



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**  

---

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



**CATALIZADORES NiMoW SOPORTADOS SOBRE  
MATERIALES MESOPOROSOS EVALUADOS  
EN LA HDS DEL DBT: INFLUENCIA DEL  
MÉTODO DE SÍNTESIS**

**TESIS presentada por:**

**MARCELA SARAÍ GUTIÉRREZ DÍAZ**

**A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química  
Para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Doctor en Ciencias de Materiales Jaime Espino Valencia**

**Co-asesor: Doctor en Ingeniería Química**

**Morelia, Mich.**

**Enero 2015**

**RESUMEN**  
**CATALIZADORES NiMoW SOPORTADOS SOBRE MATERIALES**  
**MESOPOROSOS EVALUADOS EN LA HDS DEL DBT:**  
**INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS**

Por: Marcela Saraí Gutiérrez Díaz

Febrero del 2015

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia

Dr. José Luis Rico Cerda

En el presente proyecto de investigación se reporta la síntesis de catalizadores trimetálicos a base de sulfuros de NiMoW soportados en una mezcla de óxidos mesoporosos de Al-Ti-Mg sintetizados por el método sol-gel y síntesis hidrotérmica. Los catalizadores fueron sintetizados para estudiar el efecto del método de preparación del soporte, así como la forma de incorporar los metales a éste.

Posterior a la síntesis, los soportes fueron sometidos a un tratamiento térmico con el objetivo de eliminar los solventes utilizados, proporcionarles estabilidad térmica y resistencia mecánica. Las especies activas Mo-W y el promotor Ni fueron incorporadas al soporte mediante los métodos de impregnación simultánea y durante la gelación (gelificación *in-situ*). Una vez realizado lo anterior, los catalizadores fueron activados bajo flujo H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

Una vez obtenidos los catalizadores trimetálicos soportados, se procedió a su caracterización de propiedades morfológicas y estructurales por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), fisisorción de nitrógeno, así como espectroscopías Raman e Infrarroja (IR). La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor batch de alta presión en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores con mayor actividad en la reacción de HDS del DBT fueron aquellos sometidos a tratamiento hidrotérmico a condiciones de 180 °C y 8 h para ambos métodos de síntesis y la selectividad hacia la ruta de reacción de desulfuración directa (DSD), además los materiales presentaron propiedades texturales deseables tales como distribución de tamaño de poro y elevada área superficial específica. Los catalizadores sintetizados mediante gelificación *in-situ* presentaron mayor dispersión de metales.

***Palabras clave:*** catalizadores NiMoW, óxido mixto Al-Ti-Mg, hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, tratamiento hidrotérmico

## ABSTRACT

### **NiMoW CATALYSTS SUPPORTED ON MESOPOROUS MATERIALS FOR THE HDS OF DBT: INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD**

By: Marcela Saraí Gutiérrez Díaz

February 2015

Master of Science in Chemical Engineering

Directed by: PhD. Jaime Espino Valencia

PhD. José Luis Rico Cerda

The present research project describes the synthesis of trimetallic catalysts based on NiMoW sulfides and supported on Al-Ti-Mg mesoporous mixed oxides synthesized by sol-gel method and hydrothermal synthesis. The catalysts were synthesized in order to study the support-preparation method effect as well as the influence of the method of addition of the metals.

After the synthesis, the supports were subjected to thermal treatment in order to remove the solvents employed, and to provide thermal stability and mechanical strength. The active species Mo-W and the promoter Ni were incorporated into the support by simultaneous impregnation method and during gelation (*in-situ* gelation). Subsequently, the catalysts were activated under a flow of H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

Morphological and structural properties of trimetallic supported catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), nitrogen physisorption, Raman spectroscopy and Infrared spectroscopy (IR). Catalytic activity measurement was carried out in a high-pressure batch reactor during the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT).

The results showed that higher activity catalyst during HDS of DBT were those subjected to hydrothermal treatment at 180 °C and 8 h for both synthesis methods. The selectivity show that generally all the catalysts favored the direct desulfurization pathway (DDS), furthermore the

materials showed desirable textural properties as well as pore size distribution and high specific surface area. The catalysts synthesized by *in-situ* gelation showed higher metal dispersion.

**Keywords:** *NiMoW catalys, Al-Ti-Mg mixed oxide, dibenzothiophene hydrodesulfurization, hydrothermal treatment*

*“Querer es una gran cosa (...), porque a la Voluntad suelen seguir la Acción y el Trabajo y el Trabajo va casi siempre acompañado del Éxito. (...) La voluntad abre las puertas del Éxito brillante y feliz; el trabajo franquea estas puertas y al fin de la jornada el Éxito llega a coronar los propios esfuerzos”*

***Louis Pasteur (1822-1895)***

***Dedicado a:***

*A mis padres, Nefalí Gutiérrez Espinosa y Ma.Gpe. Díaz Bravo por su amor, apoyo y consejos y porque hemos recorrido este camino juntos.*

*A ti, que me motivaste a entrar a la maestría, que siempre confiaste en mi y que ha pesar de todo lo sigues haciendo, a ti que siempre te empeñaste en mostrarme lo que puedo lograr y de lo que soy capaz, a ti en quien aún puedo confiar, a ti que sacaste lo mejor de mi aún estando lejos, a ti a quien quiero profundamente y siempre estarás en mi corazón.*

# ÍNDICE

RESUMEN	iii
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES	xiv
AGRADECIMIENTOS	xviii
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.3 OBJETIVOS	5
1.3.1 Objetivo general	6
1.3.2 Objetivos particulares	6
1.4 HIPÓTESIS	6
<b>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
2.1 INTRODUCCIÓN	7
2.1.1 Tendencia Internacional de la calidad del petróleo crudo	9
2.1.2 Calendario de introducción de combustibles de bajo azufre con base a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005	10
2.1.3 Compuestos azufrados presentes en el petróleo	11
2.2 CATÁLISIS	11
2.2.1 Tipos de catálisis	13
2.2.2 Propiedades de los catalizadores	14
2.2.3 Características deseables del catalizador	15
2.2.4 Tipos de catalizadores	15
2.2.5 Mecanismo de catálisis	16
2.2.6 Preparación de los catalizadores	16

2.2.7 Contaminación de catalizadores	18
2.2.8 Componentes de un catalizador	19
<b>2.3 HIDROPROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO</b>	<b>20</b>
2.3.1 Hidrodesulfuración	21
2.3.2 Reacciones típicas presentes durante la HDS	22
2.3.3 Aspectos termodinámicos de las reacciones de HDS	25
2.3.4 Catalizadores típicos de HDS	25
2.3.5 Soportes utilizados para catalizadores de HDS	26
2.3.6 Sulfuración de los catalizadores usados en HDS	27
2.3.7 Uso de tiosales como precursores	28
2.3.8 Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W	29
2.3.9 Modelos estructurales de los catalizadores	31
<b>2.4 MATERIALES MESOPOROSOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS</b>	<b>33</b>
2.4.1 Método sol-gel	34
2.4.2 Tratamiento hidrotérmico	36
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA</b>	<b>38</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES</b>	<b>38</b>
3.1.1 Síntesis de los soportes de óxido mixto Al-Ti-Mg	38
3.1.2 Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno	40
3.1.2.1 Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA)	40
3.1.2.2 Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA)	41
3.1.3 Síntesis de catalizadores por co-impregnación	42
3.1.4 Síntesis de catalizadores mediante gelificación <i>in-situ</i>	43
3.1.5 Activación de los catalizadores	45
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES</b>	<b>45</b>
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	46
3.2.2 Fisorción de Nitrógeno	46
3.2.3 Espectroscopía Infrarroja (IR)	47
3.2.4 Espectroscopía Raman	48
3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	48
<b>3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	<b>49</b>

<b>CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	50
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	50
4.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	52
4.3 ESPECTROSCOPIA IR	60
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	61
4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	64
4.6 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD	66
<b>CONCLUSIONES</b>	73
Trabajo futuro	74
<b>REFERENCIAS</b>	75
<b>ANEXO A</b>	82
A.1 Técnicas de caracterización de los materiales	82
A.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	82
A.1.2. Fisisorción de nitrógeno	83
A.1.3. Espectroscopía infrarroja (IR)	91
A.1.4. Espectroscopía Raman	91
A.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	92
A.2 Análisis de las muestras de la reacción HDS-DBT	93
A.2.1. Cromatografía de gases	93
<b>ANEXO B</b>	95
B.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción	95
B.2 Cálculo de la selectividad	96

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Fuentes y efectos tóxicos de los principales contaminantes atmosféricos	2
<b>Tabla 2.1</b> Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API	8
<b>Tabla 2.2</b> Tipos y propiedades de los crudos comerciales de México	88
<b>Tabla 2.3</b> Reacciones químicas en la pre-sulfuración de catalizadores de HDT	28
<b>Tabla 3.1</b> Diseño de experimentos de síntesis de soportes	39
<b>Tabla 3.2</b> Diseño de experimentos de síntesis de catalizadores	444
<b>Tabla 3.3</b> Identificación de los catalizadores	445
<b>Tabla 4.1</b> Área superficial específica (ASE) y diámetro de poro promedio (DPP) de los soportes de óxido mixto AlTiMg y los catalizadores NiMoW/AlTiMg sulfurados sintetizados por el método de co-impregnación y el método de gelificación <i>in-situ</i>	59
<b>Tabla 4.2</b> % Conversión de DBT, constante de velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg durante la HDS del DBT	70
<b>Tabla 4.3</b> Respuesta de actividad a los factores estudiados de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por el método de co-impregnación	71
<b>Tabla 4.4</b> Respuesta de actividad a los factores estudiados de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por el método de gelificación <i>in-situ</i>	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Tendencia internacional de la calidad del petróleo crudo	9
<b>Figura 2.2</b> Calendario de introducción de combustibles de bajo azufre con base a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005	10
<b>Figura 2.3</b> Compuestos de azufre contenidos en el crudo	11
<b>Figura 2.4</b> Energía de activación para reacciones catalíticas y no catalíticas	13
<b>Figura 2.5</b> Caminos de reacción de HDS para tiofenos y BT	23
<b>Figura 2.6</b> Mecanismo de HDS del DBT, (CAT = catalizador)	24
<b>Figura 2.7</b> Efecto del tamaño molecular en la reactividad de las moléculas organosulfuradas	24
<b>Figura 2.8</b> Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS <sub>2</sub>	30
<b>Figura 2.9</b> Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos	33
<b>Figura 3.1</b> Esquema de síntesis de los soportes de óxido mixto AlTiMg	40
<b>Figura 3.2</b> Esquema de síntesis de las tiosales de Mo y W	41
<b>Figura 3.3</b> Esquema de síntesis de catalizadores mediante co-impregnación	42
<b>Figura 3.4</b> Esquema de síntesis de catalizadores mediante gelificación <i>in-situ</i>	44
<b>Figura 3.5</b> Difractómetro de Rayos X Bruker AXS D8 Advance	46
<b>Figura 3.6</b> Equipo QUANTACHROME AUTOSORB-1	47
<b>Figura 3.7</b> Espectrómetro FT IR Perkin Elmer Spectrum 400	47
<b>Figura 3.8</b> Espectrómetro Raman LabRam II	48
<b>Figura 3.9</b> Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai F20	48
<b>Figura 3.10</b> Reactor por lotes de alta presión Parr, modelo 4842	49
<b>Figura 3.11</b> Cromatógrafo de gases HP, modelo 4890	49
<b>Figura 4.1</b> Patrones de difracción de los soportes de óxido mixto AlTiMg	50
<b>Figura 4.2</b> Patrones de difracción de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación	51
<b>Figura 4.3</b> Patrones de difracción de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i>	52
<b>Figura 4.4</b> Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxido mixto AlTiMg	53
<b>Figura 4.5</b> Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación	54
<b>Figura 4.6</b> Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i>	54
<b>Figura 4.7</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes de óxido mixto AlTiMg	556
<b>Figura 4.8</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación	556
<b>Figura 4.9</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i>	57
<b>Figura 4.10</b> Área superficial específica de los soportes de óxido mixto AlTiMg y catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación antes y después de HDS	57
<b>Figura 4.11</b> Área superficial específica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg por gelificación <i>in-situ</i> antes y después de HDS	59

<b>Figura 4.12</b> Espectros de IR de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación en estado óxido	60
<b>Figura 4.13</b> Espectros de IR los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i> en estado óxido	61
<b>Figura 4.14</b> Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación en estado óxido	63
<b>Figura 4.15</b> Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i> en estado óxido	64
<b>Figura 4.16</b> Imágenes MET-AR de los catalizadores sulfurados NiMoW/cB-8 (A y B) y NiMoW/cC-8 (C y D)	65
<b>Figura 4.17</b> Imágenes MET-AR de los catalizadores sulfurados NiMoW/gB-4 (A y B) y NiMoW/gC-8 (C y D)	66
<b>Figura 4.18</b> Actividad catalítica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación, a las 5 h de reacción	67
<b>Figura 4.19</b> Actividad catalítica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i> , a las 5 h de reacción	67
<b>Figura 4.20</b> Comparación de la actividad catalítica de ambas series de catalizadores NiMoW/AlTiMg, a las 5 h de reacción	67
<b>Figura 4.21</b> Selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación	69
<b>Figura 4.22</b> Selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i>	69
<b>Figura 4.23</b> Gráfica de la interacción de los factores durante el tratamiento hidrotérmico de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación	71
<b>Figura 4.24</b> Gráfica de la interacción de los factores durante el tratamiento hidrotérmico de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación <i>in-situ</i>	72
<b>Figura A.1</b> Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	83
<b>Figura A.2</b> Tipos de isoterma de adsorción	85
<b>Figura A.3</b> Capilar de diámetro variable	85
<b>Figura A.4</b> Tipos de ciclos de histéresis	86
<b>Figura A.5</b> Tipos de histéresis propuestas por de Boer	87
<b>Figura A.6</b> Localización del punto B en una isoterma	89

## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Al	Aluminio
Al[O(CH <sub>3</sub> )CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	Tri-sec-butóxido de aluminio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina/Óxido de aluminio
API	American Petroleum Institute
ASE	Área superficial específica
atm	Atmósferas
BCH	Biciclohexano
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BDDT	Brunauer, Deming, Deming & Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
Ca	Calcio
cc	Centímetros cúbicos
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonatos
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Sulfuro de cobalto
CoMoS	Sulfuro de cobalto y molibdeno
Cu	Cobre
DBT	Dibenzotiofeno
DPP	Diámetro de poro promedio
DRX	Difracción de Rayos X
DSD	Desulfuración directa
Fe	Fierro
FID	Detector de ionización de flama
g	Gramos
h	Hora(s)
H <sub>2</sub>	Hidrógeno

H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
HYD	Hidrodesintegración o hidrodescomposición
IR	Infrarrojo
ISO	International Standard Organization (Organización Internacional de Normalización)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
K	Potasio
k	Constante de velocidad de reacción
kcal	Kilocalorías
KeV	Kiloelectronvolt
m <sup>2</sup>	Metros cuadrados
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MET-AR	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
Mg	Magnesio
Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Carbonato de magnesio
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de magnesio hexahidratado
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio
MgO	Magnesia/Óxido de magnesio
min	Minutos
ml	Mililitros
Mo	Molibdeno
Mo <sub>8</sub> O <sub>19</sub> <sup>2-</sup>	Polimolibdatos

M-OH	Hidroximetal(es)
M-O-M	Óxidos metálicos
MoO <sub>3</sub>	Óxido de molibdeno
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Molibdatos
MoS <sub>2</sub>	Disulfuro de molibdeno
MPa	Megapascal(es)
Na	Sodio
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Molibdato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	Tiomolibdato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Sulfuro de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	Tiotungstato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>39</sub>	Metatungstato de amonio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de níquel hexahidratado
NiMoS	Sulfuro de níquel y molibdeno
NiWS	Sulfuro de níquel y tungsteno
nm	Nanómetro(s)
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrógeno
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
O/ O <sub>2</sub>	Oxígeno
O <sub>3</sub>	Ozono
OH <sup>-</sup>	Grupo hidroxilo
P	Presión
Pb	Plomo
ppm	Partes por millón
-R	Radical
S	Azufre
s	Segundos

SiO <sub>2</sub>	Silica/Dióxido de silicio
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
T	Temperatura
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Ti	Titanio
Ti[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Butóxido de titanio IV
TiO <sub>2</sub>	Titania/Dióxido de titanio
TMA	Tiomolibdato de amonio
TTA	Tiotungstato de amônio
u.a.	Unidades arbitrarias
UBA	Ultra Bajo Azufre
UV	Ultravioleta
V	Vanadio
W	Tungsteno
W <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup>	Politungstatos
WO <sub>3</sub>	Óxido de tungsteno
WS <sub>2</sub>	Disulfuro de tungsteno
ZrO <sub>2</sub>	Zirconia/Dióxido de zirconio
Å	Angstrom
µm	Micrómetro(s)
λ	Longitud de onda
%	Porcentaje
°C	Grados Celsius
Θ	Ángulo de difracción

## AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quiero dar gracias a Dios por ser tan maravilloso conmigo, por permitirme terminar esta etapa de mi vida y comenzar una nueva, terminar con grandes aprendizajes tanto personales como profesionales pero sobre todo con grandes amigos que conocí durante el trayecto, simplemente gracias por todas las bendiciones recibidas.

También quiero agradecer a mis padres, las personas más maravillosas que jamás haya conocido, esos seres tan especiales que me han dado todo y me han compartido todo, que me han enseñado lo que es bueno y lo que es malo y cómo enfrentar cada una de las situaciones de la vida, que durante esta etapa se desvelaron conmigo, trabajaron conmigo y sufrieron conmigo pero que también estuvieron en las risas y en las alegrías y ahora en el término de este arduo trabajo, por todo eso y muchísimo más sólo me resta decirles gracias, gracias papá, gracias mamá porque sin ustedes nada de esto hubiera sido posible, gracias por su apoyo incondicional, sus consejos y sus regaños porque si hubiéramos modificado un solo factor de estos seguramente el resultado hubiera sido completamente distinto y el resultado de hoy es que los amo profundamente y con todo mi corazón.

Por supuesto, no podía faltar la hermana mayor, aquella que siempre te da consejos, no sé si buenos o malos, pero los da con amor y las mejores intenciones, aquella que es cómplice y vive contigo paso a paso, que te conoce mejor que nadie y que tu felicidad es la suya, claro, quienes me conocen saben que estoy hablando de mi Pau, gracias Pau por todo lo vivido, definitivamente es una fortuna contar con una hermana como tú, gracias por ser parte de mi vida.

Claro, tampoco pueden faltar los amigos, aquellos que te hicieron reír durante las clases y gracias a ellos se hicieron un poco más divertidas las que eran aburridas y más interesantes las que eran divertidas, gracias a mis compañeros de generación de la maestría por compartir momentos inolvidables pero no sólo a los de generación sino a muchos otros con quienes reí, lloré, platiqué, quienes me escucharon y a quienes escuché, con quienes conviví durante estos dos años y un poco más, no es necesario nombrar a nadie, cada uno de los nombres los llevo en mi corazón y si alguno de ellos llegara a leer esto, estoy completamente segura que sabrá que él está incluido dentro de

ellos. Espera un momento, amigos no son sólo los que están en la escuela, dentro del salón de clases, en efecto, amigos son todos aquellos que compartieron no sólo una carrea sino parte de su vida con la tuya y han estado en los momentos indicados, los momentos clave, los momentos en los que sin ellos nada sería igual, así que también quiero agradecer a mis amigos que han hecho de mi vida una experiencia más agradable y claro que no podían faltar mis más grandes amigas que no sólo son eso sino que se han convertido en hermanas, gracias a ustedes por todo lo vivido, sin duda alguna la vida no sería lo mismo sin amigos y yo agradezco por tener a los míos que jamás cambiaría, porque ellos son parte de lo que soy.

Ah! Una parte muy importante e indispensable que no podía faltar, doy gracias a todos y cada uno de mis maestros ya que sin ellos tampoco nada de esto hubiera sido posible, gracias por el conocimiento que me han brindado, por los consejos y por los regaños, por corregirme cuando estoy mal y por felicitarme cuando he logrado algo bueno, gracias por su tiempo, empeño y dedicación y por guiarme durante toda una vida, gracias en especial a los miembros de mi comité y a mis asesores por darme las palabras exactas y los recursos indicados, gracias por seguir paso a paso este proyecto y por concluir conmigo esta etapa.

Termina una etapa, comienza otra, llena de sueños e ilusiones. Cuando realmente no existen palabras para expresar lo que uno siente se tiene que limitar a escribir unas cuantas letras en un pedazo de papel o comenzar a actuar y hacerles saber a las demás personas cuán importantes son para uno, así que eso es lo que haré, por el momento no me queda más que agradecer infinitamente a todos ustedes que han formado parte de mi vida y la han hecho una aventura maravillosa.

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se dará un panorama general de la problemática que generan los compuestos azufrados en el ambiente, así como de las alternativas posibles para resolverla. Además se plantea el problema, objetivos e hipótesis en que se basa este trabajo de investigación.

### 1.1 GENERALIDADES

Decenas de millones de dólares se han invertido a nivel internacional en el desarrollo de tecnología para mejorar la calidad de los combustibles fósiles. Cada día, alrededor de 80 millones de barriles de petróleo (aproximadamente 10 millones de toneladas) son bombeados desde el interior de la Tierra, y no hay indicios de que este ritmo disminuya en un futuro cercano; recientes estimaciones auguran que las reservas de gas natural, crudo y carbón son suficientes para continuar así al menos durante los próximos 70 años [1]. La mayoría (el 90 %) de los hidrocarburos extraídos de la tierra son quemados para la obtención de energía. Dado que las reservas, tanto sólidas como líquidas, suelen estar contaminadas por azufre, la combustión directa conduciría a la liberación de grandes cantidades de óxidos de azufre a la atmósfera. Estos óxidos son la principal fuente de lluvia ácida, por lo que la mayoría de los países han impuesto regulaciones para controlar emisiones de estos óxidos. Estas reglamentaciones se constituyen en forma de limitaciones en las emisiones de azufre en las plantas generadoras de energía (obligadas a usar combustibles de bajo azufre y a realizar depuraciones postcombustión) y en la imposición de restricciones cada vez más duras en los niveles de azufre permitidos en los combustibles [1-3].

Las causas por las que la emisión de compuestos contaminantes a la atmósfera es cada día más elevada son diversas. El incremento demográfico y la concentración en zonas urbanas de la población, el correspondiente aumento de la demanda energética, el aumento exponencial de la producción y el modelo de organización de la actividad industrial y de la utilización de la tecnología productiva son los principales motivos. En la Tabla 1.1 [4] se muestran los principales contaminantes atmosféricos, fuentes de producción y los efectos sobre la salud humana.

*Tabla 1.1 Fuentes y efectos tóxicos de los principales contaminantes atmosféricos*

<i>Compuesto</i>	<i>Fuente</i>	<i>Toxicidad</i>
<b>CO</b>	Transporte	Envenenamiento de la sangre
<b>NO<sub>x</sub></b>	Combustión a alta temperatura	Irritante
<b>CO<sub>v</sub></b>	Smog fotoquímico en presencia de NO <sub>2</sub> y O <sub>3</sub>	Carcinógeno
<b>SO<sub>x</sub></b>	Combustión de compuestos azufrados	Diversos, embolia pulmonar
<b>O<sub>3</sub></b>	Formación en presencia de NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> y radiación solar	Congestión pulmonar
<b>Pb</b>	Vehículos que utilizan gasolina como combustible	Daños al sistema nervioso, anemia
<b>NH<sub>3</sub></b>	Agricultura, ganadería, pesca y fuentes naturales	Daños vías respiratorias
<b>Gases invernadero</b>	Combustión, transporte, tratamiento de residuos, agricultura y ganadería	Calentamiento atmosférico, desequilibrio climático

Dado que aún en nuestros días, el petróleo cubre casi el 40 % de la demanda mundial de energías primarias, todos los aspectos relativos a su explotación incurren en numerosos impactos ambientales. Después del carbono y el hidrógeno, el azufre es el elemento químico más abundante en el crudo, oscilando entre el 0.05 y 5 % en peso. Por otro lado, la calidad del crudo está disminuyendo, a medida que se van agotando los mejores yacimientos [5], extrayéndose crudos con mayores contenido en azufre. La mayor parte de ese azufre se encuentra en compuestos orgánicos, tales como: mercaptanos, disulfuros, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, así como los sustituidos.

Durante la combustión del crudo se produce la emisión de elevadas cantidades de productos sulfurados a la atmósfera, especialmente en las actividades industriales y en el transporte. El azufre se emite directamente como óxidos de azufre, o indirectamente como ácido sulfhídrico procedente del refinado del crudo o de la limpieza del gas natural antes de su distribución. Estos óxidos de azufre en la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, regresando a la superficie dando lugar a lo que se conoce como “lluvia ácida”, comprendiendo este término también la niebla y la nieve ácida. En general, la lluvia ácida precipita lejos de la fuente de contaminación primaria, originando además un problema transfronterizo. Sin embargo, éste no es el único problema, dado que el alto contenido en azufre también genera problemas técnicos, como el envenenamiento de catalizadores, corrosión, etc.

La investigación científica se está centrando en el desarrollo de tecnologías mediante las cuales se produzcan combustibles, como la gasolina y el diésel, con menor contenido en azufre. Típicamente, esta eliminación del azufre se realiza por un proceso llamado hidrodesulfuración (HDS). En tal proceso, la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador de HDS bajo adecuadas condiciones de presión (55-170 atm) y temperatura (320-425 °C) [6]. En un proceso así, el objetivo es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento, con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar las alimentaciones a conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de los productos finales. El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el  $H_2S$  debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador [7].

