo tiempo, Yanagisawa *et al.*, (1990) [108] descubrieron otro material alternativo, pero con menos versatilidad que los materiales mesoporosos mencionados, en el que la kanemite, un silicato en láminas, sirve como fuente de sílice y la ruta que se sigue es la formación de un material mesoporoso ordenado. El material que se obtiene por esta ruta se denomina FSM-n (Hoja Doblada Mesoporosa-n ó por sus siglas en

---

inglés, Folded Sheet Mesoporous-n), donde “n” es el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante usado para la síntesis del material.

El segundo tipo de materiales fue introducido por el grupo de Pinnavaia *et al.*, (1997) [109] preparó mallas moleculares mesoporosas por medio de dos rutas neutrales basándose en enlaces de hidrógeno y auto-ensamble de aminas primarias no iónicas (como el surfactante hexadecilamina), o surfactantes neutros (óxidos de polietileno) y precursores de sílice neutros S<sup>o</sup>I<sup>o</sup>. Las sílices hexagonales mesoporosas (HMS y MSU) producidas por esta técnica muestran una estructura de poro “*wormholelike*”, es decir, el poro de estos materiales asemeja el agujero o camino dejado por un gusano. Este tipo de materiales tienen paredes de poro más gruesas y mayor estabilidad térmica que los materiales MS41.

Finalmente, Stucky *et al.* (1997) [110] introdujeron una nueva síntesis que involucra copolímeros anfífilicos de dos y tres bloques como agentes directores de la estructura y precursores de sílice neutros S<sup>o</sup>I<sup>o</sup>. Debido a que los copolímeros de bloque utilizados tienen interacciones débiles con la superficie inorgánica, la extracción del surfactante es fácil ya sea por calcinación o por el uso de un solvente. Ejemplos de estos materiales son la SBA-16 (fase cúbica), la cual posee un arreglo cúbico de poros, y la SBA-15 (fase hexagonal) que tiene una estructura de poro “*honeycomb-like*”(similar a la MCM-41), es decir, presenta un arreglo hexagonal de poros uniformes parecido a un panal de abejas [111].

### **2.6.2. Técnica Sol-Gel**

EL proceso SOL-GEL tiene su origen desde mediados del siglo XIX, con el Ingeniero Jacques-Joseph Elbelme (1850`s) y el químico inglés Thomas Graham (1860`s), desde entonces se abre una brecha de investigaciones sobre este proceso para la fabricación del vidrio. A mediados de los años 50`s se utiliza para la obtención de cerámicos, vidrios, coloides, híbridos, etc.

#### Etapas básicas

##### *1. Preparación del Sol*

(Suspensión estable de partículas coloidales en un medio líquido 2-200 nm).

##### *2. Gelación*

Red tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. La fase sólida se va interconectado entre si hasta formar una red que inmoviliza a la fase líquida.

### 3. *Remoción del solvente*

Evaporación de agua y disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios macro y microestructurales.

Coloide. Es un sistema fisico-químico formado por dos o más fases, principalmente estas son una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas.

El proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), además de poder doparlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material. El proceso sol-gel se esquematiza en la **Figura 11**.

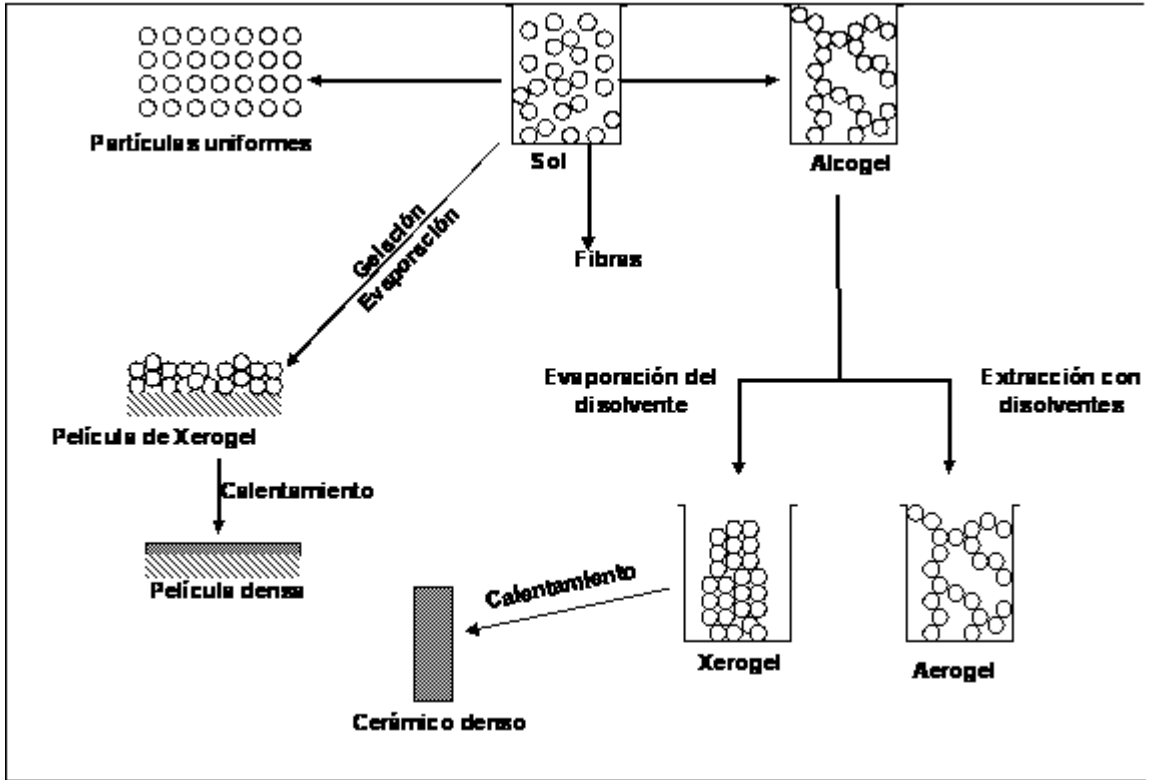
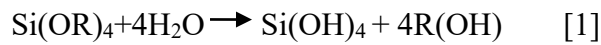


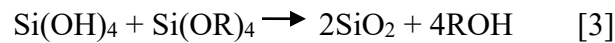
Figura 11. Esquema del proceso sol-gel.

Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pueden resumirse en:

Hidrólisis:



Policondensación:



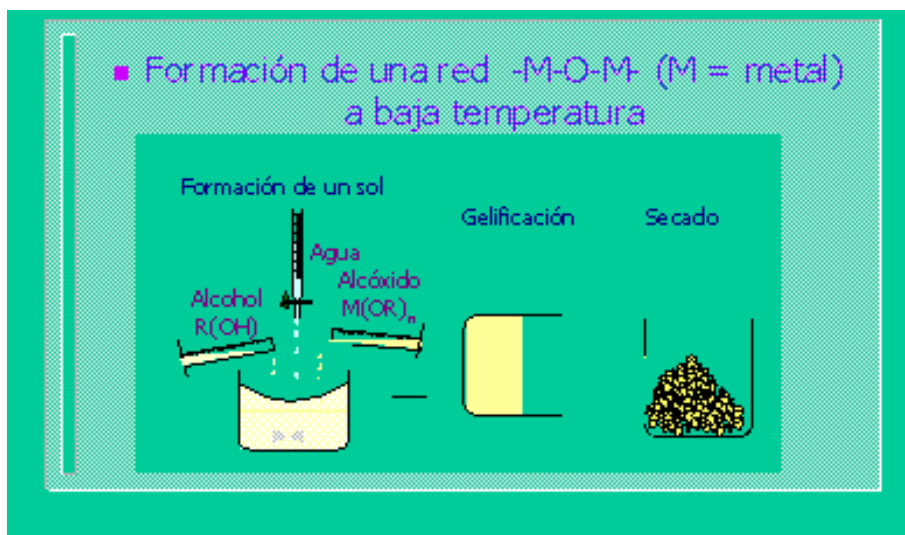


Figura 12. Esquema general y panorama visual del proceso sol-gel.

La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. En el caso de que se utilicen diversos cationes para formar redes de óxidos mezclados, es necesario un paso inicial para formar el complejo mixto [112].

### 2.6.3. Método por activación *ex situ*

Generalmente se realiza calentando los componentes precursores en un horno tubular (**Figura 13**), con flujo constante de helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de  $H_2S/H_2$  [53, 84, 113-115]. En esta etapa los óxidos metálicos presentes en la superficie del soporte se convierten en sulfuros metálicos (fases activas para la HDS). En nuestro caso tenemos óxidos dispersos de Ni, Mo y W en la superficie de nuestro soporte (Ti-HMS) y para formar las fases activas se tiene que sulfurar el catalizador (en un horno tubular con atmósfera de  $H_2S/H_2$  y temperatura de  $400^\circ C$  durante 2 h).

Del estudio de los ambientes controlados usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiométrico [116]. Por otro lado, la descomposición en atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido; por esta razón, para obtener una estequiometría adecuada se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno  $H_2/H_2S$  [96].

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre  $200^\circ C$  y  $500^\circ C$ , y más recomendable entre  $350^\circ C$  y  $400^\circ C$  [30, 64]. El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados dependiendo de las condiciones de conversión [117].

### Precusores del tipo

$MO_x$  M = Metal

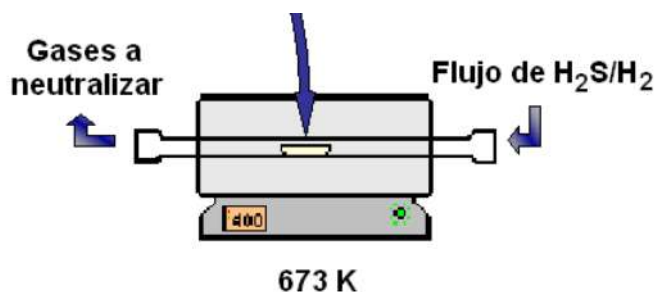


Figura 13. Equipo utilizado en la activación ex situ de los precursores.

## 2.7. Técnicas de caracterización

Consiste en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo.

### 2.7.1. Área superficial específica mediante fisisorción de $N_2$ (BET)

La composición química no es solamente el factor determinante de la actividad de un catalizador. En muchos casos, algunas características físicas como el área superficial,

porosidad, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro influyen en gran medida en la actividad y selectividad de un catalizador. En los catalizadores comerciales, la velocidad de conversión total por unidad de volumen del reactor es de gran importancia; sin limitaciones de transferencia de masa y energía, la velocidad es proporcional al área superficial activa expuesta al fluido por unidad de volumen o masa del catalizador.

El método BET se lleva a cabo adsorbiendo una molécula como el  $N_2$  (**Figura 14**), sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente).

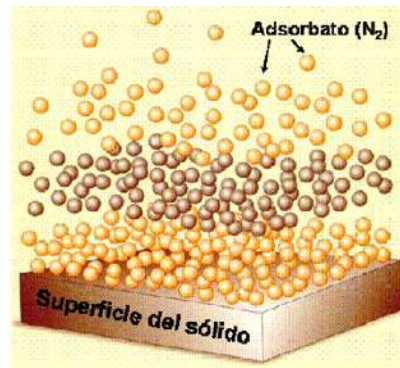


Figura 14. Adsorción física del nitrógeno.

La isoterma es la relación que existe entre la presión parcial del adsorbato y la cantidad del mismo que se adsorbe en el sólido (adsorbente). Se realizan a temperatura constante, ya que la adsorción depende fuertemente de esta variable.

El estudio detallado de la isoterma es una tarea fundamental para comprender las propiedades texturales del material en análisis. No todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento y es por ello que reflejan diferentes formas de isotermas de adsorción.



Figura 15. Equipo de fisiorción de  $N_2$ .

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

La técnica de Difracción de Rayos X ayuda a determinar la estructura cristalina de un material. Los rayos X con longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg (**Figura 16**):

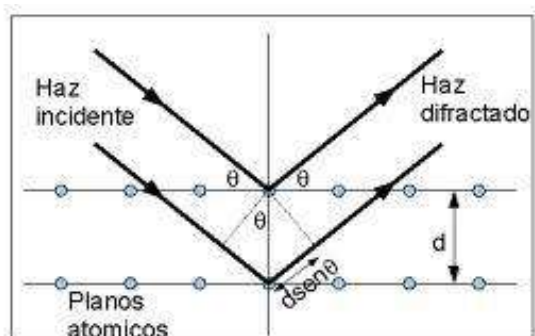


Figura 16. Esquema de la deducción de la Ley de Bragg.

En esta técnica se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X, con longitud de onda de 0.5 a 2 Å. El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción  $2\theta$ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la

orientación del material. Un espectro de difracción de rayos X consiste en la representación de pares de valores intensidad-ángulo de difracción, y es característico de cada material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas [118].



Figura 17. Equipo de difracción de rayos X (DRX).

### **2.7.3. Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR-PYR)**

La espectrometría infrarroja es una espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al infrarrojo, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace, y con ello, ayudar en la identificación de sustancias generalmente orgánicas. El espectro obtenido, es comparado con algún estándar disponible en bases de datos o con un espectro obtenido de algún material conocido.

Por otro lado, la Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. Ya que en lugar

de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva), en el cual se representa usualmente como un gráfico de intensidad o transmitancia o absorbancia contra número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Cuando se requiere el estudio de la reactividad de los sólidos, es necesario el uso de una molécula-sonda cuyas propiedades espectroscópicas varíen al resultar adsorbida sobre un centro superficial ácido o básico.

*Propiedades de la molécula sonda:*

- ❖ Alta presión de vapor.
- ❖ Par no compartido u orbital vacío (Lewis).
- ❖ Capacidad de ceder o captar protones (Brönsted).
- ❖ Bandas IR modificadas al formar el ácido/base conjugado.
- ❖ Espectros en bandas de la región mayor a  $1000\text{cm}^{-1}$ .

Ejemplo de dichas moléculas sonda son el amoníaco y la piridina, las cuales son de naturaleza básica, pudiendo proporcionar información acerca de la naturaleza de los centros ácidos. La adsorción de piridina sobre sitios ácidos puede ser de dos formas: sobre los centros ácidos Brönsted con la formación del ión de piridina o con la coordinación de la piridina por los centros ácidos de Lewis.

*Cálculo de la concentración de piridina adsorbida*

La cantidad de piridina adsorbida ( $\text{cm}^3$ ) por mg de catalizador se obtiene de acuerdo a las siguientes ecuaciones para sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [119]:

*Sitios ácidos de Lewis*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W \quad (1)$$

*Sitios ácidos de Brönsted*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W \quad (2)$$

Aquí:

C[=]Concentración,  $\frac{\text{mmol}}{\text{g catalizador}}$

IA(B,L)[=]Absorbancia integrada de la banda B o L,  $\text{cm}^{-1}$

R[=]Radio de la pastilla del catalizador,  $\text{cm}$

W[=]Peso de la pastilla,  $\text{mg}$

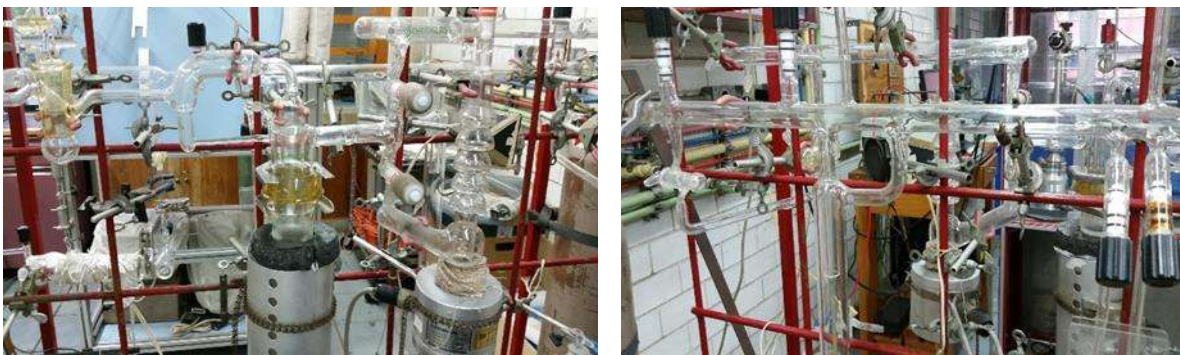


Figura 18. Equipo de vacío para la adsorción de piridina.

#### 2.7.4. Espectroscopía UV-vis

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del  $\beta$ -caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta I. Esta fracción de

radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ( $T = I/I_0$ ). Por aspectos prácticos, se utiliza la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ( $A = -\log T$ ), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert:  $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$  ( $\varepsilon$ : coeficiente de absortividad molar, l: camino óptico, c: concentración de la especie absorbente).



Figura 19. Equipo de UV-vis.

### 2.7.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la estructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos y biológicos podemos nombrar:

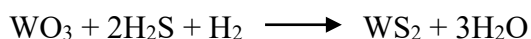
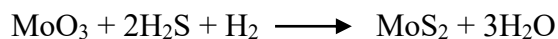
1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.



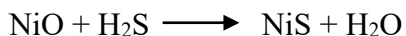
Figura 20. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

## 2.8 Activación de los catalizadores (sulfuración de los materiales)

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de prueba de dibenzotiofeno, deben ser sulfurados para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos. Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ , y de  $\text{W}^{\text{VI}}$  a  $\text{W}^{\text{IV}}$  de acuerdo a las reacciones siguientes:



Para la activación de níquel utilizado como promotor en estado  $\text{NiO}$ , es sulfurado de acuerdo a la siguiente reacción:



## 2.9 Cromatografía de gases

Mientras transcurre la reacción, se toman muestras a diferentes tiempos con la finalidad de poder apreciar de mejor forma el comportamiento catalítico y de reacción. Estas muestras son analizadas en un Cromatógrafo de gases que cuenta con una capilar, y equipado con un detector (**Figura 21**).

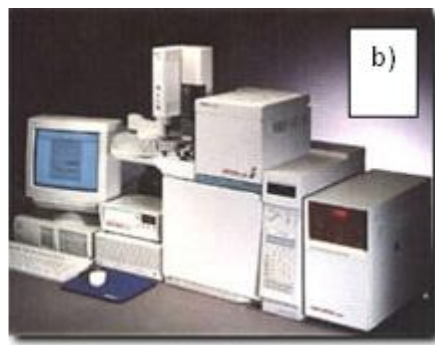
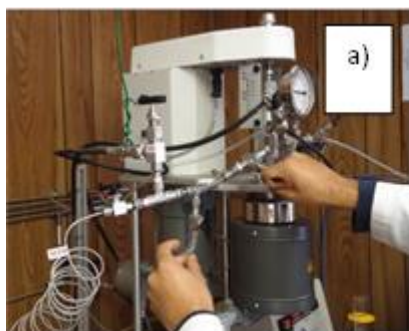


Figura 21. a) Toma de muestras del reactor y b) Cromatógrafo de gases.

La cromatografía es un conjunto de técnicas que permiten identificar, separar y determinar compuestos químicos en mezclas complejas. Cabe destacar desde un principio que en todas las técnicas cromatográficas hay:

- Una Fase estacionaria.
- Una Fase móvil.

En Cromatografía Líquida, la fase móvil es un líquido que se hace pasar a través de una fase estacionaria.