Así entonces, las compañías han planteado diferentes soluciones, tales como, la modificación de las condiciones de operación, el diseño de nuevos equipos y creación de los catalizadores que se usan en los diferentes procesos que conforman la refinación. No obstante, las primeras dos soluciones conllevan a mayores gastos y modificación del proceso, por ejemplo, aumentar la presión de hidrógeno (cada vez más escaso en las refinerías), la temperatura o el volumen de los equipos. Esto da lugar a cambios en todo el diseño de la planta, por lo tanto, la inversión no sería conveniente dado que probablemente este nuevo diseño requiera de mayor espacio y con consecuencias diversas en costos altos. Ahora bien, mejorar el desempeño de los catalizadores, modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría la más baja inversión para la industria de la refinación y no sería necesario modificar significativamente las condiciones de operación de los equipos. Por esto mismo, el hidrotratamiento (HDT) ha sido pieza fundamental para obtener diesel más limpio, eliminando el azufre (hidrodesulfuración, HDS), el nitrógeno (hidrodesnitrogenación, HDN), oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO), aromáticos

hidrodesaromatización, HDA o hidrogenación de compuestos olefínicos, HID) y metales pesados (hidrodesmetalización, HDM).

Los catalizadores de HDS más usados por la industria están formados por las combinaciones de sulfuros de metales de transición tales como NiMo, CoMo y NiW (10-20 %w de Mo o W y 4-6 %w de Co o Ni) como fase activa, soportados generalmente sobre  $\gamma$ -alúmina por poseer gran área superficial, útil para la dispersión de fases activas y promotores [8]. Los catalizadores se usan dependiendo el objetivo que se requiera en las cargas y de la relación actividad/selectividad deseada. Es decir, el sistema CoMo se considera apto para la desulfuración, el catalizador NiMo, es excelente hidrodesnitrogenante y tiene buen desempeño para la hidrogenación de aromáticos, por su parte el catalizador de NiW se emplea principalmente para reacciones de HDN y HID, teniendo menor selectividad hacia HDS [9]. Según diversos estudios se ha encontrado un efecto denominado “sinérgico” entre el promotor (Co o Ni) y el molibdeno o tungsteno en las reacciones de HDT [8, 10]. Esto significa que la actividad catalítica de ambos elementos en el mismo sistema es mayor que la actividad sumada de cada uno de éstos por separado.

La forma activa de los catalizadores de HDS es la de sulfuro, por lo tanto se deben activar los estados óxidos de éstos para lograr que tengan la actividad catalítica deseada. Después de varias décadas, se ha aceptado que se forma una fase mixta superficial de estequiometría CoMoS (NiMoS o NiWS) la cual es la principal causante de la actividad catalítica. No obstante, esta fase no existe en todo el volumen del catalizador. Esto ha sido estudiado y se han propuesto modelos de la posición de las fases activas y el soporte [8].

Soled y col., (2002) desarrollaron y patentaron el catalizador trimetálico que hasta el momento se especula es el más activo para procesar crudos con alto contenido de azufre. Este material está formado básicamente de Ni, Mo y W [2]. A raíz de esto, diversos grupos de investigación han venido desarrollando nuevos materiales catalíticos empleando diferentes precursores o haciendo modificaciones en los soportes utilizados, para ello se han estudiado diferentes soportes como titania, sílice, zeolitas, zirconio, o combinaciones de soportes, óxidos mixtos de alúmina-sílice, titania-zirconia y alúmina-titania entre otros [11-14], destacan los óxidos

de Al-Ti, ya que estos óxidos binarios pueden facilitar la reducción y sulfuración de las fases activas de Mo y W; y por lo tanto favorecer la formación de sitios activos de las especies de óxidos de Mo y W; por lo que es de esperarse obtener buena actividad en hidrosulfuración (HDS) [15].

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, en México la contaminación del aire es uno de los problemas más serios que aquejan al país, la calidad del aire que se respira cada vez está más deteriorada y contaminada. Es por ello que en el 2005 aparece la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, la cual estipula, en una primera etapa, que la cantidad máxima de azufre en el diésel debe ser de 15 partes por millón (ppm) máximo en la Zona Metropolitana del Valle de México, Zona Metropolitana de Guadalajara y Zona Metropolitana de Monterrey, a partir de Enero de 2007 y en una segunda etapa a partir de Enero de 2009, 15 ppm máximo para el resto del país. Además, debido a la tendencia en un futuro se espera que estas normas sean más estrictas y enfocadas hacia el uso de combustibles de Ultra Bajo Azufre (UBA) y posteriormente al uso de combustibles libres de azufre.

Por tanto, la industria petrolera se ve obligada a implementar un nuevo sistema o modificar las condiciones en sus procesos convencionales de reducción de azufre en los combustibles para poder cumplir con ésta nueva normatividad y las posteriores. Una de las alternativas para atacar y resolver este problema es sintetizar catalizadores que reúnan características tales como alta actividad, estabilidad térmica y mecánica, área superficial alta y selectividad, así como menor índice de desactivación.

## 1.3 OBJETIVOS

A continuación se mencionan tanto el objetivo general así como los específicos de este proyecto.

### 1.3.1 Objetivo general

Sintetizar catalizadores trimetálicos y valorar su efectividad en la conversión del dibenzotiofenio (DBT), influyendo en sus propiedades a través del método de síntesis hidrotérmico.

### 1.3.2 Objetivos particulares

- 1) Obtener soportes mesoporosos de óxido mixto AlTiMg por el método hidrotérmico estudiando la influencia del tiempo y la temperatura en el secado.
- 2) Incorporar los metales activos (Mo y W) y el promotor (Ni) en los soportes sintetizados por el método de co-impregnación.
- 3) Incorporar los metales activos (Mo y W) y el promotor (Ni) durante la síntesis del soporte en la etapa de gelificación (gelificación *in-situ*).
- 4) Determinar las propiedades morfológicas de los catalizadores obtenidos, su estructura cristalina, sus propiedades texturales tales como área superficial, distribución y tamaño de poro así como identificar la interacción de las especies metálicas con el soporte.
- 5) Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos en la reacción de HDS usando como molécula modelo al dibenzotiofeno (DBT).

## 1.4 HIPÓTESIS

Se espera que el método de síntesis hidrotérmico utilizado para la preparación de los soportes de óxido mixto, así como la manera de incorporar la fase activa y el promotor, mejoren las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de sulfuros de NiMoW. Esto permitiría obtener mayores áreas superficiales, mayor dispersión de los metales activos en el soporte y por lo tanto, una buena actividad catalítica de las muestras en la reacción de HDS del DBT.

## CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abarcarán los temas relacionados con el petróleo y sus compuestos azufrados, la catálisis, el proceso de hidrodesulfuración y los catalizadores típicos de la misma, finalmente se hablará de los métodos utilizados durante la síntesis de los catalizadores en la etapa de experimentación de este proyecto, es decir, los métodos sol-gel e hidrotérmico.

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. En esta mezcla coexisten 3 fases: sólida, líquida y gaseosa y se ubica en depósitos de roca sedimentaria. Es un compuesto de origen orgánico, menos denso que el agua y de un olor fuerte y característico. Se extrae de la tierra y después se almacena en grandes depósitos y es enviado mediante oleoductos (vía terrestre) o por los grandes barcos petrolíferos (vía marítima) a las partes del mundo donde es necesario. Normalmente se utiliza la palabra crudo para nombrar al petróleo sin refinar. La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de extraer y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas.

Debido a la gran demanda y los altos precios del petróleo, y encontrándose en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria mundial se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado. El petróleo pesado se ubica entre 10 a 22.3 °API en la escala del American Petroleum Institute (API). Los crudos que tienen menos de 10 °API se conocen como extrapesados, ultrapesados o súper pesados porque son más densos que el agua [16], tal como se muestra en la Tabla 2.1.

*Tabla 2.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API*

Petróleo	Densidad (g /cm <sup>3</sup> )	Gravedad (°API)
<b>Extrapesado</b>	>1.0	10.0
<b>Pesado</b>	1.0-0.92	10.0-22.3
<b>Mediano</b>	0.92-0.87	22.3-31.1
<b>Ligero</b>	0.87-0.83	31.1-39.0
<b>Superligero</b>	<0.83	>39.0

Al cierre del 2009, el total de reservas probadas de petróleo crudo del mundo era de aproximadamente  $14 \times 10^{12}$  (trillones) barriles, correspondiendo el 70 % aproximadamente de ese total a petróleo pesado, extra pesado y bitumen [17]. El problema del crudo pesado y extra pesado, además de su complicada producción, es su calidad. Cualquiera que sea su origen, el petróleo crudo viene acompañado de muchos contaminantes como son: azufre en diversos tipos (ácido sulfhídrico, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, etc.), compuestos de nitrógeno, compuestos de oxígeno, sales, asfaltenos y metales (Fe, Cu, Ni, V, Ca, Mg, K, Na, etc.). El contenido de azufre en el crudo varía en los diferentes yacimientos en el rango de 0.03 % en peso a valores superiores al 8 % en peso [18] e incluso puede llegar hasta el 30 % [5], pero en los crudos pesados y extra pesados éstos contaminantes aumentan y hacen que estos tipos de crudos sean difíciles de procesar.

En México se producen tres tipos de petróleo crudo: el Maya, que constituye el 47 % del total de la producción; el Istmo, el cual contiene una baja cantidad de azufre y constituye un 33 % de la producción; y por último, el Olmeca, el cual constituye el 20 % restante de la producción. En la Tabla 2.2 se puede observar que el crudo Olmeca es el crudo más ligero con que cuenta México y que su contenido de azufre es muy bajo. Pero además de los comerciales, existen otros tipos de crudos regionales como lo son: el Pánuco, el Mauro Álamo y el Tamaulipas, los cuales son crudos extra pesados.

*Tabla 2.2 Tipos y propiedades de los crudos comerciales de México*

Propiedades	Crudo		
	Maya	Istmo	Olmeca
°API	21.5	32.9	38.9
Tipo	Pesado	Ligero	Ligero
Azufre, % peso	3.4	1.4	0.93

La refinación transforma el petróleo crudo en petrolíferos de alto valor (gasolina, diesel y turbosina) y en residuales de bajo valor (combustóleo). Ésta transformación involucra procesos industriales especializados y complejos que requieren de instalaciones de gran escala.

### 2.1.1 Tendencia Internacional de la calidad del petróleo crudo

Los resultados de los estudios realizados por los países productores de petróleo, y así como lo indican los reportes mundiales, la calidad y disponibilidad del petróleo crudo cada vez será menor. En los últimos años todos los países con reservas de petróleo crudo probadas han informado que la calidad de sus crudos locales irá en decadencia con el paso de los años, al igual que sus volúmenes de producción global, tal como se muestra en la Figura 2.1 [19].

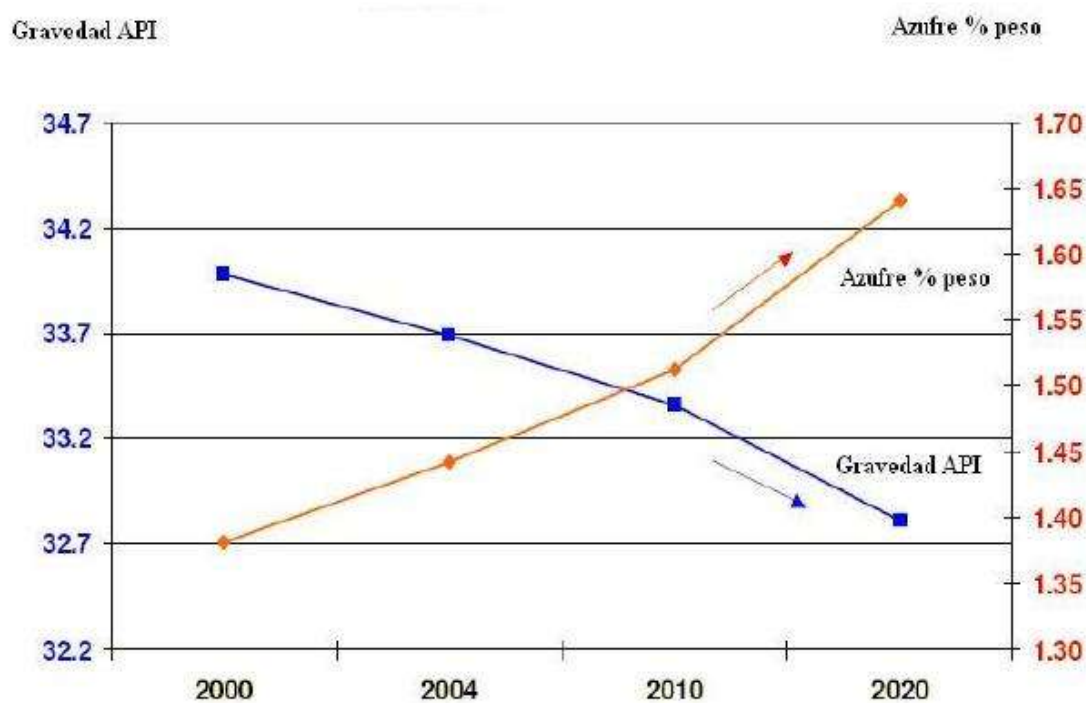


Figura 2.1 Tendencia internacional de la calidad del petróleo crudo

Principalmente, esta tendencia a la baja en cuanto a la calidad del petróleo crudo es debida al contenido de azufre en el mismo, la calidad del crudo será cada vez menor y el contenido de azufre será cada vez mayor, y esto es inevitable, ya que la mayoría de los campos petroleros del mundo se encuentran en su etapa madura, esto quiere decir que lo que les queda, es petróleo pesado [20].

**2.1.2 Calendario de introducción de combustibles de bajo azufre con base a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005**

Debido a que la mayoría del petróleo que se refina es utilizado para producir combustibles, es muy importante disminuir la cantidad de contaminantes como el azufre y nitrógeno, cuyos óxidos (SOx y NOx respectivamente) generados durante la combustión son muy tóxicos para el medio ambiente. Por tal motivo, que la disminución de SOx y NOx se ha legislado cada vez más estrictamente mediante normas ambientales internacionales y nacionales. En la Figura 2.2 [21], se presenta el calendario de introducción de combustibles de bajo azufre con base a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Las fechas marcadas en ella deben de ser respetadas y aplicadas por todas las empresas, ya que ésta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para los responsables de la producción, formulación, importación, distribución y venta de combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país.

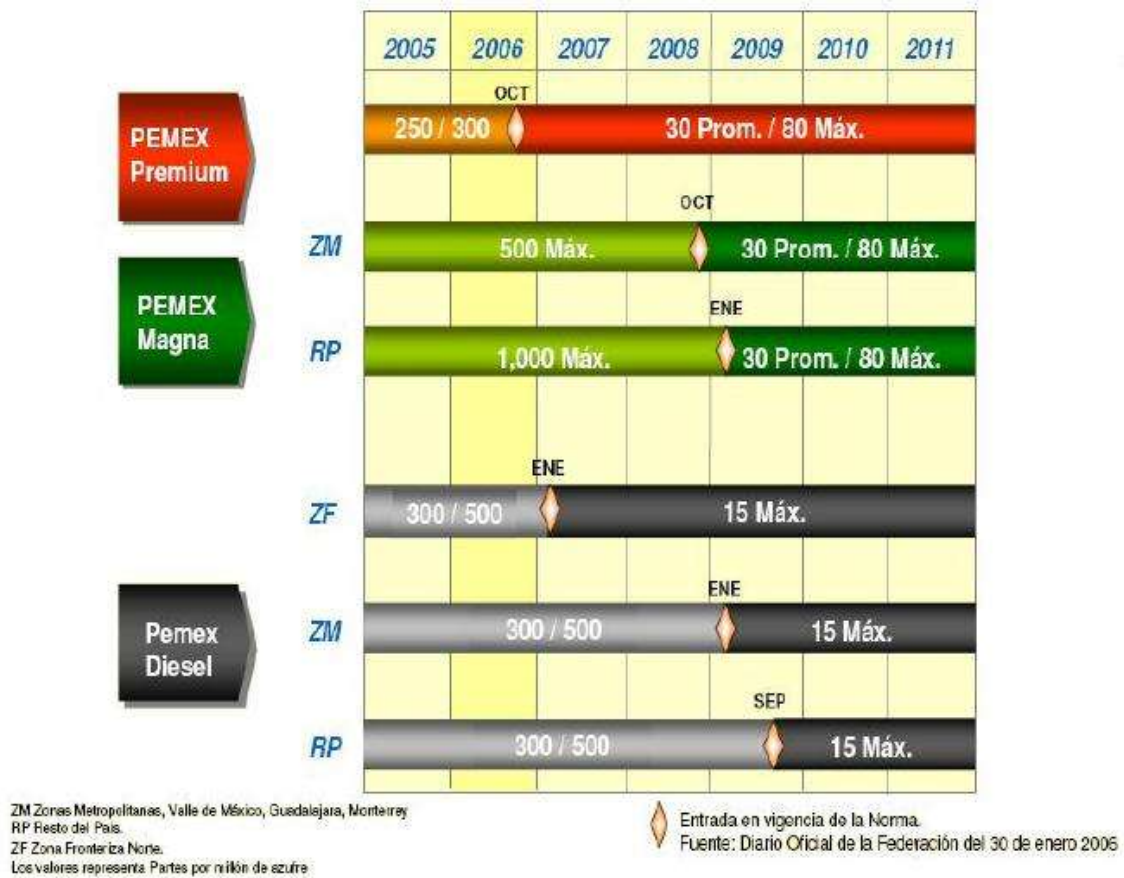


Figura 1.2 Calendario de introducción de combustibles de bajo azufre con base a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

### 2.1.3 Compuestos azufrados presentes en el petróleo

Han sido identificados en el crudo de petróleo más de 200 compuestos orgánicos con azufre, incluyendo sulfuros, mercaptanos y tiofenos, algunos de ellos se muestran en la Figura 2.3. La distribución y cantidad de tales compuestos orgánicos depende de los distintos yacimientos y de la madurez del crudo, de forma que los más inmaduros químicamente son ricos en azufre y compuestos azufrados no tiofénicos, mientras que los aceites maduros contienen una importante proporción de benzotiofenos y dibenzotiofenos alquilados, de elevado peso molecular. Debido a la ubicuidad de los derivados benzo- y dibenzotiofenos en todos los crudos, estos compuestos representan la mayor parte del azufre contenido en los mismos. Las fracciones de más alto punto de ebullición contienen relativamente más azufre y sus compuestos son de alto peso molecular. Las fracciones de petróleo crudo con bajo punto de ebullición contienen principalmente los compuestos organo sulfurados alifáticos.

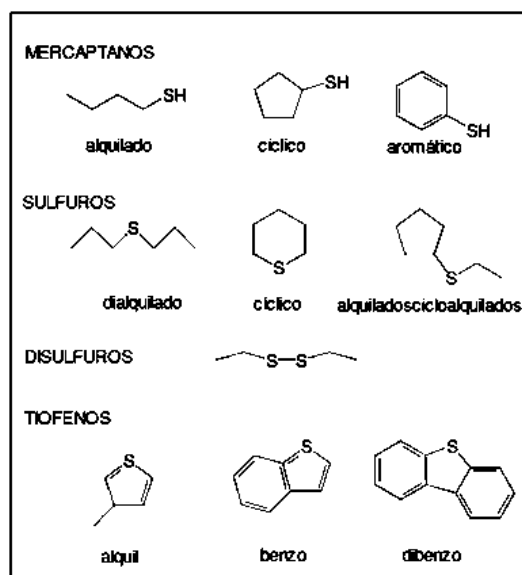


Figura 2.3 Compuestos de azufre contenidos en el crudo

## 2.2 CATÁLISIS

Las velocidades de muchas reacciones químicas se ven modificadas por la presencia de alguna sustancia que permanece inalterada al final del proceso. La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de

una sustancia llamada catalizador. Las sustancias que reducen la velocidad de la reacción son denominados catalizadores negativos o inhibidores. A su vez, las sustancias que aumentan la actividad de los catalizadores son denominados catalizadores positivos o promotores, y las que desactivan la catálisis son denominados venenos catalíticos.

La elaboración de los productos químicos industriales más importantes implica la catálisis. El desarrollo de la ciencia y la tecnología de las últimas décadas ha estado indudablemente ligado a la industria del petróleo, debido a la gran cantidad de materiales y productos que se obtienen de ésta. Sin embargo, este desarrollo hubiera sido prácticamente imposible si no se hubiera tenido en cuenta la catálisis. Se considera que en la actualidad, el 90 % de los procesos de transformación química del petróleo son catalíticos.

Básicamente, la catálisis es un fenómeno donde intervienen unas sustancias, llamadas catalizadores, en reacciones químicas donde, sin su presencia, dichas reacciones ocurrirían de una forma muy lenta o nunca ocurrirían. Estos catalizadores intervienen dentro del ciclo de reacción, pero se regeneran en el último paso de la reacción, y por tal motivo no se consumen, permaneciendo idealmente inalterados durante el proceso neto. De hecho las teorías actuales que tratan de explicar la actividad de los catalizadores postulan que el material toma parte activa en la reacción. A partir del concepto de la energía de activación, el mecanismo de catálisis debería ser tal, que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico (Figura 2.4). En otras palabras, un catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alterno, cada paso del cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado. La característica de este concepto consiste en que el catalizador y uno o más de los reactantes forman un complejo intermedio, un compuesto de unión débil que es inestable; este complejo toma parte en reacciones subsecuentes, dando por resultado los productos finales y la regeneración del catalizador.

Su aplicación práctica más extensa se ha hecho en el campo de la industria petroquímica, a través de procesos tales como el cracking (la ruptura de hidrocarburos pesados en hidrocarburos más pequeños para su uso como gasolina, principalmente), el reformado de combustibles, los procesos de hidrotreatmento para reducir las impurezas del petróleo, entre otros. Sin embargo, la

catálisis también ha hecho que otros campos y aplicaciones del conocimiento hayan tenido grandes progresos, tales como la industria farmacéutica y biotecnología (producción de etanol y otros tipos de fermentaciones enzimáticas, antibióticos), la industria de alimentos (hidrogenación de ácidos grasos), la ciencia de materiales (fibras sintéticas, plásticos, y otros, aunque gran parte de estos hacen parte de la industria petroquímica), control de la contaminación e ingeniería ambiental (reducción de óxidos de nitrógeno, convertidores catalíticos en automóviles, reducción de compuestos azufrados), la industria de fertilizantes (síntesis de amoníaco, producción de hidrógeno), etc.

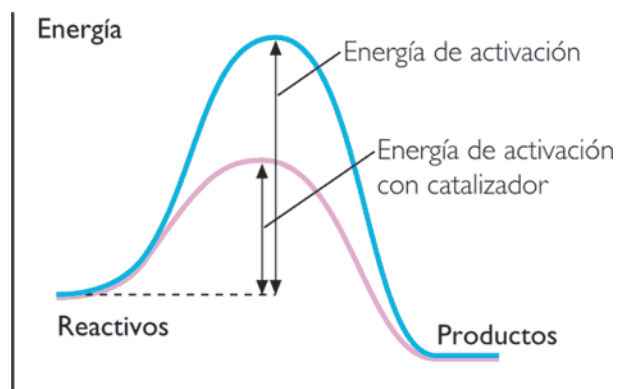


Figura 2.4 Energía de activación para reacciones catalíticas y no catalíticas

### 2.2.1 Tipos de catálisis

- ✚ Se llama *catálisis homogénea* cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante.
- ✚ Se llama *catálisis heterogénea* cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como ocurre con los catalizadores sólidos, que incrementan la velocidad de reacciones en fase gas o, a veces, en disolución, la velocidad de las reacciones es función de la superficie y no de la masa del catalizador. Este tipo de catálisis tiene una enorme importancia tecnológica. Aquí los catalizadores son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y este queda libre para seguir actuando. Los catalizadores heterogéneos más usados son metales u óxidos de

metales finamente divididos, como por ejemplo el hierro, el platino, el níquel, el trióxido de aluminio.

Existe también otro importante tipo de catálisis, la denominada *catálisis enzimática*, que se produce, sobre todo, en reacciones de tipo bioquímico, por la acción de las enzimas, que son proteínas que normalmente forman una disolución coloidal dentro del sistema reactivo. Asimismo, un fenómeno frecuente en las reacciones de disolución es la denominada *autocatálisis*, cuando el catalizador viene a ser uno de los productos de la reacción. En este caso, la reacción comienza lentamente, para ir acelerándose a medida que aumenta la concentración del catalizador.

### 2.2.2 Propiedades de los catalizadores

- ✚ Un catalizador modifica la velocidad de reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos.
- ✚ El catalizador no participa estequiométricamente en la reacción, pero sí lo hace cinéticamente, lo anterior implica que el catalizador al final de la reacción no debe ser diferente al catalizador al inicio de la reacción.
- ✚ El catalizador no altera la posición del equilibrio químico.
- ✚ El catalizador es efectivo en pequeñas cantidades.
- ✚ Una de las propiedades más importantes de los catalizadores es su selectividad, es decir, los catalizadores aceleran unas reacciones en preferencia de otras. De esta manera seleccionando el catalizador adecuado, es posible acelerar las reacciones deseadas, minimizando la formación de productos indeseables.

Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, un área de interfase extensa puede ser útil e incluso indispensable, para alcanzar una velocidad de reacción significativa. En el caso de muchos catalizadores esta área se debe a una estructura porosa, el sólido contiene muchos poros finos; y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para tener una velocidad de reacción elevada. La naturaleza química de una sustancia determina si ésta es o no un catalizador en potencia. La eficacia como tal y la posibilidad de empleo depende de sus propiedades físicas, tales como el área de superficie, la porosidad, el diámetro de los poros, el

diámetro de las partículas, la resistencia estructural, la capacidad calorífica, la conductividad térmica y la estabilidad en las condiciones de reacción.

### 2.2.3 Características deseables del catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

- ✚ **Actividad catalítica:** Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador a las mismas condiciones.
- ✚ **Selectividad de un catalizador:** Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.
- ✚ **Estabilidad:** Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción).

### 2.2.4 Tipos de catalizadores

Un catalizador que tiene un área extensa gracias a sus poros se denomina *catalizador poroso*. A veces los poros son tan pequeños que dejan entrar moléculas pequeñas pero bloquean el paso de las grandes, los materiales con este tipo de poros se llaman *mallas moleculares*; estas mallas pueden ser las bases de catalizadores muy selectivos.

No todos los catalizadores necesitan la superficie extensa que ofrece una estructura porosa, algunos son tan activos que no se justifica el esfuerzo necesario para crear un catalizador poroso, para tales situaciones se utilizan los *catalizadores monolíticos*.

En algunos casos un catalizador consiste en diminutas partículas de un material activo dispersas en una sustancia menos activa llamada soporte. El material activo suele ser un metal puro o una aleación. Estos catalizadores se denominan *catalizadores soportados*, para distinguirse de los *no soportados* cuyos ingredientes activos son cantidades importantes de sustancias llamadas promotores que incrementan la actividad.

### **2.2.5 Mecanismo de catálisis**

El mecanismo de la catálisis de superficie es muy complejo. Se supone que las reacciones de este tipo en fase fluida transcurren, al menos, según estas etapas:

- 1.- Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 2.- Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
- 3.- Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- 4.- Reacción sobre la superficie de catalizador.
- 5.- Desorción de los productos de la superficie.
- 6.- Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
- 7.- Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

### **2.2.6 Preparación de los catalizadores**

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como área de superficie, tamaño de poros, tamaño de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas

propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación. Se pueden distinguir las preparaciones en las cuales todo el material constituye el catalizador, y aquellas en las que el ingrediente activo está disperso en un material poroso usado como soporte o portador que tiene una gran área superficial.

El primer tipo de catalizador se prepara por lo general por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes. Uno de los métodos para obtener un material sólido en forma porosa es la precipitación, consiste en adicionar un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Con frecuencia, los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado y, algunas veces, calcinación y activación. Algunas variables tales como concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación, pueden tener influencia en el área de superficie y en la estructura de los poros del producto final. De particular importancia es el paso del lavado que elimina todas las trazas de impurezas que pueden actuar como venenos. Un caso especial de los métodos de precipitación es la formación de un precipitado coloidal que se gelifique. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Los catalizadores que contienen sílice y alúmina son especialmente apropiados para la preparación de geles, ya que sus precipitados tienen naturaleza coloidal. Algunas veces se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y luego secándolos y calcinándolos. Finalmente, los materiales así obtenidos deberán molerse y cribarse para obtener el tamaño apropiado de la partícula.

Los portadores catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo. Esto tiene gran importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel y plata. Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir lo siguiente: 1. Eliminar el aire del portador por medio de vacío; 2. Poner en contacto el portador con la solución impregnante; 3. Eliminar el exceso de solución; 4. Secado y 5. Calcinación y activación.

La naturaleza del portador puede afectar a la actividad y a la selectividad del catalizador. Este problema está relacionado con la cantidad óptima de catalizador que debe depositarse en un

portador. La deposición del material activo sobre la superficie del portador puede efectuarse de acuerdo con uno de los siguientes métodos:

1. Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida de secado y conversión en la forma activa.
2. Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación en la superficie.
3. Otras técnicas son electrodeposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

La activación de las superficies catalíticas es una etapa necesaria tanto en el proceso original de fabricación como periódicamente durante su empleo. Esta operación consiste en separar los materiales extraños adsorbidos u otras deposiciones.

### **2.2.7 Contaminación de catalizadores**

La mayoría de los catalizadores no logra mantener su mismo nivel de actividad durante periodos indefinidos. Los catalizadores están sujetos a desactivación, es decir, a la disminución de la actividad de catalizador con el paso del tiempo. La desactivación podría ser causada por el fenómeno de envejecimiento, como un cambio gradual en la estructura superficial de los cristales o por envenenamiento que es la deposición de un material ajeno sobre porciones activas de superficie de catalizador.

La disminución lenta de la actividad casi siempre se debe a la quimisorción de reactantes, productos o impurezas de la corriente líquida, el proceso se suele denominar *envenenamiento*; la restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina *reactivación*. La desactivación rápida es causada por la deposición física de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador, el proceso suele denominarse *ensuciamiento* y la separación del sólido depositado se denomina *regeneración*. Los venenos pueden diferenciarse en términos de la forma en que operan. Podemos clasificarlos en:

1. *Venenos depositados.* Otros materiales se depositan en la superficie del soporte del catalizador cubriendo los sitios activos de éste o tapando las entradas de los poros originando una disminución de la superficie activa.
2. *Venenos quimisorbidos.* Existen moléculas que adsorben fuertemente los sitios activos, impidiéndoles que se lleve a cabo una reacción adecuada. Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. El mecanismo parece consistir en un recubrimiento de los centros activos, que de otra manera podrían adsorber moléculas reaccionantes.
3. *Venenos de selectividad.* Algunos materiales presentes en las corrientes de reactantes se adsorberán en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad.
4. *Venenos de estabilidad.* Se refiere a la presencia de sustancias altamente reactivas que pueden hacer que la estructura del catalizador cambie. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se pueden presentar sinterizaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.
5. *Venenos de difusión u obstrucción.* El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más común de este tipo de envenenamiento.

### 2.2.8 Componentes de un catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

**El agente activo:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo

general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Los aislantes (óxidos metálicos no conductores), que actúan con un mecanismo muy diferente al de conductores o semiconductores, debido a su falta de conductividad, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación.

**El soporte:** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas. Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros.

**El promotor:** Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

### 2.3 HIDROPROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO

El hidroprocesamiento del petróleo está conformado por dos tipos de procesos: el de hidrotratamiento (HDT) y el de hidrodeseintegración o hidrodeseintegración (HYD). El hidrotratamiento consiste principalmente de la hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidrosmetalización (HDM), hidrosaromatización (HDA) e hidrogenación de fracciones de hidrocarburos. Una de las características principales del hidrotratamiento es que, en

esencia no se cambia la distribución del tamaño molecular. El proceso de hidrodesintegración sí cambia la distribución del tamaño molecular al hacer más pequeño el tamaño de las moléculas de los hidrocarburos.

Debido a que se asigna como objetivo principal del hidrotratamiento la desulfuración de fracciones de petróleo, se le da en general a las plantas que realizan esta función, el nombre de hidrodesulfuradoras o plantas de proceso de hidrodesulfuración. Los principales objetivos de las plantas hidrodesulfuradoras son que los combustibles cumplan con los reglamentos de emisiones al ambiente. Las principales razones para retirar el azufre de las fracciones del petróleo, son [22]:

- ✚ Los compuestos de azufre generan SO<sub>x</sub> durante su combustión en los vehículos automotores [23].
- ✚ Son precursores de la lluvia ácida [24].
- ✚ Evitar el envenenamiento del catalizador en procesos subsecuentes [24].
- ✚ Producción de fracciones de petróleo que tengan un olor aceptable.
- ✚ Reducción o eliminación de la corrosión durante las operaciones de refinación, manejo o almacenamiento de las fracciones que se obtengan.
- ✚ Incremento del desempeño (octanaje) de las gasolinas.

### 2.3.1 Hidrodesulfuración

La remoción de compuestos de azufre es comúnmente realizado mediante hidrodesulfuración (HDS), un proceso catalítico operado a temperaturas (320-425 °C) y presiones elevadas (55-170 atm de presión) mediante una corriente de H<sub>2</sub>, y el uso de catalizadores cuya finalidad es generar una hidrogenación suave y selectiva. Las moléculas azufradas presentes en los crudos, dependiendo de su carácter refractario, se destruyen en el siguiente orden:

Mercaptanos(tioles)>sulfuros>polisulfuros>compuestos tiofénicos (2.1)

El azufre es liberado en forma de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena. Esta desintegración hidrogenante produce algunas

moléculas ligeras. Además del efecto desulfurante, el tratamiento con hidrógeno permite incrementar la estabilidad del producto por saturación de los hidrocarburos olefínicos.

Los fenómenos primarios implicados en una hidrodesulfuración convencional heterogénea son resumidos en los siguientes puntos, pero la secuencia de esos fenómenos no necesariamente puede ocurrir en el orden mostrado [25]:

1. Adsorción del compuesto de azufre en el sitio activo.
2. Hidrogenación de enlaces insaturados C=C.
3. Ruptura de dos enlaces C-S (secuencial o simultáneo).
4. Adición del Hidrógeno en ambos enlaces rotos de C-S.
5. Liberación del producto hidrocarburo del sitio catalítico.
6. Liberación del H<sub>2</sub>S del sitio activo.

### 2.3.2 Reacciones típicas presentes durante la HDS

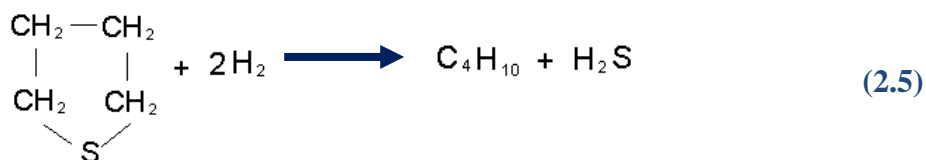
Las reacciones de hidrotratamiento son esencialmente la hidrogenación selectiva de los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y la saturación de olefinas presentes en la alimentación. Mediante estas reacciones, los contaminantes de la alimentación se descomponen para dar lugar a la formación de hidrocarburos puros y compuestos que contengan el contaminante y que puedan ser eliminados del producto.

A continuación se ilustran las reacciones típicas que se llevan a cabo durante el proceso de HDS [20]:





b. De cadena cerrada:



✚ Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Figura 2.5):

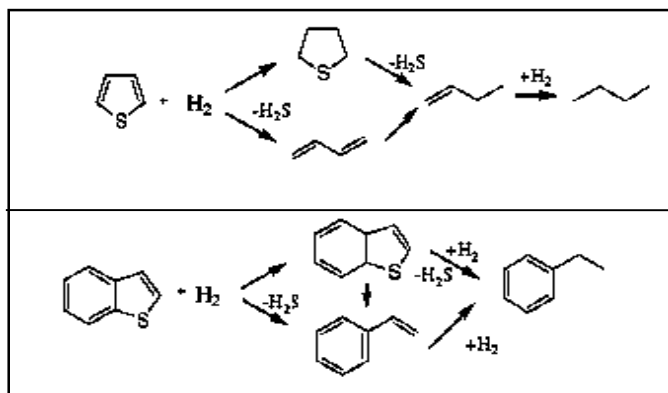


Figura 2.2 Caminos de reacción de HDS para tiofenos y BT

Así entonces, se han propuesto dos rutas principales en la reacción mostradas en la Figura 2.6; desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD) e hidrogenación (HID). En la primera el átomo de azufre se retira de la molécula y posteriormente se hidrogenan los anillos aromáticos, mientras que en la segunda por la acción de la hidrogenación de los anillos aromáticos el azufre se elimina de la molécula [26]. Ambos caminos ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos en la superficie del catalizador. Los caminos de reacción que predominan dependen de la naturaleza de los compuestos de azufre, las condiciones de reacción, y el catalizador usado. La conversión de DBT ocurre preferencialmente por la vía de menor consumo de hidrógeno (DSD). En la DSD el producto principal es el bifenilo (BF) con casi 70 % de selectividad sobre el ciclohexilbenceno (CHB) [26, 27], mientras que en la vía de HID se produce el intermediario 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) que es muy inestable, se hidrogena y se desulfura rápidamente obteniéndose CHB. Por último, el biciclohexano (BCH), es el producto totalmente hidrogenado del CHB, pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás.

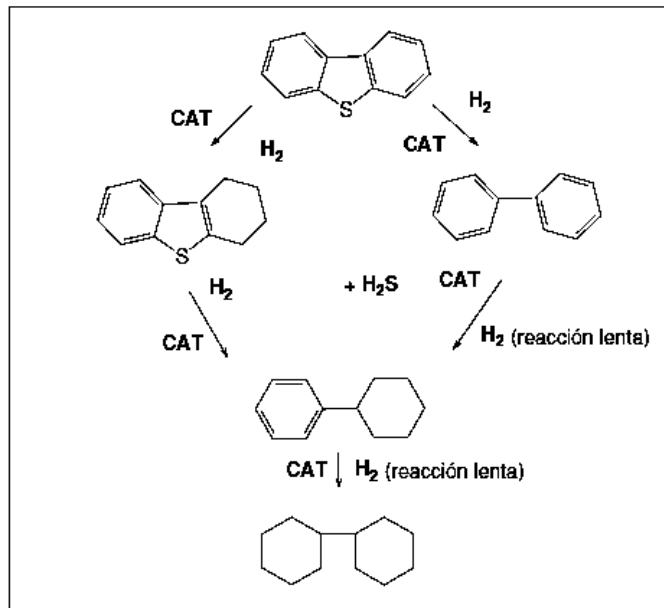


Figura 2.6 Mecanismo de HDS del DBT, (CAT = catalizador)

Las velocidades de reacción para el proceso de HDS (Figura 2.7) varían para diferentes contenidos de compuestos de azufre, conforme el tamaño aumenta, la reactividad de las moléculas decrece y llegan a ser más difíciles de remover usando reacciones de hidrosulfuración [28].

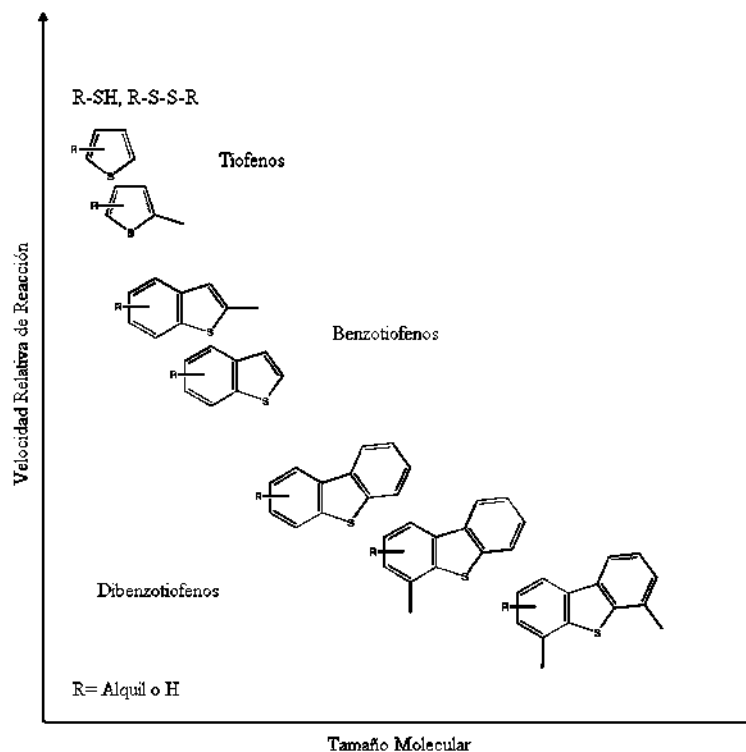
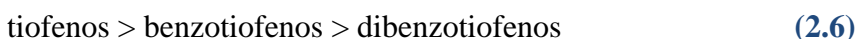


Figura 2.3 Efecto del tamaño molecular en la reactividad de las moléculas organosulfuradas

### 2.3.3 Aspectos termodinámicos de las reacciones de HDS

Las reacciones de HDS son exotérmicas liberando de 10 a 20 kcal por átomo de H<sub>2</sub> consumido y esencialmente irreversibles bajo las condiciones de reacción industriales (T =320-425 °C y P =55-170 atm) [6]. Las constantes de equilibrio disminuyen cuando la temperatura aumenta y tienen valores mayores a uno [29]. Los equilibrios químicos de las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos organoazufrados están en función de la presión parcial del hidrógeno y del H<sub>2</sub>S, además de la temperatura del reactor. Las constantes de reactividad de los compuestos tiofénicos disminuyen en el orden [13]:



### 2.3.4 Catalizadores típicos de HDS

Los primeros catalizadores para HDS fueron sistemas monometálicos, más tarde y aún en la actualidad se siguen desarrollando sistemas bimetálicos y recientemente Soled y col. [30] fueron los primeros en sintetizar catalizadores trimetálicos de Ni-Mo-W (NEBULA), el cual se ha comentado que puede ser tres veces más activo que los convencionalmente usados en la industria.

Nava y col. [31] reportan trabajos realizados en la preparación de precursores alquil Ni-Mo-W por activación *in-situ* durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Dichos materiales al parecer son muy compactos y con estructura pobremente cristalina, exhiben área superficial específica alta (194.1 m<sup>2</sup>/g) y diámetro de poro entre 10 Å y 40 Å.

Ramírez y col. [32] trabajaron en el hidrotratamiento de crudo maya utilizando catalizadores Ni-Mo y Ni-W soportados sobre una mezcla de óxidos Ti-Al, en los cuales se encontró que la forma o método de incorporar el TiO<sub>2</sub> juega un papel importante en el catalizador. Uno de estos métodos de incorporación permite la formación de grupos de Ti-O-Al, otro es por adición del TiO<sub>2</sub> a la alúmina que permite la formación de estructuras de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie, siendo más efectiva esta última forma de incorporación.

Robles-Melgarejo [10] estudió la influencia de la concentración del Ni y el método de preparación en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W soportados en una mezcla de óxidos de Al-Ti. Sus resultados muestran que el catalizador con relación atómica

$$R=0.5=Ni/[Ni+(W+Mo)] \quad (2.7)$$

exhibió la mayor conversión de DBT. Los resultados también muestran que el mejor método de activación para estos materiales es bajo flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

### 2.3.5 Soportes utilizados para catalizadores de HDS

En catalizadores de HDT, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni en fases Co-Mo(W)-S o Ni-Mo(W)-S) se depositan sobre el soporte. El soporte del material provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como resistencia mecánica al catalizador. En las décadas pasadas, el soporte más utilizado en procesos de HDT ha sido la  $\gamma$ -alúmina, ésta es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene relativa alta área superficial y puede ser mesoporosa, se forma de diferentes maneras y su costo es bajo. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación [33, 34]. Sin embargo, esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de la fase activa, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticamente menos activas. Por todo ello, el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funcionalidades mejoradas [35]. Nuevos soportes se han ido desarrollando, encontrando diferencias en las actividades catalíticas, éstos se han compuesto por óxidos mixtos tales como TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el fin de mejorar las propiedades de la alúmina así como del otro óxido incorporado [34, 36-41]. Las diferencias en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte, se atribuyen a interacciones metal-soporte, que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. En general, fuertes interacciones entre los iones depositados con el soporte provocarán un retardo en su sulfuración y formarán fases con baja actividad [39].

Con la finalidad de mejorar la inestabilidad térmica, la baja área superficial y propiedades mecánicas del TiO<sub>2</sub>, los soportes de óxidos mixtos de Al-Ti son una alternativa prometedora para

modificar el soporte tradicional de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [42, 43]. Una de las ventajas de la utilización de soportes de óxidos mixtos de Al-Ti ha sido la reducibilidad y sulfurabilidad de los catalizadores que contienen  $\text{TiO}_2$ , lo cual está relacionado al hecho de que los procesos redox de las fases activas de Mo [44, 45] y W [15] son llevados a cabo más fácilmente debido al carácter semiconductor del  $\text{TiO}_2$  comparado con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La modificación de la superficie de la alúmina con  $\text{TiO}_2$  elimina la mayor parte de los grupos hidroxilo de la superficie y evita la formación de especies de Mo tetraédricas, originando un incremento de las especies activas de Mo octaédricas, debido a que este tipo de sitios exhiben actividades de HDS elevadas, es de esperarse la obtención de catalizadores más activos [46].

Por otra parte, el uso de MgO como soporte para catalizadores de hidrotratamiento (HDT) ya ha sido propuesto en la literatura [47-49], sin embargo la hidratación es uno de los serios problemas en los soportes de MgO pura, ya que reacciona muy fácilmente con la humedad del aire para formar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , por lo que son necesarios otros soportes o aglutinantes para incorporarlos a éste y proveer un soporte práctico. Cervantes y col., (2012) sintetizaron catalizadores a base de NiMoWS soportados en un óxido mixto Al-Ti con diferentes porcentajes de MgO y el catalizador con mayor actividad resultó ser el soportado en alúmina-titania modificada con 5 % de magnesia [50].

### 2.3.6 Sulfuración de los catalizadores usados en HDS

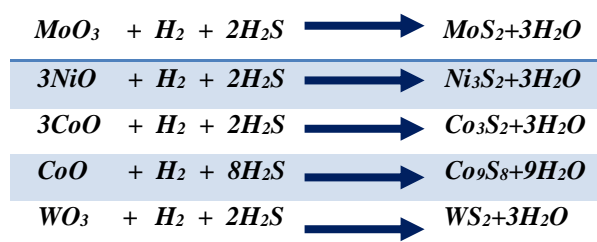
Los sulfuros de metales de transición en presencia del hidrógeno, tienen la habilidad de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [51]. Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas el paso a su estado activo. Se ha observado que las estructuras presentes en los catalizadores sulfurados están relacionadas con las de sus precursores en el estado óxido del catalizador. Por lo que, la naturaleza y las propiedades químicas de estos precursores son relevantes para entender su actividad en las reacciones de hidrotratamiento. Usualmente los catalizadores se calcinan a temperaturas entre 400 y 600 °C antes de ser sulfurados. Estas temperaturas son lo suficientemente altas para asegurar una completa descomposición de las sales metálicas usadas en

la impregnación, pero suficientemente bajas para prevenir reacciones indeseadas en el estado sólido. Otros factores importantes en el proceso de calcinación son: la rapidez de calentamiento, el tiempo que se mantenga el sólido en la temperatura final, las condiciones de flujo y la humedad del gas usado [9].

El estudio del efecto de la temperatura en el proceso de sulfuración concluye que es muy difícil la observación de cristales de sulfuros de Mo debajo de los 300 °C, pero se cree que se forman especies oxisulfuros de Mo. A temperaturas intermedias se forman especies amorfas de MoS<sub>3</sub>, y por último a temperaturas mayores a 300 °C, se ha observado que el MoS<sub>2</sub> forma estructuras laminares [52].

Los catalizadores de hidrotratamiento generalmente se formulan a base de óxidos metálicos tales como NiO<sub>2</sub>, CoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> ó WO<sub>3</sub>. En esta fase dichos óxidos son activos e inestables y a las condiciones de reacción en el proceso, éstos se reducen a su forma metálica y como consecuencia pierden su actividad, por tal motivo, previo a su aplicación, los catalizadores se someten a un procedimiento de sulfuración, que consiste en transformar los óxidos a sulfuros metálicos mediante condiciones adecuadas de temperatura y presión. Los sulfuros metálicos presentan una estabilidad y actividad hacia las reacciones de hidrotratamiento. En la Tabla 2.3 se indican las reacciones que se desarrollan durante la sulfuración del catalizador. Estas reacciones son exotérmicas y en todas se genera agua.

**Tabla 2.3** Reacciones químicas en la pre-sulfuración de catalizadores de HDT



### 2.3.7 Uso de tiosales como precursores

Es posible preparar partículas de sulfuro de molibdeno no soportado en fase homogénea por varios métodos, entre ellos, la descomposición de tiosales [53], siendo éste uno de los más ampliamente usados para preparar sólidos sulfurados no soportados con alto potencial para

reacciones de hidrotratamiento. La descomposición de tiosales  $[(\text{NH}_4)_2\text{XS}_4, (\text{X}=\text{Mo}, \text{W})]$ , usadas como precursores para la síntesis de catalizadores para HDS, durante la etapa de activación, se presenta en tres etapas:

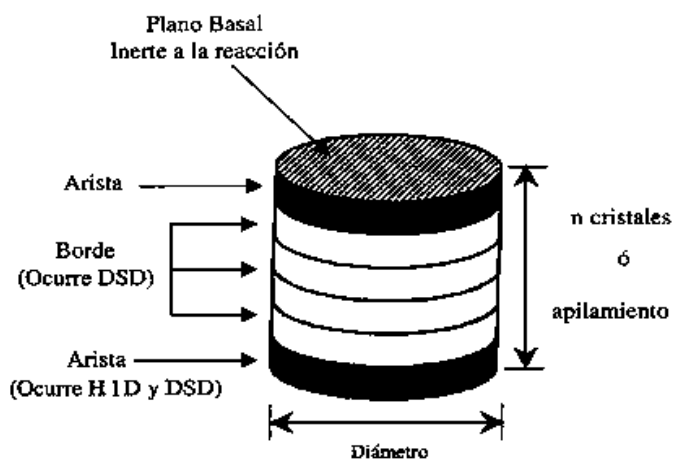
1. Eliminación de disulfuro de amonio: Esta etapa se caracteriza por ser ligeramente endotérmica, se forma  $\text{XS}_3$ , liberando amoníaco y ácido sulfhídrico en fase gaseosa, en el intervalo de temperaturas de 200 y 300 °C.
2. Eliminación de azufre: A diferencia de la primera etapa esta es notablemente exotérmica y ocurre entre los 350 y 450 °C, obteniéndose un disulfuro  $\text{XS}_2$  altamente desordenado por la eliminación de azufre, o  $\text{H}_2\text{S}$  si existe exceso de hidrógeno.
3. Acomodo y ordenación de cristales: Esta etapa ocurre a temperaturas mayores de 500 °C, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de  $\text{XS}_2$ .