Una de las características fundamentales en las cromatografías es que los componentes de la mezcla que se quieren separar, identificar y cuantificar, se separan cuando sus velocidades de migración son distintas. El análisis cualitativo está basado en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración. La columna cromatográfica y la forma con la que se diseña, constituye el corazón de la separación. El detector, situado al final de la columna es el que garantiza la respuesta de los componentes que se separan. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. La fase móvil puede pasarse a través de una fase estacionaria, con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos, por la

fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente [120, 121]. Estos resultados se recogen en forma de gráficos llamados cromatogramas.

Debido a que la velocidad de reacción aumenta al elevar la temperatura, en este trabajo las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinan a una sola temperatura (320° C), generalmente utilizada en los procesos de HDS de DBT.

Debido a que los catalizadores se evalúan en forma de polvos, en constante agitación y el tamaño de sus poros es suficientemente grande y el tamaño de partícula uniforme (80 micras) para permitir el acceso de las moléculas de dibenzotiofeno dentro y fuera de los mismos, no se evalúan las resistencias a la difusión.

## 2.10. Determinación de la constante de velocidad de reacción

De acuerdo a la Figura de la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1 [DBT]_t$$

$$r_{HID} = k_2 [DBT]_t$$

Aquí  $r_{DSD}$  y  $r_{HID}$  son: la velocidad de desulfurización directa (DSD) y la velocidad de hidrogenación (HID),  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfurización directa e hidrogenación,  $[DBT]_t$  es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido. La velocidad total,  $r_{TOTAL}$ , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfurización directa ( $r_{DSD}$ ) y la reacción de hidrogenación ( $r_{HID}$ ):

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID}$$

$$r_{TOTAL} = k_1 [DBT]_t + k_2 [DBT]_t$$

$$r_{TOTAL} = (k_1 + k_2) [DBT]_t$$

Si consideramos que la constante de velocidad total involucra solamente las constantes de cada ruta y despreciamos los efectos negativos como la desactivación por H<sub>2</sub>S, entonces la constante de velocidad total será:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2)$$

Aquí  $k_{ap}$  es la constante de velocidad aparente y la reacción total quedará:

$$r_{TOTAL} = k_{ap} [DBT]$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -k_{ap} [DBT]$$

Si la condición inicial es  $[DBT]_t = [DBT]_0$ , la integración de esta ecuación queda de la siguiente forma:

$$\ln \frac{[DBT]}{[DBT]_0} = -k_{ap} t$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del  $\ln \frac{[DBT]}{[DBT]_0}$  contra  $t$ . De esta correlación lineal se verifica que la linealidad sea aceptable.

## 2. 11. Cálculo de la selectividad catalítica

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno (DBT), se toman en cuenta todos los productos obtenidos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). Los cálculos se realizan a partir de los datos obtenidos en un 40 % de conversión de DBT. Primeramente se interpolan los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 30 % de DBT convertido, a partir de este dato se interpola para obtener los porcentajes de



---

cada uno de los productos. Este procedimiento se aplica para todos los resultados de cada uno de los catalizadores.

La selectividad se calcula usando la siguiente fórmula:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{i+1}}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{i+1}}}$$

### III. METODOLOGÍA

#### 3. a) Síntesis del soporte catalítico

##### *Síntesis del soporte mesoporoso HMS-Ti*

En el presente estudio el soporte HMS-Ti se sintetiza utilizando un surfactante neutral (dodecilamina) como agente director de la estructura, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice e isopropóxido de titanio como fuente de Ti. La síntesis de HMS fue propuesta por primera vez por Tanev y Pinnavaia [122]. El soporte de HMS modificado con titanio (Ti-HMS) es preparado mediante un método similar al descrito por Gontier y Tuel [123] pero con una ligera modificación por la adición de un agente de hinchamiento (mesitileno) ( $C_9H_{12}$ , Aldrich 98%), propuesto por primera vez por Kresge y colaboradores [124], generando un incremento en el diámetro del poro. El material Ti-HMS es sintetizado a una relación molar Si/Ti = 60. En la **Figura 23** se muestra una ilustración del proceso de formación del gel.

Los productos de reacción serán filtrados, lavados y secados a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de secado a 110° C durante 20 horas. Finalmente, el material orgánico se elimina por medio de la calcinación en aire a 550° C por 4 horas. La **Figura 22** muestra un esquema de este procedimiento experimental.

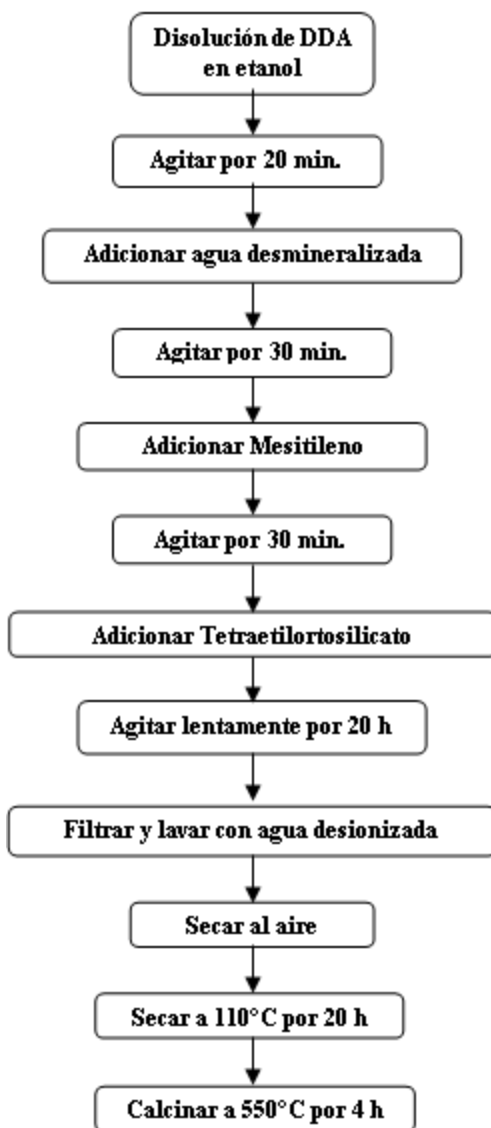


Figura 22. Esquema general de la síntesis de la HMS.



Figura 23. Proceso de agitación y formación del sólido (gel).

### 3. b) Preparación de los catalizadores

#### *Catalizadores bimetálicos*

Se utiliza como metal activo Mo, como agentes quelantes ácido málico, ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético y ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético y como promotor Ni. El metal precursor se incorpora en primera instancia seguido de una solución del agente quelante y el promotor, los cuales serán incorporados en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación simultánea de llenado de poro. Este método fue seleccionado por ser un método convencional para la preparación de catalizadores a partir de las sales que contienen los metales precursores.

Se utilizan soluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como las sales precursoras del  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  respectivamente con una relación del 20% en peso de Mo para obtener una relación atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.31$ , basados en experimentación previa [125]. Con respecto a cada uno de los agentes quelantes se usan relaciones molares de  $\text{Ni}/(\text{AC}, \text{AM}, \text{EDTA} \text{ y } \text{CyDTA}) = 1, 1, 2 \text{ y } 2$  respectivamente.

Después de una primer impregnación (solución de Mo), los catalizadores serán secados a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h y posteriormente impregnados por la solución de Ni y agente quelante correspondiente para nuevamente ser secados a las condiciones anteriormente mencionadas.

#### *Catalizadores trimetálicos*

Se utilizan como metales activos Mo y W, como agente quelante ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético y como promotor Ni. Los metales activos se incorporan en primera instancia seguidos de una solución de hidróxido de amonio, CyDTA y el promotor, los cuales serán incorporados en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación simultánea de llenado de poro. Este método fue seleccionado por ser un método convencional para la preparación de catalizadores a partir de las sales que contienen los metales precursores.

Se utilizan soluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como las sales precursoras del  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO}$  respectivamente, para obtener relaciones atómicas de  $\text{W}/\text{Mo} = 0.15, 0.4, 0.65 \text{ y } 0.9$ , las cuales siguen

manteniendo la relación atómica  $Ni/Ni(Mo + W) = 0.31$ , basados en experimentación previa [125].

Los resultados del comportamiento catalítico en los catalizadores bimetálicos definen el agente quelante a usar en la serie de los nuevos materiales trimetálicos, para el actual proyecto el CyDTA es el compuesto quelante definido el cual mantiene una relación molar de  $Ni/(CyDTA) = 2$ . Después de una primer impregnación (solución de Mo y W), los catalizadores serán secados a  $110^{\circ}C$  durante 12 h y posteriormente impregnados por otra solución de Ni, hidróxido de amonio y CyDTA para nuevamente ser secados.

### **3. c) Sulfuración de los catalizadores**

El proceso de sulfuración consiste en obtener las fases activas del catalizador a través de la obtención de sulfuros metálicos (forma catalíticamente activa para HDS). Los catalizadores bimetálicos y trimetálicos serán sulfurados mediante una mezcla de  $H_2S/H_2$  (15 % en vol. de  $H_2S$ ) a presión atmosférica y a  $400^{\circ} C$ , en un horno tubular durante 1 y 2 horas respectivamente.

### **3. d) Caracterización del soporte y catalizadores**

Caracterización del soporte mediante el método físico de adsorción-desorción de  $N_2$  (BET). Caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas: isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), DRS en el intervalo UV-vis y adsorción de piridina de los catalizadores en su estado de óxidos, en tanto que las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores en su estado de sulfuros.

### **3. e) Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de HDS del DBT y 4,6-DMDBT**

Las reacciones de HDS del DBT y 4,6-DMDBT se efectuarán en un reactor por lotes de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de  $320^{\circ} C$ , presión de 54.42 atm, agitación constante de 700 rpm, aproximadamente 0.226 g para la HDS de DBT (500 ppm



---

de azufre), aproximadamente 0.1497 g para la HDS de 4,6-DMDBT (300 ppm de azufre), 100 ml de hexadecano (en DBT), 100 ml de dodecano (en 4,6-DMDBT) y 0.255 g de catalizador. Los productos de reacción serán analizados mediante cromatografía de gases.



## IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización físico-química y evaluación catalítica del soporte y catalizadores.

### 4. 1. Caracterización de los catalizadores en su estado de óxidos

#### 4.1.1. Área superficial específica mediante fisorción de N<sub>2</sub> (BET)

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> así como las representaciones gráficas de tamaño de poro para los catalizadores de NiMo, NiMoW soportados en HMS modificada con titanio (Si/Ti = 60) y el soporte HMS-Ti se presentan en la **Figuras 24-29**. Se observa que todos los materiales exhiben isothermas de tipo IV (clasificación IUPAC), la cual está asociada con mesoporosidad, y muestran histéresis del tipo H1, la presencia de este tipo de histéresis indica la presencia de una textura mesoporosa de poros “cilíndricos”. Teniendo como dato adicional que el soporte de sílice hexagonal mesoporosa presenta un área superficial específica de 718.94 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poro de 7.09 nm se corrobora que el material es de carácter mesoporoso.

#### *Catalizadores bimetálicos:*

De acuerdo a la masa molecular de los quelantes en cuestión se presenta la siguiente tendencia: CyDTA (364.65 g/mol) > EDTA (292.24 g/mol) > A.C. (192.13 g/mol) > A.M. (134.09 g/mol), la cual es correspondiente a los datos de área superficial específica de cada uno de los catalizadores al mostrar una disminución de dichas áreas conforme decrece la masa molecular de los compuestos orgánicos en cuestión (Ver **Tabla 2**).

#### *Catalizadores trimetálicos:*

Se observa que a medida que se incrementa la concentración de wolframio en la superficie del material, se presenta un aumento de área superficial específica (Ver **Tabla 2**), con esto podemos establecer que independientemente del wolframio incorporado en los catalizadores las especies pueden presentar una buena dispersión las cuales se corroboran con los datos obtenidos por difracción de rayos X y DRS-UV-vis.

En general estas isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para ambas series de catalizadores son similares a las isotermas que han reportado otros autores para este tipo de materiales. Comúnmente, en este tipo de isotermas, se pueden identificar tres etapas bien definidas, (1) un aumento lento en la captación de nitrógeno a bajas presiones relativas, que corresponde a una monocapa y/o multicapa de nitrógeno adsorbido sobre las paredes del poro, (2) un cambio brusco en la pendiente a presiones relativas intermedias, que es un indicativo de la condensación capilar en mesoporos, y (3) una meseta a presiones relativas altas asociada con multicapas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie externa de los materiales mesoestructurados. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes al soporte Ti-HMS y catalizadores NiMo-Q y NiMoW(x)-CyDTA muestran claramente dos etapas de condensación capilar. La primera inicia a una presión parcial relativa alrededor de 0.45-0.50, indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura de los materiales. La segunda condensación capilar inicia a una presión parcial relativa alrededor de 0.85-0.90, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. Los cambios en las pendientes de las isotermas indican claramente que el soporte Ti(x)-HMS presenta mesoporosidad.

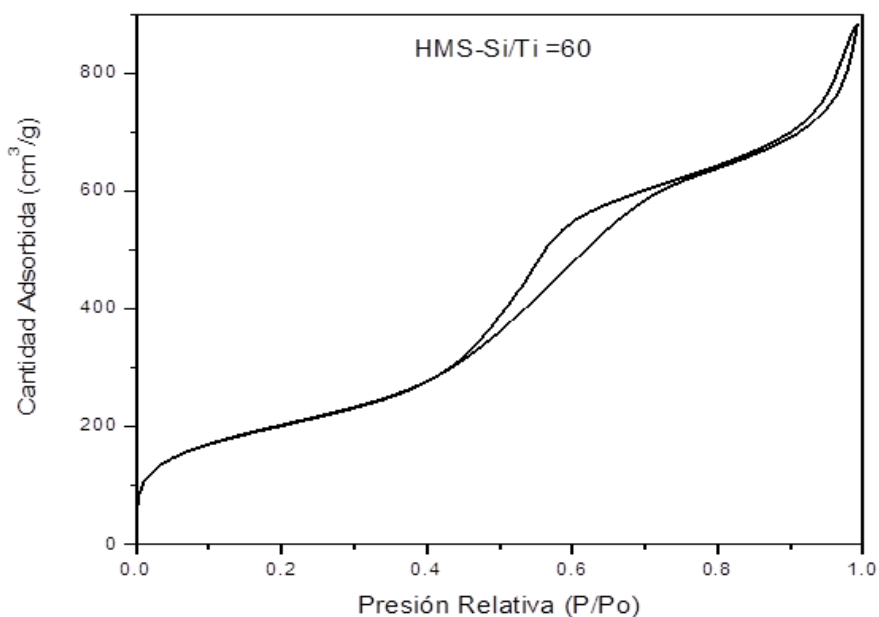


Figura 24. Isotherma de Adsorción/Desorción del soporte HMS Si/Ti.

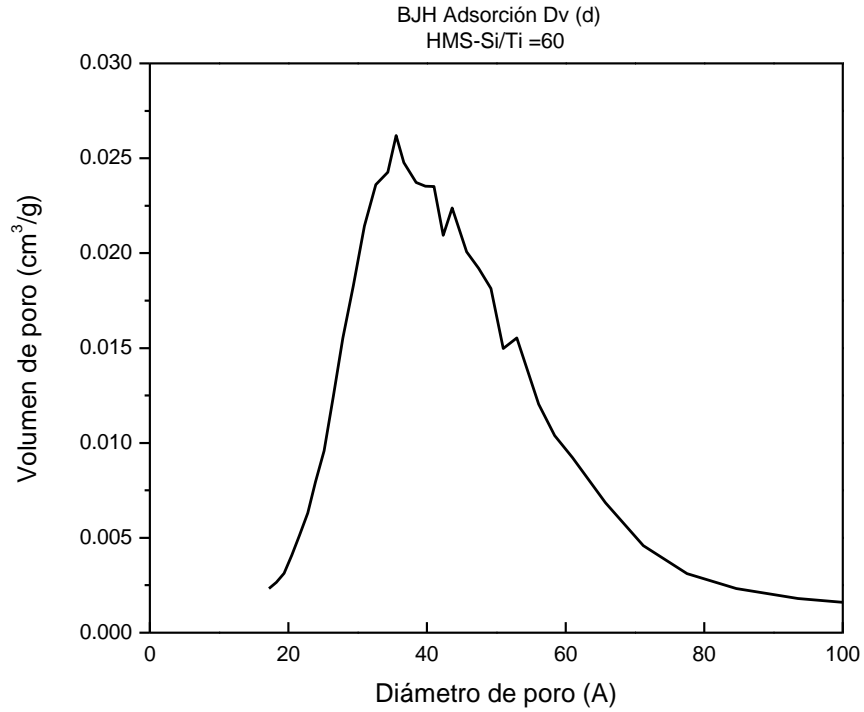


Figura 25. Gráfica del diámetro de poro del soporte HMS Si/Ti.

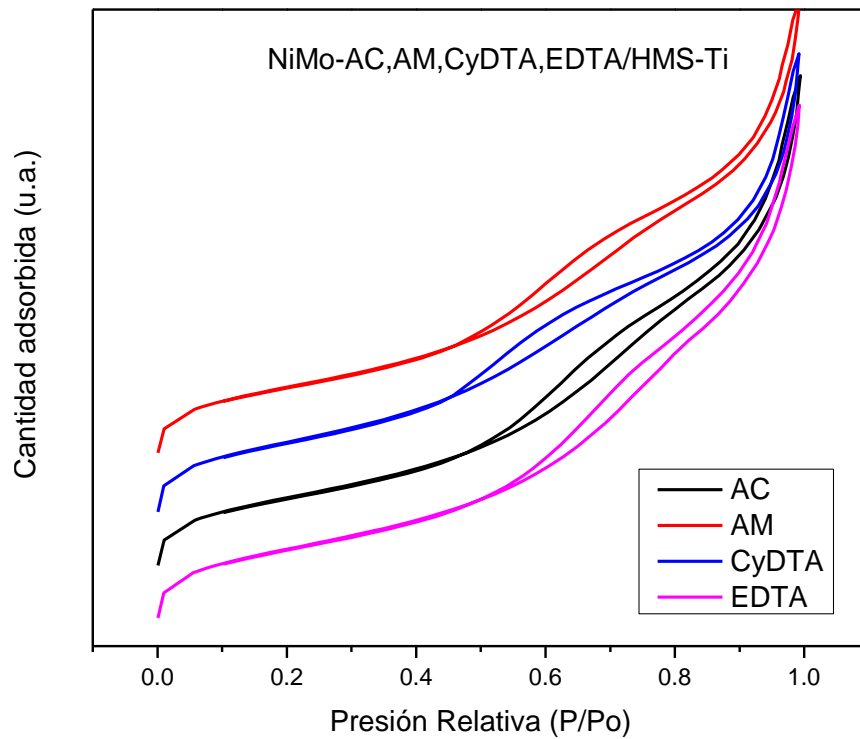


Figura 26. Isothermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMo con incorporación de quelantes AC, AM, EDTA y CyDTA soportados en HMS Si/Ti.

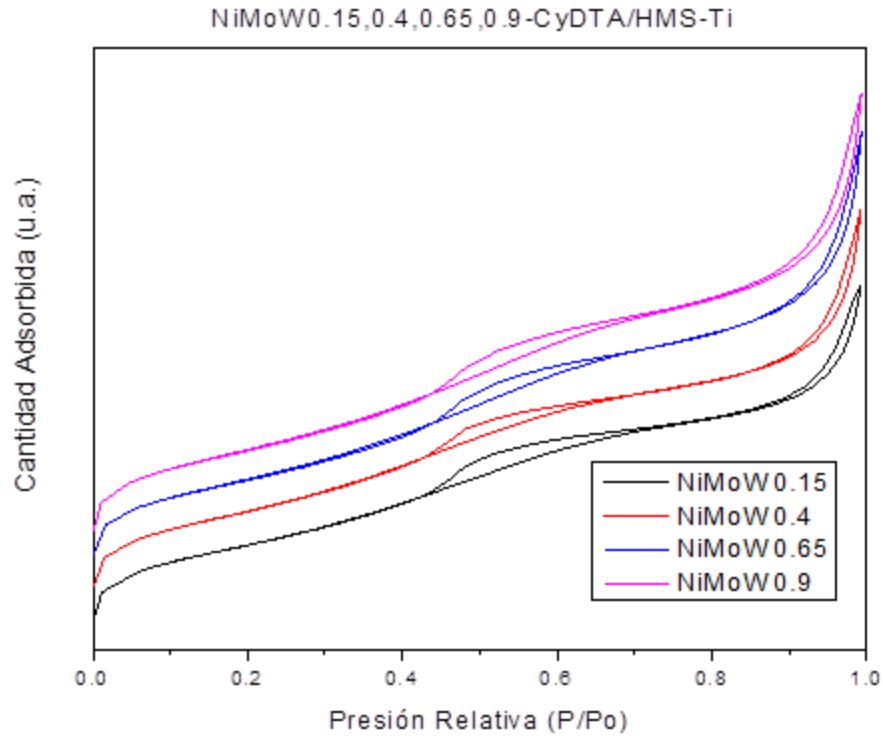


Figura 27. Isothermas de Adsorción/Desorción de los catalizadores de NiMoW con incorporación de CyDTA y variación de wolframio soportados en HMS Si/Ti.

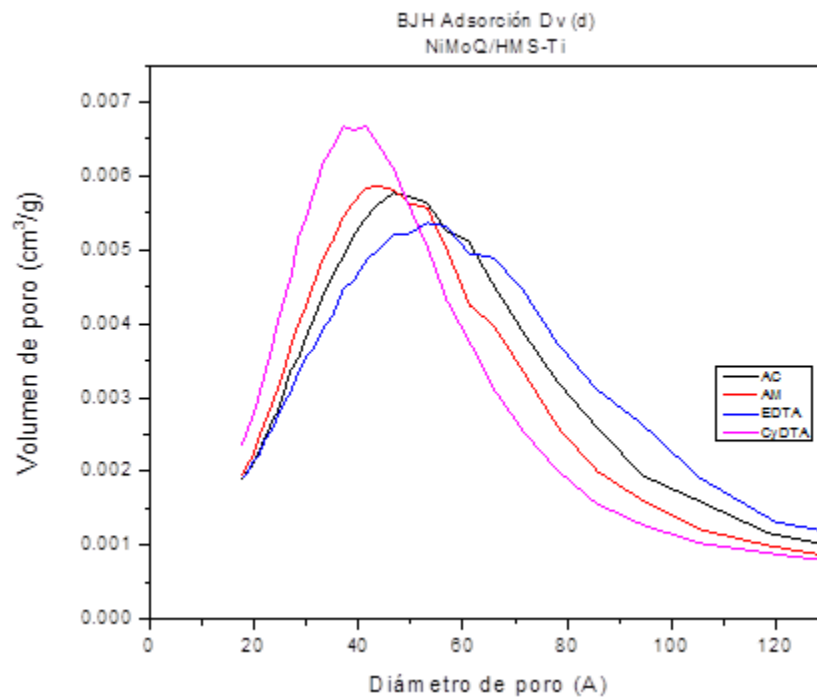


Figura 28. Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMo con incorporación de quelantes AC, AM, EDTA y CyDTA soportados en HMS Si/Ti.

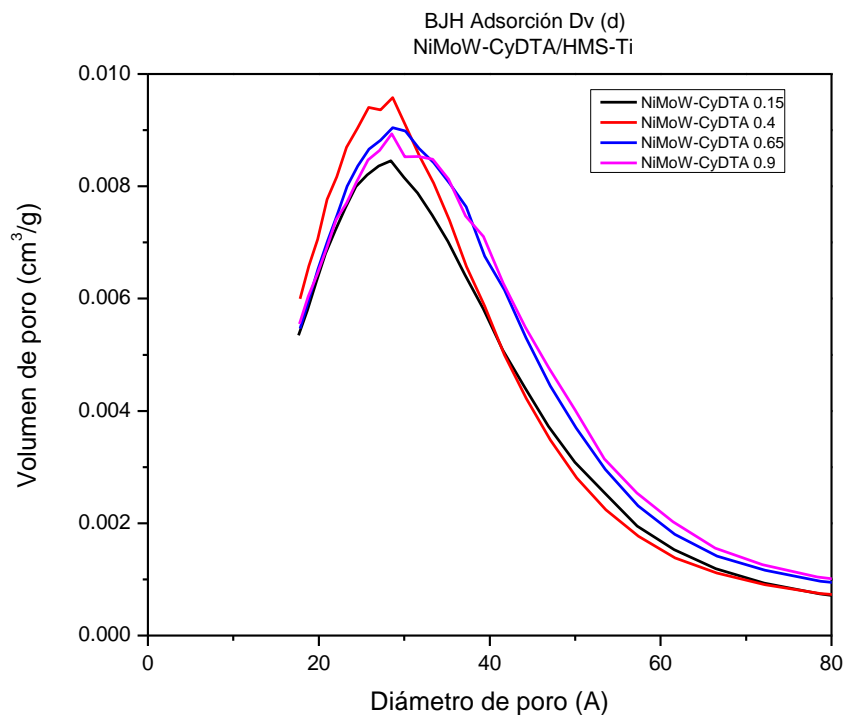


Figura 29. Gráfica del diámetro de poro de los catalizadores de NiMoW con incorporación de CyDTA y variación de wolframio soportados en HMS Si/Ti.

La medida del diámetro de poro ( $d_p$ ) presenta una discrepancia entre los materiales bimetálicos y trimetálicos donde es notoria la presencia del wolframio para los catalizadores NiMoW-CyDTA al disminuir el tamaño de poro en todos los casos en comparación a los catalizadores NiMo-Q. Respecto a los catalizadores bimetálicos se observa uniformidad y menor tamaño en los casos de los materiales NiMo-CyDTA y NiMo-AM, en su contraparte con los catalizadores NiMo-EDTA y NiMo-AC los cuales presentan también uniformidad pero mayor tamaño de poro. Por otra parte, en cuanto a los materiales trimetálicos existe una tendencia correspondiente a la concentración de wolframio en los catalizadores y las propiedades texturales de los mismos (área superficial y  $d_p$ ) en donde se aprecia que al incrementar la cantidad de wolframio en los materiales aumenta el área superficial específica y el diámetro de poro respectivamente. El diámetro de poro fue calculado mediante el método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) aplicado a las isothermas de adsorción.

Tabla 2. Resultados del análisis de adsorción de N<sub>2</sub>.

<i>Catalizador</i>	<i>Área Superficial m<sup>2</sup>/g</i>	<i>Diámetro de Poro nm</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Área Superficial m<sup>2</sup>/g</i>	<i>Diámetro de Poro nm</i>
NiMo-CyDTA	325.7	7.5	NiMoW-CyDTA/0.15	376.4	5.1
NiMo-EDTA	319.7	8.6	NiMoW-CyDTA/0.4	396.1	5.2
NiMo-AC	317.6	8.2	NiMoW-CyDTA/0.65	401.6	5.5
NiMo-AM	308.8	7.8	NiMoW-CyDTA/0.9	413.4	5.9

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

Se analizaron las muestras mediante esta técnica de caracterización con el objetivo de estudiar las fases presentes en el catalizador sintetizado. En las **Figuras 30** y **31** se muestran los difractogramas de los catalizadores de NiMoQ (Q, quelante) y NiMoW(X)-CyDTA (X, variación de wolframio) soportados en HMS modificada con titanio. Todos los catalizadores presentan un pico ancho aproximadamente a  $2\theta = 24$  (ángulo de difracción), el cual es típico de la sílice amorfa [126].

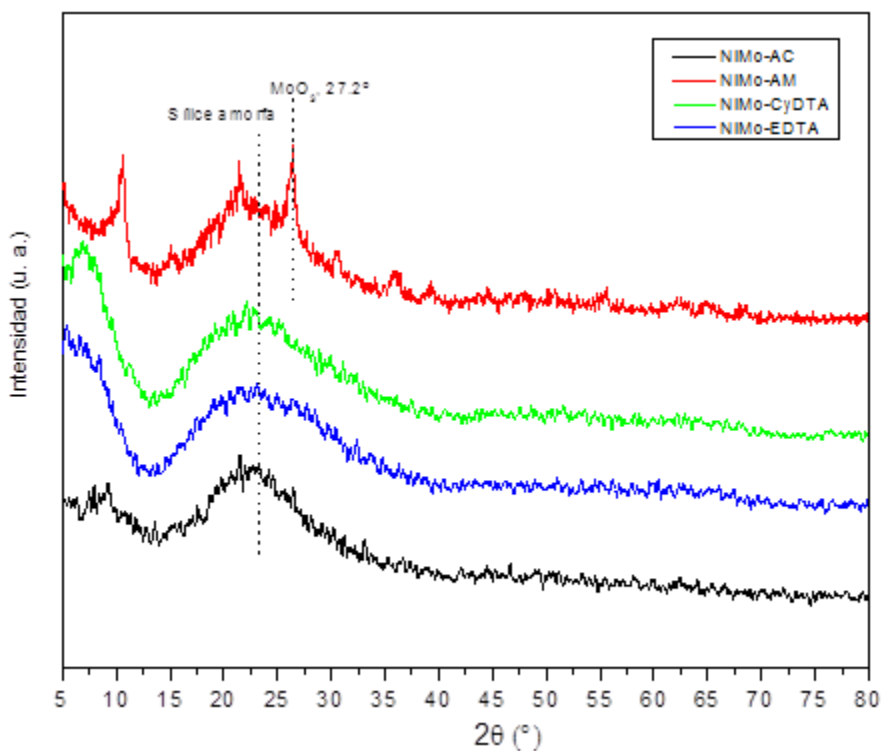


Figura 30. Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoQ/HMS-Ti (Q = CyDTA, EDTA, ácido málico y ácido cítrico) como óxidos.

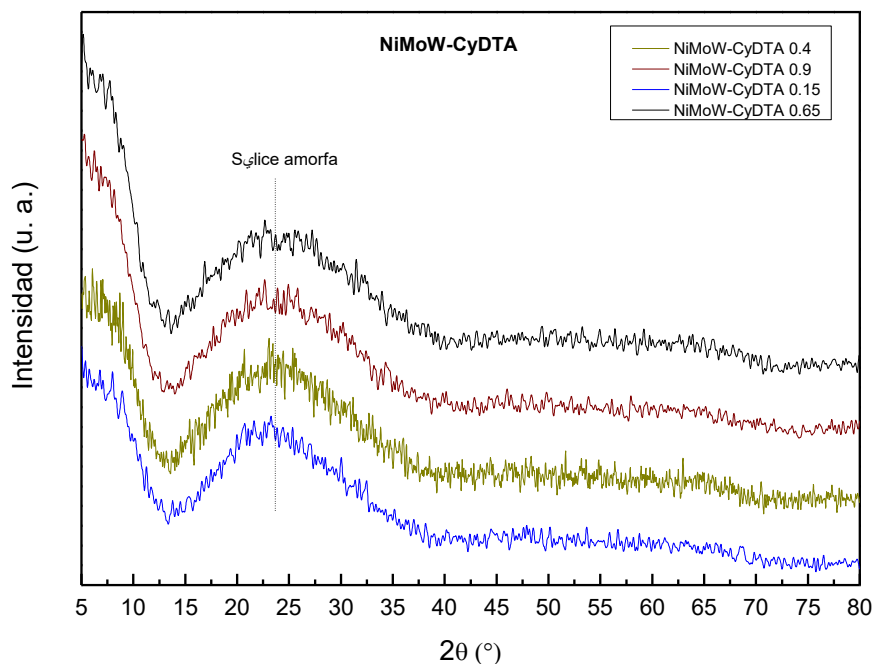


Figura 31. Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA/HMS-Ti (X = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9) como óxidos.

Por otro lado, respecto a los catalizadores bimetálicos, para el caso del catalizador con ácido málico incorporado, se puede apreciar con claridad una reflexión en el patrón que pertenece a las fase  $\text{MoO}_3$  (JCDPS 35-609) con ángulo  $27.2^\circ$ . La presencia de la fase podría estar relacionada con la formación de “cúmulos” de óxido de molibdeno, es decir, no se logró una total dispersión de la sal metálica sobre la superficie del soporte durante la etapa de impregnación.

Para los catalizadores restantes no se observaron las reflexiones características para el óxido de níquel y óxido de wolframio. Sin considerar el método de preparación del catalizador y las cantidades variadas de wolframio añadido, las muestras en general mostraron una alta dispersión de las especies Ni, Mo y W soportadas, esto puede deberse muy probablemente a la participación de los quelantes incorporados ya que las cargas generadas por los grupos carboxilato en cada uno de los agentes ligantes quedan limitadas

---

al pH de las soluciones para regular la carga superficial y, por consiguiente, la dispersión de las fases [127]. Es posible que se haya formado otro tipo de fase cristalina, sin embargo, si el tamaño de cristal de las especies presentes son menores a 4 nm, no es posible detectarlas por medio de esta técnica.

#### 4.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

El ambiente de coordinación de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{W}^{6+}$ ) en los catalizadores pre activados bimetalicos y trimetalicos fue estudiado por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (DRS-UV vis). Los espectros de DRS UV-vis de los catalizadores se muestran en las **Figuras 32 y 33** como una función Kubelka-Munk-Schuster.

##### *Catalizadores bimetalicos*

Todas las muestras preparadas con un aditivo orgánico tuvieron una alta absorción de energía relacionada al cromóforo carbonilo en los grupos carboxilato (en 208 nm) [128], se observa una inflexión que disminuyó en el orden: NiMo-AC ~ NiMo-AM > NiMo-EDTA > NiMo-CyDTA, la cual sugirió a especies de Mo en diferentes grados de interacción con el soporte de sílice. La posición de esa banda impide una clara discriminación de oxo-especies de  $\text{Mo}^{6+}$  tetraédricas y octaédricas [129].

La incorporación de quelantes con un peso molecular más bajo provocó un incremento en la intensidad (una absorción más notable en NiMo-AC y NiMo-AM) y un cambio batocrómico (desplazamiento del espectro de absorción) en esa señal con máximos en 237 (AC, AM) y 290 (EDTA, CyDTA) nm. Los bordes de absorción de baja energía se han relacionado con dominios  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  más pequeños, los cuales sugieren una mejor dispersión de especies oxo-molibdato en formulaciones modificadas con agentes quelantes [130], motivo por el cual los catalizadores con AC y AM podrían no mejorar significativamente la dispersión del molibdeno [129].

Respecto al espectro en la región visible en la **Fig. 32** un hombro a los 400 nm (NiMo-AC) se asocia al  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico [131]. Las bandas de absorción localizadas en 594 y 724 nm son también relacionadas a especies  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico además sugiriendo la presencia de complejos  $\text{Ni}^{2+}$  [127].

Adicionalmente, los espectros DRS UV-vis exhiben bandas en la región de 800–1200 nm, ambas bandas (1014 y 1162 nm) son adscritas a la estructura del ion níquel en coordinación octaedral [127].

#### *Catalizadores trimetálicos*

Independientemente de la incorporación de wolframio en los catalizadores éstos presentan dos bandas cercanas a los 200-262 nm y 950-1030 nm. La primera implica la presencia de transferencia de carga ligando-metal, la cual involucra sitios de metales de transición aislados adscritos en la literatura al wolframio en coordinación tetraédrica, [132]. Un desplazamiento en las bandas mencionadas podría atribuirse a la influencia del wolframio en las propiedades electrónicas de este tipo de catalizadores. Las especies tetraédricas son más difíciles de reducir y por tanto de sulfurar [127].

La segunda se asigna en la literatura a la estructura del ion níquel en coordinación octaedral. Adicionalmente, los espectros DRS UV-vis exhiben hombros en 280 nm y la región de 550–650 nm. El primero podría relacionarse con transiciones de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow (Mo^{6+}) W^{6+}$  correspondiendo a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En intervalos cercanos (200-300 nm) son identificadas la presencia de especies tetraédricas [133]. Por otro lado, el hombro cercano a 550-650 nm se ha relacionado con una simetría octaédrica distorsionada de iones  $Ni^{2+}$  [134].

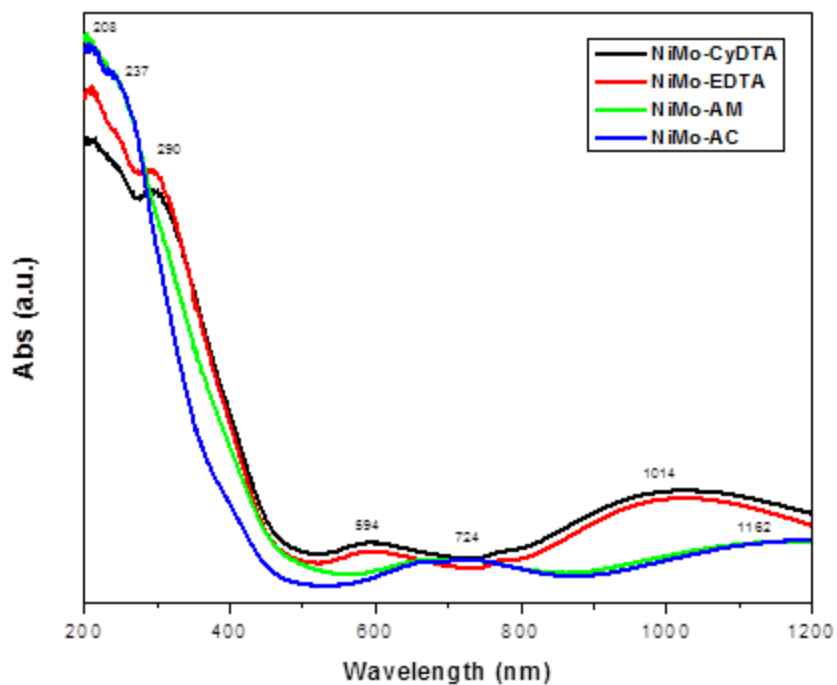


Figura 32. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores bimetalicos.