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre 200 y 500 °C, y más recomendable entre 350 y 400 °C [54]. Se ha encontrado que la descomposición térmica más adecuada para los sulfuros de metales de transición se obtiene con una mezcla estequiométrica de sulfuro de hidrógeno e hidrógeno, ya que los gases inertes conducen a sulfuros no estequiométricos y con una corriente de hidrógeno en exceso se remueve gran cantidad de azufre del sólido [53].

### 2.3.8 Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W

El  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno o tungsteno y dos hojas de átomos de azufre tipo sándwich, con enlace principalmente covalente entre ellos, mientras que entre las capas el enlace principalmente es de Van der Waals [55]. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal o rómbico en las que los defectos estructurales son comunes. La estructura de los catalizadores sulfurados depende esencialmente de los óxidos precursores y del procedimiento de activación. De igual manera, depende de algunos parámetros de adición de los metales como: el procedimiento de impregnación, la cantidad del metal o metales, los tratamientos térmicos involucrados, condiciones de sulfuración, etc.

La Figura 2.8 [56], muestra un modelo propuesto para un monocristal de  $\text{MoS}_2$ , en el cual la superficie que se encuentra mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), y, las fuerzas entre las placas son de tipo Van der Waals con una distancia entre láminas de  $\text{WS}_2$  de 6.15 angstrom [57]. Este modelo fue propuesto por Chianelli y col. [56] al que llamaron “arista-borde” para  $n$  capas de sulfuro de metal, en el cual se sugiere que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS y la existencia de dos tipos de sitios activos: los llamados “sitios arista”, situados en las capas exteriores adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante, en los cuales puede ocurrir tanto la hidrogenación (HID) como la desulfuración directa (DSD) y los “sitios borde” que se encuentran entre los “sitios arista”, es decir, en las capas interiores, los cuales no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).



*Figura 2.8 Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de  $\text{MoS}_2$*

Este modelo plantea que, el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de estos, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de  $\text{Mo(W)S}_2$  en la dirección (002), ya que éste se encuentra relacionado con la selectividad y actividad. Una característica importante de la estructura de los sulfuros de metal de transición para HDS es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en la estructura.

### 2.3.9 Modelos estructurales de los catalizadores

Las propuestas para una explicación del 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 [55] entre los que destacan los mencionados en la Figura 2.9 y que se explican a continuación:

#### *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*” desarrollado por Schuit y col. [58]. En el estado calcinado, se asumió 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 asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, remplazando 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. De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) remplazan 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 Mo<sup>3+</sup>. 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  $\text{Mo(W)}$  [59], las cuales consisten de placas, cada placa comprende un plano de átomos de  $\text{Mo(W)}$  tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones  $\text{Co(Ni)}$  están intercalados entre las placas de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) en los bordes del cristal.

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

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon y col.[60], se basa en molibdeno en forma de  $\text{MoS}_2$ . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores  $\text{CoMo}$  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  $\text{Co}$  fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$ , en la que el sinergismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica.

Posteriormente, Karroua y col.[61], propusieron un modelo modificado, 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 observación directa de una fase  $\text{Co-Mo-S}$  en catalizadores  $\text{CoMo}$  identificada principalmente por espectroscopía Mössbauer, espectroscopía de absorción de rayos X y estudios de espectroscopía de infrarrojo desarrollado por Topsøe y col. [62]; 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 CoMoS probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de MoS<sub>2</sub>.

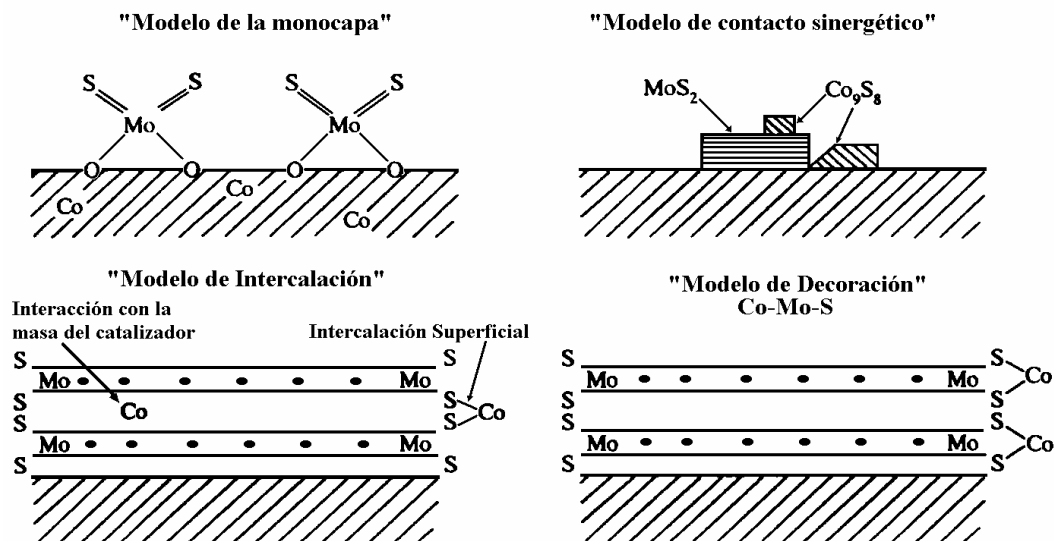


Figura 2.9 Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos

## 2.4 MATERIALES MESOPOROSOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. Los materiales porosos se clasifican según la IUPAC [63] en función del tamaño de poro, de la siguiente manera:

- ✚ Materiales microporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro inferior a 20 Å.
- ✚ Materiales mesoporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å.
- ✚ Materiales macroporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å.

En el campo de los materiales porosos, los científicos aspiran como objetivo principal al control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos. El control y el ajuste preciso de estas propiedades permiten que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una función deseada en una aplicación particular.

Probablemente, la aplicación más importante donde ambos factores -espacio vacío y constitución molecular- de los materiales porosos son de gran importancia es en catálisis. Dependiendo de la reacción catalítica, tamaño de poro y forma, determinará la selectividad y productos de la reacción, mientras que las funcionalidades que estén incluidas en el material (sitios catalíticos) determinarán la actividad catalítica. Un ejemplo de ello son catalizadores selectivos en varias reacciones cuya selectividad se basa en la distribución estrecha de tamaño de poro, la cual permite que sólo moléculas específicas, dependiendo de su tamaño y forma, entren en los poros (selectividad al reactivo) o abandonen los poros (selectividad al producto). Los sólidos de 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, dependiendo del agente orientador empleado. 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*. Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado como catalizadores y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsorptiva. Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos.

#### **2.4.1 Método sol-gel**

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.) [64].

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un

catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos hidroximetales M-OH al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente R-OH [65] (donde M es el metal del alcóxido correspondiente y R la cadena hidrocarbonada). Los grupos M-OH comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces M-O-M (óxidos metálicos) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como de las velocidades relativas de hidrólisis y de condensación [65]. 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, la hidrólisis es completa si todos los grupos -OR son remplazados por los -OH [66].

El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es

colapsada [65]. 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.

En la ruta del sol-gel, el gel húmedo puede en principio ser preparado en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza que depende sólo de los “ingredientes” iniciales. La posibilidad de diseñar materiales únicos es uno de los aspectos del proceso sol-gel, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metal-orgánico para formar un gel. La clave consiste en diseñar el monómero adecuado que forme las estructuras M-O-M.

#### **2.4.2 Tratamiento hidrotérmico**

El tratamiento hidrotérmico es un método muy útil en preparación de catalizadores, una de sus ventajas es que utiliza temperaturas relativamente bajas y por lo tanto el consumo energético es menor comparado con otros métodos. La síntesis mediante método hidrotérmico incluye las diversas técnicas de cristalización de las sustancias a partir de soluciones acuosas a altas presiones de vapor. Los recipientes de cristalización utilizados son autoclaves. Estos son generalmente cilindros de acero de pared gruesa con un sello hermético que debe soportar altas temperaturas y presiones durante períodos prolongados de tiempo. Además, el material del autoclave debe ser inerte con respecto al disolvente. El cierre es el elemento más importante de la autoclave.

Anteriormente los métodos hidrotérmicos han sido aplicados para preparar nanopartículas de óxidos y para determinar su influencia en la evolución de las fases [67, 68], sin embargo, en todos estos casos el efecto de las condiciones de operación en las propiedades texturales de los materiales han sido raramente reportados y la correspondiente distribución de tamaño de poro no lo ha sido [40]. En años recientes, el tratamiento hidrotérmico ha sido utilizado durante la síntesis de soportes para modificar las propiedades de los materiales y como consecuencia se han obtenido materiales con mejores propiedades catalíticas [69]. En cuanto a los catalizadores probados en HDS, un mayor volumen de poro así como una mayor área superficial pueden ser obtenidos mediante tratamiento hidrotérmico, y de esta manera influenciar la dispersión de los metales activos y del promotor, además, los poros más amplios podrían facilitar la difusión de hidrocarburos en el

catalizador. Aún más, existe la posibilidad de evitar una rápida desactivación debida a la obstrucción de los poros por depósitos carbonosos tal como fue observado en la HDS con catalizadores CoMo/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con poros en el rango de 4-4.5 nm [70].

Por otro lado, el tratamiento hidrotérmico también ya ha sido utilizado para preparar materiales mesoporosos de óxido mixto de Al-Ti [71]. Se ha prestado gran atención en la composición alúmina-titania adecuada para mejorar los rasgos característicos del material con el objeto de obtener un buen soporte de catalizador mediante el uso de diversas rutas de síntesis [72]. Mediante este método se obtiene una alúmina con 220 m<sup>2</sup>/g de área superficial después de ser calcinada, por lo tanto se elige un 20% de titania ya que podría ser la concentración deseable para formar una monocapa sobre la alúmina [71], la formación de ésta incrementa las actividades catalíticas de HDS y HDN [73]. Una posibilidad para incrementar la porosidad, así como el tamaño de poro de los soportes de óxido mixto podría ser sintetizar aerogeles altamente porosos [74] pero la baja estabilidad bajo las condiciones de la reacción de HDS debido al secado supercrítico ha impedido que se extienda la utilización de esta técnica [75]. Por otro lado, el tratamiento solvotérmico después del proceso sol-gel puede ser útil para mejorar las propiedades texturales de los óxidos mixtos [40]. Barrera y col. [40] sintetizaron alúmina modificada con zirconia por este método y mostró mayores áreas así como mayor volumen de poro que muestras sintetizadas mediante secado supercrítico [76], además de que las actividades catalíticas en la reacción de HDS del DBT del MoS<sub>2</sub> soportado en estos materiales incrementaron con respecto al catalizador que no se trató hidrotérmicamente [40].

Recientemente, nanotubos de titania han sido sintetizados a través del método hidrotérmico el cual es relativamente simple, este método representa una alternativa para incrementar el área superficial específica [77]. Los nanotubos exhiben grandes superficies internas y externas incluyendo el área de las capas intermedias que los conforman [78]. La transformación de titania a nanotubos produce materiales con superficies específica tan grandes como 400 m<sup>2</sup>/g [79], abriendo posibilidades de utilizar estos materiales como soportes catalíticos en muchos procesos. Recientemente Cortés-Jácome y col. [80] reportaron que catalizadores CoMoS soportados en nanotubos de titania son dos veces más activos en la HDS del DBT comparados con los correspondientes catalizadores soportados en alúmina.

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los pasos experimentales que fueron llevados a cabo durante la síntesis de los catalizadores así como también se describen brevemente cada uno de los equipos utilizados en la caracterización de los materiales sintetizados.

### 3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Fueron sintetizadas dos series de catalizadores mesoporosos, consistentes en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W soportados en un óxido mixto de Al-Ti-Mg sintetizado por el método sol-gel y método hidrotérmico, la adición de los metales a la primera serie fue llevada a cabo mediante el método de co-impregnación y para la segunda serie mediante adición *in-situ* durante la gelificación. Los metales Mo, W corresponden al 18 % en peso del catalizador y además se mantuvo una relación atómica constante de  $Ni / (Ni + Mo + W) = 0.5$ , siendo la relación molar de  $W:Mo = 1:1$ .

#### 3.1.1 Síntesis de los soportes de óxido mixto Al-Ti-Mg

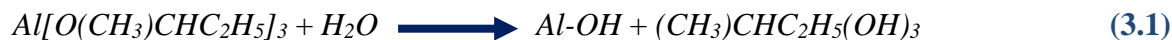
Los soportes fueron sintetizados utilizando el método sol-gel y se emplearon como precursores tri-sec-butóxido de aluminio  $Al[O(CH_3)CH_2CH_2]_3$ , butóxido de titanio IV  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$  y nitrato de magnesio hexahidratado  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . La relación en peso de Al/Ti/Mg fue de 76 % de  $Al_2O_3$ , 19 % de  $TiO_2$  y 5%  $MgO$ .

En un vaso de precipitados se colocó isopropanol como solvente y se calentó hasta 60 °C con agitación mecánica constante, posteriormente se adicionaron los precursores butóxido de titanio y tri-sec-butóxido de aluminio, manteniendo la solución a 60 °C y agitación constante durante una hora. Seguido de esto el sistema fue enfriado hasta alcanzar una temperatura de 3 °C aproximadamente y se adicionó por goteo una solución de hidrólisis manteniendo temperatura y agitación constante hasta la formación del gel.

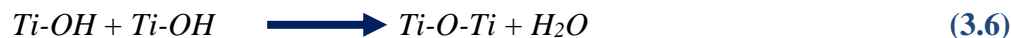
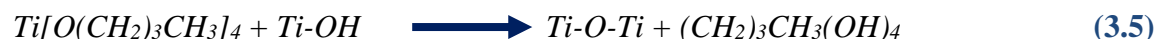
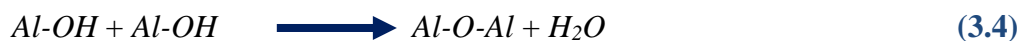
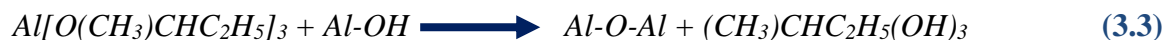
La solución de hidrólisis fue preparada a la relación 26:16:10:1 de agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado respectivamente. Fue separada parte de esta solución y se disolvió en ella

la cantidad de nitrato de magnesio hexahidratado necesaria. Durante la adición de la solución de hidrólisis ocurren reacciones de hidrólisis y condensación, estas reacciones se presentan de la siguiente manera [65]:

#### Hidrólisis



#### Condensación



Una vez formado el gel la agitación fue suspendida y se colocó en una cámara de refrigeración para su envejecimiento durante 24 horas.

Se sintetizaron 5 soportes, cada uno de los cuales fue secado a diferentes condiciones, el primero a temperatura ambiente durante tres días, los cuatro restantes mediante tratamiento hidrotérmico de acuerdo con el diseño de experimentos 2<sup>2</sup>, mostrado en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1 Diseño de experimentos de síntesis de soportes

Tiempo (h)	T( °C)	
4	150	180
8	150	180

Los soportes fueron calcinados a 500 °C durante 4 horas bajo flujo de aire de 45 ml/min con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con la finalidad de proporcionarles estabilidad térmica y mecánica, además de eliminar impurezas y otros componentes que fueron adicionados durante la síntesis.

Con el objetivo de obtener tamaños de partícula uniformes, el soporte fue prensado en forma de pastillas y posteriormente tamizado entre mallas del número 25-40.

La Figura 3.1 muestra el esquema de síntesis de los soportes de óxido mixto AlTiMg.

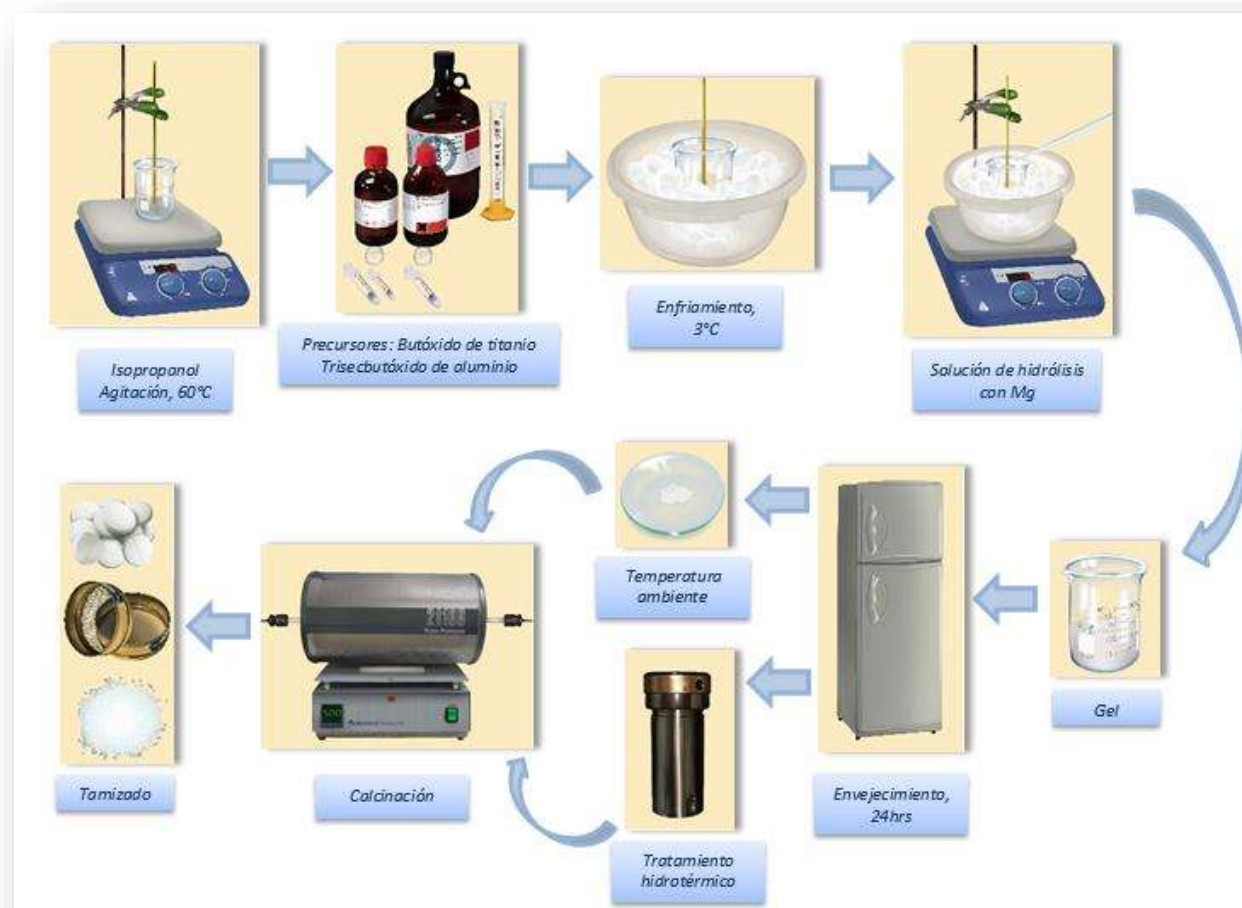


Figura 3.1 Esquema de síntesis de los soportes de óxido mixto AlTiMg

### 3.1.2 Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno

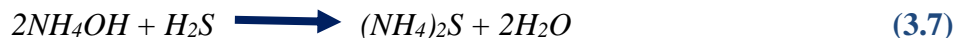
La mezcla de metales activos Mo-W se obtuvo a partir de las tiosales correspondientes, tiotungstato de amonio  $(NH_4)_2WS_4$  y tiomolibdato de amonio  $(NH_4)_2MoS_4$ , las cuales fueron sintetizadas mediante el siguiente procedimiento reportado por Alonso y col. [81] (Figura 3.2).

#### 3.1.2.1 Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA)

El tiotungstato de amonio  $(NH_4)_2WS_4$  fue preparado mediante burbujeo de  $H_2S$  a una solución de 70 ml de hidróxido de amonio, 100 ml de agua y 20 g de metatungstato de amonio hidratado,

calentada previamente a 60 °C y mantenida a dicha temperatura durante la reacción, el burbujeo se realizó hasta la formación de la tiosal la cual se puede identificar por un cambio en la coloración de la solución a naranja. El tiempo necesario fue aproximadamente de 6 horas.

La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el  $\text{NH}_4\text{OH}$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{S}$  de acuerdo a la siguiente reacción:



En la segunda etapa de reacción el sulfuro de amonio formado reacciona con el metatungstato de amonio dando lugar a la tiosal:



El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 50 % de los cristales de  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ .



Figura 3.2 Esquema de síntesis de las tiosales de Mo y W

### 3.1.2.2 Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA)

El tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  fue preparado mediante burbujeo de  $\text{H}_2\text{S}$  a una solución de 150 ml de hidróxido de amonio, 45 ml de agua y 15 g de heptamolibdato de amonio hidratado, el burbujeo se realizó hasta la formación de la tiosal la cual se puede identificar por un

cambio en la coloración de la solución a rojo oscuro y la precipitación de cristales. El tiempo necesario fue aproximadamente de 2.5 horas, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y es la siguiente:



### 3.1.3 Síntesis de catalizadores por co-impregnación

Los precursores tiomolibdato de amonio (TMA), tiotungstato de amonio (TTA) y nitrato de níquel hexahidratado  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  fueron disueltos cada uno por separado en la mínima cantidad de agua, posteriormente estas soluciones fueron mezcladas y de esta manera se obtuvo una solución oscura, la cual fue adicionada al soporte por impregnación hasta humidificación, una vez humedecido el soporte se sometió a secado en mufla a 120 °C durante 2 horas y se continuó con la impregnación y secado. Posteriormente se realizaron más impregnaciones y secados hasta agotar la solución oscura (Figura 3.3)



Figura 3.3 Esquema de síntesis de catalizadores mediante co-impregnación

### 3.1.4 Síntesis de catalizadores mediante gelificación *in-situ*

Los catalizadores fueron sintetizados utilizando el método sol-gel empleando como precursores tri-sec-butóxido de aluminio  $Al[O(CH_3)CHC_2H_5]_3$ , butóxido de titanio IV  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$  y nitrato de magnesio hexahidratado  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , conservando las relaciones Al/Ti/Mg como en el apartado 3.1.1. Los metales fueron adicionados durante la etapa de gelificación de los alcóxidos.

En un vaso de precipitados se colocó isopropanol como solvente y se calentó hasta 60 °C con agitación mecánica constante, posteriormente se adicionaron los precursores butóxido de titanio y tri-sec-butóxido de aluminio, manteniendo la solución a 60 °C y agitación constante durante una hora. Seguido de esto el sistema fue enfriado hasta alcanzar una temperatura de 3 °C aproximadamente.

Simultáneamente, se preparó la solución de hidrólisis a la relación 26:16:10:1 de agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado respectivamente, fue separada parte de esta solución y se disolvió en ella la cantidad de nitrato de magnesio hexahidratado necesaria. Además, los precursores tiomolibdato de amonio (TMA), tiotungstato de amonio (TTA) y nitrato de níquel hexahidratado  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  fueron disueltos cada uno por separado en la mínima cantidad de agua para posteriormente mezclar estas soluciones y de esta manera obtener una solución oscura a la cual fue adicionada la solución de hidrólisis, esta mezcla de solución de hidrólisis y solución oscura fue adicionada por goteo a la mezcla de alcóxidos manteniendo una temperatura de 3 °C y agitación constante hasta la formación del gel.

Una vez formado el gel la agitación fue suspendida y se colocó en una cámara de refrigeración para su envejecimiento durante 24 horas.