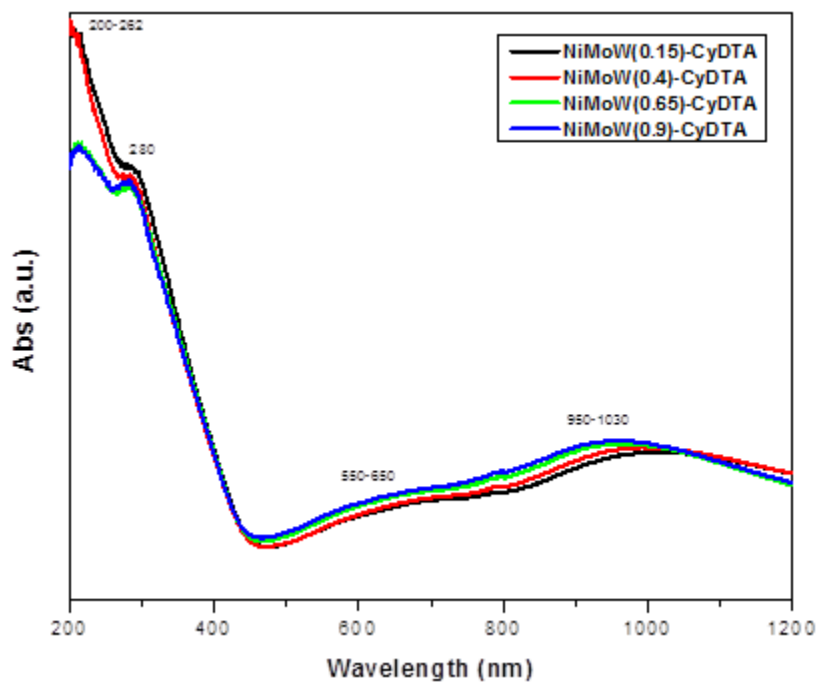


Figura 33. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores trimetalicos.

#### 4.1.4. Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo

La acidez superficial de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se determinó mediante la técnica de adsorción de piridina analizada por FT-IR. El material catalítico recibe un tratamiento térmico que consiste en el calentamiento a 400° C por 2 h para limpiar la superficie del catalizador, posteriormente se pone en contacto con piridina a temperatura ambiente para pasar al registro de los espectros, una captura antes y después de evacuar la piridina a temperatura ambiente y a 200° C por 15 min.

##### *Catalizadores bimetálicos*

Los espectros de FT-IR en la región de 1650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Figura 34**) exhiben las señales típicas asociadas a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Las bandas a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1610  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a sitios ácidos de Lewis, una banda de menor intensidad a 1575  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a piridina enlazada por puente de hidrógeno con grupos hidroxilo. El hombro ancho observado aproximadamente a 1637  $\text{cm}^{-1}$  normalmente es asignado a la vibración simétrica de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted, de igual forma el conjunto de bandas de baja intensidad localizadas en el intervalo 1532-1548  $\text{cm}^{-1}$  (1532 y 1548  $\text{cm}^{-1}$  para el catalizador NiMo-CyDTA y 1543  $\text{cm}^{-1}$  para los catalizadores NiMo-AC, AM y EDTA) son también asociados a sitios ácidos de Brönsted. La banda de menor intensidad en 1488  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la contribución de la vibración simétrica de ambos sitios ácidos de Lewis y Brönsted [119, 135, 136].

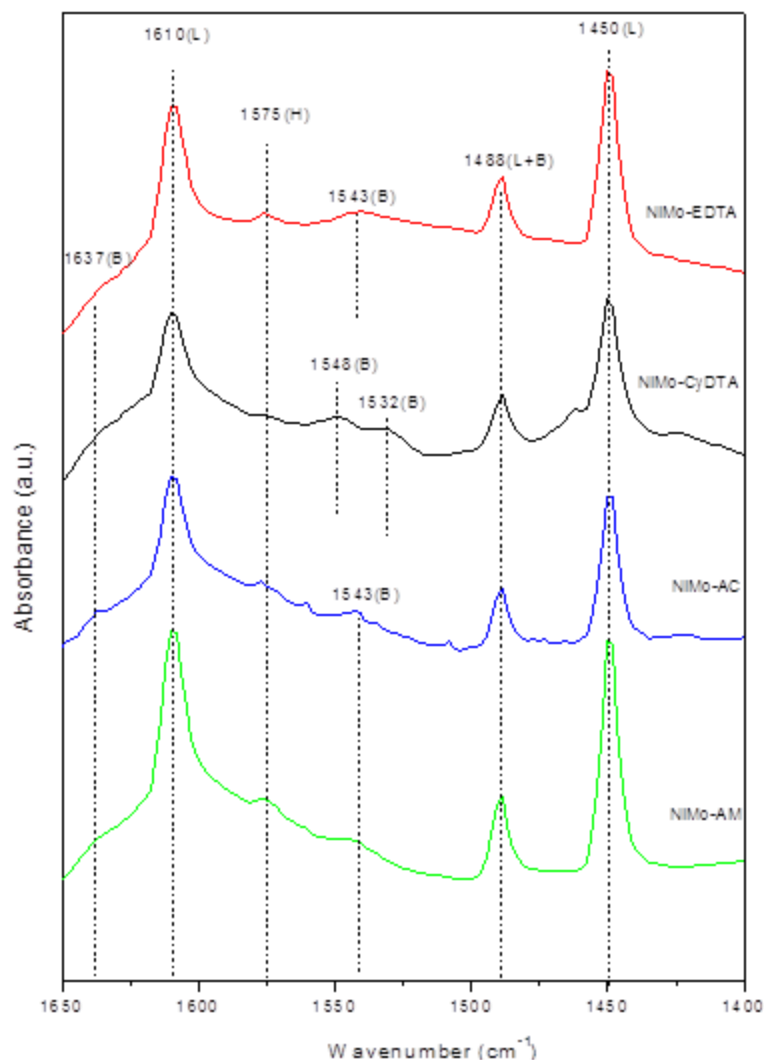


Figura 34. Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de NiMo-AM, NiMo-AC, NiMo-EDTA y NiMo-CyDTA a 200° C. Siendo B: Piridina adsorbida a sitios ácidos de Brönsted y L: Piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis.

En especial podemos observar que la aparición de bandas poco intensas a números de onda aproximadamente en 1532 y 1548 cm<sup>-1</sup> pertenecientes al catalizador NiMo-CyDTA lo que podría sugerir la existencia de una mayor cantidad de especies precursoras de las especies activas en la superficie del catalizador, ya que estas bandas no están presentes en ninguno de los otros tres catalizadores y los resultados de actividad catalítica revelan que éste es el material más activo entre los cuatro catalizadores bimetalicos estudiados. La banda de baja intensidad en ~1465 cm<sup>-1</sup> asociada a piridina coordinada indica la existencia de más de un tipo de sitio ácido de Lewis.

La cantidad de piridina adsorbida ( $\text{cm}^3$ ) por mg de catalizador se obtiene de acuerdo a las ecuaciones para sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [119].

A partir del área bajo la curva de las bandas localizadas a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Lewis) y a  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Brönsted) para los materiales NiMo-CyDTA, EDTA, AC y AM, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por masa de catalizador (ver **Anexos**). Con los datos que se indica en la **Tabla 3**, se observa que la acidez de Lewis y de Brönsted varió en el siguiente orden: NiMo-AM > NiMo-CyDTA > NiMo-EDTA > NiMo-AC.

Esto indica que mediante la incorporación de quelantes tales como el CyDTA y el AM fue posible obtener materiales con mayor concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted con respecto a los materiales sintetizados con EDTA y AC incorporados a la estructura de los catalizadores. La cantidad adsorbida de piridina para ambos tipos de sitios ácidos (B y L) se correlaciona a la alta actividad catalítica para los materiales NiMo-CyDTA y NiMo-AM, estos materiales por lo tanto sugieren la aparición de una mayor cantidad de especies precursoras de las especies activas.

Por otra parte, la elevada aparición de sitios ácidos de Lewis con respecto a sitios ácidos de Brönsted sugiere la existencia de vacancias aniónicas y deficiencias electrónicas, formadas sobre la superficie catalítica.

La desgasificación de las muestras antes de la medición podría conducir a la remoción de grupos  $-\text{OH}$  y la señal de los sitios ácidos de Brönsted decrece fuertemente.

Finalmente, mediante esta técnica de caracterización y de acuerdo a los resultados cuantitativos encontrados, podemos observar la poca intensidad y baja concentración de piridina en bandas pertenecientes a sitios ácidos de Brönsted, esto es muy probable debido a la incorporación de los diferentes quelantes y al tipo de molécula sonda (piridina) utilizada en la medición de los espectros, esto podría conducir a que la señal de los sitios ácidos de Brönsted decrezca fuertemente.

Tabla 3. Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores NiMo-Q a 200°C.

Catalizador	C <sub>LEWIS</sub> , mmol/g	C <sub>BRÖNSTED</sub> , mmol/g
NiMo-CyDTA	1.74	0.13
NiMo-EDTA	1.64	0.14
NiMo-AM	2.12	0.15
NiMo-AC	1.47	0.09

### *Catalizadores trimetálicos*

Los espectros de FT-IR en la región de 1700 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Figura 36**) exhiben las señales típicas asociadas a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Las bandas a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1610  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a sitios ácidos de Lewis, una banda de menor intensidad a 1575  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a piridina enlazada por puente de hidrógeno con grupos hidroxilo. El hombro ancho observado aproximadamente a 1637  $\text{cm}^{-1}$  normalmente es asignado a la vibración simétrica de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted, de igual forma las bandas amplias de baja intensidad localizadas en 1532  $\text{cm}^{-1}$  y 1548  $\text{cm}^{-1}$  (1532  $\text{cm}^{-1}$  para catalizadores NiMoW(0.4, 0.9) y 1548  $\text{cm}^{-1}$  para los catalizadores NiMoW(0.15, 0.65)) son también asociadas a sitios ácidos de Brönsted. La banda de menor intensidad a 1488  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la contribución de la vibración simétrica de ambos sitios ácidos de Lewis y Brönsted [119, 135, 136]. En especial podemos observar que la aparición de la banda poco intensa cercana a 1532  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente a los catalizadores NiMoW(0.4) y NiMoW(0.9) podría sugerir la existencia de una mayor cantidad de especies precursoras de las especies activas en la superficie de los catalizadores, ya que esta banda no aparece en ninguno de los otros dos catalizadores y los resultados de actividad catalítica revelan que estos son los materiales más activos entre los cuatro catalizadores trimetálicos estudiados.

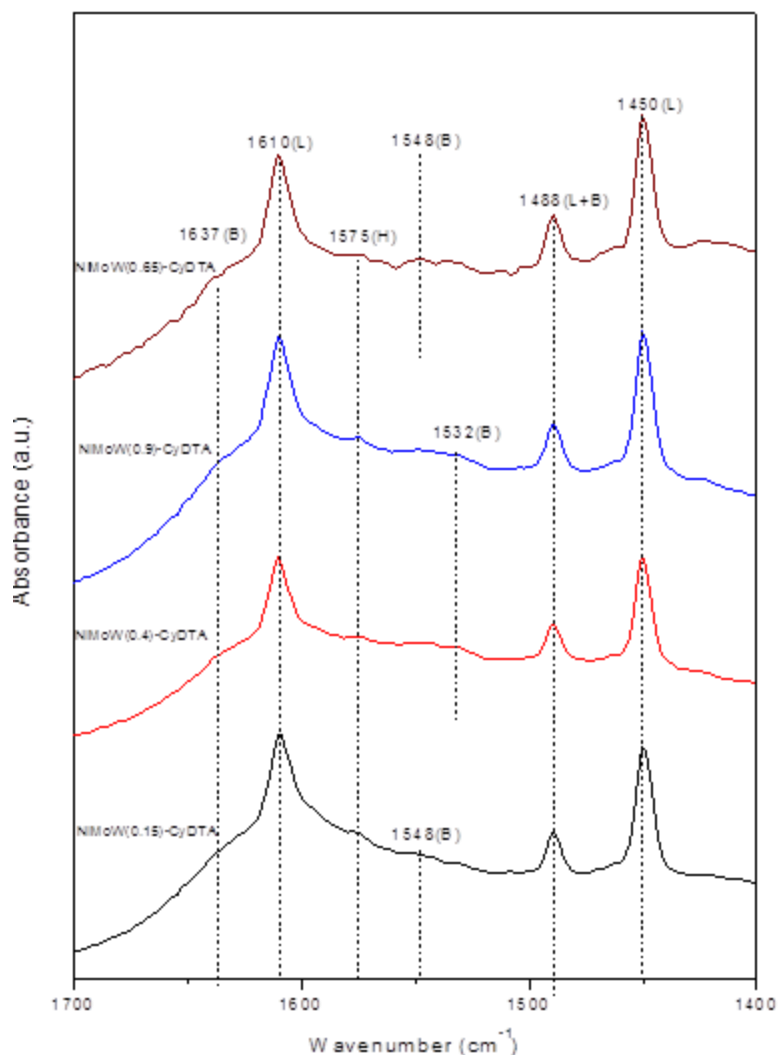


Figura 35. Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de NiMoW(0.15, 0.4, 0.65, 0.9)-CyDTA. Siendo B: Piridina adsorbida a sitios de Brönsted y Lewis: Piridina coordinada a sitios de Lewis.

La cantidad de piridina adsorbida ( $\text{cm}^3$ ) por mg de catalizador se obtiene de acuerdo a las ecuaciones para sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [119].

A partir del área bajo la curva de las bandas localizadas a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Lewis) y a  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Brönsted) para los materiales NiMoW(0.15, 0.4, 0.65, 0.9)-CyDTA, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted por masa de catalizador (ver **Anexos**). Con los datos que se indica en la **Tabla 4**, se observa que la acidez de Lewis y de Brönsted varió en el siguiente orden: NiMoW(0.9) > NiMoW(0.15) > NiMoW(0.65) > NiMoW(0.4).

Tabla 4. Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA a 200° C.

Catalizador	C <sub>LEWIS</sub> , mmol/g	C <sub>BRÖNSTED</sub> , mmol/g
NiMoW(0.15)-CyDTA	1.70	0.08
NiMoW(0.4)-CyDTA	1.37	0.11
NiMoW(0.65)-CyDTA	1.60	0.15
NiMoW(0.9)-CyDTA	1.87	0.11

Podemos notar que la más alta acidez total pertenece a la muestra con una relación molar de  $W/Mo = 0.9$ . Esto indica que al agregar una mayor cantidad de W en un catalizador trimetálico con CyDTA como agente ligante fue posible obtener un material con mayor concentración de sitios ácidos de Lewis y Brönsted con respecto a los materiales sintetizados con menores cantidades de W incorporado a la estructura de los catalizadores. Se observa una relación con respecto a la cantidad adsorbida de piridina para ambos tipos de sitios ácidos (B y L) y la alta actividad catalítica para el material NiMoW(0.9)-CyDTA, este catalizador por lo tanto podría sugerir la aparición de una mayor cantidad de especies precursoras de las especies activas.

Por otra parte, la elevada aparición de sitios ácidos de Lewis con respecto a sitios ácidos de Brönsted en todos los catalizadores se asocia a la existencia de vacancias aniónicas y deficiencias electrónicas, formadas sobre la superficie catalítica.

La desgasificación de las muestras antes de la medición podría conducir a la remoción de grupos -OH por lo que la señal de los sitios ácidos de Brönsted decrece fuertemente.

Finalmente, mediante esta técnica de caracterización y de acuerdo con los resultados cuantitativos encontrados, podemos observar la poca intensidad y baja concentración de piridina en bandas pertenecientes a sitios ácidos de Brönsted, esto es muy probable debido a la incorporación del quelante CyDTA y al tipo de molécula sonda (piridina) utilizada en la medición de los espectros, esto podría conducir a que la señal de los sitios ácidos de Brönsted decrezca fuertemente.

## 4.2. Caracterización de los catalizadores en su estado de sulfuros

### 4.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los catalizadores fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión, ya que los sulfuros de metales de transición son las fases activas para la reacción de HDS. Es bien sabido que las fases de  $\text{Mo(W)S}_2$  adoptan una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal. Con relación a la morfología del soporte, en las imágenes de TEM, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas, colapsadas y poros, se pueden apreciar de igual forma las franjas características de  $\text{Mo(W)S}_2$  como estructuras laminares, el espacio observado entre las franjas de ambas series de catalizadores ( $\sim 0.61$  nm) coincide con el espaciamiento (0.62 nm) interplanar del plano basal (002) en la fase de  $\text{Mo(W)S}_2$  [137, 138]. Se puede apreciar una buena dispersión de las fases la cual se corrobora mediante el apoyo de análisis por rayos X. El análisis estadístico del tamaño de cristal revela que existe un ligero incremento en los materiales trimetálicos que su contraparte los catalizadores bimetálicos, en tanto la longitud de las láminas tiende a favorecer ligeramente a los segundos mencionados.

Todos los catalizadores muestran las franjas típicas de cristales de  $\text{MoS}_2$ , la localización de las láminas de  $\text{Mo(W)S}_2$  en el soporte Ti-HMS para los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se muestran en las **Figuras 36 y 37**. En general, los materiales que muestran el mayor incremento en la densidad de apilamiento de  $\text{Mo(W)S}_2$  son los catalizadores NiMo-AC para la serie de catalizadores bimetálicos y el material NiMoW-CyDTA 0.9 para el caso de catalizadores trimetálicos, de igual forma los materiales de menor tamaño y longitud del cristal son el catalizador NiMo-EDTA y NiMoW-CyDTA 0.65 para los casos bimetálicos y trimetálicos respectivamente. De acuerdo a la literatura una mayor densidad de  $\text{Mo(W)S}_2$  en los catalizadores podría ser factor positivo para la actividad catalítica en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT [139]. La distribución de la longitud del apilamiento y número de franjas se muestran en las **Tablas 5 y 6**, respectivamente. Los datos mostraron partículas más grandes que se forman en los catalizadores con quelantes CyDTA y AC incorporados para el caso de los materiales bimetálicos y con relaciones atómicas de wolframio a 0.4 y 0.9 para el caso de los trimetálicos (**Figuras 36 a), c)** y **Figuras 37 b)**,

d)). Finalmente, la distancia interplanar fue mayor en los catalizadores bimetálicos con CyDTA y AC incorporados y en los catalizadores trimetálicos con relaciones atómicas de wolframio a  $W/Mo = 0.4$  y  $0.9$  que sus contrapartes correspondientes de AM y EDTA (bimetálicos) y  $W/Mo = 0.15$  y  $0.65$  (trimetálicos). Los valores registrados de  $Mo(W)S_2$  para ambas series de catalizadores son  $0.63, 0.62$  nm vs  $0.61, 0.6$  nm (CyDTA, AC vs AM, EDTA) así como  $0.63, 0.61$  nm vs  $0.6, 0.59$  nm ( $W/Mo = 0.4, 0.9$  vs  $W/Mo = 0.65, 0.15$ ).