Se sintetizaron 5 catalizadores, cada uno de los cuales fue secado a diferentes condiciones, el primero a temperatura ambiente durante tres días, los cuatro restantes mediante tratamiento hidrotérmico de acuerdo con el diseño de experimentos  $2^2$ , mostrado en la Tabla 3.2:

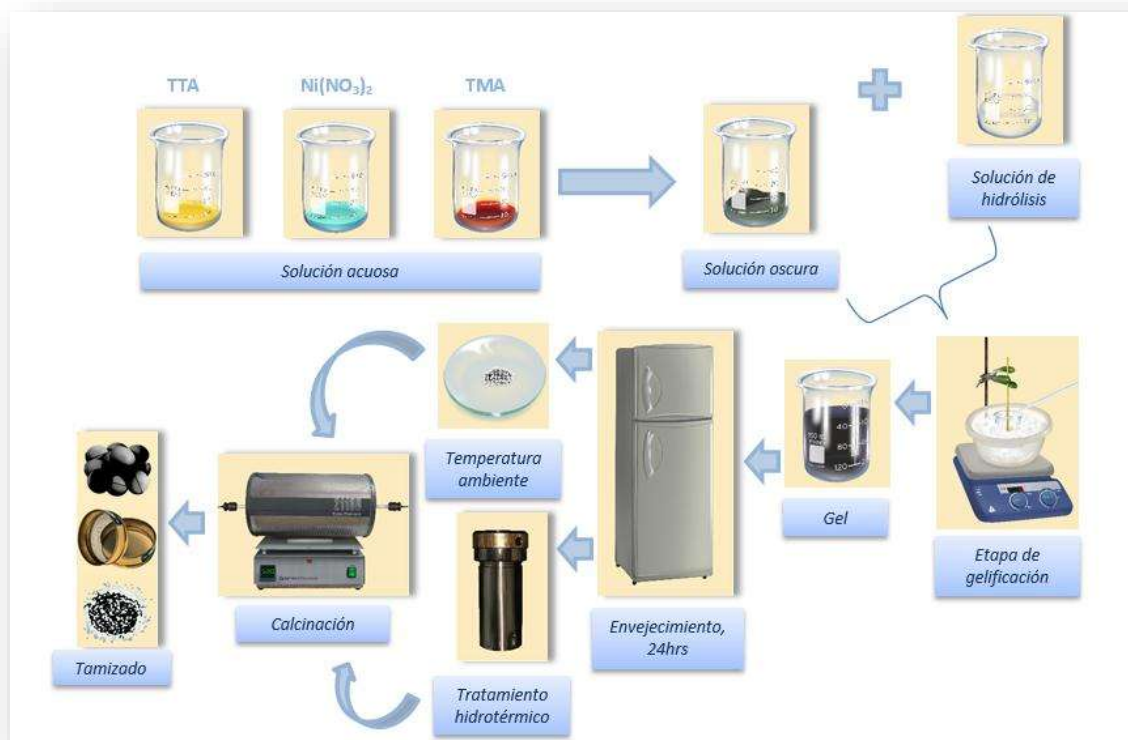
Tabla 3.2 Diseño de experimentos de síntesis de catalizadores

Tiempo (h)	T( °C)	
4	150	180
8	150	180

Los catalizadores fueron calcinados a 500 °C durante 4 horas bajo flujo de aire de 45 ml/min con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con la finalidad de proporcionarles estabilidad térmica y mecánica, además de eliminar impurezas y otros componentes que fueron adicionados durante la síntesis.

Con el objetivo de obtener tamaños de partícula uniformes, el catalizador fue prensado en forma de pastillas y posteriormente tamizado entre mallas del número 25-40.

La Figura 3.4 muestra el esquema de síntesis de los catalizadores mediante gelificación *in-situ*.

Figura 3.4 Esquema de síntesis de catalizadores mediante gelificación *in-situ*

### 3.1.5 Activación de los catalizadores

Los catalizadores obtenidos por co-impregnación fueron calcinados a 500 °C durante 4 horas bajo flujo de aire de 45 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, posteriormente tanto los catalizadores obtenidos por co-impregnación así como los obtenidos mediante la adición de los metales durante la gelificación, fueron reducidos y activados a 400 °C durante 4 horas bajo flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % v/v) y velocidad de calentamiento de 4 °C/min. Los catalizadores fueron enfriados bajo flujo moderado de argón, esto con el objetivo de evitar la posible oxidación, por la misma razón también fueron almacenados bajo atmósfera del mismo gas para su posterior caracterización y evaluación catalítica. Los catalizadores fueron etiquetados para su identificación de la manera siguiente:

*Tabla 3.3 Identificación de los catalizadores*

CO-IMPREGNACIÓN			IN SITU		
CATALIZADOR	TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO		CATALIZADOR	TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO	
	TEMPERATURA	DURACIÓN		TEMPERATURA	DURACIÓN
NiMoW/cA	---	---	NiMoW/gA	---	---
NiMoW/cB-4	150 °C	4 h	NiMoW/gB-4	150 °C	4 h
NiMoW/cB-8	150 °C	8 h	NiMoW/gB-8	150 °C	8 h
NiMoW/cC-4	180 °C	4 h	NiMoW/gC-4	180 °C	4 h
NiMoW/cC-8	180 °C	8 h	NiMoW/gC-8	180 °C	8 h

En donde las letras *c* y *g* representan el método de adición de metales, siendo *c* para el método de co-impregnación y *g* para el método de gelificación *in situ*. Las letras *B* y *C* indican la temperatura del tratamiento hidrotérmico, siendo *B* para aquellos catalizadores cuyo tratamiento fue de 150 °C y *C* para aquellos sometidos a 180 °C, además de la letra *A* que representa a aquellos catalizadores cuyo secado fue a temperatura ambiente. Finalmente, los números 4 y 8 se refieren a la duración del tratamiento hidrotérmico, siendo 4 y 8 h respectivamente.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La caracterización de los soportes se realizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno para la determinación del área superficial por el método BET y la distribución y tamaño de poro mediante el método BJH. Para los catalizadores se utilizarán estas

mismas técnicas además de Espectroscopía Infrarroja (IR), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopía Raman. La descripción de cada una de las técnicas utilizadas se encuentra en el Anexo A.

### 3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La cristalinidad de los soportes así como de los catalizadores sulfurados sintetizados fue determinada mediante un difractómetro de Rayos X modelo Bruker AXS D8 Advance (Figura 3.5), equipado con un monocromador de grafito con radiación  $\text{Cu-K}\alpha_1$  que corresponde a  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , un barrido de  $10^\circ$  a  $85^\circ$  en ángulo de  $2\theta$ , velocidad de barrido de 1 s/paso y un incremento de  $0.03^\circ$ /paso.



*Figura 3.5 Difractómetro de Rayos X Bruker AXS D8 Advance*

### 3.2.2 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales tales como área superficial tanto de los soportes como de los catalizadores en su forma de sulfuros, así como la distribución y tamaño de poro promedio fueron determinadas mediante un equipo QUANTACHROME AUTOSORB-1 (Figura 3.6), por adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ , utilizando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la determinación de área superficial y el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para la distribución y tamaño de poro promedio.

Cabe señalar que las muestras fueron desgasificadas a vacío a 250 °C durante un periodo de 2 horas antes de proceder al análisis.



*Figura 3.6 Equipo QUANTACHROME AUTOSORB-1*

### 3.2.3 Espectroscopía Infrarroja (IR)

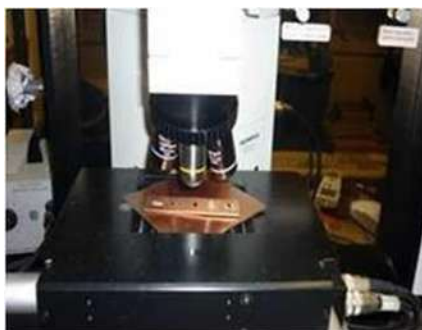
Los catalizadores en su forma de óxidos fueron caracterizados mediante esta técnica con el objetivo de detectar grupos funcionales presentes en la muestra. Esta técnica fue llevada a cabo mediante un equipo Perkin Elmer modelo FT IR Spectrum 400 (Figura 3.7) a temperatura ambiente con 4 escaneos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 3.7 Espectrómetro FT IR Perkin Elmer Spectrum 400*

### 3.2.4 Espectroscopía Raman

Esta técnica fue utilizada para determinar la composición química de los catalizadores en su estado de óxidos y realizada mediante un micro espectrómetro Raman marca Dilor modelo LabRam II (Figura 3.8).



*Figura 3.8 Espectrómetro Raman LabRam II*

### 3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los catalizadores trimetálicos sulfurados fueron suspendidos en isopropanol mediante sonicación y posteriormente depositados en rejillas de cobre para ser estudiados por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) con un microscopio modelo Tecnai F20 marca Philips operando con voltaje de aceleración de 200 KeV (Figura 3.9). Las imágenes obtenidas fueron de campo claro.



*Figura 3.9 Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai F20*

### 3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación catalítica se realizó en un reactor batch de alta presión, marca PARR modelo 4842 (Figura 3.10), para ello se colocaron 0.5 g de catalizador en 75 ml de una solución de n-heptano al 5 % en peso de DBT. El sistema fue presurizado con hidrógeno a presión inicial de 160 psi y la reacción fue llevada a cabo con agitación mecánica constante de 400 rpm a una temperatura de 350 °C, temperatura a la cual la presión alcanzó un valor aproximado de 980 psi. Alcanzada dicha temperatura, se tomaron muestras cada 30 min durante 5 horas, estas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases, en un cromatógrafo marca Hewlett Packard modelo 4890 equipado con un detector FID y una columna HP-Ultra 2 (30 m x 0.32 mm d.i.) (Figura 3.11).



*Figura 3.10* Reactor por lotes de alta presión Parr, modelo 4842



*Figura 3.11* Cromatógrafo de gases HP, modelo 4890

El catalizador después de la reacción fue filtrado y lavado con isopropanol para eliminar los hidrocarburos residuales.

## CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realizará un análisis detallado de los resultados obtenidos tanto de la caracterización de los catalizadores trimetálicos NiMoW/Al-Ti-Mg así como de la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT, explicando las posibles causas de las propiedades presentadas por estos materiales.

### 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de los soportes de óxido mixto AlTiMg en la cual no se detectan los picos correspondientes de las fases cristalinas, esto sugiere que los óxidos presentan buena dispersión en la matriz. Todos los soportes exhiben patrones de difracción similares, lo que sugiere que el tratamiento hidrotérmico no modifica la estructura amorfa del óxido mixto AlTiMg secado a condiciones ambiente.

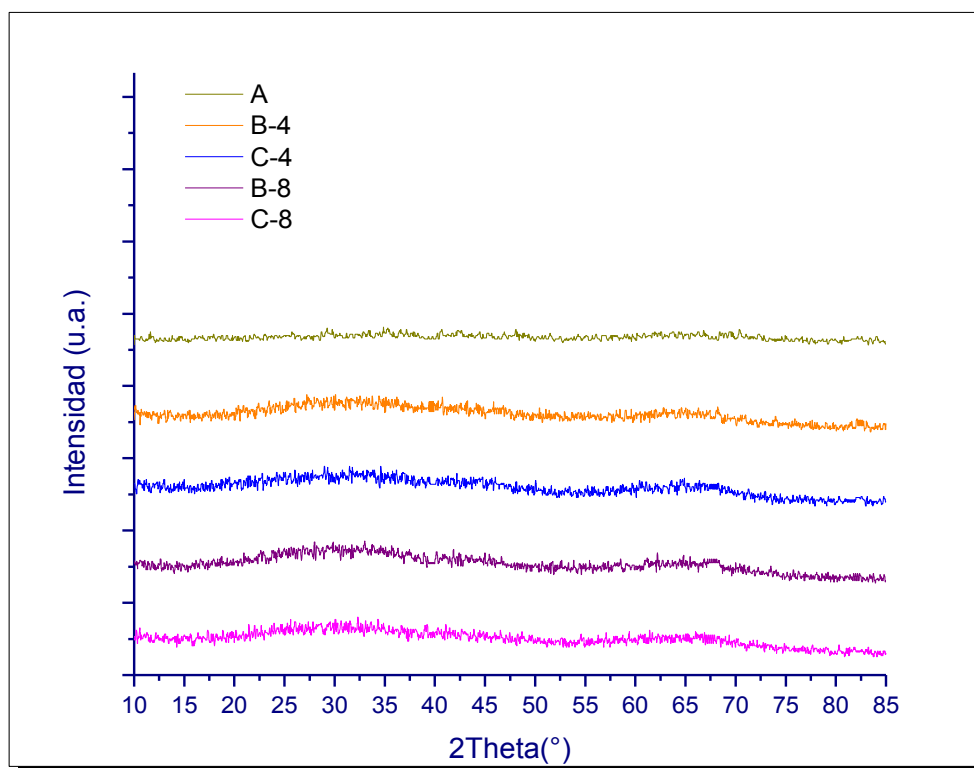


Figura 4.1 Patrones de difracción de los soportes de óxido mixto AlTiMg

La Figura 4.2 muestra los patrones de difracción de los catalizadores sulfurados NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados por co-impregnación, estos catalizadores muestran estructuras pobremente cristalinas de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, con señal débil a  $2\theta \approx 14^\circ$  correspondiente a los planos (0 0 2), la intensidad de esta señal es representativa del apilamiento de las capas en la dirección *c* [50, 82]. La baja intensidad de los picos indica que los metales (Ni, Mo y W) se encuentran bien dispersos en el soporte o el tamaño de los cristales se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica (<4 nm), sin embargo, los picos que exhiben los catalizadores tratados hidrotérmicamente durante 8 horas (NiMoW/cB-8 y NiMoW/cC-8) son más intensos que aquellos exhibidos por los catalizadores tratados durante 4 horas (NiMoW/cB-4 y NiMoW/cC-4), esto sugiere que el tiempo del tratamiento hidrotérmico podría influir en las propiedades estructurales del catalizador.

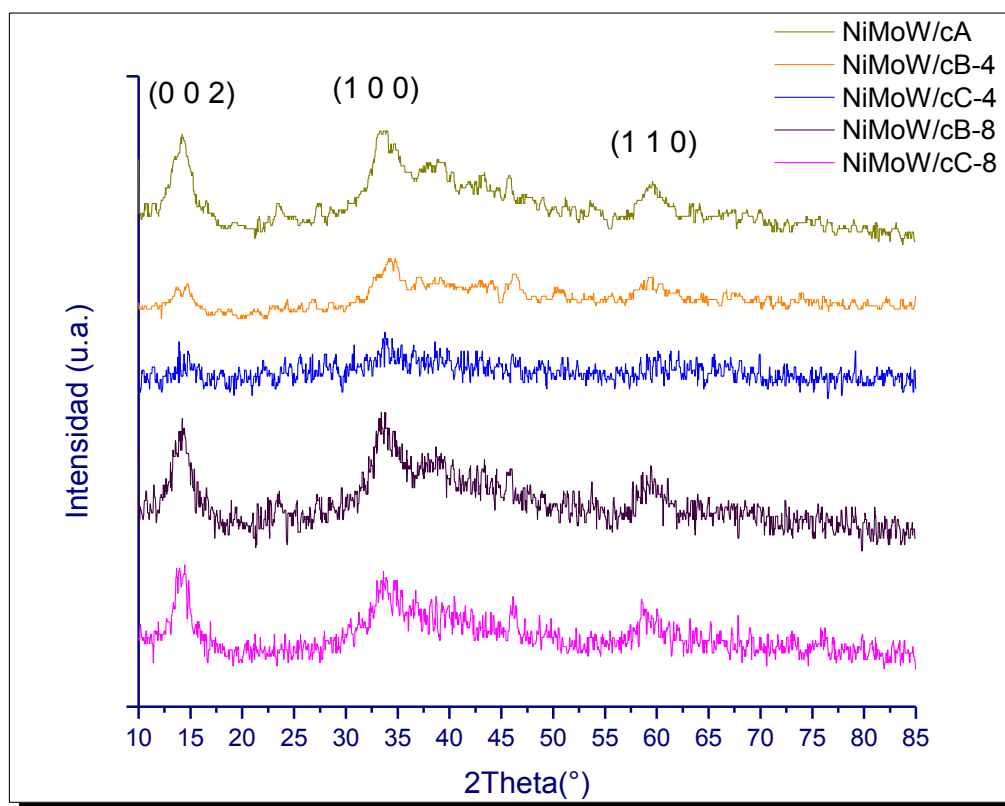


Figura 4.2 Patrones de difracción de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación, donde (0 0 2), (1 0 0) y (1 1 0) representan los planos de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados sintetizados por gelificación *in-situ*, en esta no se detectan los picos correspondientes

de las fases cristalinas de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  y  $\text{MoWS}_4$ , lo cual sugiere que los sulfuros metálicos se encuentran bien dispersos en el soporte. Este resultado indica que probablemente los metales están mayormente dispersados en estos catalizadores que en aquellos sintetizados por el método de co-impregnación.

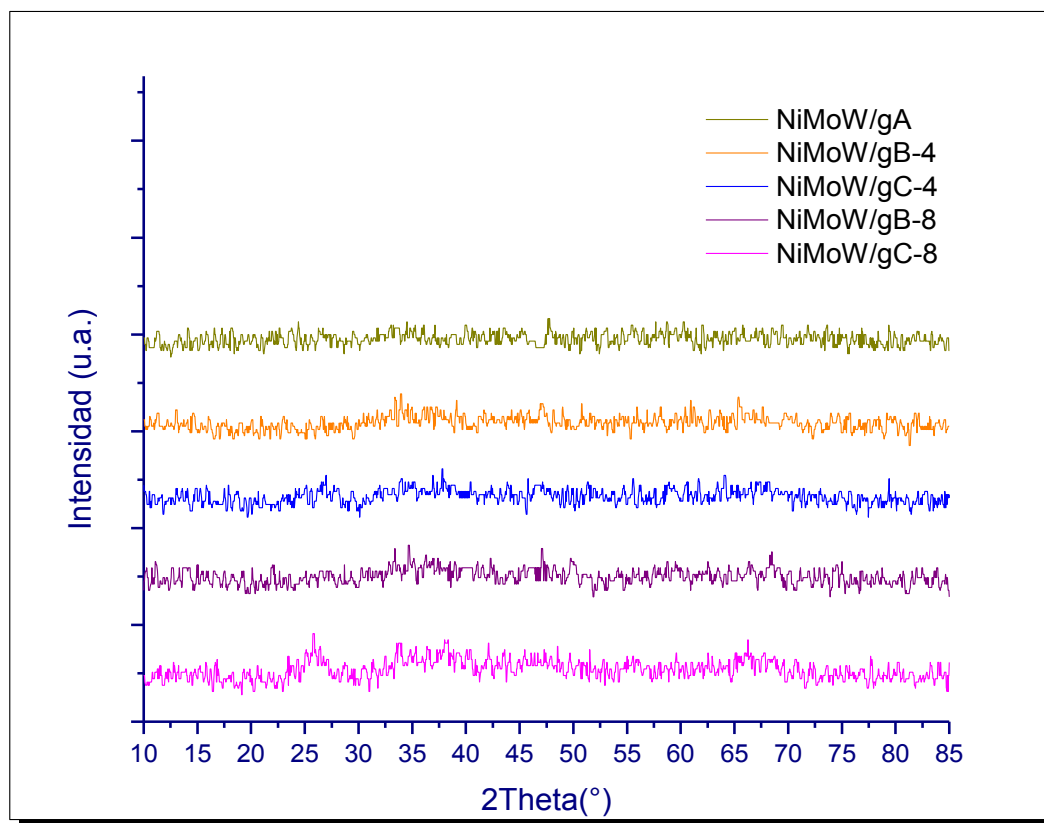


Figura 47.3 Patrones de difracción de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación in-situ

## 4.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La Figura 4.4, muestra la distribución de tamaño de poro promedio de los soportes de óxido mixto Al-Ti-Mg. Se puede observar que de acuerdo a la clasificación que hace la IUPAQ, los soportes sintetizados están dentro del intervalo de mesoporosidad, por lo tanto, son materiales adecuados para la reacción estudiada debido a que el tamaño de poro de los mismos es mayor al tamaño de la molécula del DBT y los productos de reacción, de esta manera se evitan problemas difusionales durante la HDS. La distribución de tamaño de poro se encuentra en el rango de 3 a 10 nm. El soporte sin tratamiento hidrotérmico (A) es el único que presenta una distribución de tamaño de poro bimodal con una contribución menor entre 3-5 nm y una mayor contribución de 5-12 nm.

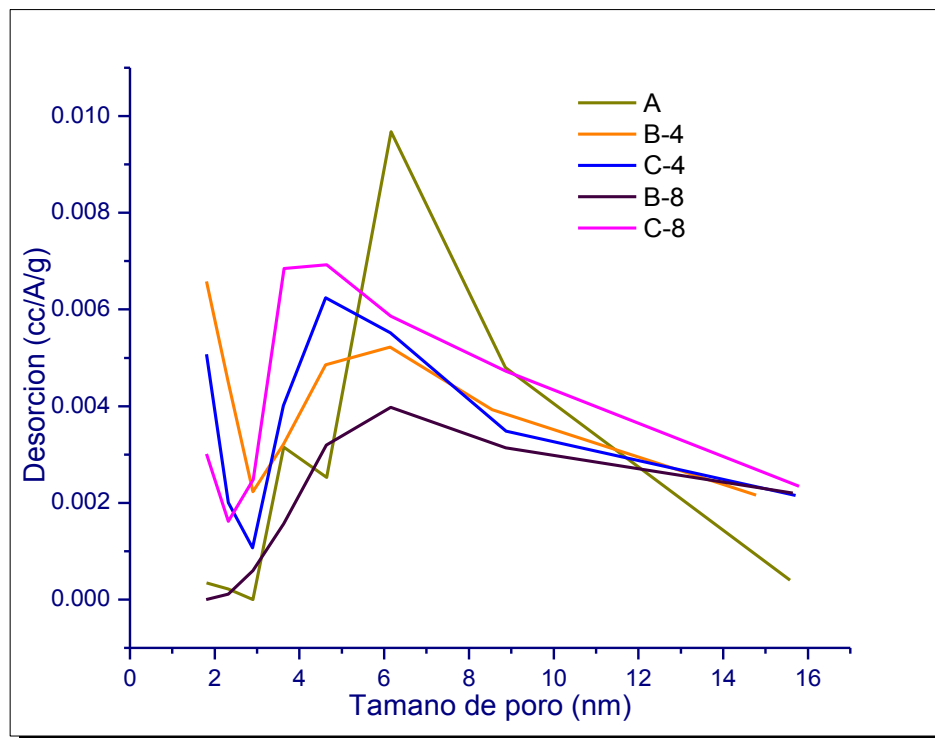


Figura 8.4 Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxido mixto AlTiMg

La Figura 4.5, muestra la distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados sintetizados por co-impregnación. Después de la incorporación de los metales, los catalizadores exhiben una distribución de tamaño de poro unimodal entre 3-5 nm y promedio centrado en 3.5 nm, a excepción del catalizador cuyo secado fue a temperatura ambiente (NiMoW/cA), el cual presenta una distribución de tamaño de poro más amplia, con un tamaño de poro que se extiende desde los 3 nm hasta los 9 nm y su promedio se centra aproximadamente en 5 nm.

Comparando las distribuciones entre los soportes y los catalizadores, podemos observar que el tamaño de poro disminuye al impregnar el catalizador, lo cual nos indica que posiblemente los metales Ni, Mo y W se depositan sobre las paredes de los poros del soporte.

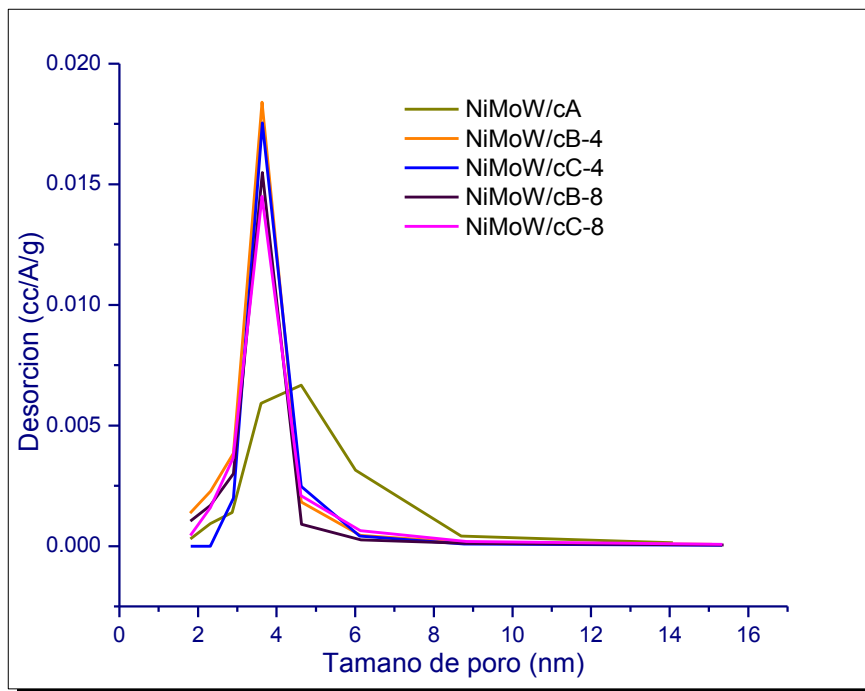


Figura 4.5 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación

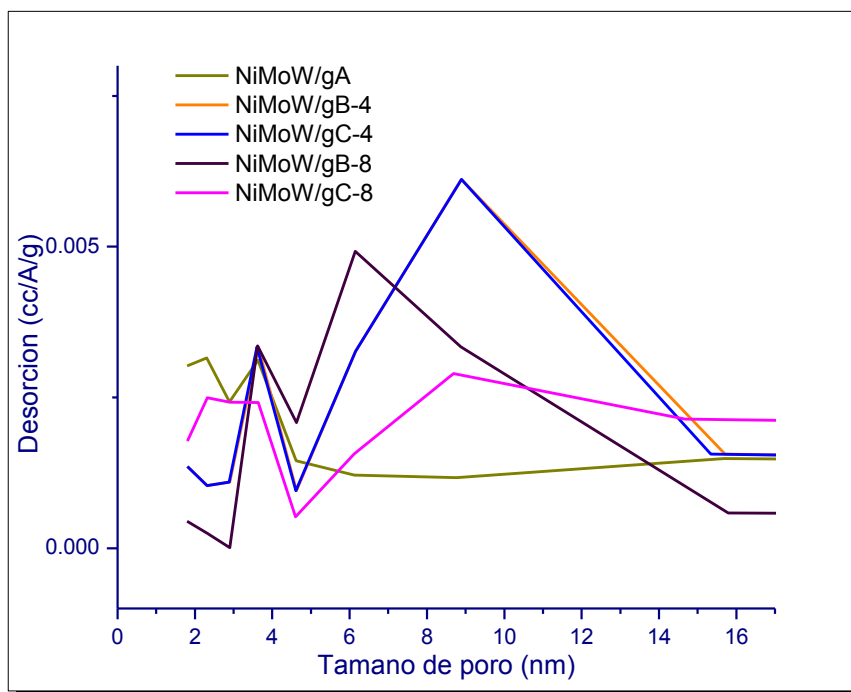


Figura 9 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación in-situ

La Figura 4.6, muestra la distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados sintetizados por adición *in-situ* de los metales durante la gelificación. Se puede observar que se obtuvieron materiales mesoporosos los cuales presentan una distribución bimodal con una menor contribución en el intervalo de 3-5 nm con promedio en 4 nm y una mayor contribución en el intervalo de 5-15 nm con promedio en 9 nm aproximadamente para todos los materiales con excepción del catalizador NiMoW/gA, es decir, aquel cuyo secado fue a temperatura ambiente, el cual exhibe una distribución de tamaño de poro entre 3-6 nm y 6-18 nm.

Los catalizadores sintetizados por adición *in-situ* de los metales durante la gelificación exhiben mayores diámetros de poro promedio que los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación (Tabla 4.1).

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes así como de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados sintetizados mediante co-impregnación, éstas isotermas corresponden al tipo IV según la clasificación de la IUPAC, las cuales son características de sólidos mesoporosos. Se observó que el fenómeno de histéresis se presenta entre las isotermas de adsorción y desorción en un dominio de presión relativa aproximadamente entre 0.40 a 1 para todos los materiales. La histéresis que se presentó para los soportes y el catalizador sin tratamiento hidrotérmico (NiMoW/cA) fue del tipo A, atribuida a poros de forma cilíndrica, mientras que para el resto de los catalizadores la histéresis fue tipo E, lo que significa que ocurrió una reducción en el diámetro de poro con respecto a la desorción, a pesar de esta reducción los materiales tuvieron fluidez adecuada para la adsorción-desorción de reactivos y productos de acuerdo con los resultados de actividad reportados. El cambio de histéresis presente sugiere que la incorporación de los metales al soporte cambia sus propiedades superficiales pero se conserva su estabilidad estructural de acuerdo al análisis de DRX.

La Figura 4.9 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados sintetizados mediante gelificación *in-situ*. Estas isotermas corresponden al tipo IV según la IUPAC, las cuales son características de sólidos mesoporosos. Se observó que el fenómeno de histéresis existió entre las isotermas de adsorción y desorción en un dominio de presión relativa aproximadamente entre 0.40 a 1 para todos los

materiales. A diferencia de los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación, la histéresis que presentaron estos catalizadores fue del tipo A, atribuida a poros de forma cilíndrica.

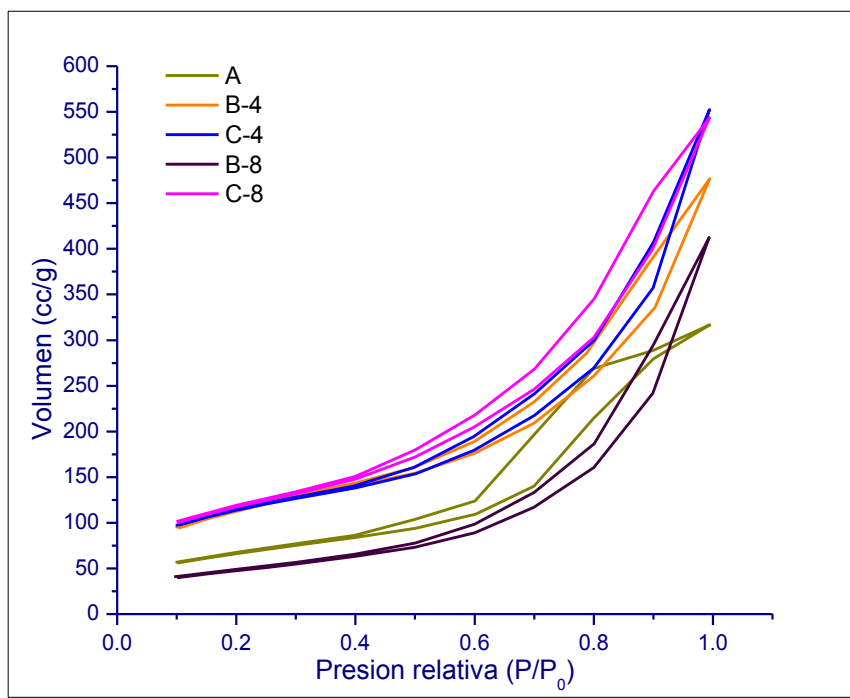


Figura 10 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes de óxido mixto AlTiMg

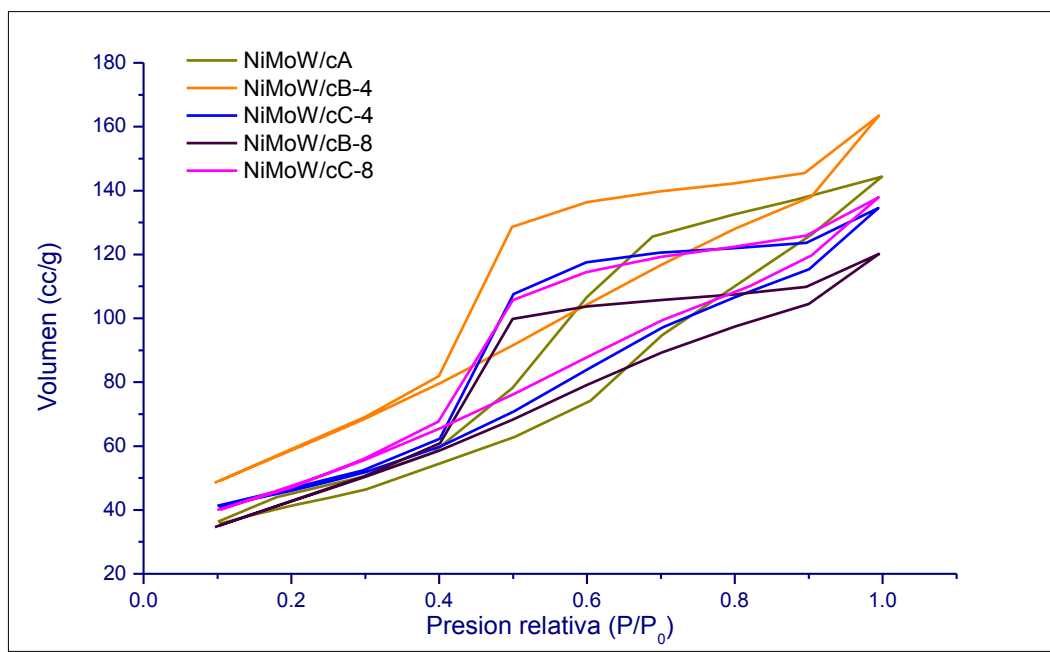


Figura 11 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación

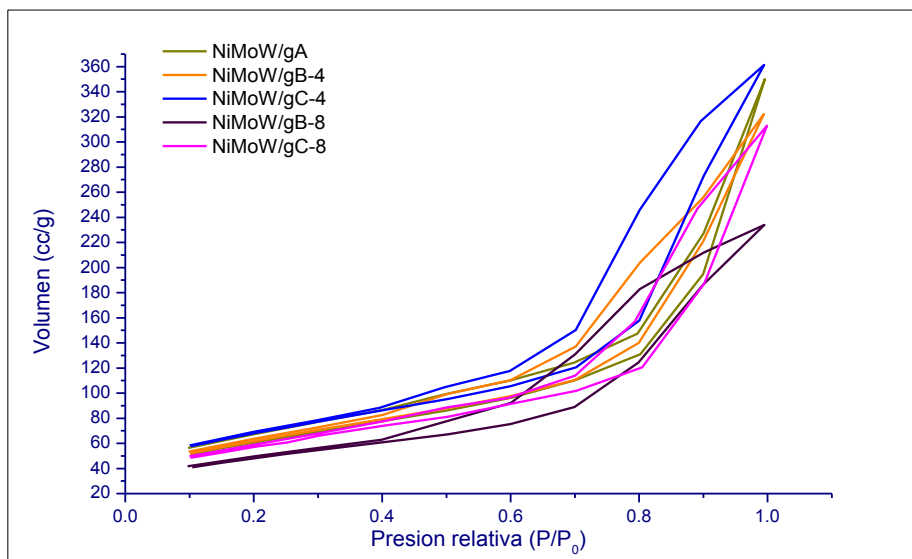


Figura 12 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores sulfurados NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación in-situ

Después de la adición de los metales por el método de co-impregnación y la posterior sulfuración, el volumen de adsorción de nitrógeno del soporte disminuye para todos los catalizadores, lo que refleja una reducción en el área superficial, tal como se muestra en la Figura 4.10.

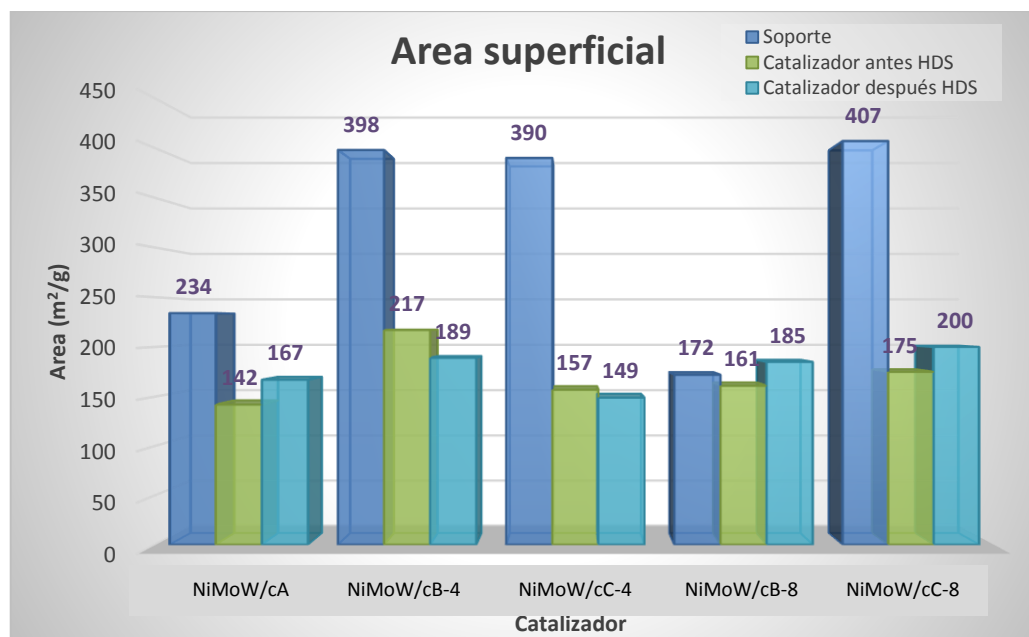


Figura 4.10 Área superficial específica de los soportes de óxido mixto AlTiMg y catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación antes y después de HDS

Se puede observar que la disminución del área al incorporar los metales es significativa, encontrándose con disminuciones de hasta más del 50 % del área del soporte, esto nos indica que los metales posiblemente se hayan depositado sobre las paredes del mismo, sin embargo, aún con esta disminución, el área superficial obtenida para los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación es elevada comparada con sistemas similares reportados en la bibliografía [50, 83-85] y esto favorece una buena dispersión de los componentes activos; para los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación, las áreas, antes y después de HDS se encuentran reportadas en la Figura 4.10. El área superficial específica de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados por co-impregnación tratados térmicamente, es mayor en todos los casos que para aquel que fue secado a temperatura ambiente (NiMoW/cA).

La Figura 4.11 nos muestra el área superficial de los catalizadores sintetizados mediante adición *in-situ* de los metales durante la gelificación, donde se puede observar que el área obtenida es elevada y por lo tanto se espera una buena actividad catalítica. Estos catalizadores exhiben mayores áreas superficiales específicas que aquellos sintetizados por el método de co-impregnación, y, al igual que aquellos, el área superficial específica de los catalizadores tratados hidrotérmicamente, es mayor en todos los casos que para aquel que fue secado a temperatura ambiente (NiMoW/gA), lo cual sugiere la posibilidad de incrementar el área superficial específica utilizando tratamiento hidrotérmico.

Los resultados de área superficial muestran una modificación de área después de la reacción de HDS para las dos series de catalizadores, lo cual puede sugerir que las partículas formadas y depositadas sobre la superficie del catalizador durante la reacción pueden estar sufriendo alguna modificación estructural, sin embargo, la modificación de esta área es insignificante, lo cual indica que los materiales son estables.

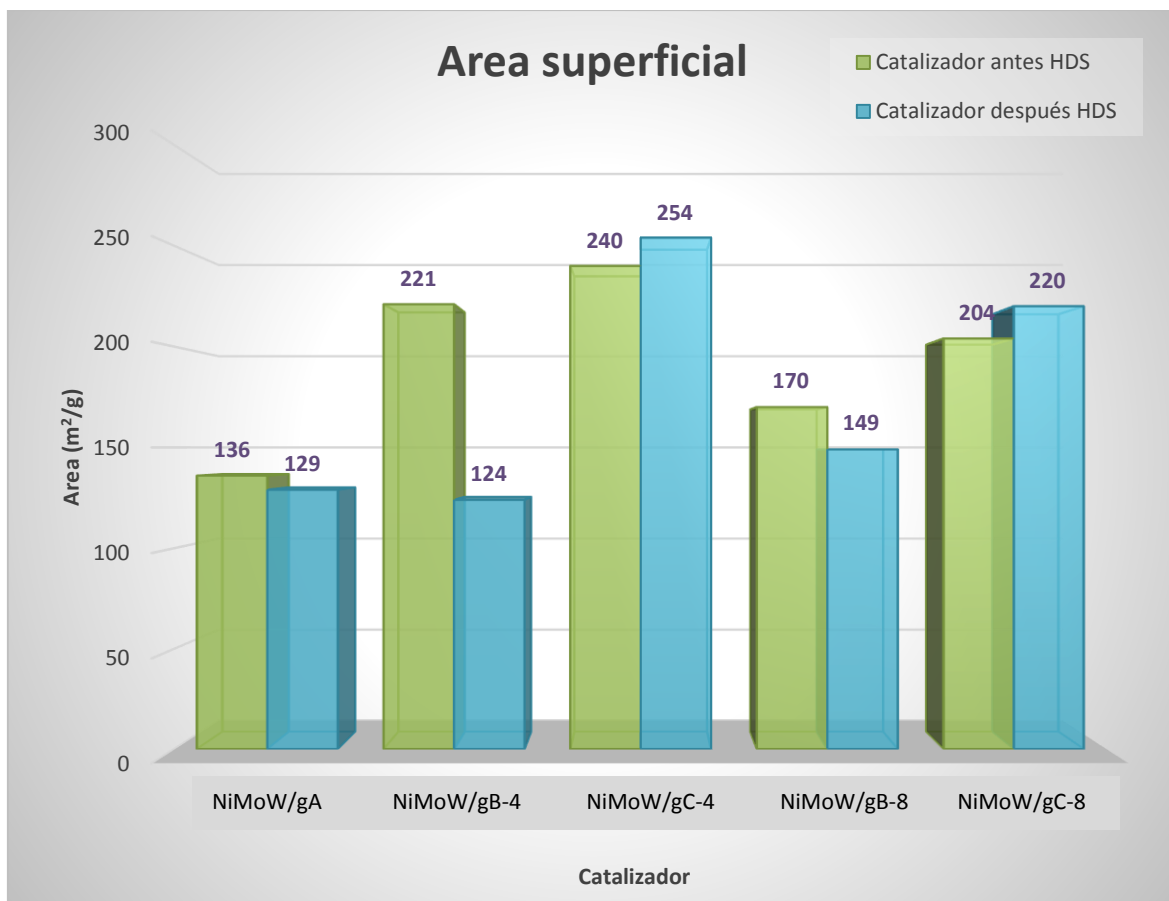


Figura 4.11 Área superficial específica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg por gelificación in-situ antes y después de HDS

La Tabla 4.1 resume el área superficial específica (ASE) y el diámetro de poro promedio (DPP) para todos los materiales.

Tabla 4.1 Área superficial específica (ASE) y diámetro de poro promedio (DPP) de los soportes de óxido mixto AlTiMg y los catalizadores NiMoW/AlTiMg sulfurados sintetizados por el método de co-impregnación y el método de gelificación in-situ

	Co-impregnation				in-situ	
	Soporte		Catalizador		Catalizador	
	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	DPP (nm)	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	DPP (nm)	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	DPP (nm)
<b>A</b>	234	3.6/6.1	142	4.6	136	2.3/15
<b>B-4</b>	398	6.1	217	3.6	221	3.6/8.8
<b>B-8</b>	172	6.1	161	3.6	170	3.6/6.1
<b>C-4</b>	390	4.6	157	3.6	240	3.6/8.8
<b>C-8</b>	407	4.6	175	3.6	204	3.6/8.8

## 4.3 ESPECTROSCOPIA IR

La Figuras 4.12 y 4.13 muestran los espectros de IR de los catalizadores en estado óxido NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados por co-impregnación y mediante gelificación *in-situ*.

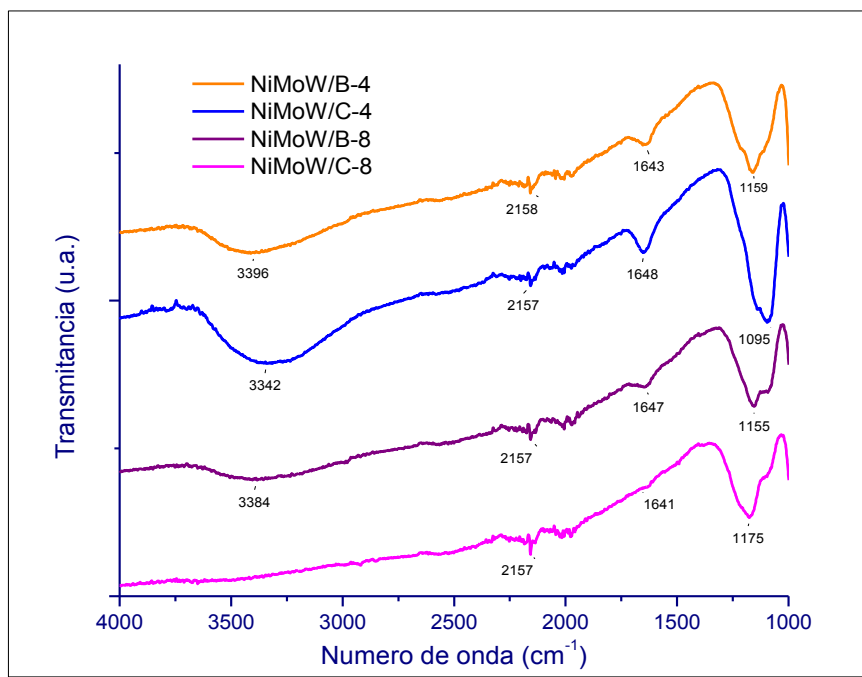


Figura 4.12 Espectros de IR de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación en estado óxido

En ambas series de catalizadores la existencia de las bandas entre  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  aparecen como señal de estiramiento del enlace H-O-H en cuyo caso también se observa la flexión aproximadamente en  $1640\text{ cm}^{-1}$  [86, 50], estas señales se relacionan con agua fisisorbida en los catalizadores, la intensidad de la señal de estas bandas muestra en los catalizadores sintetizados por co-impregnación que aquellos cuyo secado fue a menor tiempo (NiMoW/cB-4 y NiMoW/cC-4) son los que tienen mayor cantidad de agua fisisorbida, mientras que para los catalizadores sintetizados mediante gelificación *in-situ* parece no modificarse la intensidad con el tratamiento hidrotérmico.

Las bandas que aparecen entre  $1000\text{ y }1260\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de estiramiento asimétrico del  $\text{CO}_3^{2-}$  [86], se puede observar que disminuye la intensidad de esta banda al aumentar el tiempo del tratamiento hidrotérmico para los catalizadores sintetizados por co-impregnación y nuevamente la intensidad de las bandas de los catalizadores sintetizados mediante gelificación *in-*

*situ* parece no modificarse. Finalmente los espectros de los catalizadores sintetizados por co-impregnación exhiben una señal débil a  $2157\text{ cm}^{-1}$ , ésta puede asociarse a CO adsorbido en la superficie [87].

Las bandas relacionadas con agua fisisorbida son más intensas en los catalizadores sintetizados por el método de gelificación *in-situ* que los sintetizados por el método de co-impregnación.

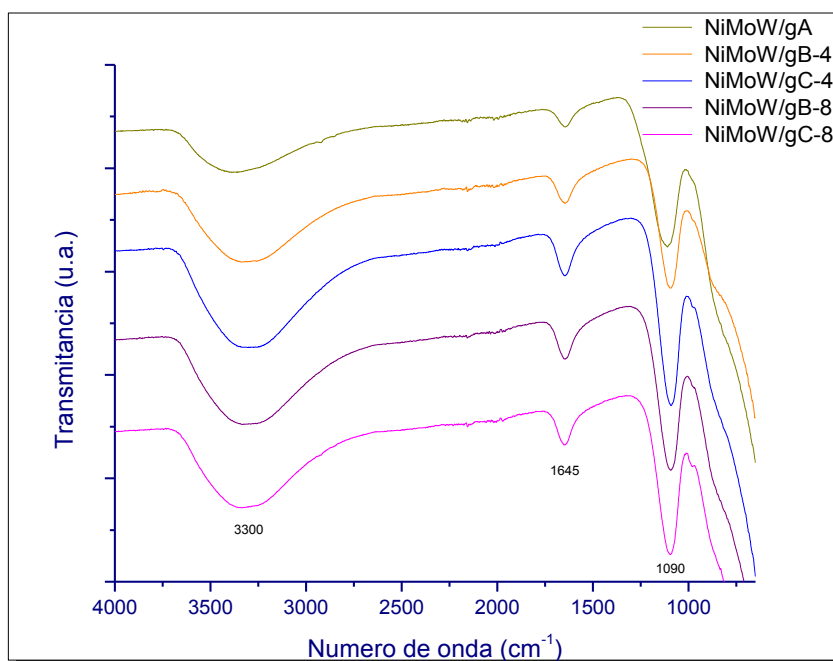


Figura 4.13 Espectros de IR de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación *in-situ* en estado óxido

Los resultados anteriores indican que con un tratamiento hidrotérmico a  $180\text{ °C}$  durante 8 horas, es posible remover toda el agua fisisorbida y además reducir el  $\text{CO}_3^{2-}$  en los catalizadores sintetizados por co-impregnación.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman fue usada para estudiar las especies metálicas de W y Mo en interacción con el soporte, ya que es una herramienta única para investigar los óxidos de molibdeno y obtener información estructural [88-90]. Considerando que ésta es efectiva para detectar la

presencia tanto de óxidos cristalinos como amorfos, los catalizadores calcinados fueron estudiados mediante esta técnica. En la preparación del catalizador, los óxidos de molibdeno pueden reaccionar con el soporte formando una fase superficial [91, 92]. Esta interacción puede influir la dispersión de la fase activa de Mo. La titania parece tener propiedades favorables cuando es usada como soporte para catalizadores basados en Mo para HDS [93].

La Figura 4.14 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados por co-impregnación en estado óxido. Para todos los catalizadores la ausencia de la banda 1040-1060 $\text{cm}^{-1}$  confirma que los iones nitrato fueron completamente removidos por la calcinación a 500 °C durante 4 horas [94]. En referencia a las especies de W, la banda más intensa presente a 961  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico del doble enlace W=O de las especies  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en coordinación octaédrica [95]. Además, es posible observar otras pequeñas bandas a 715  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al modo de vibración de flexión W=O del  $\text{WO}_3$  [95, 96] y 275  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de deformación del W-O-W [97]. Respecto a las especies de Mo, el espectro exhibe una banda a 830  $\text{cm}^{-1}$ , la cual sugiere la presencia de  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico con enlaces Mo-O-Mo [98], presentándose con mayor intensidad en los catalizadores cuyo tratamiento durante el secado fue a mayor temperatura (NiMoW/cC-4 y NiMoW/cC-8), además la banda a 369  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de flexión del Mo-O<sub>t</sub> (t=átomos de oxígeno terminal) en las especies de heptamolibdato [99], estas especies son fácilmente sulfurables y probablemente serán las que se involcren en la generación de sitios activos, lo cual se verifica con los datos de actividad catalítica ya que al catalizador más activo (NiMoW/cC-8) corresponde la señal más intensa. Finalmente, la banda a 317  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de iones  $\text{MoO}_4^{2-}$  [100]. La alúmina no exhibe bandas en el espectro Raman o exhibe bandas muy débiles en la región de 100-1100  $\text{cm}^{-1}$  debido a la baja polarizabilidad de los átomos y al carácter iónico de los enlaces Al-O [101].

Las condiciones del tratamiento hidrotérmico muestran un efecto importante en la distribución de las fases activas, los catalizadores tratados a mayores tiempos (NiMoW/cB-8 y NiMoW/cC-8) exhiben bandas más intensas que el resto de los catalizadores. Además el catalizador tratado a más alta temperatura (NiMoW/cC-8) exhibe las bandas más intensas correspondientes a las mejores especies precursoras para reacciones de hidrosulfuración, ya que las especies de Mo y W en coordinación octaédrica son los mejores precursores para este tipo de reacciones [46].