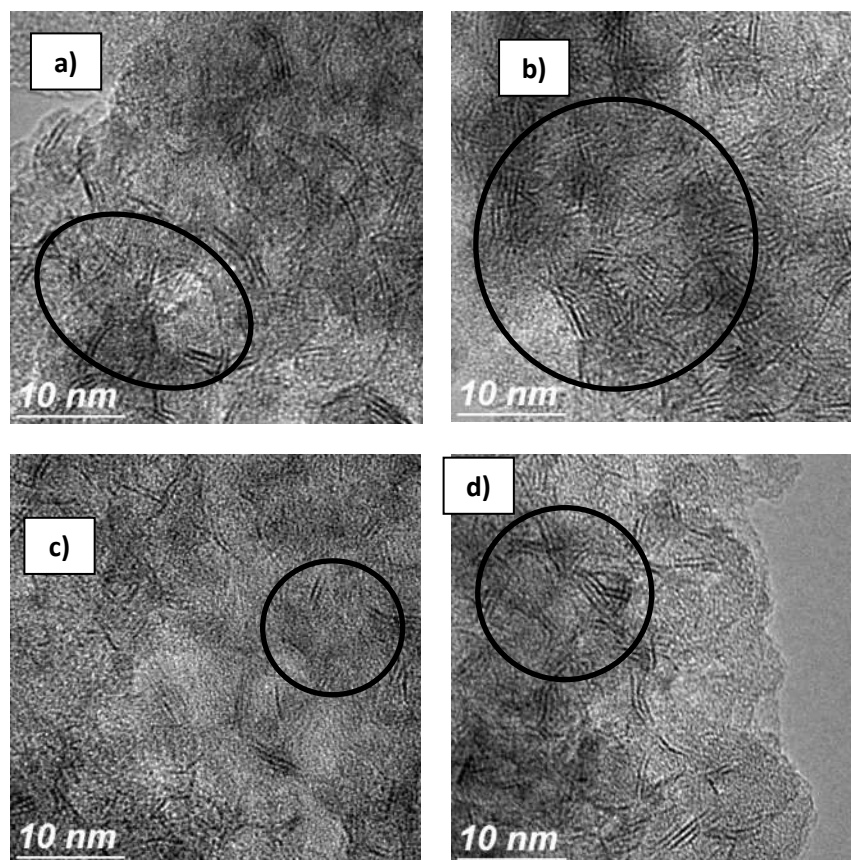


Figura 36. Imágenes por TEM de los catalizadores:  
a) NiMo-AC, b) NiMo-AM, c) NiMo-CyDTA y d) NiMo-EDTA.

Es probable que la contribución de los quelantes evitara la sinterización de la fase  $Mo(W)S_2$  durante la etapa de sulfuración, lo cual puede atribuirse al efecto de aislamiento proporcionado por las especies carbonosas.

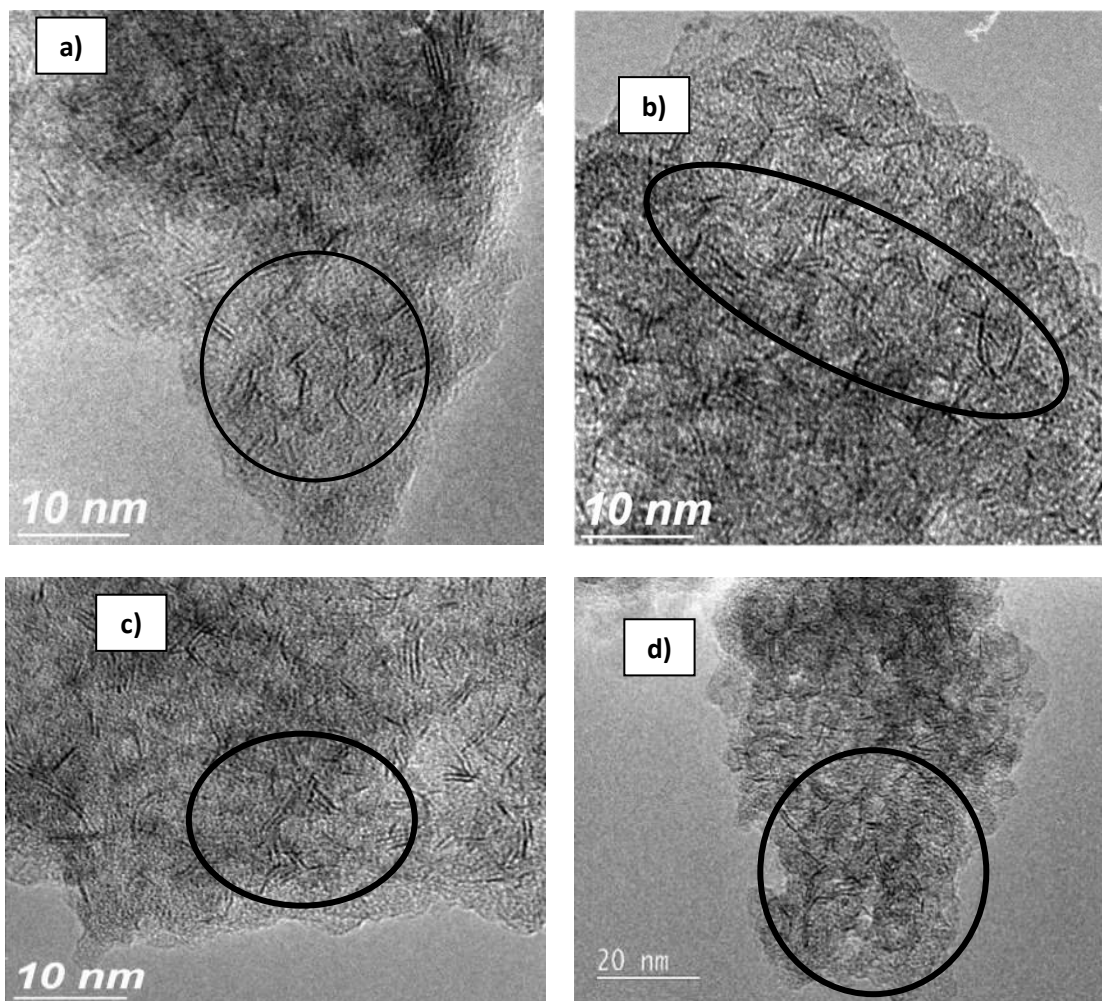


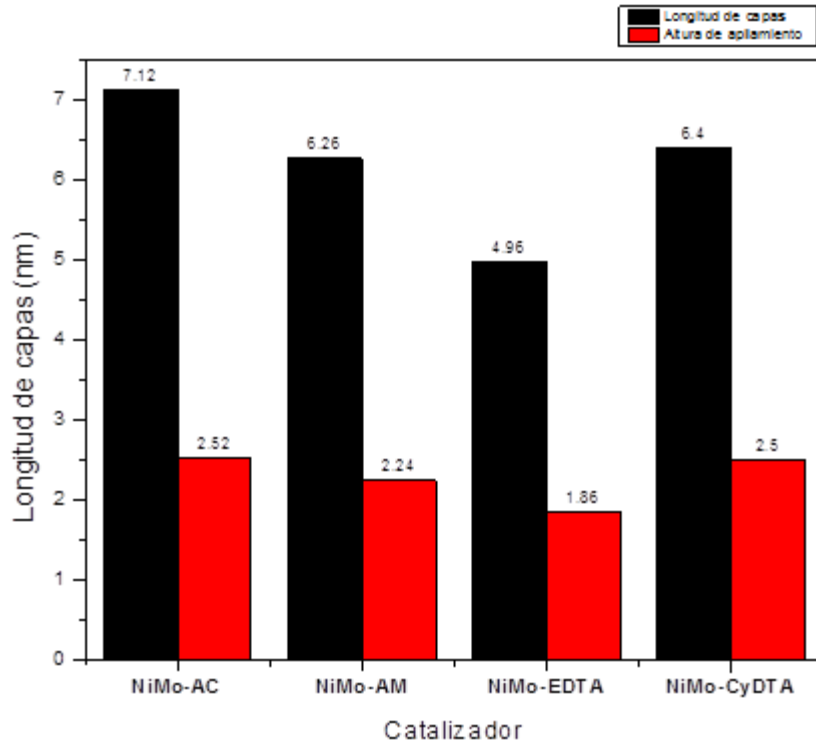
Figura 37. Imágenes por TEM de los catalizadores:  
a) NiMoW-CyDTA 0.15, b) NiMoW-CyDTA 0.4, c) NiMoW-CyDTA 0.65 y d) NiMoW-CyDTA 0.9.

Tabla 5. Resumen del tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub>, en los diferentes catalizadores bimetalicos NiMoQ.

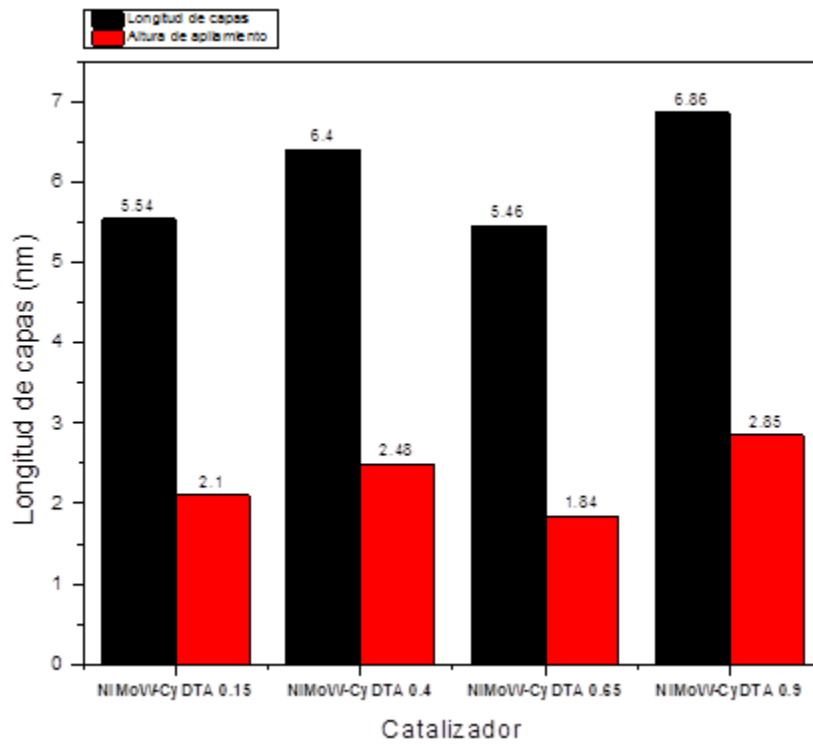
CATALIZADOR	Longitud de Planos (nm)					
	NiMo-AC	Longitud de Capas	7	6	7	8.5
Altura de Apilamiento		2.4	2.7	2.1	3.2	2.2
NiMo-AM	Longitud de Capas	5.6	7.2	6.6	6.3	5.6
	Altura de Apilamiento	2	2.1	2.4	2.5	2.2
NiMo-EDTA	Longitud de Capas	4.7	4.7	4.9	5.5	5
	Altura de Apilamiento	1.5	2	1.9	2	1.9
NiMo-CyDTA	Longitud de Capas	6.6	5.9	6.9	6.5	6.1
	Altura de Apilamiento	2.8	2.2	2.4	2.9	2.1

Tabla 6. Resumen del tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub>, en los diferentes catalizadores trimetalicos de NiMoW(X)-CyDTA.

CATALIZADOR	Longitud de Planos (nm)					
	NiMoW-CyDTA 0.15	Longitud de Capas	5.6	6.2	5.3	5.2
Altura de Apilamiento		2.1	2.5	2.6	1.7	1.6
NiMoW-CyDTA 0.4	Longitud de Capas	5.8	7.5	6	7.3	5.4
	Altura de Apilamiento	2.3	3.1	2.6	2.1	2.3
NiMoW-CyDTA 0.65	Longitud de Capas	5.3	6.1	4.9	5.7	5.3
	Altura de Apilamiento	1.9	2.1	1.8	1.6	1.8
NiMoW-CyDTA 0.9	Longitud de Capas	6.3	6.9	7.3	7.9	5.9
	Altura de Apilamiento	2.6	3.1	2.3	3.4	2.3



a)



b)

Figura 38. Promedio del tamaño de cristales en el análisis TEM de los catalizadores de NiMoQ/HMS-Ti (a) y NiMoW(X)-CyDTA/HMS-Ti (b).

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

##### *Catalizadores bimetalicos (estado de sulfuros)*

En la **Figura 39** se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores sulfurados bimetalicos con quelantes de CyDTA, EDTA, AM y AC incorporados soportados en HMS modificada con titanio. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103), (105) y (110) con señales en 14, 33, 40, 50 y 58° 2 $\theta$  ( $2\theta = x$  “ángulo de difracción”) respectivamente, correspondientes a estructuras pobremente cristalinas de 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 8-237). La distribución de los espectros exhiben un fuerte pico en el plano 002 en la región de ángulo bajo y una región amplia entre  $2\theta = 30^\circ$  a  $2\theta = 63^\circ$ . Esta región contiene numerosas reflexiones con máximos bien definidos para los planos 100 y 110, un pico amplio en el plano 103 y un pico ancho en 105. El espectro 103 indica que la secuencia de apilamiento de molibdenita 2H (dos capas hexagonales) se retiene en los cristalitos. La forma asimétrica del 100 es característica de las estructuras de rejilla de capa aleatoria en las que las capas se desplazan una con respecto a la otra. Sin embargo, la forma del pico de difracción 002 es relativamente ajena a las estructuras de rejilla de capa aleatoria, una mayor claridad en la intensidad de este pico es observada la cual se asocia con un mayor apilamiento de las capas de Mo(W)S<sub>2</sub> en la dirección del eje “c” [139]. Además se observa la presencia de una banda amplia aproximadamente en  $2\theta = 23^\circ$  característica de la sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>).

No se observa claramente la presencia de especies de níquel. La baja intensidad de estos picos indica que las especies soportadas podrían estar bien dispersas en la superficie de los soportes.

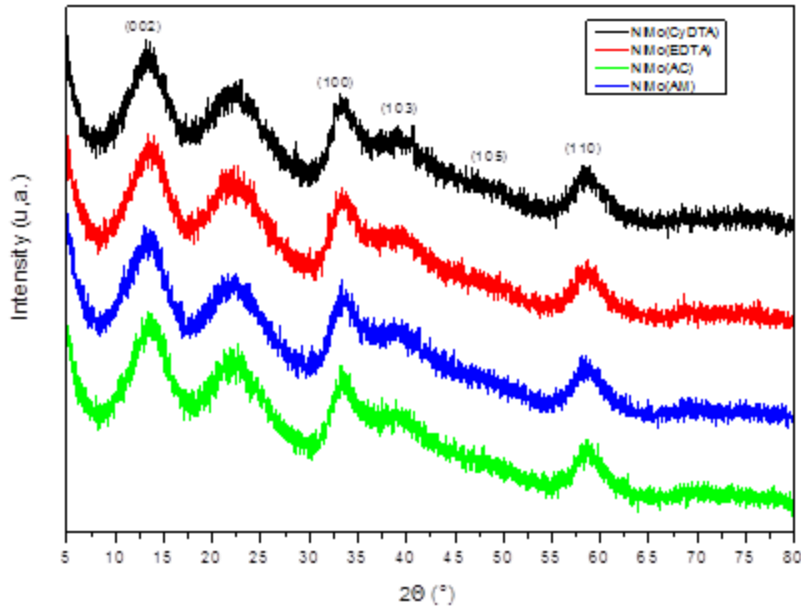


Figura 39.- Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMo-Q (Q = CyDTA, EDTA, AM y AC) en su estado de sulfuros.

#### *Catalizadores trimetálicos (estado de sulfuros)*

En la **Figura 40** se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores trimetálicos sulfurados con diferentes relaciones atómicas de W/Mo incorporando CyDTA como agente quelante soportados en HMS modificada con titanio. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103), (105) y (110) con señales en 14, 33, 40, 50 y 58°  $2\theta$  ( $2\theta = x$  “ángulo de difracción”) respectivamente, correspondientes a estructuras pobremente cristalinas de  $2H-MoS_2$  y  $WS_2$  (JCPDS-ICDD 8-237, 37-1492). Al variar las cantidades de wolframio en el catalizador, se observa modificación en la intensidad del pico (002), principalmente en los catalizadores con relaciones atómicas ( $W/Mo = 0.9$  y  $0.4$ ), los cuales se relacionan con un mayor apilamiento de las capas de  $Mo(W)S_2$  en la dirección del eje “c”, además se observa la presencia de una banda amplia aproximadamente en  $2\theta = 23^\circ$  característica de la sílice amorfa ( $SiO_2$ ). No se observa claramente la presencia de especies de níquel. La baja intensidad de estos picos indica que las especies soportadas podrían estar bien dispersas en la superficie de los soportes.

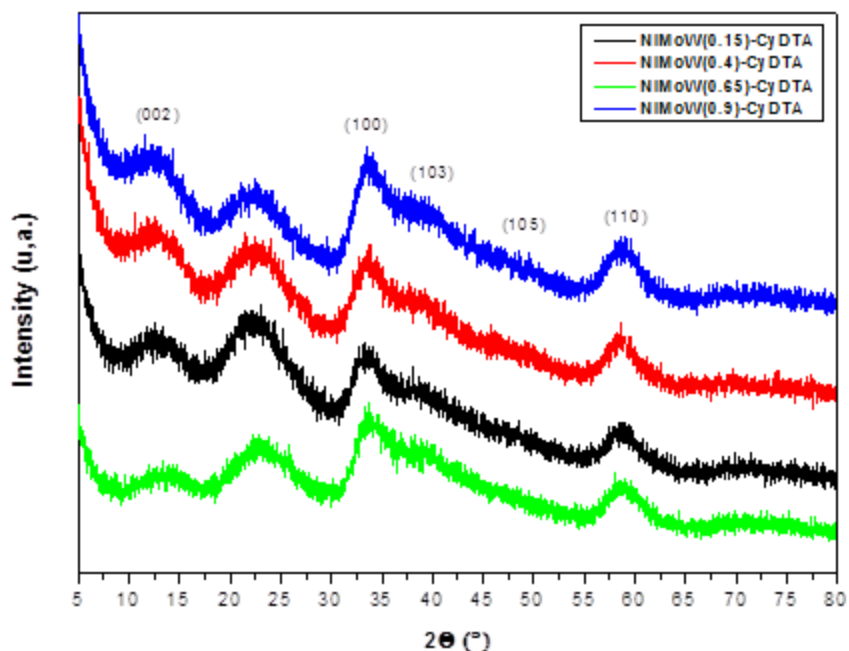


Figura 40.- Difractograma de rayos X de los catalizadores NiMoW(X)-CyDTA ( $X = 0.15, 0.4, 0.65$  y  $0.9$ ) en su estado de sulfuros.

#### 4.2.3. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

La actividad catalítica y el porcentaje (%) de conversión de DBT y 4,6-DMDBT se presentan en las **Tablas 7-12**. Los productos obtenidos después de la conversión del DBT son el bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos biciclohexilo (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID) en tanto que los productos de la conversión del 4,6-DMDBT son el 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos dimetilbiciclohexilo (DMBCH) y metilciclohexiltolueno (MCHT) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID). Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$Selectividad_{DBT} = \frac{(BCH) + (CHB)}{(BF)} \quad Selectividad_{4,6-DMDBT} = \frac{(DMBCH) + (MCHT)}{(3,3' - DMBF)}$$

Respecto a la actividad catalítica, los materiales evaluados mostraron un buen desempeño y alta actividad en la reacción de HDS de DBT a excepción del catalizador trimetálico NiMoW(0.65)-CyDTA/HMS-Ti (56%), el resto de los catalizadores (NiMo-Q/HMS-Ti y NiMoW(X)-CyDTA/HMS-Ti) registran valores de conversión de 77-100%.

De acuerdo a la velocidad global de reacción se observó la siguiente tendencia:

#### *Catalizadores Bimetálicos*

NiMo-CyDTA/HMS-Ti > NiMo-AM/HMS-Ti > NiMo-AC/HMS-Ti > NiMo-EDTA/HMS-Ti.

#### *Catalizadores Trimetálicos*

NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.9)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.15)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.65)-CyDTA/HMS-Ti.

Se observó una destacable actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT para los catalizadores de NiMo-CyDTA/HMS-Ti y NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti registrando valores de conversión por arriba del 90%.

En general, se observa que la incorporación del wolframio al catalizador disminuye la actividad catalítica en un sistema trimetálico de Ni, Mo y W esto puede ser asociado a la formación de partículas grandes de wolframio originadas probablemente por el método de síntesis el cual se ve relacionado en la disminución del diámetro de poro de los catalizadores.

De igual forma el agregar EDTA como quelante merma la actividad catalítica en un sistema bimetálico NiMo el cual puede relacionarse al poder de solubilidad que presenta la molécula al ser el más bajo de los quelantes estudiados de igual forma la constante de estabilidad del compuesto es menor en comparación a su similar CyDTA el cual muestra los mejores resultados. Por otro lado, la adición de poca a moderada-alta cantidad de wolframio (W/Mo = 0.15, 0.65) disminuye el desempeño en la reacción de HDS de DBT

comparado con el mostrado por los catalizadores NiMoW(0.4)-CyDTA/Ti-HMS y NiMoW(0.9)-CyDTA/Ti-HMS. Este comportamiento podría estar relacionado con una serie de propiedades físicas y químicas en el soporte.

Por otra parte, respecto a la selectividad en la HDS de DBT se observó una tendencia hacia la trayectoria de desulfurización directa para ambas series de catalizadores (DSD):

#### *Catalizadores Bimetálicos*

NiMo-CyDTA/HMS-Ti 60 > NiMo-EDTA/HMS-Ti 60 > NiMo-AC/HMS-Ti 60 > NiMo-AM/HMS-Ti 60.

#### *Catalizadores Trimetálicos*

NiMoW(0.65)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.15)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.9)-CyDTA/HMS-Ti > NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti 60.

Caso contrario en la selectividad de la HDS de 4,6-DMDBT donde la tendencia favorece la trayectoria de la hidrogenación (HID) para los dos catalizadores evaluados (NiMo-CyDTA y NiMoW(0.4)-CyDTA).

Estos comportamientos podrían estar relacionados con la estructura y morfología de los materiales sintetizados.

Tabla 7. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores bimetálicos utilizados en la HDS de DBT.

<b>Catalizador</b>	<b>% de Conversión</b>	<b>Velocidad Global mol·(g<sub>CAT</sub>·s)<sup>-1</sup></b>
<b>NiMo-CyDTA/HMS-Ti 60</b>	<b>100</b>	<b>131E-8</b>
<b>NiMo-AM/HMS-Ti 60</b>	<b>100</b>	<b>85E-8</b>
<b>NiMo-AC/HMS-Ti 60</b>	<b>94</b>	<b>72E-8</b>
<b>NiMo-EDTA/HMS-Ti 60</b>	<b>78</b>	<b>41E-8</b>

Tabla 8. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores trimetálicos utilizados en la HDS de DBT.

Catalizador	% de Conversión	Velocidad Global $\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$
NiMoW(0.15)-CyDTA/HMS-Ti	77	69E-8
NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti	98	131E-8
NiMoW(0.65)-CyDTA/HMS-Ti	56	42E-8
NiMoW(0.9)-CyDTA/HMS-Ti	94	70E-8

Tabla 9. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores NiMo-CyDTA y NiMoW-CyDTA = 0.4 utilizados en la HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	% de Conversión	Velocidad Global $\text{mol} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$
NiMo-CyDTA/HMS-Ti	96	38E-8
NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti	98	41E-8

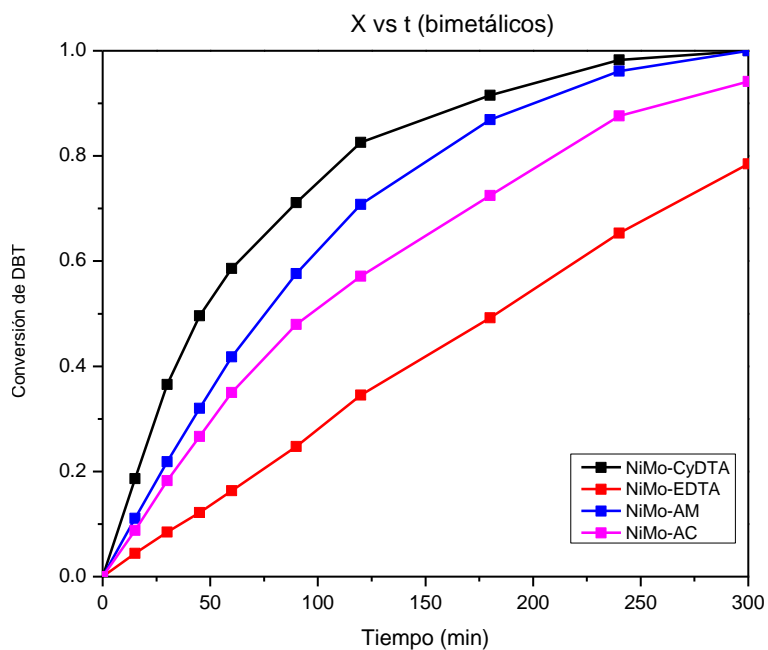


Figura 41. Conversión de DBT sobre los distintos catalizadores bimetalógicos incorporando quelantes de CyDTA, EDTA, ácido málico y ácido cítrico.

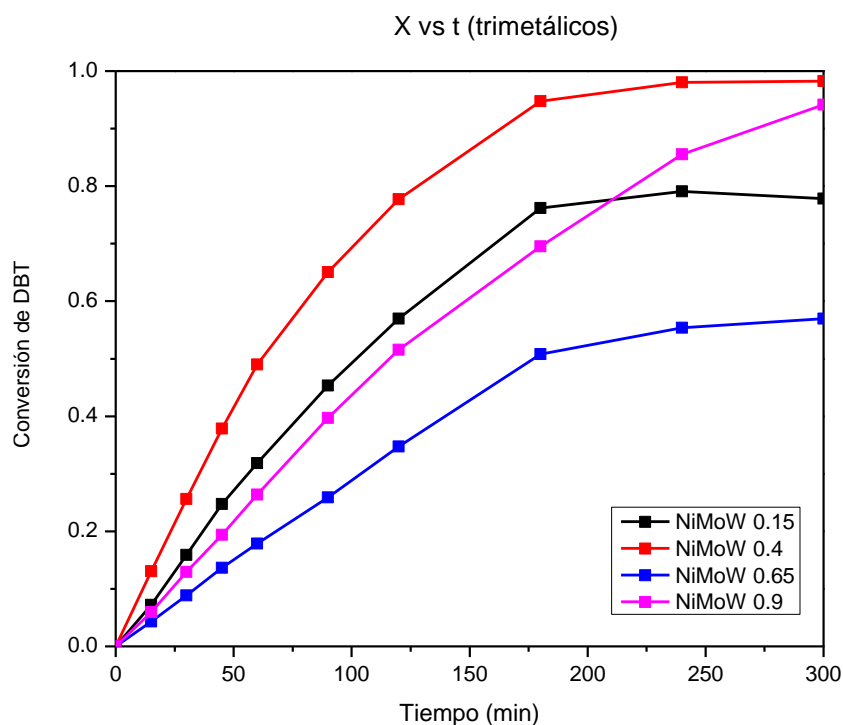


Figura 42. Conversión de DBT sobre los distintos catalizadores trimetálicos a diferentes relaciones de W/Mo = 0.15, 0.4, 0.65 y 0.9.

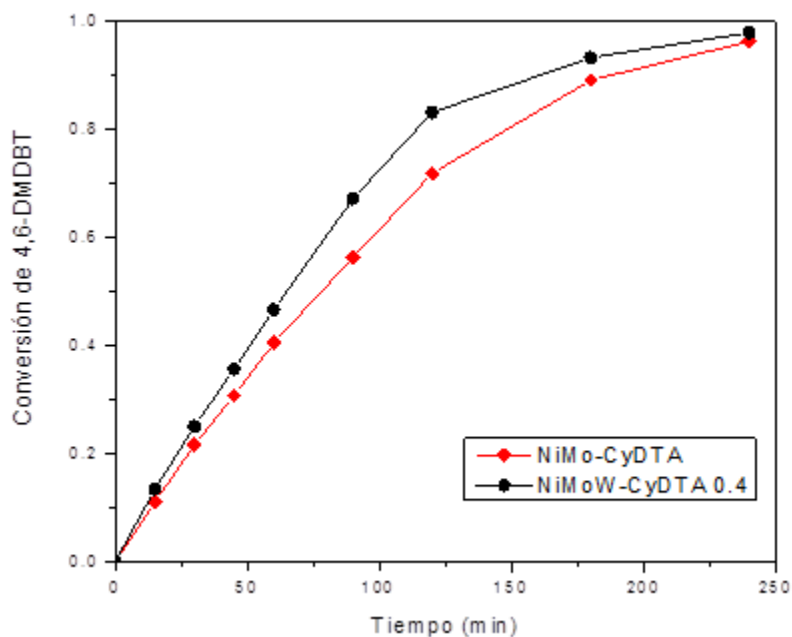


Figura 43. Conversión de 4,6-DMDBT sobre los catalizadores seleccionados NiMo-CyDTA/HMS-Ti y NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti.

Tabla 10. Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores bimetálicos utilizados en la HDS de DBT.

<b>SELECTIVIDAD A 30% DE CONVERSION</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>HID</b>	<b>DSD</b>	<b>HID/DSD</b>
<b>NiMo-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>21%</b>	<b>78%</b>	<b>0.28</b>
<b>NiMo-AM/HMS-Ti</b>	<b>31%</b>	<b>68%</b>	<b>0.46</b>
<b>NiMo-AC/HMS-Ti</b>	<b>20%</b>	<b>79%</b>	<b>0.36</b>
<b>NiMo-EDTA/HMS-Ti</b>	<b>24%</b>	<b>75%</b>	<b>0.33</b>

Tabla 11. Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores trimetálicos utilizados en la HDS de DBT.

<b>SELECTIVIDAD A 30% DE CONVERSION</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>HID</b>	<b>DSD</b>	<b>HID/DSD</b>
<b>NiMoW(0.15)-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>31%</b>	<b>68%</b>	<b>0.46</b>
<b>NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>42%</b>	<b>57%</b>	<b>0.75</b>
<b>NiMoW(0.65)-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>26%</b>	<b>73%</b>	<b>0.36</b>
<b>NiMoW(0.9)-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>33%</b>	<b>66%</b>	<b>0.51</b>

Tabla 12. Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores trimetálicos utilizados en la HDS de 4,6-DMDBT.

<b>SELECTIVIDAD A 50% DE CONVERSION</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>HID</b>	<b>DSD</b>	<b>HID/DSD</b>
<b>NiMo-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>88%</b>	<b>11%</b>	<b>8</b>
<b>NiMoW(0.4)-CyDTA/HMS-Ti</b>	<b>86%</b>	<b>13%</b>	<b>6.32</b>

## V. CONCLUSIONES

### 5.1. Conclusiones

La incorporación de wolframio al catalizador bimetálico NiMo con CyDTA como quelante en términos generales disminuye la actividad catalítica en la HDS de DBT, sin embargo a cantidades moderadas de wolframio el catalizador desempeña un buen comportamiento catalítico en ambas moléculas reactivas (DBT y 4,6-DMDBT), esto podría adjudicarse a varios factores (estructura, acidez, propiedades texturales del soporte, morfología, etc.) de acuerdo a los resultados texturales concluimos que el diámetro de poro podría influenciar al decrecer en comparación del tamaño de poro mostrado por los catalizadores libres de wolframio al cual se le podría asociar a la formación de cúmulos y obstaculizar posibles sitios activos. El comportamiento antes mencionado se reflejó de igual manera en la selectividad de los catalizadores trimetálicos al ser observadas tendencias mayores hacia la ruta de hidrogenación, no obstante la selectividad de todos los catalizadores es hacia la trayectoria de desulfurización directa.

Respecto a los patrones observados por rayos X podemos concluir que los materiales presentan una buena dispersión de las fases o bien, los posibles cristales formados son de un tamaño menor a 4 nm los cuales no alcanzan a ser detectados por el equipo. Se pueden observar en todos los casos materiales de características amorfas representativos de la sílice incorporada en los soportes catalíticos, de las dos series de catalizadores (bimetálicos y trimetálicos). Siendo entonces el catalizador NiMo-AM como el único material que muestra un patrón de difracción, se concluye que la buena dispersión antes mencionada, se atribuye a la estabilidad que proporcionan los agentes ligantes formados por los diferentes complejos de Ni en las soluciones de Ni-Q usadas para la impregnación de los catalizadores. Se deduce entonces que los complejos metálicos favorecen la dispersión de las especies a través de la impregnación de los complejos sobre la superficie del soporte. Infiriendo que la formación de probables complejos del tipo SiO-Ni-Q están relacionados al desempeño catalítico y la sulfuración de la fase Mo(W)S<sub>2</sub>. Derivando que la presencia de los compuestos quelantes proveen una fuerte interacción metal-soporte que nos dirige a una

incrementada disponibilidad de especies metálicas y un alto grado de sulfuración de Mo(W).

Adicionalmente los agentes quelantes proporcionan un efecto de aislamiento para las especies metálicas soportadas, en el caso de las especies de Ni soportadas el quelante con CyDTA parece retrasar de manera más eficiente el proceso de reducción del níquel a temperaturas más altas aumentando la promoción de Mo(W)S<sub>2</sub> por Ni reflejando un claro incremento en la actividad catalítica en comparación del catalizador con EDTA el cual y de acuerdo a los distintos resultados mostrados se observa deficiencia en las propiedades estudiadas anteriormente teniendo con ello una actividad catalítica más baja.

Tomando en cuenta el análisis por TEM podemos observar una estrecha relación entre los catalizadores de acuerdo al tamaño y longitud de los cristales y la actividad catalítica, este efecto es similar para ambas series de materiales y puede verse asociado el factor de los quelantes y el wolframio incorporado a dicha relación por lo que podemos concluir de acuerdo a lo anterior propuesto que los agentes ligantes tales como CyDTA, AM y AC desarrollan un mayor retardo en la reducción del promotor Ni originando una cantidad más alta de fases activas Mo(W)S<sub>2</sub> observadas en forma de estructuras laminares las cuales destacan por presentar una densidad de apilamiento y longitud de láminas superior a su contraparte del catalizador con EDTA, ésta misma tendencia se observa en los materiales trimetálicos los cuales independientes a la cantidad de wolframio incorporado, la relación conversión de DBT vs tamaño de cristal se refleja de manera importante, donde los catalizadores con relaciones de 0.9 y 0.4 presentan la mayor actividad catalítica así como las mejores propiedades estructurales de acuerdo a los análisis estadísticos obtenidos mediante las micrografías de los respectivos catalizadores, de manera tal que podemos inferir que el desempeño catalítico se ve beneficiado gracias a la muy probable buena dispersión y mayor densidad de fases formadas depositadas en los poros, es posible que parte de los precursores estén dispersos en la superficie externa del soporte como se observa en el caso del catalizador NiMoW-CyDTA 0.9.

Los materiales bimetálicos con EDTA incorporado muestran la más baja actividad catalítica esto puede deberse al bajo poder de disociación y estabilidad que presenta la molécula en comparación de su similar compuesto CyDTA. De igual forma, los

catalizadores con CyDTA y A.M. presentan los mejores resultados catalíticos, los cuales concluimos están vinculados a una mejor dispersión de los metales en la superficie y poros de los materiales, no con ello considerando que los tamaños de poro son más estrechos que los catalizadores con EDTA y A.C.

Se observó que los catalizadores con CyDTA y con cantidades moderadas-bajas de wolframio son los más activos catalíticamente presentando los mejores resultados cinéticos en las reacciones de HDS con DBT y 4,6-DMDBT al arrojar resultados atractivos de velocidad de reacción, porciento de conversión y selectividad.

De acuerdo a los resultados de los espectros obtenidos por la técnica DRS-UV-vis, la aportación de iones metálicos ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{W}^{6+}$ ) en coordinación octaédrica es superior que su contraparte en coordinación tetraédrica para ambas series de catalizadores. Finalmente, deducimos que la dificultad en la reducción de las especies en coordinación tetraédrica se establece como un obstáculo para la activación de las fases.

Podemos concluir que los atractivos resultados catalíticos se sustentan en la mayoritaria contribución de las especies octaédricas.

## 5.2. Recomendaciones

Tomando en cuenta los resultados obtenidos y los objetivos planteados en un inicio podemos considerar como punto adicional los siguientes aspectos a tomar en cuenta:

- Profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos del material.
- Investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas, es decir, hacer mayor caracterización con otras técnicas como: análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción con Amoníaco a Temperatura Programada (TPD- $\text{NH}_3$ ), estudiar el grado de envenenamiento del catalizador por análisis Termogravimétrico (TGA-TPO) y espectroscopia Raman.

Contemplando un trabajo futuro también se puede modificar a la fase activa (Mo, W), o bien, cambiar metales precursores de Ni por otros tales como Co ó Fe para probablemente generar catalizadores más activos en la reacción de HDS del DBT y 4,6-DMDBT.



## VI. BIBLIOGRAFÍA

1. Stiefel, E. I., Pan, Wie-Hin, Chianelli, R. R., and Ho, T. C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiomethylate precursors. US Patent No. 4,581,125.
2. 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: 5083-5089.
3. Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2-9.
4. Takatsuka, T., Inoue, S., Wada, Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today* 39: 69-75.
5. Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts an old story with new challenges. *Catalysis Today* 36: 375-391.
6. Furimsky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52: 381-495.
7. Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
8. Chianelli, R. R., Pecoraro, T. A. 1985. Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts. U.S. Patent No. 4,508,847.
9. Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125-133.
10. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.
11. Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis*. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.
12. Breyse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M. 2003. Deep desulfurization: reaction, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today* 84: 129-138.
13. Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriyama K., Hagiwara, K. 2006. Development of Ultra-deep HDS catalysts for production of clean diesel fuels. *Catalysis Today* 111: 188-193.
14. Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Reverté. 7ª reimpression, p. 505-507.

15. 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: 12-22.
16. 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. AkzoNobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1-15.
17. Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. *Advances in Catalysis*. Academic Press Vol. 42 p. 345.
18. Sonnemans, J.W.M., Gerritsen, L.A., Inoue, Y. 1998. Mid-distillate: Quality and Quantity Problem. Akzo Nobel Catalysts Symposium.
19. Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdenum sulfide hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
20. Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
21. Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151-160.
22. López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., SánchezValente, J., Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538° C+ vacuum residue. *Catalysis Today* 109: 69-75.
23. Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
24. Gosselink, J.W. 1998. Sulfide Catalysts in refineries. *CatTech* 4: 127-144.
25. Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49: 87-97.
26. Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
27. Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. 1993. Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 140: 184-189.

28. Michaud, P., Lemberon, J.L., Pérot, G. 1998. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene : Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General* 169: 343-353.
29. Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187: 179-186.
30. 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: 359-369.
31. 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: 1015-1021.
32. Weisser, O., and Landa, S. 1973. *Sulfide Catalysis: Their properties and Applications.* Pergamon Press, New York, p. 506.
33. Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227: 83-96.
34. Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., Pannisod, P. 1986. The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis* 102: 275-288.
35. Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.
36. Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43: 1-5.
37. 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 <sup>35</sup>S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis* 170: 286-294.
38. Schuit, G. C. A, and Gates, B. C. 1973. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 19, 417-438.
39. Voorhoeve, R. J. H. 1971. Electron spin resonance study of active centers in nickel tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* 23: 236-242.
40. Delmon B. 1979. Proc. 3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum, climax molybdenum compounds, 73.