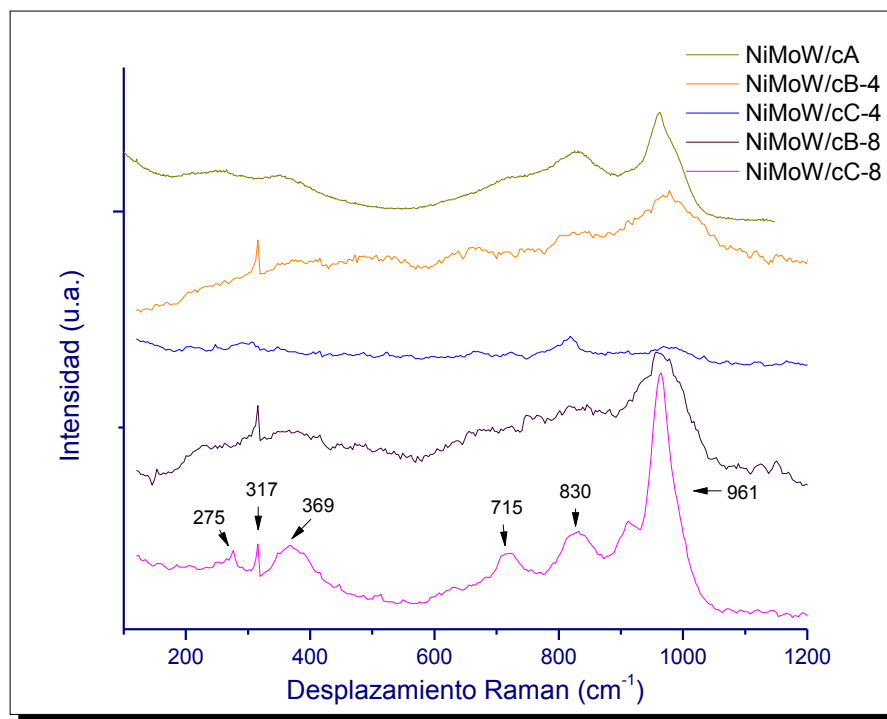


Figura 4.14 Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación en estado óxido

La Figura 4.15 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados por gelificación *in-situ* en estado óxido. La intensidad de las bandas es pequeña, indicando que los metales están bien dispersos, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en DRX.

La banda que exhiben los catalizadores a aproximadamente  $315\text{ cm}^{-1}$  está asociada con la presencia de iones  $\text{MoO}_4^{2-}$  [100]. Los catalizadores también presentan señales débiles a aproximadamente  $820\text{ cm}^{-1}$ , esta banda es debida al enlace Mo-O-Mo en el  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico [98], además los catalizadores exhiben una banda a  $961\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico del doble enlace W=O de las especies  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en coordinación octaédrica [95]. Los catalizadores presentan una banda alrededor de  $955\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una superficie de polimolibdatos  $\text{Mo}_8\text{O}_{19}^{2-}$  [102-105].

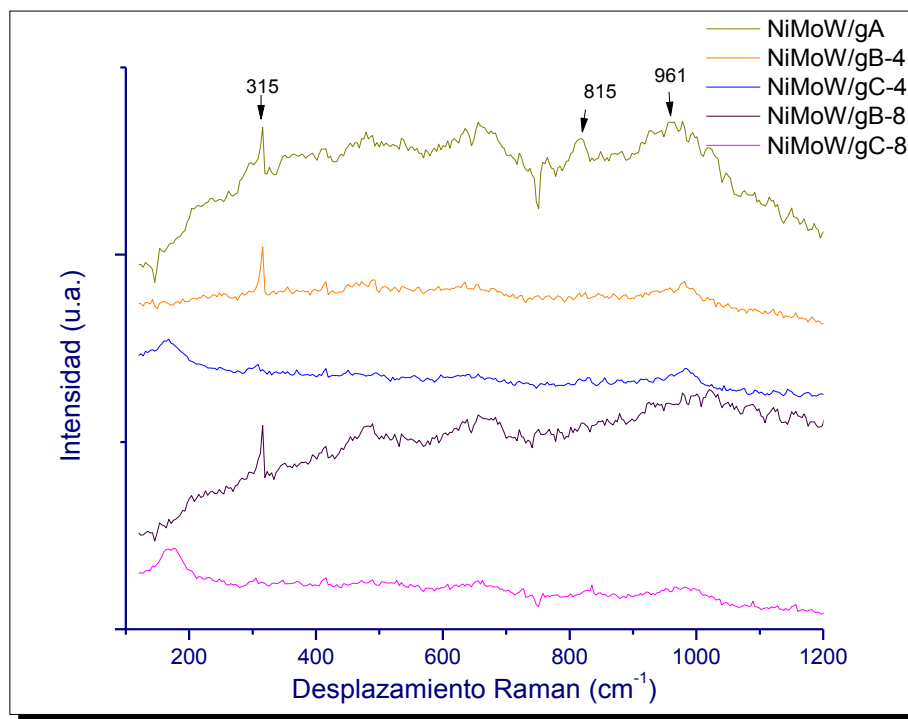


Figura 4.15 Espectros Raman de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación in-situ en estado óxido

Los resultados anteriores indican que las condiciones de tratamiento hidrotérmico tienen un importante efecto en la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte, especialmente para los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La Microscopía Electrónica de Transmisión de los catalizadores trimetálicos NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados se realizó con el objetivo de obtener más información acerca de la dispersión de las especies catalíticamente activas, MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

En la Figura 4.16 se reportan las micrografías de MET-AR de los dos catalizadores que presentaron mayor actividad para la serie de catalizadores sintetizados por co-impregnación (NiMoW/cB-8 y NiMoW/cC-8). Se observa la morfología de franjas típicas de las fases de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> [106] en los catalizadores obtenidos, además ambos catalizadores presentan un buen apilamiento en la dirección *c*, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX en los

cuales se observa una mayor intensidad en el pico correspondiente al plano (0 0 2) para estos catalizadores. Los cristales exhiben una distancia interplanar de 6.3 Å aproximadamente, característica de los sulfuros antes mencionados.

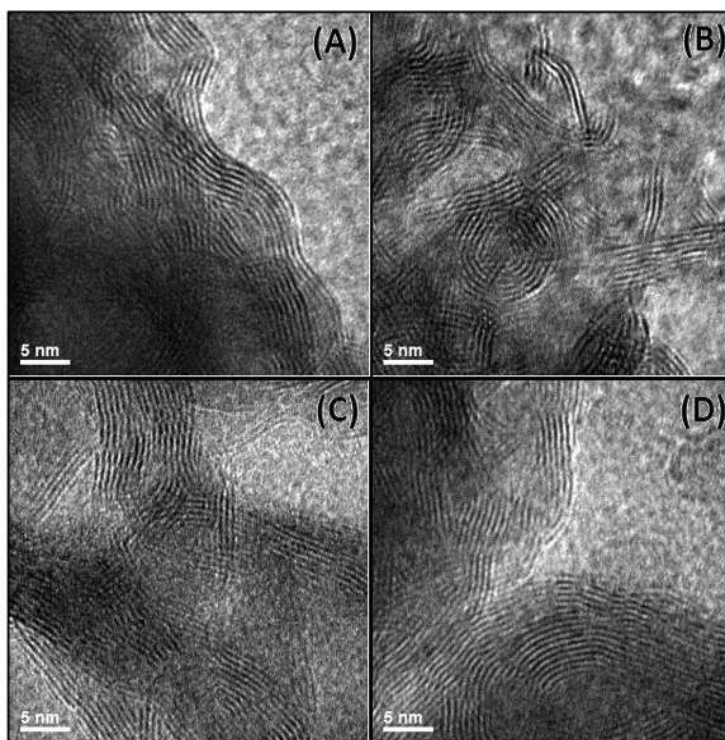
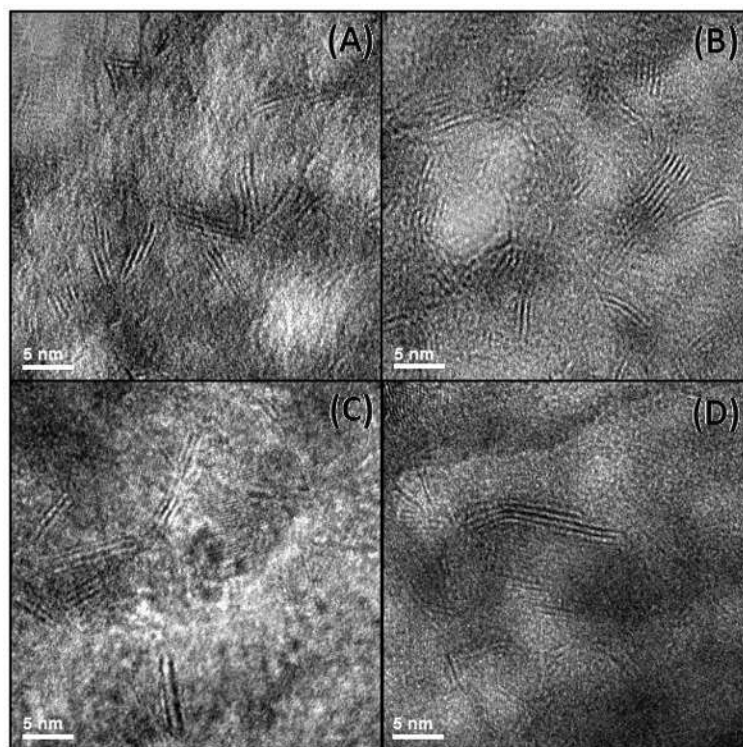


Figura 4.16 Imágenes MET-AR de los catalizadores sulfurados NiMoW/cB-8 (A y B) y NiMoW/cC-8 (C y D)

En la Figura 4.17 se reportan las micrografías de MET-AR de los dos catalizadores que presentaron mayor actividad para la serie de catalizadores sintetizados por gelificación *in-situ* (NiMoW/gB-4 y NiMoW/gC-8). Se observa la morfología de franjas típicas de las fases de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> [106] en los catalizadores obtenidos, sin embargo estas franjas presentan una mayor desorganización, tienen una menor longitud que aquellas observadas en los catalizadores sintetizados mediante co-impregnación y además el apilamiento es menor. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX en los cuales no se detectaron los picos correspondientes de las fases cristalinas lo que sugiere que el tamaño de los cristales es muy pequeño y éstos se encuentran bien dispersos en el soporte, tal como se puede observar en las micrografías presentadas. Los cristales exhiben una distancia de apilamiento interplanar de 6.2 Å aproximadamente, característica de los sulfuros antes mencionados.



*Figura 4.17* Imágenes MET-AR de los catalizadores sulfurados NiMoW/gB-4 (A y B) y NiMoW/gC-8 (C y D)

#### 4.6 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD

La HDS del DBT fue evaluada a 350 °C y 6.8 MPa, condiciones similares a las usadas en aplicaciones industriales. Los principales productos obtenidos de la reacción de HDS del DBT fueron el bifenilo (BF), por la ruta DSD, mientras que por la ruta de HID se obtuvieron el tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB). La actividad catalítica de ambas series de catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sintetizados se muestran en la Figura 4.18 y Figura 4.19, así como una gráfica comparando las mismas (Figura 4.20).

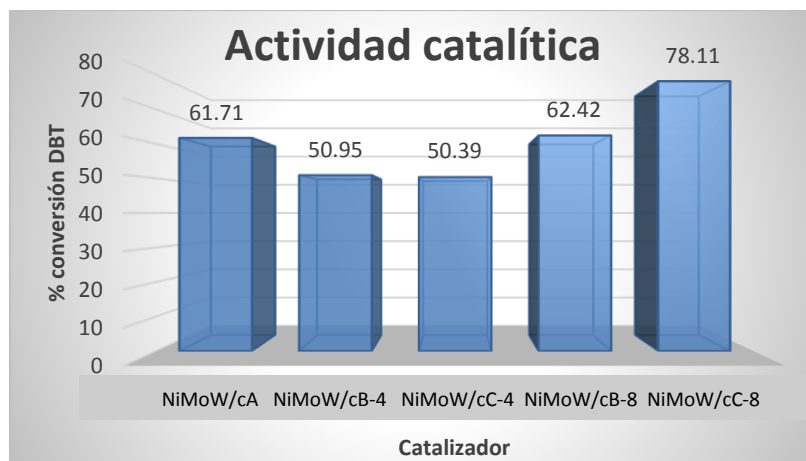


Figura 13 Actividad catalítica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación, a las 5 h de reacción

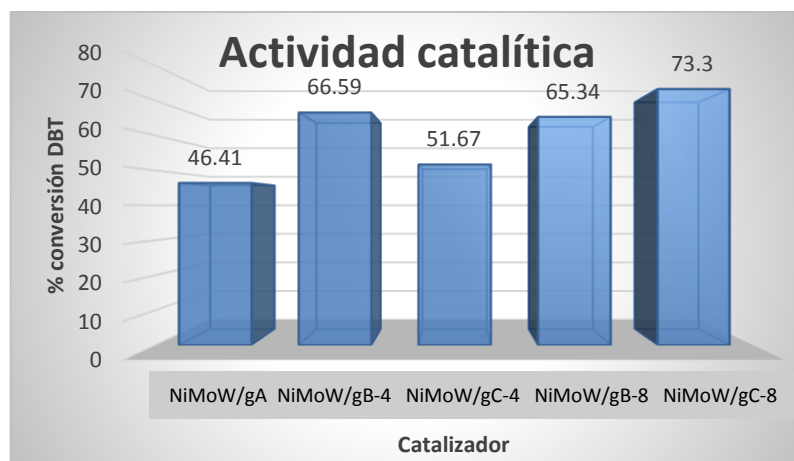
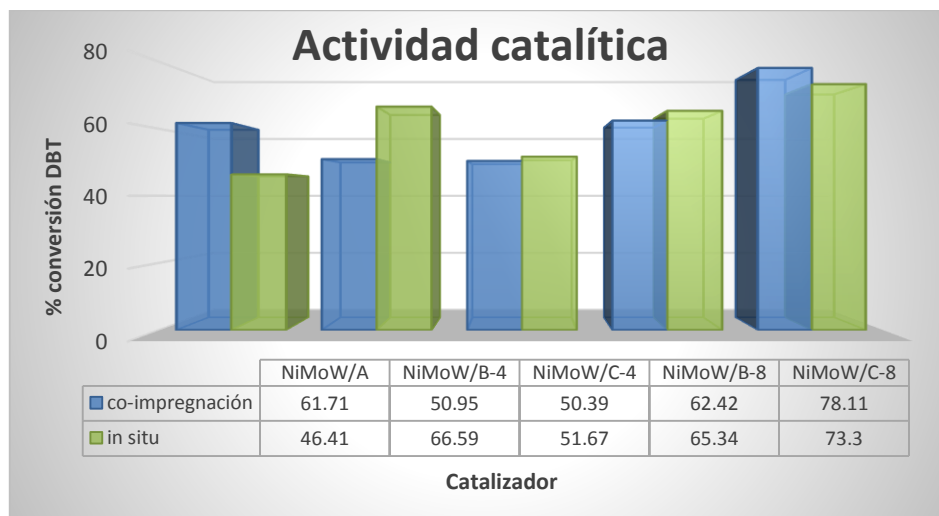


Figura 144.19 Actividad catalítica de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación in-situ, a las 5 h de reacción



*Figura 4.20 Comparación de la actividad catalítica de ambas series de catalizadores NiMoW/AlTiMg, a las 5 h de reacción*

Como se puede observar el catalizador con mayor actividad fue el NiMoW/C-8 para ambas series de catalizadores, con una conversión de 78 % de DBT para los sintetizados por co-impregnación y una conversión de 73 % para los sintetizados por gelificación *in-situ*. Es evidente el efecto de las condiciones de tratamiento hidrotérmico en las propiedades catalíticas, los catalizadores cuyo tiempo de tratamiento hidrotérmico fue de 8 horas (NiMoW/B-8 y NiMoW/C-8) presentaron mayores actividades que aquellos tratados durante 4 horas (NiMoW/B-4 y NiMoW/C-4) lo cual puede sugerir que, al dar un tratamiento de secado a los catalizadores mediante temperatura y presión, éstos mejoran sus propiedades y es debido a ello que aumenta su actividad catalítica.

Comparando ambas series de catalizadores, se puede observar que en la mayoría de los casos, la actividad catalítica es mayor para los sintetizados mediante gelificación *in-situ*, a excepción de la síntesis a temperatura ambiente (NiMoW/gA) y la síntesis cuya temperatura y presión son mayores (NiMoW/gC-8), esto indica que el catalizador más activo es aquel sintetizado por co-impregnación y a una temperatura de 180 °C y 8 h durante el secado. Es importante mencionar que para los catalizadores sintetizados por ambos métodos y tratados hidrotérmicamente, en la mayoría de los casos, la conversión resultante fue mayor comparada con la conversión de los catalizadores a los cuales no se les dio ningún tratamiento especial durante el secado, es decir, aquellos que se dejaron secar a temperatura ambiente (NiMoW/A). Las actividades de los catalizadores son similares o incluso superan las reportadas en la literatura para catalizadores similares [66]. Esta mejora se puede deber a la influencia de la temperatura y presión durante el tratamiento hidrotérmico que hacen que cambien las propiedades texturales y superficiales de los mismos, tales como el área superficial específica, el tamaño de poro y la distribución de los metales sobre el soporte.

Respecto a la selectividad (ver Anexo B), todos los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg mostraron preferencia hacia la ruta de DSD, los resultados se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22.



Figura 4.21 Selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación



Figura 4.22 Selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación *in-situ*

Esto nos indica que el principal productos de las reacciones llevadas a cabo fue el BF.

El tratamiento hidrotérmico tiene un efecto notable en la selectividad ya que los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación y tratados hidrotérmicamente muestran selectividades mayores hacia la ruta de DSD que el catalizador sin tratamiento hidrotérmico. Por otro lado, los catalizadores sintetizados por gelificación *in-situ* y tratados hidrotérmicamente muestran mayor selectividad hacia la ruta de HID que el catalizador que no fue tratado hidrotérmicamente.

Las constantes de velocidad de reacción fueron obtenidas considerando una cinética de orden cero (ver Anexo B) de acuerdo a lo reportado por Pecoraro y Chianelli [107] para diversos sulfuros de transición, en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son muy cercanos a la linealidad. Las constantes de velocidad se muestran a continuación junto con los datos de conversión y selectividad analizados anteriormente:

**Tabla 4.2 % Conversión de DBT, constante de velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores NiMoW/AlTiMg durante la HDS del DBT**

Catalizador	Co-impregnation			in-situ		
	% conversion DBT	$k \times 10^6$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	HID/DSD	% conversion DBT	$k \times 10^6$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	HID/DSD
NiMoW/A	62	1.03	0.27	46	0.76	0.18
NiMoW/B-4	51	0.75	0.19	67	0.74	0.20
NiMoW/B-8	62	0.99	0.16	65	0.99	0.26
NiMoW/C-4	50	0.95	0.26	52	0.76	0.17
NiMoW/C-8	78	1.22	0.18	73	1.33	0.19

Se puede observar, que los catalizadores más activos de ambas series, también son los que tienen la constante de velocidad de reacción mayor, es decir, la HDS se lleva a cabo de una manera más rápida en los catalizadores NiMoW/C-8 que para el resto de los catalizadores.

En general, los resultados anteriores indican que el método de síntesis de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg tiene un efecto importante en la actividad catalítica, los catalizadores sintetizados por el método de gelificación *in-situ* exhiben actividades catalíticas similares o mayores que aquellos sintetizados por el método de co-impregnación, esto debido a que los primeros muestran mejores propiedades superficiales, texturales y estructurales tales como mayor área superficial específica, poros regulares, mayor distribución de tamaño de poro así como una buena dispersión de las fases activas.

Las condiciones del tratamiento hidrotérmico mostraron efectos en algunas propiedades de los catalizadores, reflejadas en la mejora de las actividades catalíticas en la HDS del DBT. Tal efecto fue más notable en los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación en el cual se observaron mejores propiedades para el catalizador tratado hidrotérmicamente a 180 °C y 8 horas, con estas condiciones fue posible incrementar el área superficial específica y también

disminuir la presencia de agua fisisorbida así como incrementar la presencia de especies de Mo y W fácilmente sulfurables.

Para interpretar la interacción entre los dos factores analizados durante el tratamiento hidrotérmico, es decir, tiempo y temperatura durante el secado, se realizaron gráficas de diagnóstico con experimentos factoriales  $2^k$ , siendo el factor A temperatura y el factor B tiempo. Estas gráficas y el análisis de las mismas se presentan a continuación:

- Para los catalizadores sintetizados por el método de co-impregnación:

**Tabla 4.3** Respuesta de actividad a los factores estudiados de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por el método de co-impregnación

A	B	
	4h	8h
150 °C	50.95	62.42
180 °C	50.39	78.11



**Figura 4.23** Gráfica de la interacción de los factores durante el tratamiento hidrotérmico de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por co-impregnación

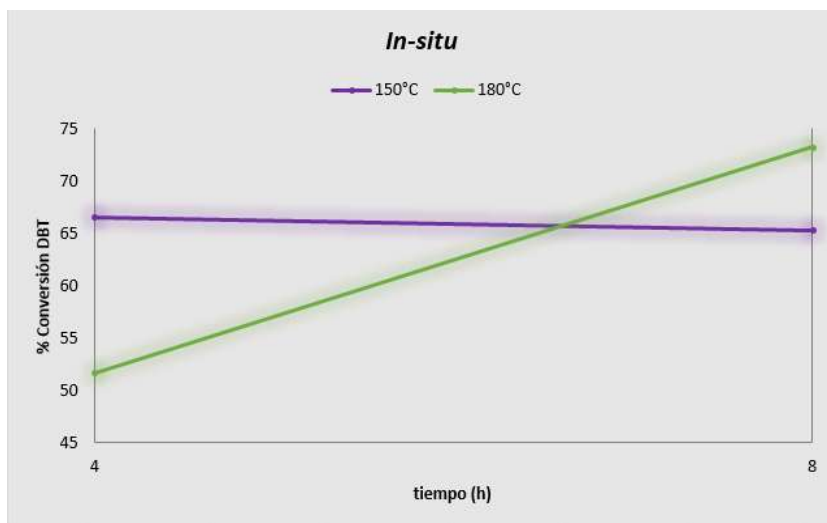
El tiempo del tratamiento hidrotérmico parece tener un efecto positivo a pesar del nivel de temperatura. Sin embargo, el efecto es mayor a temperatura elevada. El efecto del tiempo es menor a temperaturas bajas, pero es claramente positivo a ambos niveles de temperatura. La interacción

entre ambos factores, tiempo y temperatura, se presenta en niveles bajos. Para elevar la actividad catalítica deben utilizarse simultáneamente una alta temperatura (180 °C) y un elevado tiempo (8 h) de tratamiento hidrotérmico.

➤ Para los catalizadores sintetizados por el método de gelificación *in-situ*:

**Tabla 4.4** Respuesta de actividad a los factores estudiados de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por el método de gelificación *in-situ*

A	B	
	4h	8h
150 °C	66.59	65.34
180 °C	51.67	73.3



**Figura 4.24** Gráfica de la interacción de los factores durante el tratamiento hidrotérmico de los catalizadores NiMoW/AlTiMg sintetizados por gelificación *in-situ*

En la gráfica se puede observar que existe una fuerte interacción entre el tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotérmico para esta serie de catalizadores a niveles altos. Los catalizadores tratados a tiempo y temperaturas más elevados presentan la mayor actividad catalítica. Para un nivel de temperatura elevado el tiempo parece tener un efecto positivo en la actividad. El efecto en la actividad catalítica es muy ligero a temperaturas bajas, pero es claramente positivo a una temperatura elevada de tratamiento hidrotérmico. Para elevar la actividad catalítica deben utilizarse simultáneamente una alta temperatura (180 °C) y un elevado tiempo (8 h) de tratamiento hidrotérmico.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica obtenidos es posible obtener actividad favorable en la HDS del DBT, compuesto muy estable presente en las fracciones del petróleo, el cual fue posible remover hasta un 80% de la mezcla probada en reacción.

Se obtuvieron materiales mesoporosos característica importante para evitar problemas difusionales durante la reacción de HDS debido a que los poros son de mayor tamaño respecto a la molécula de DBT y los productos de reacción. Todos los materiales tratados hidrotérmicamente presentaron mayor área superficial específica que aquel que no fue tratado hidrotérmicamente, lo cual sugiere que las condiciones de secado influyen de manera positiva en las características de los catalizadores mejorando sus propiedades superficiales.

Los sulfuros metálicos se encuentran bien dispersos en el catalizador, reflejo de ello es la estructura pobremente cristalina mostrada en los patrones de DRX y la baja intensidad de la señal en los espectros Raman en el caso de los catalizadores sintetizados por gelificación *in-situ*, los cuales tienen mayor dispersión de metales que aquellos sintetizados por el método de co-impregnación.

Los catalizadores mostraron propiedades texturales deseables (área superficial, distribución de tamaño de poro) para la reacción estudiada, reflejo de ello fue la actividad catalítica que mostró resultados favorables en el proceso de HDS.

El método de síntesis de los catalizadores tiene un efecto importante en la actividad siendo los catalizadores sintetizados por gelificación *in-situ* los que presentaron mayores conversiones, esto se deba probablemente a que muestran mejores propiedades superficiales, texturales y estructurales.

Las condiciones del tratamiento hidrotérmico mostraron efecto en algunas propiedades de los catalizadores (aumento en el área superficial, disminución del agua fisisorbida, incremento de especies de Mo y W fácilmente sulfuradas), reflejadas en el aumento de las actividades catalíticas.

Los mejores catalizadores encontrados en la HDS del DBT fueron aquellos sintetizados por el método de gelificación *in-situ* y sometidos a tratamiento hidrotérmico a condiciones de 180 °C y 8h.