41. Karroua, M., Matralis, H. K., Grange, P., Delmon, B. 1993. Synergy between “NiMoS” and  $\text{Co}_9\text{S}_8$  in the Hydrogenation of Cyclohexene and Hydrodesulfurization of Thiophene. *J. of Catalysis* 139: 371-374.
42. Vrinat, M.L. 1983. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. *Applied Catalysis A*: 6:137-158.
43. Topsøe, H. and Clausen, B.S. 1986. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A*: 25:273-295.
44. Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramírez, J., Massoth, F. E. 1994. Effect of the  $\text{MoS}_2$  morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 26: 25-35.
45. Suvanto, M., Rätty, J., Pakkanen, T.A. 1999. Catalytic activity of carbonyl precursor based  $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General* 181: 189-199.
46. López Cordero, R., López Agudo, A. 2000. Effect of water extraction on the surface properties of  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 202: 23-25.
47. Sakashita, Y., Araki, Y., Shimada, H. 2001. Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 215: 101-110.
48. Shimada, H., 2003. Morphology and orientation of  $\text{MoS}_2$  clusters on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 86:17-29.
49. Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. and Kubota, T. 2004. Evaluation of the maximum potential activity of  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 222: 143-151.
50. Thomazeau, C., Geantet, C., Lacroix, M., Danot, M. and Harle, V. 2005. EXAFS Characterization of New Active Phases for Catalytic Hydrotreatment: Two Cations Disulfide Layers in the  $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{S}_2$  Lamellar Solution. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. Vol. 60, No. 5, p. 781-790.
51. Andonova, S., Vladov, Ch., Kunev, V., Mitov, I., Tyuliev, G., Fierro, J.L.G., Damyanova, S., Petrov, S. 2006. Study of the effect of mechanical-chemical activation of  $\text{CoMo}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiMo}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$  catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 298: 94-102.
52. Breyse, M., Portefaix, J.L. and Vrinat, M. 1991. Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 10: 489-565.
53. Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon-

- supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* 206: 295-307.
54. Kouzu, M., Kuriki, Y., Hamdy, F., Sakanishi, K., Sugimoto, Y., Saito, I. 2004. Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 265: 61-67.
55. Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K. 1997. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported sulfided molybdenum catalyst. *Catalysis Today* 39: 21-32.
56. Wei, Z.B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z. 1998. Hydrodesulfurization activity of NiMo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Applied Catalysis A: General* 167: 39-48.
57. Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I., Rynkowski, J., Ziólek, M. 2003. Hydrodesulphurization catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General* 250: 95-103.
58. Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murhali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2003.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General* 253: 165-176.
59. Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., Rayo, P. 2005. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of  $\text{TiO}_2$  incorporation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Catalysis Today* 109: 61-68.
60. Sotiropoulou, D., Yiokari, C., Vayenas, C. G., Ladas, S. 1999. An X-ray photoelectron spectroscopy study of zirconia-supported Mo and Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 183: 15-22.
61. Afanasiev, P., Cattenot, M., Geantet, C., Matsubayashi, N., Sato, K., Shimada, S. 2002. (Ni)W/ $\text{ZrO}_2$  hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis A: General* 237: 227-237.
62. 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: 115-127.
63. Venezia, A.M., La Parola, V., Deganello, G., Cauzzi, D., Leonardi, G., Predieri, G. 2002. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General* 229: 261-271.
64. Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gel supported, metal promoted  $\text{MoS}_2$  catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.

65. Massoth, F.E., Murali Dahr, G., Shabtai, J. 1984. Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support on Mo dispersion. *Journal of Catalysis* 85: 53-62.
66. Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M.A., Grange, P. 2002. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on  $ZrO_2-Al_2O_3$  and  $ZrO_2-SiO_2$  carriers. *Applied Catalysis A: General* 224: 271-284.
67. Damyanova, S., Petrov, L., Grange, P. 2003. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 239: 241-252.
68. Song, C., Reddy, K.M. 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General* 176: 1-10.
69. Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., and Gedanken, A. 2003. High loading of short  $WS_2$  slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 213: 163-175.
70. Amezcua, J.C., Lizama, L., Salcedo, C., Puente, I., Domínguez, J. M., Klimova, T. 2005. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today* 107-108: 578-588.
71. Sarbak, Z. 2001. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y-structural properties and HDS activity. *Applied Catalysis A: General* 216: 9-12.
72. Kunisada, N., Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I., Nakano, K. 2004. Novel Zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis A: General* 269: 43-51.
73. Atanasova, P., Halachev, T., Uchytíl, J., Kraus, M. 1988. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. *Applied Catalysis A: General* 38: 235-240.
74. 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/ $Al_2O_3$  Systems. *Applied Catalysis A: General* 48:353-363.
75. Lewis, J.M., Kydd, R.A., Boorman, P.M. 1989. A study of fluorided NiMo/ $Al_2O_3$  catalysts in cumene conversion and thiophene HDS reactions. *Journal of Catalysis* 120: 413-420.
76. Sarbak, Z. 1997. Acidity, cumene conversion and thiophene hydrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas. *Applied Catalysis A: General* 159: 147-157.

77. Flego, C., Parker O. 1999. Characterization of g-Alumina and borated alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 185: 137-152.
78. Altamirano, E., De los Reyes, J. A., Murrieta, F., Vrinat, M. 2005. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl- dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>sulfided catalysts. *Journal of Catalysis* 235: 403-412.
79. 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* 295:193-200.
80. 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/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalyst. II. Characterization. *Journal of Catalysis* 159: 219-229.
81. Vakros, J., Kordulis, C. 2001. On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated CoMo/□□Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 217: 287-293.
82. Zhang, Y.J., Qin, X., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. 1999. Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of Cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts. *Applied Catalysis A: General* 180: 237-245.
83. Furimsky, E. 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* 240: 1-28. Glasson, C.
84. Iwata, Y., Sato, K., Yoneda, T., Miki, Y., Sugimoto, Y., Nishijima, A., Shimada, H. 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today* 45: 353-359.
85. Pedraza, F., Fuentes, S. 2000. NiMo and Ni-W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometallates. *Catalysis Letters* 65: 107-113.
86. Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters* 86: 257-265.
87. 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: 71-80.
88. Alonso, G., and Chianelli, R.R. 2004. WS<sub>2</sub> catalysts from tetraalkylthiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis* 221: 657-661.
89. Álvarez, 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 tetraalkylammoniumthiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210:105-117.
90. Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Álvarez, L., Rico, J. L. 2004-a. Activation of tetraalkylammoniumthiotungstates for the preparation of Ni promoted WS<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 266: 29-40.
91. Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. 05. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005.
92. Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G. 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99 Vol. 1-2: 65-71.
93. 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: 124-130.
94. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G., *Applied Catalysis A: General* 308 (2006-b) 134-142.
95. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Núñez, G. and Martínez-Sánchez, R., *Sulphur magazine* 306, September-October (2006-d) 56-60.
96. Zdrzil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today* 3: 269-365.
97. 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: 193-199.
98. Livage, J. 1998. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* 41: 3-19.
99. Minato, Y., Aoki, K., Shirai, M., Arai, M. 2001. Cobalt based catalysts prepared by a sol-gel method for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 209: 79-81.
100. Hagenbach, G., Courty, Ph., and Delmon, B. 1973. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts. *Journal of Catalysis* 31: 264-273.
101. 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.
102. Sosa, M., Estrada-Guel, I., Alonso, G., Ornelas, C., De la Torre, S.D. and Martínez-Sánchez, R. 2003. Ni-Mo Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vols. 15-16 p. 745-750.
  103. Huirache-Acuña, R., Flores Z., M.I., Albiter, M.A., Estrada-Guel, I., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Bejar-Gómez, L., Alonso-Núñez, G., and Martínez-Sánchez, R. 2006-c. Ni-Mo-W Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying for HDS of Dibenzothiophene. *Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM Journal)*. Vol 8 [2] 140-145.
  104. Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., Lumbreras-Pacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez-Sánchez R., Alonso-Núñez, G., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 3 (2006-e) 285-292.
  105. Wilkinson, K., Merchán, M.D., Vasudevan, P.T. 1997. Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate. *Journal of Catalysis* 171: 325-328.
  106. Huirache-Acuña R, Pawelec B, Rivera-Muñoz E, Nava R, Espino J, Fierro JLG. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 92:168-84.
  107. Chiola, V.; Ritsko, J. E. and Vanderpool, C. D. "Process for producing low-bulk density silica." Publication No. US 3556725 A published on 19-Jan-1971.
  108. Yanagisawa, Tsuneo; Shimizu, Toshio; Kuroda, Kazuyuki; Kato, Chuzo (1990). "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63 (4): 988.
  109. Pinnavaia, T.J., Zhang, W., Pauly T.R., *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491.
  110. Galen D. Stucky, Jianglin Feng, Ferdi Schüth, and Qisheng Huo, *Chem. Mater.*, (1997), "Preparation of Hard Mesoporous Silica Spheres", 9 (1), pp 14-17.
  111. Galen D. Stucky, Pingyun Feng, Thurman E. Gier, Dongyuan Zhao, and Xianhui Bu, (1998). "Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Zeolite-like Structures Based on Gallium and Aluminum Germanates". *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (51), pp 13389-13397.
  112. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
  113. Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS<sub>2</sub> a modeling

- study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251-273.
114. Boone, W. P., and Ekerdt, J. G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single-Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. *Journal of Catalysis* 193: 96-102.
  115. Tsyganenko, A.A., Can, F., Travert, A., Maugé, F. 2004. FTIR study of unsupported molybdenum sulfide-in situ synthesis and surface properties characterization. *Applied Catalysis A: General* 268: 189-197.
  116. 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, Nos. 1-4, 81-90.
  117. Ramanathan, K., and Weller, S. 1985. Characterization of tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 95: 249-259.
  118. Reyes Rojas, A. 2005. *Notas de Difracción de rayos X*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., México.
  119. C. A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis* 141, 347-354 (1993).
  120. Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler, *Principios de Análisis Instrumental* 1990.
  121. Daniel C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 1995.
  122. Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. *Science* 267 (1995) 865.
  123. Gontier, S., Tuel, A., *Zeolites* 15 (1995) 601.
  124. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth W. J. and Beck. J. S., *Nature*, 359(1992) 710-712.
  125. R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. M. Rivera-Muñoz, C.V. Loricera, R. Nava, L. Álvarez and J.L.G. Fierro Comparison of the morphology and HDS Activity of ternary Co-Mo-W/SBA-16 catalysts: Effect of Mo/(Mo+W) ratio and Paddition, *Unpublished Results* (2012).
  126. R. Nava, J. Morales, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 321 (2007) 58–70.
  127. V.A. Suárez-Toriello, C.E. Santolalla-Vargas, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 404-405 (2015) 36-46
  128. A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid), *Appl. Catal. B* 24 (2000) 71–87.

129. J. Escobar, M. C. Barrera, A. W. Gutiérrez, J. E. Terrazas, Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier, *Fuel Processing Technology* 156 (2017) 33–42.
130. R.S.Weber, Effect of local structure on the UV–visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides, *J. Catal.* 151 (1995) 470–474.
131. P. Torres-Mancera, J. Ramírez, R. Cuevas, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Murrieta, R. Luna, Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Today* 107-108 (2005) 551–558.
132. J.G. Graselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1991, p. 352.
133. J.N. Diaz de Leon, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: effect of gallium as an additive in NiWS/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363 (2012) 311e321.
134. C.E. Santolalla-Vargas, V.A. Suarez Toriello, J.A. de los Reyes, D.K. Cromwell, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts, *Materials Chemistry and Physics* xxx (2015) 1-11.
135. X. Wang and U. S. Ozkan, Characterization of Active Sites over Reduced NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Hydrogenation of Linear Aldehydes *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1882-1890.
136. T.A. Zepedaa, A. Infantes-Molina, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, G. Torres-Otañez, B. Pawelec, *Applied Catalysis A: General* 484 (2014) 108–121.
137. J. Lambert, M. Hoogland, M. Che, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10347–10355.
138. S. Boujday, J. Lambert, M. Che, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 651–654.
139. Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.
140. Zhang, W., Pauly T.R., Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491.

## ANEXOS

En este apartado se incluyen los cálculos realizados para obtener las determinaciones cuantitativas entre otras particularidades de alguna(s) técnica(s) de estudio de los materiales catalíticos así como la síntesis de los catalizadores.

- **Síntesis del soporte de sílice hexagonal mesoporosa (HMS)**

En la preparación de los soportes se siguió la misma relación molar descrita en la bibliografía [140].

*1 mol TEOS: 0.25 mol DDA: 10 mol Etanol: 130 mol H<sub>2</sub>O: 1.125 mol MES*

En el siguiente cuadro se presentan las propiedades de los reactivos, así como las cantidades utilizadas de cada uno de ellos, para la preparación de aproximadamente 6 g de soporte HMS seco y calcinado.

Tabla 13. Características de los materiales utilizados en la síntesis de los soportes HMS.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)	Volumen necesario (mL)
Tetraetilortosilicato	208.33	0.934	99	22.8
Dodecilamina	185.36	0.806	98	5.9
Etanol	46.07	0.790	100	58.4
Agua desmineralizada	18.01	0.999	100	234.2
Mesitileno	120.20	0.864	97	16.1

- **Modificación del soporte HMS con titanio**

La modificación del soporte HMS se realizó incorporando isopropóxido de titanio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) con las siguientes características:

Tabla 14. Características del compuesto elegido para modificar los soportes HMS.

<b>Isopropóxido de Titanio</b>	
Peso molecular	284.22 g/mol
Pureza	97 %

El material de sílice mesoporoso HMS que contiene titanio (Ti/HMS) también se sintetizó utilizando el mismo procedimiento que para el material de HMS, pero en esta ocasión vertiendo la cantidad apropiada de isopropóxido de titanio (TiIPO, 97 %, Aldrich) en el TEOS con el propósito de obtener la muestra con una relación molar de  $Si/Ti = 60$  [140].

Las relaciones molares de los reactivos utilizados son:

*1 mol TEOS: X mol TiIPO: 0.25 mol DDA: 10 mol Etanol: 130 mol  $H_2O$ : 1.125 mol MES.*

Tabla 15. Cantidad necesaria de Isopropóxido de Titanio para modificar el soporte HMS.

<b>Relación Si/Ti</b>	<b>X (mol TiIPO)</b>	<b>Cantidad necesaria (ml)</b>
60	0.0016	0.5147

- **Cálculos del isopropóxido de titanio (TiIPO) en el soporte HMS**

Considerando:

$$\begin{array}{c}
 \text{moles de TEOS} \\
 \nearrow \\
 \text{Si/Ti} = 60 \quad \longrightarrow \quad \text{Ti} = \text{Si}/60 = 0.1011/60 = \text{Ti} = 1.686 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO.} \\
 \\
 1.686 \times 10^{-3} \text{ mol de TiIPO} \left( \frac{284.22 \text{ g. de TiIPO}}{1 \text{ mol TiIPO}} \right) \left( \frac{1}{0.97} \right) \left( \frac{1}{0.96} \right) = 0.5147 \text{ ml de TiIPO} \\
 \begin{array}{l}
 \nearrow \text{ Densidad} \\
 \searrow \text{ Porcentaje de pureza}
 \end{array}
 \end{array}$$

- **Cálculos de las sales metálicas para los catalizadores bimetálicos**

Cálculos para las sales de Molibdeno y Níquel (NiMo).

\*Relación Ni / Ni + Mo = 0.31

\*Para 10g de soporte y un 20% de carga metálica en MoO<sub>3</sub>.

*Calculando la masa de MoO<sub>3</sub>*

$$\%MoO_3 = \frac{\text{masa } MoO_3}{\text{masa } MoO_3 + \text{masa Soporte}}$$

$$\%MoO_3 (\text{masa } MoO_3 + \text{masa Soporte}) = \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa } MoO_3 + \%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3 - \%MoO_3 * \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3 (1 - \%MoO_3)$$

$$\text{masa } MoO_3 = \frac{\%MoO_3 * \text{masa Soporte}}{1 - \%MoO_3}$$

$$\text{masa } MoO_3 = \frac{0.2 * 10g}{1 - 0.2}$$

$$\text{masa } MoO_3 = 2.5g$$

Calculando la masa de la sal precursora de heptamolibdato de amonio

$$\text{masa HMA} = 2.5g \text{ MoO}_3 \left[ \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right] \left[ \frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right]$$

$$\text{masa HMA} = 3.066g \text{ HMA}$$

Volumen de impregnación = volumen de poro del soporte(masa del soporte)

$$\text{vol de impregnación} = 1.3 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} (10g) = 13 \text{ mL}$$

\*Considerando 20 mL de agua:

$$3.066g \text{ HMA} \rightarrow 13 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$\therefore 20 \text{ mL} = 4.71g \text{ HMA}$$

\*Calculando el porcentaje de molibdeno:

$$20\% \text{ MoO}_3 \rightarrow 143.94 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\therefore 95.94 \text{ gmol}^{-1} \approx 14\% \text{ Mo}$$

\*Ahora tenemos que:

$$10g \text{ soporte} + 2.5g \text{ MoO}_3 = 12.5g \text{ catalizador no activado}$$

\*De los 12.5g de Mo/HMS-Ti tendremos:

3g	3g	3g	3g
Ácido cítrico	Ácido Málico	EDTA	CyDTA

Considerando que de 3g de catalizador Mo/HMS-Ti el 14% es de Mo, tenemos que 0.42g de catalizador corresponden al Mo.

\*Siendo esto, entonces tenemos la relación atómica:

$$0.31 = \frac{\text{mol Ni}}{\text{mol Ni} + \text{mol Mo}}$$

$$(0.31)(mol Ni + mol Mo) = mol Ni$$

$$0.31 * mol Ni + 0.31 * mol Mo = mol Ni$$

$$0.31 * mol Mo = mol Ni(1 - 0.31)$$

$$mol Ni = \frac{0.31 * mol Mo}{1 - 0.31}$$

$$mol Ni = \frac{0.31 * \frac{masa Mo}{PM Mo}}{1 - 0.31}$$

$$mol Ni = \frac{0.31 * \frac{0.42g Mo}{95.94 gmol^{-1}}}{1 - 0.31}$$

$$mol Ni = \frac{0.31 * 4.37 \times 10^{-3} mol}{1 - 0.31}$$

$$mol Ni = \frac{1.3571 \times 10^{-3}}{0.69}$$

$$mol Ni = 1.9668 \times 10^{-3} mol Ni$$

\*Por lo tanto:

$$no. de moles = \frac{masa}{PM} \therefore masa Ni = no. de moles Ni (PM_{Ni})$$

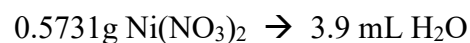
$$masa Ni = 1.967 \times 10^{-3} mol (58.71 gmol^{-1}) \quad \mathbf{masa Ni = 0.1154g}$$

$$masa nitrato de níquel = 1.967 \times 10^{-3} mol (290.8 gmol^{-1})$$

$$\mathbf{masa Ni(NO_3)_2 = 0.5731g}$$

$$vol de impregnación = 1.3 \frac{cm^3}{g} (3g) = 3.9 mL$$

\*Considerando 6 mL de agua:



$$\therefore 6 \text{ mL H}_2\text{O} = 0.8816 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

- **Cálculo de los quelantes (AM, AC, EDTA y CyDTA) para los catalizadores bimetálicos**

Masa de Ni = 0.1154g para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

Pureza del AC = 99%

PM<sub>Ni</sub> = 58.71 gmol<sup>-1</sup>

\*Relación Ni/AC = 2 ∴

$$AC = \frac{Ni}{2}$$

$$\frac{m_{AC}}{PM_{AC}} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni} \cdot 2}$$

$$\frac{m_{AC}}{192.13 \text{ gmol}^{-1}} = \frac{0.1154 \text{ g}}{58.71 \text{ gmol}^{-1} \cdot 2}$$

$$m_{AC} = 0.1888 \text{ g}$$

$$m_{AC} = \frac{0.1888 \text{ g}}{0.99} = 0.1907 \text{ g}$$

∴ 0.1907g de AC correspondientes para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

**\*Para 6 mL de H<sub>2</sub>O tenemos 0.2933 g de AC**

Masa de Ni = 0.1154g para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

Pureza del AM = 99%

PM<sub>Ni</sub> = 58.71 gmol<sup>-1</sup>

\*Relación Ni/AM = 2 ∴

$$AM = \frac{Ni}{2}$$

$$\frac{m_{AM}}{PM_{AM}} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}}$$

$$\frac{m_{AM}}{134.09 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.1154 \text{ g}}{58.71 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2}$$

$$m_{AM} = 0.1317 \text{ g}$$

$$m_{AM} = \frac{0.1317 \text{ g}}{0.99} = \mathbf{0.1331 \text{ g}}$$

∴ 0.1331 g de AM correspondientes para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

**\*Para 6 mL de H<sub>2</sub>O tenemos 0.2047 g de AM**

Masa de Ni = 0.1154 g para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

Pureza del EDTA = 98.5%

PM<sub>Ni</sub> = 58.71 g mol<sup>-1</sup>

\*Relación Ni/EDTA = 1 ∴

$$EDTA = \frac{Ni}{1}$$

$$\frac{m_{EDTA}}{PM_{EDTA}} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}}$$

$$\frac{m_{EDTA}}{292.24 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.1154 \text{ g}}{58.71 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1}$$

$$m_{EDTA} = 0.5744 \text{ g}$$

$$m_{EDTA} = \frac{0.5744g}{0.985} = \mathbf{0.5831g}$$

∴ 0.5831g de EDTA correspondientes para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

**\*Para 6 mL de H<sub>2</sub>O tenemos 0.9 g de EDTA**

Masa de Ni = 0.1154g para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

Pureza del CyDTA = 98%

PM<sub>Ni</sub> = 58.71 gmol<sup>-1</sup>

\*Relación Ni/CyDTA = 1 ∴

$$CyDTA = \frac{Ni}{1}$$

$$\frac{m_{CyDTA}}{PM_{CyDTA}} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}}$$

$$\frac{m_{CyDTA}}{364.65gmol^{-1}} = \frac{0.1154g}{58.71gmol^{-1}}$$

$$m_{CyDTA} = 0.7167g$$

$$m_{CyDTA} = \frac{0.7167g}{0.98} = \mathbf{0.7313g}$$

∴ 0.7313g de CyDTA correspondientes para 3.9 mL de H<sub>2</sub>O

**\*Para 6 mL de H<sub>2</sub>O tenemos 1.125 g de CyDTA**

- **Cálculos de las sales metálicas para los catalizadores trimetálicos**

Teniendo en cuenta la relación  $0.31 = \frac{Ni}{Ni+[Mo+W]}$

\*Considerando 10 g de soporte.

\*De los 10 g de soporte tendremos:

$$\begin{array}{cccc} 2.5 \text{ g} & 2.5 \text{ g} & 2.5 \text{ g} & 2.5 \text{ g} \\ W/Mo = 0.15 & W/Mo = 0.4 & W/Mo = 0.65 & W/Mo = \\ 0.9 & & & \end{array}$$

$$PM_{Ni} = 58.71 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{Mo} = 95.94 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_W = 183.85 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{MoO_3} = 143.94 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{WO_3} = 231.85 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{NiO} = 74.71 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{MTA} = 2938.41 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{Ni(NO_3)_2} = 290.8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$PM_{HMA} = 1235.86 \text{ g mol}^{-1}$$

\*De acuerdo a los cálculos de catalizadores NiMo, tenemos:

$$\%MoO_3 = \frac{\text{masa } MoO_3}{\text{masa } MoO_3 + \text{masa Soporte}}$$

$$\%MoO_3(\text{masa } MoO_3 + \text{masa Soporte}) = \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa } MoO_3 + \%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3 - \%MoO_3 * \text{masa } MoO_3$$

$$\%MoO_3 * \text{masa Soporte} = \text{masa } MoO_3(1 - \%MoO_3)$$

$$\text{masa } MoO_3 = \frac{\%MoO_3 * \text{masa Soporte}}{1 - \%MoO_3}$$

$$\text{masa } MoO_3 = \frac{0.2 * 10g}{1 - 0.2}$$

$$\text{masa } MoO_3 = 2.5g$$

\*Calculando el no. de moles de  $\text{MoO}_3$ :

$$\text{no. moles MoO}_3 = \frac{m_{\text{MoO}_3}}{PM_{\text{MoO}_3}}$$

$$\text{no. moles MoO}_3 = \frac{2.5\text{g}}{143.94\text{gmol}^{-1}}$$

$$\text{no. moles MoO}_3 = \mathbf{0.01736 \text{ moles}}$$

\*Calculando el no. de moles de  $\text{NiO}$ :

$$0.31 = \frac{\text{mol NiO}}{\text{mol NiO} + \text{mol MoO}_3}$$

$$(0.31)(\text{mol NiO} + \text{mol MoO}_3) = \text{mol NiO}$$

$$0.31 * \text{mol NiO} + 0.31 * \text{mol MoO}_3 = \text{mol NiO}$$

$$0.31 * \text{mol MoO}_3 = \text{mol NiO}(1 - 0.31)$$

$$\text{mol NiO} = \frac{0.31 * \text{mol MoO}_3}{1 - 0.31}$$

$$\text{mol NiO} = \frac{0.31 * \frac{\text{masa MoO}_3}{PM \text{ MoO}_3}}{1 - 0.31}$$

$$\text{mol NiO} = \frac{0.31 * \frac{2.5\text{g MoO}_3}{143.94 \text{ gmol}^{-1}}}{1 - 0.31}$$

$$\text{mol NiO} = \frac{0.31 * 1.73 \times 10^{-2} \text{ mol}}{1 - 0.31}$$

$$\text{mol NiO} = \frac{5.363 \times 10^{-3}}{0.69}$$

$$\text{mol NiO} = \mathbf{7.8 \times 10^{-3} \text{ mol NiO}}$$

\*Considerando lo anterior:

Para 10g de soporte hay 0.0078 moles de  $\text{NiO}$  y 0.01736 moles de  $\text{MoO}_3$

∴ En 2.5g de soporte tendremos 0.00195 moles de NiO y 0.004342 moles de MoO<sub>3</sub>

\*De acuerdo a la estequiometria se toma en cuenta la relación 1g: 1 mol.

\*Cálculos para la relación atómica  $W/Mo = 0$  (ausencia de W)

\*Teniendo en cuenta que:

$$\frac{Mo_i + W_i}{Mo_f + W_f} = 1 \text{ mol} \quad \text{y la relaciones} \quad \frac{W}{W + Mo} = X, \quad Mo + W = Mo_i$$

Sustituyendo:

$$\frac{0.004342 + 0}{0.004342 + 0} = 1 \text{ mol} \quad \frac{0}{0 + 0.004342} = 0 \quad 0.004342 + 0 = 0.004342 \text{ mol}$$

\*Cálculos para la relación atómica  $W/Mo = 0.15$

\*Proponiendo una relación  $\frac{W}{W+Mo} = 0.13$  tenemos:

$$W = 0.13(Mo)$$

$$W = 0.13(0.004342) = 5.64 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

De las relaciones anteriores obtenemos:

$$Mo = Mo_i - W$$

Sustituyendo:  $Mo = 0.004342 - 5.64 \times 10^{-4}$

$$Mo = 3.7781 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Comprobando:

$$\frac{W}{Mo} = 0.15 \quad \frac{5.64 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.77 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.15$$

$$\frac{W}{W + Mo} = 0.13 \quad \frac{5.64 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.77 \times 10^{-3} \text{ mol} + 5.64 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 0.13$$

$$\frac{Mo_i + W_i}{Mo_f + W_f} = 1 \text{ mol} \quad \frac{0.004342 + 0}{0.0037781 + 0.000564} = 1 \text{ mol}$$

\*Cantidades de sales y agua para la disolución:

*Sal de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:*

$$Ni(NO_3)_2 = 0.00195 \text{ mol} * \frac{290.8g Ni(NO_3)_2}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2} = \mathbf{0.56g}$$

*Sal de HMA:*

$$HMA = 0.0037781 \text{ mol} * \frac{1235.86g HMA}{1 \text{ mol } HMA} * \frac{1 \text{ mol } HMA}{7 \text{ mol } MoO_3} = \mathbf{0.66g}$$

*Sal de MTA:*

$$MTA = 0.000564 \text{ mol} * \frac{2938.41g MTA}{1 \text{ mol } MTA} * \frac{1 \text{ mol } MTA}{12 \text{ mol } WO_3} = \mathbf{0.14g}$$

*Volumen de impregnación:*

$$V = V_{poro}(masa \text{ del soporte})$$

$$V = 1.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}(2.5g) = \mathbf{3.25mL}$$

\*Cálculos para la relación atómica  $W/Mo = 0.4$

\*Proponiendo una relación  $\frac{W}{W+Mo} = 0.29$  tenemos:

$$W = 0.29(Mo)$$

$$W = 0.29(0.004342) = \mathbf{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

De las relaciones anteriores obtenemos:

$$Mo = Mo_i - W$$

Sustituyendo:

$$M_o = 0.004342 - 1.25 \times 10^{-3}$$

$$\mathbf{M_o = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Comprobando:

$$\frac{W}{M_o} = 0.4 \quad \frac{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}}{3.1 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.4$$

$$\frac{W}{W + M_o} = 0.29 \quad \frac{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} + 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.29$$

$$\frac{M_{o_i} + W_i}{M_{o_f} + W_f} = 1 \text{ mol} \quad \frac{0.004342 + 0}{0.0031 + 0.00125} = 1 \text{ mol}$$

\*Cantidades de sales y agua para la disolución:

Sal de  $Ni(NO_3)_2$ :

$$Ni(NO_3)_2 = 0.00195 \text{ mol} * \frac{290.8 \text{ g } Ni(NO_3)_2}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2} = \mathbf{0.56 \text{ g}}$$

Sal de HMA:

$$HMA = 0.0031 \text{ mol} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol } MoO_3} = \mathbf{0.54 \text{ g}}$$

Sal de MTA:

$$MTA = 0.00125 \text{ mol} * \frac{2938.41 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol } WO_3} = \mathbf{0.30 \text{ g}}$$

Volumen de impregnación:

$$V = V_{poro}(\text{masa del soporte})$$

$$V = 1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} (2.5 \text{ g}) = \mathbf{3.25 \text{ mL}}$$

\*Cálculos para la relación atómica  $W/Mo = 0.65$

\*Proponiendo una relación  $\frac{W}{W+Mo} = 0.39$  tenemos:

$$W = 0.39(Mo)$$

$$W = 0.39(0.004342) = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

De las relaciones anteriores obtenemos:

$$Mo = Mo_i - W$$

Sustituyendo:  $Mo = 0.004342 - 1.7 \times 10^{-3}$

$$\mathbf{Mo = 2.64 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Comprobando:

$$\frac{W}{Mo} = 0.65 \quad \frac{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.64 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.65$$

$$\frac{W}{W + Mo} = 0.39 \quad \frac{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.64 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.39$$

$$\frac{Mo_i + W_i}{Mo_f + W_f} = 1 \text{ mol} \quad \frac{0.004342 + 0}{0.00264 + 0.0017} = 1 \text{ mol}$$

\*Cantidades de sales y agua para la disolución:

Sal de  $Ni(NO_3)_2$ :

$$Ni(NO_3)_2 = 0.00195 \text{ mol} * \frac{290.8 \text{ g } Ni(NO_3)_2}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2} = \mathbf{0.56 \text{ g}}$$

Sal de HMA:

$$HMA = 0.00264 \text{ mol} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol } MoO_3} = \mathbf{0.46 \text{ g}}$$

Sal de MTA:

$$MTA = 0.0017 \text{ mol} * \frac{2938.41 \text{ g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol } WO_3} = \mathbf{0.41 \text{ g}}$$

Volumen de impregnación:

$$V = V_{\text{poro}}(\text{masa del soporte})$$

$$V = 1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}(2.5 \text{ g}) = \mathbf{3.25 \text{ mL}}$$

\*Cálculos para la relación atómica  $W/Mo = 0.9$

\*Proponiendo una relación  $\frac{W}{W+Mo} = 0.47$  tenemos:

$$W = 0.47(Mo)$$

$$W = 0.47(0.004342) = \mathbf{2.04 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

De las relaciones anteriores obtenemos:

$$Mo = Mo_i - W$$

Sustituyendo:

$$Mo = 0.004342 - 2.04 \times 10^{-3}$$

$$\mathbf{Mo = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Comprobando:

$$\frac{W}{Mo} = 0.9 \quad \frac{2.04 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.9$$

$$\frac{W}{W + Mo} = 0.47 \quad \frac{2.04 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.04 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.47$$

$$\frac{Mo_i + W_i}{Mo_f + W_f} = 1 \text{ mol} \quad \frac{0.004342 + 0}{0.0023 + 0.00204} = 1 \text{ mol}$$

\*Cantidades de sales y agua para la disolución:

Sal de  $Ni(NO_3)_2$ :

$$Ni(NO_3)_2 = 0.00195 \text{ mol} * \frac{290.8g Ni(NO_3)_2}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2} = \mathbf{0.56g}$$

*Sal de HMA:*

$$HMA = 0.0023 \text{ mol} * \frac{1235.86g HMA}{1 \text{ mol HMA}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} = \mathbf{0.40g}$$

*Sal de MTA:*

$$MTA = 0.00204 \text{ mol} * \frac{2938.41g MTA}{1 \text{ mol MTA}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} = \mathbf{0.50g}$$

*Volumen de impregnación:*

$$V = V_{poro}(masa \text{ del soporte})$$

$$V = 1.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}(2.5g) = \mathbf{3.25mL}$$

- **Cálculo de los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por área de catalizador**

La cantidad de piridina adsorbida ( $\text{cm}^3$ ) por mg de catalizador se obtiene de acuerdo a las ecuaciones para sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [119].

#### Cálculos para catalizadores bimetálicos

A partir del área bajo la curva de las bandas localizadas a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Lewis) y a  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Brönsted) para los materiales NiMo-CyDTA, EDTA, AC y AM, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por masa de catalizador.

		Área bajo la curva	
<i>Wavelength (cm<sup>-1</sup>)</i>		1450	1637
<i>Catalizador</i>			
NiMo-CyDTA		2.95529	0.17184
NiMo-EDTA		2.77559	0.17938
NiMo-AM		3.49378	0.18247
NiMo-AC		2.26656	0.10483

*Sitios ácidos de Lewis*

$$C(\text{piridina en sitios L}) = 1.42IA(L)R^2 / W \quad (a)$$

*Sitios ácidos de Brönsted*

$$C(\text{piridina en sitios B}) = 1.88IA(B)R^2 / W \quad (b)$$

Aquí:

$$C[=] \text{Concentración, } \frac{\text{mmol}}{\text{g catalizador}}$$

$$IA(B,L)[=] \text{Absorbancia integrada de la banda B o L, } \text{cm}^{-1}$$

$$R[=] \text{Radio de la pastilla del catalizador, } \text{cm}$$

$$W[=] \text{Peso de la pastilla, } \text{mg}$$

Así entonces calculando la acidez para sitios ácidos de Lewis tenemos:

*Catalizador NiMo-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L}) = 1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.95529)2.54^2}{15.6}$$

$$C = 1.74 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-EDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.77559)2.54^2}{15.5}$$

$$C = 1.64 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-AM:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(3.49378)2.54^2}{15.1}$$

$$C = 2.12 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-AC:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.26656)2.54^2}{14.1}$$

$$C = 1.47 \text{ mmol/g cat}$$

Por tanto para sitios ácidos de Brönsted tenemos:

*Catalizador NiMo-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.17184)2.54^2}{15.6}$$

$$C = 0.13 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-EDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.17938)2.54^2}{15.5}$$

$$C = 0.14 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-AM:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.18247)2.54^2}{15.1}$$

$$C = 0.15 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMo-AC:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.10483)2.54^2}{14.1}$$

$$C = 0.09 \text{ mmol/g cat}$$

### Cálculos para catalizadores trimetálicos

A partir del área bajo la curva de las bandas localizadas a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Lewis) y a  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (sitios ácidos de Brönsted) para los materiales NiMoW(0.15, 0.4, 0.65, 0.9)-CyDTA, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por masa de catalizador.

Catalizador	Área bajo la curva	
	1450	1637
NiMoW(0.15)-CyDTA	2.65609	0.0949
NiMoW(0.4)-CyDTA	2.14483	0.12786
NiMoW(0.65)-CyDTA	2.79219	0.19803
NiMoW(0.9)-CyDTA	3.13617	0.13957

*Sitios ácidos de Lewis*

$$C(\text{piridina en sitios L}) = 1.42IA(L)R^2 / W \quad (\text{a})$$

*Sitios ácidos de Brönsted*

$$C(\text{piridina en sitios B}) = 1.88IA(B)R^2 / W \quad (\text{b})$$

Donde:

C[=]Concentración,  $\frac{\text{mmol}}{\text{g catalizador}}$

IA(B,L)[=]Absorbancia integrada de la banda B o L,  $\text{cm}^{-1}$

R[=]Radio de la pastilla del catalizador,  $\text{cm}$

W[=]Peso de la pastilla,  $\text{mg}$

Así entonces calculando la acidez para sitios ácidos de Lewis tenemos:

*Catalizador NiMoW(0.15)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L}) = 1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.65609)2.54^2}{14.3}$$

$$C = 1.70 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.4)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.14483)2.54^2}{14.3}$$

$$C = 1.37 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.65)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(2.79219)2.54^2}{16}$$

$$C = 1.60 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.9)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios L})=1.42IA(L)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.42(3.13617)2.54^2}{15.4}$$

$$C = 1.87 \text{ mmol/g cat}$$

Por tanto para sitios ácidos de Brönsted tenemos:

*Catalizador NiMoW(0.15)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.0949)2.54^2}{14.3}$$

$$C = 0.08 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.4)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.12786)2.54^2}{14.3}$$

$$C = 0.11 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.65)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.19803)2.54^2}{16}$$

$$C = 0.15 \text{ mmol/g cat}$$

*Catalizador NiMoW(0.9)-CyDTA:*

$$C(\text{piridina en sitios B})=1.88IA(B)R^2 / W$$

$$C = \frac{1.88(0.13957)2.54^2}{15.4}$$

$$C = 0.11 \text{ mmol/g cat}$$