### **Trabajo futuro**

El probar los catalizadores sintetizados en la reacción de HDN así como en la reacción conjunta HDS-HDN es una propuesta interesante que nos permitiría evaluar el comportamiento de los materiales de una manera más completa y en una mezcla más representativa de los compuestos de petróleo.

El incorporar un cuarto metal al sistema una vez que se haya comprendido completamente el papel y comportamiento de cada uno de los metales utilizados actualmente, así mismo estudiar su efecto en las reacciones de HDS y HDS-HDN, el objetivo del cuarto metal además de incrementar actividad catalítica y mejorar las propiedades del catalizador, también podría ser disminuir costos.

Los nanotubos son materiales que tienen alta área superficial, la transformación del soporte de óxido mixto Al-Ti-Mg a nanotubos podría producir materiales con propiedades deseables para la reacción de HDS.

## REFERENCIAS

- 1] **Cunshan Song, Xiaoliang Ma. (2003).** “New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization” *Applied Catalysis B* 41, 207–238.
- 2] **Vakros, J. y Kordulis, C. (2001).** “On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts” *Applied Catalysis A* 217, 287-293.
- 3] **R. Huirache Acuña, M. A. Albíter, F. Paraguay Delgado, J.A. Lumbreras Pacheco, C. Ornelas, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso Núñez. (2006).** “Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS del DBT” *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 258-292.
- 4] **Kiely, G. (1999).** “Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión” McGraw Hill.
- 5] **Kropp, K.G., Fredorak, P.M. (1998).** “A review of the occurrence, toxicity and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum” *Can. J. Microbiol.* 44, 605-622.
- 6] **M. J. Girgis and B. C. Gates (1991).** “Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing” *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021-2058.
- 7] **Shafí, R. and Hutchings, J. G. (2000).** “Hydrodesulfuration of hindered dibenzothiophenes: an overview” *Catalysis Today* 59, 2000, 423-442.
- 8] **Topsoe, H., Clausen, B.S., Massot, F.E.,** “Hydrotreating Catalysis” Ed. Springer-Verlag, Berlín, Alemania. (1996).
- 9] **Kabe, T., Qian, W., Funato, A., Okoshi, Y., Ishihara, A. (1999).** “Hydrodesulfurization and hydrogenation on alumina-supported tungsten and nickel-promoted tungsten catalysts” *Phys. Chem* 1, 921-927.
- 10] **Topsøe, H., Hinnemann, 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.
- 11] **Robles Melgarejo M. (2008).** “Influencia de la Concentración del Ni y Método de Preparación en Catalizadores Trimetálicos Soportados en una Mezcla de Óxidos de Al-Ti” Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- 12] **Zhang H y Banfield J.F. (1999).** “New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles” *American Mineralogist* 84, 528-535.
- 13] **Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. y Gates B. C. (1979).** “Hydrodesulfurization of Polycyclic Aromatics Catalyzed by Sulfided Co-Mo/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Relative Reactivities” *Journal of Catalysis* 57, 509-510.
- 14] **E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida Teruo Suzuka (1987).** “Hydrodesulfurization Activity of Como and Nimo Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for Some Model Compounds and Gas Oils” *Applied Catalysis B* 18, 325-330.
- 15] **A. Duan, R. Li, G. Jiang, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang and K. H. Chung (2009).** “Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ultra clean diesel” *Catalysis Today* 140, 187-191.

- 16] Conaway C: The Petroleum Industry: A Nontechnical Guide. Tulsa: Pennwell Publishing Co., 1999.
- 17] Anuario de British Petroleum: BP Statistical Review of World Energy, June 2010
- 18] **Rall, H.T., Thompson, C.J., Coleman, H.J., and Hopkins, R.L. (1972).** Sulfur compounds in crude oil. U.S Bureau of Mines Bulletin. 659.
- 19] **Cameron Charles,** Meeting Destillate Needs: a 2020 Scenario, Hart's Fuel Conference, March 2006.
- 20] **Ruiz de la Rosa J. (2010).** "Estudio del impacto del procesamiento de crudos pesados en la hidrodesulfuración de gasolinas" Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Petróleos, Universidad del Istmo, Tehuantepec.
- 21] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental".
- 22] **Sanchez Ilanes Machuca, M. T., Martínez G., M. P., Pérez G., A. L., Salazar S., D., y Leyva N., M. A. (1996).** "Estado del Arte. Evolución y Tendencias de la Tecnología de Hidrodesulfuración de Naftas y Destilados Intermedios". Instituto Mexicano del Petróleo/PEMEX-Refinación, Presentado en el XXXVI Convención Nacional del IMIQ.
- 23] **Babich, I. V. and Moulijn, J. A. (2003).** "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a review" Fuel 82, 607-631.
- 24] **Vivic, D. A. and Jones, W. D. (1997).** "Hydrodesulfurization of thiophene and benzothiophene to butane and ethylbenzene by a homogeneous iridium complex" Organometallics 16, 1912-1919.
- 25] **Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. (1998).** "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds" Advances in catalysis 42, 345-471.
- 26] **Houalla, M., Nag, K., Sapre, A.V., Broderick, D.H. y Gates, B.C. (1978).** "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network" AIChE Journal 24, 1015-1021.
- 27] **Egorova, M., Prins, R. (2004).** "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" Journal of Catalysts 225, 417-427.
- 28] **Kemsley, J. (2003).** "Targeting sulfur in fuels for 2006" Chemical & Engineering News 81, 40-41.
- 29] **Vrinat M. L. (1983).** "Kinetics of hydrodesulfurization" Applied Catalysis 6, 137-154.
- 30] **Soled S. L., Miseo S., Krikak R., Vroman H., Ho T. H. y Riley K. L. (2001),** US Pat. 6,299,760 B1 (to Exxon Research and Engineering Company).
- 31] **Nava H., Pedraza F. y Alonso G. (2005).** "Nikel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catalysis prepared by in-situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates" Catalysis Letters 99, 65-70.
- 32] **Ramirez J., Rayo P. y Gutiérrez A. (2005).** "Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysis supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides" Catalysis Today 109, 54-60.
- 33] **Ishihara, A., Dumeignil, F., Lee, L., Mitsushashi, K., Qian, E.W., Kabe, T. (2005).** "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts" Appl. Cat. A 289, 163-173.

- 34] Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S. (2010). "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production" Catal. Today 153, 1-68.
- 35] Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M. (2003). "Overview of support effects in hydrotreating catalysts" Cat. Today 86, 5-16.
- 36] Reinhoudt, H.R., Troost, R., van Lageveld, A.D., Sie, S.T., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A. (1999). "Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils" Fuel Proc. Tech. 61, 133-147.
- 37] Prada Silvy, R., López, F., Romero, Y., Reyes, E., León, V., Galiasso, R. (1995). "Influence of titania loading on tungsten adsorption capacity, dispersion, acidic and zero point of charge properties of W/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" Preparation of Catalysts VI, 281-290.
- 38] Barton, D.G., Shtein, M., Wilson, R.D., Soled, S.L., Iglesia, E., J. (1999). "Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures" Phys. Chem. B 103, 630-640.
- 39] Vissenberg, M.J., van der Meer, Y., Hensen, E.J.M., de Beer, V.H.J., van der Kraan, A.M., van Santen, R.A., van Veen, J.A.R. (2001). "The effect of support interaction on the sulfidability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and TiO<sub>2</sub>-supported CoW and NiW hydrodesulfurization catalysts" J. Catal. 198, 151-163.
- 40] Barrera, M.C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J.A., Murrieta, F., García, J. (2004). "Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides" Catal. Today 98, 131-139.
- 41] Duan, A., Wan, G., Zhao, Z., Xu, C., Zheng, Y., Zhang, Y., Dou, Bao, X., Chung, K. (2007). "Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulfurization" Catal. Today 119, 13-18.
- 42] Dhar, G.Murali; Srinivas, B.N; Rana, M.S; Kumar, Manoj; Maity, S.K (2003). "Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review" Catalysis Today 86, 45-60.
- 43] S. Damyanova, L. Petrov, M.A. Centeno, P. Grange (2002). "Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> carriers" Applied Catalysis A 224, 271-284.
- 44] J.R. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, dan Mrozińska K. (2007). "HDS and HDN Activity of Molybdenum and Nickel-Molybdenum Catalysts Supported on Alumina-Titania Carriers" Catalysis Today 119, 23-30.
- 45] W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K.H. Chung, J. Liu (2008). "Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts" Catalysis Today 131, 314-321.
- 46] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca (1999). "The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts" Journal of catalysis 184, 59-67.
- 47] B. Caloch, M. S. Rana and J. Ancheyta (2004). "Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts" Catalysis Today 98, 91-98.
- 48] F. Trejo, Mohan S. Rana and J. Ancheyta (2008). "CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts" Catalysis Today 130, 327-336.
- 49] A. E. Cruz Perez, A. Guevara Lara and M. Vrinat; XXI SICAT, 2008, p. 529-539.
- 50] Cervantes-Gaxiola M. E., Arroyo-Albiter M., Maya-Yescas R., Rico-Cerda J. L., Guevara-Lara A., Espino-Valencia J. (2012). "Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO" Fuel 100, 57-65.

- 51] **Weisser y Landa (1973)**. "Sulphide catalysts, their properties and applications" *Chemie Ingenieur Technik* 46, 222.
- 52] **Lim, T., Weller, S.W. (1987)**. "Vapor pressure measurements on molybdena-alumina" *Journal of Catalysis* 108, 175-184.
- 53] **Zdrazil, M. (1988)**. "Recent advances in catalysis over sulphides" *Catalysis Today* 3, 269-365
- 54] **G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, A. Licea-Claverie, V. Petranovskii, S. Fuentes (1998)**. "Preparation of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> catalysts by in situ decomposition of ammonium thiosalts" *Catalysis Letters* 52, 55-61.
- 55] **Kabe T., Ishihara A., Qian, W. (1999)**. "Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation" *Chemistry and Engineering*. Kodansha and Wiley-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
- 56] **Chianelli R. R., Daage M., y Ledoux M. J. (1994)**. "Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic material" *Adv. Catalysis* 40, 177-232.
- 57] **Galvan D. H., Alonso G., Rangel R., Del Valle M., Adem E. y Fuentes S. (2000)**. "Catalytic Study of WS<sub>2</sub> Undergoing Electron Irradiation" *Journal of catalysis* 189, 263-268.
- 58] **Schuit G. C. A. y Gates B. C. (1973)**. "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization" *AIChE Journal* 19, 417-438.
- 59] **Voorhoeve R. J. H. y Stuiver J. C. M. (1971)**. "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization" *Journal of catalysis* 23, 228.
- 60] **Delmon B. (1979)**. In *Proceedings of the Climax Third International Conference on Chemistry and Uses of molybdenum*, Climax Molybdenum, 73.
- 61] **Karroua, M., Matralis, H. K., Grange, P., Delmon, B. (1993)**. "Synergy between NiMoS and Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> in the Hydrogenation of Cyclohexene and Hydrodesulfurization of Thiophene" *J. of Catalysis* 139, 371-374.
- 62] **Topsøe H., Clausen B. S., Topsøe N. y Zeuthen P. (1989)**. "Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 77.
- 63] **K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska (1985)**. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity" *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.
- 64] **Klein L. C. (1988)**. "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes" Ed. Noyes Publications, New Jersey, USA.
- 65] **Ramírez Palma, María Teresa; Huirache Acuña, Rafael; Espinosa Acosta, Guillermo; Hernández Padrón, Genoveva (2010)**. "Estado del arte del proceso sol-gel en México" *Ciencia Ergo Sum* 17, 183-188.
- 66] **Cervantes Gaxiola M. E., Arroyo Albiter M., Perez Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J. (2013)**. "Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene" *Fuel* 113, 733-743.

- 67] Y. Yue, X. Zhao, W. Hua, Z. Gao (2003). "Nanosized titania and zirconia as catalysts for hydrolysis of carbon disulfide" *Appl. Catal. B* 46, 561-572.
- 68] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, Sh. Feng, R. Xu (2002). "Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide" *Chem. Mater.* 14, 1974-1980.
- 69] S. Mohanty, K. Chandra Mouli, K.Soni, J. Adjaye, A.K. Dalai (2012). "Catalytic hydrotreatment using NiMo/MAS catalysts synthesized from ZSM-5 nano-clusters" *Applied Catalysis A* 419-420, 1-12.
- 70] F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Sturm (1987). "Hydrodesulfurization over a TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub>-supported CoO-MoO<sub>3</sub> catalyst" *J. Catal.* 108, 401-408.
- 71] H.K. Mishra, M. Stanculescu, J.-P. Charland, J.F. Kelly (2008). "Mesoporous titania-alumina mixed oxide: A preliminary study on synthesis and application in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>" *Applied Surface Science* 254, 7098-7103.
- 72] F. Garin (2004). "Environmental catalysis" *Catal. Today* 89, 255-268.
- 73] J. Ramirez, G. Macias, L. Cedenio, A. Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo (2004). "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences" *Catal. Today* 98, 19-30.
- 74] D.J. Suh, T.J. Park, H.Y. Han, J.Ch. Lim (2002). "Synthesis of high-surface-area zirconia aerogels with a well-developed mesoporous texture using CO<sub>2</sub> supercritical drying" *Chem. Mater.* 14, 1452-1454.
- 75] J.G. Weissman, E.I. Ko, S. Kaytal (1993). "Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts" *Appl. Catal. A* 94, 45-59.
- 76] O. Metelkina, N. Husing, P. Pongratz, U. Schubert (2001). "Effects of the post-synthesis treatment on the structural properties of alumina-doped zirconia" *J. Non-Cryst. Solids* 285, 64-70.
- 77] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng (2001). "Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes" *Appl. Phys. Lett.* 75, 3702-3704.
- 78] R. Tenne (2004). "Materials physics: Doping control for nanotubes" *Nature* 431, 640-641.
- 79] C. Cheng, H. Teng (2004). "Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment" *Chem. Mater.* 16, 4352-4358.
- 80] M.A. Cortes-Jacome, G. Ferrat-Torres, L.F. Flores Ortiz, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Escobar, M.L. Mosqueira, J.A. Toledo-Antonio (2007). "In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes" *Catal. Today* 126, 248-255.
- 81] G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, S. Fuentes (1998). "Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution" *Inorganica Chimica Acta* 274, 108-110.
- 82] Huirache Acuña R., Albiter M.A., Ornelas C. Paraguay Delgado F., Sánchez Martínez R., Alonso Núñez G. (2006). "Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates" *Applied Catalysis A* 308, 134-142.
- 83] Di Liu, Lihua Liu, Guangci Li, Chenguang Liu (2010). "Synthesis, characterization and hydrodesulfurization activity of silica-dispersed NiMoW trimetallic catalysts" *Journal of Natural Gas Chemistry* 19, 530-533.
- 84] S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye (2008). "Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts in gas oil hydrotreating" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 291, 30-37.

- 85] Qiherima, LI Huifeng, YUAN Hui, ZHANG Yunhong, XU Guangtong (2011). "Effect of Alumina Support on the Formation of the Active Phase of Selective Hydrodesulfurization Catalysts Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" Chinese Journal of Catalysis 32, 240–249.
- 86] Skoog, Holler, Nieman. "Principios de Análisis Instrumental" Mc-Graw Hill. 5ta edición.
- 87] Z. Wu, Y. Chu, S. Yang, Z. Wei, C. Li, Q. Xin (2000). "Sulfur Effect on Mo<sub>2</sub>N/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Studied by in-situ FT-IR Spectroscopy" Journal of Catalysis 194, 23-32.
- 88] G. Mestl and T. K. K. Srinivasan (1998). "Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: Supported molybdenum oxides" Catal. Rev. – Sci. Eng. 40, 451-570.
- 89] G. Mestl and H. Knozinger (1999). "Laser Raman spectroscopy – a powerful tool for in situ studies of catalytic materials" Topics Catal. 8, 45-55.
- 90] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo and I. E. Wachs (1996). "Combined Raman and IR study of MO<sub>x</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO<sub>x</sub>= MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 3259-3265.
- 91] W.K. Hall, in H.F. Barry and P.C.H. Mitchell (Editors), Proc. 4th Intern. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor, MI, 1982, p. 224.
- 92] H. Knozinger, in M.J. Phillips and M. Ternan (Editors), Proc. 9th Intern. Congr. Catal., Calgary, 1988, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., Vol. 5, 1988, p. 20.
- 93] T. Miciukiewicz, H. Mang, Knozinger (1995). "Raman spectroscopy characterization of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide" Applied Catalysis A 122, 151-159.
- 94] Duan A, Gao Z, Huo Q, Wang C, Zhang D, Jin M, et al. (2010). "Preparation and evaluation of the composite containing USL zeolite-supported NiW catalysts for hydrotreating of FCC diesel" Energy Fuels 24, 796-803.
- 95] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro (2009). "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 92, 168-184.
- 96] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz (1987). "Infrared and Raman study of WO<sub>3</sub> tungsten trioxides and WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O tungsten trioxide hydrates" Journal of Solid State Chemistry 67, 235-247.
- 97] Y.I. Pae, M.H. Bae, W.C. Park, J.R. Sohn (2004). "Characterization of NiO-TiO<sub>2</sub> Modified with WO<sub>3</sub> and Catalytic Activity Catalysis" Bull. Korean Chem. Soc. 25, 1881-1888.
- 98] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon (1979). "Physicochemical characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide. 1. Influence of the cobalt-molybdenum ratio" The Journal of Physical Chemistry 83, 1771-1779.
- 99] S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle (1986). "Industrial MoO<sub>3</sub>-promoter oxide-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts: genesis and architecture description" Polyhedron 5, 157-167.
- 100] A. Guevara-Lara, A.E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat (2010). "Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS<sub>2</sub>/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulfurization" Catalysis Today 149, 288-294.
- 101] I. E. Wachs (1996). "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts" Catalysis Today 27, 437-455.

- 102] **J. Leyrer, R. Margraf, E. Taglauer and H. Knozinger (1988).** “Solid-solid wetting and formation of monolayers in supported oxide systems” *Surf. Sci.* 201, 603-623.
- 103] **T. Machej, J. Haber, A.M. Turek and I.E. Wachs (1991).** “Monolayer  $V_2O_5/TiO_2$  and  $MoO_3/TiO_2$  catalysts prepared by different methods” *Appl. Catal.* 70, 115-128.
- 104] **K.Y.S. Ng and E. Gulari (1985)** “Molybdena on titania” *J. Catal.* 92, 33-40.
- 105] **R.I. Buckley and R.J.H. Clark (1985).** “Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues” *Coord. Chem. Rev.* 65, 167-218.
- 106] **Alonso, G. y Chianelli, R.R. (2004).** “ $WS_2$  catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in-situ activation during HDS of DBT” *Journal of Catalysis* 221, 657-661.
- 107] **Pecoraro T.A. and Chianelli R.R. (1981).** “Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides” *J. Catal.* 67, 430-445.
- 108] **Kalliopi K. Aligizaki (2005).** “Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements”. Spon Pr, 2005.
- 109] **INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-2 (2006):** Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.
- 110] **Brunauer S, Deming LS, Teller E. (1940).** “On a theory of Van der Waals adsorption of gases” *J Am Chem Soc.* 62, 1723-1732.
- 111] **Brunauer, S. (1945).** “The adsorption of gases and vapours”. Oxford University Press, Oxford.
- 112] **Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. (1985).** “Reporting physical adsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity” IUPAC recommendations. *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.
- 113] **De Santiago Buey Cristina.** “La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental”. CEDEX Centro de Estudios y Experimentación de Obras públicas. Madrid. Septiembre, 2011.
- 114] **Barrett, E.P., Joyner, L.S. & Halenda, P.P. (1951)** “Determination of pore volume and area distribution in porous substances, I. Computation from N-Isotherms” *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.

## ANEXO A

En el presente anexo se menciona una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas para analizar los materiales sintetizados así como la cromatografía, técnica utilizada para analizar las muestras de reacción.

### A.1 Técnicas de caracterización de los materiales

#### A.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

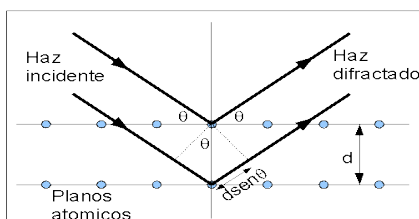
Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos, el intervalo comprende desde aproximadamente  $10^{-6}$  nm hasta 10 nm, los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.05-0.25 nm.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas, entre los rayos dispersados. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones, debido a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. La Ley de Bragg (Figura A.1) establece la condición para la difracción. En esta ley se relaciona la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos X, el ángulo de difracción  $\Theta$ , ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina  $d$ .

$$\lambda = 2d \sin \Theta \quad (\text{A.1})$$

El poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades

de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad. En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.



*Figura A.1 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material*

### A.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica permite determinar la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y estudiar la porosidad, es decir, detectar los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaños, dentro del rango de validez del método, determinado por la existencia o no de los fenómenos físico-químicos en los que se basa el cálculo asociado a ella.

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son: Una muestra previamente sometida a vacío con o sin calentamiento para limpiar la superficie de sus partículas sólidas, es enfriada a temperatura criogénica y posteriormente expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. Cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta hasta completar una capa monomolecular que la tapiza por completo. La presión a la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes universales de los gases es posible determinar la cantidad de gas adsorbido. A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta, es decir, se produce la adsorción en multicapas. Los posibles microporos existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre totalmente cubierta. Finalmente los poros de mayor tamaño se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis. A partir de este punto, comienza el proceso de desorción en el que a medida que se reduce la presión se produce la liberación de las moléculas adsorbidas. La cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas. Al final del análisis se han registrado dos conjuntos de datos que describen los fenómenos de adsorción y desorción

mediante isothermas cuyo análisis ofrece gran información sobre las características superficiales del material [108].

### Isotermas

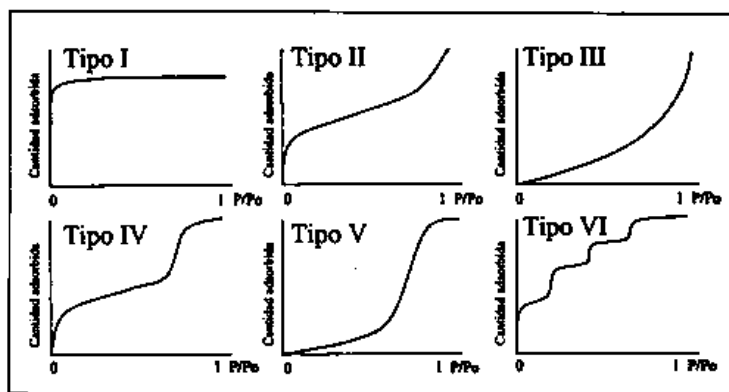
La cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P^0$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ):

$$\frac{n_a}{m_s} = f(P/P^0)_T \quad (\text{A.2})$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura A.2 [109]. Aunque los cinco primeros tipos de isothermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming & Teller, como la clasificación BDDT [110] o clasificación de Brunauer [111], posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como clasificación de la IUPAC [112].

- ✚ La **isoterma tipo I** es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal (“plateau”) en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- ✚ La **isoterma tipo II** es característica de sólidos no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B (ver Figura A.7), determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.
- ✚ La **isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos o macroporosos. Es un tipo muy poco frecuente.
- ✚ La **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

- ✚ La **isoterma tipo V** al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, se diferencia de la anterior en que el sólido es mesoporoso.
- ✚ La **isoterma tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones (adsorción en multicapas) ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.



15Figura A.2 Tipos de isoterma de adsorción

### Ciclos de histéresis

El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La condensación capilar comenzará por la zona de menor diámetro, es decir, por la garganta del poro, en la Figura A.3 se puede observar un capilar con diámetro variable.

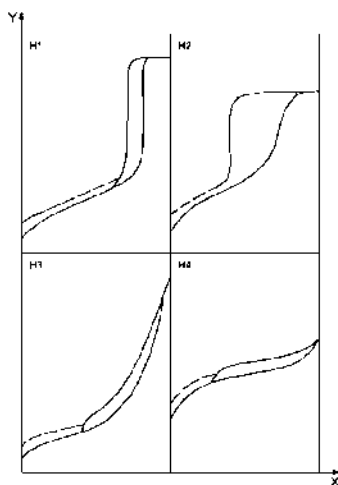


Figura A.3 Capilar de diámetro variable

El poro queda temporalmente taponado, pero al aumentar la presión este tapón es empujado hacia dentro, donde se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación tanto en la garganta como en el interior del poro. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este completamente lleno. En cambio para la desorción del proceso es diferente. La evaporación debería comenzar por la zona de mayor diámetro, es decir, el interior del poro. Sin embargo, esta evaporación no será posible hasta que la presión no se reduzca hasta el valor correspondiente al diámetro de la garganta, de menor tamaño que el interior del poro. Al llegar a este valor, se producirá el vaciado de todo el capilar. La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con

la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (Figura A.4 [109]).

- ✚ **Tipo H1:** Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.
- ✚ **Tipo H2:** Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.
- ✚ **Tipo H3:** Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.
- ✚ **Tipo H4:** Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación [113].



*Figura A16.4 Tipos de ciclos de histéresis*

Una clasificación alternativa fue propuesta por J. de Boer, 1958, quien distinguió cinco diferentes tipos de histéresis los cuales se muestran en la figura A.5. La histéresis tipo A es atribuida a poros cilíndricos, la tipo B es asociada con poros con forma de hendidura, la histéresis tipo C es producida por poros en forma

de cuña con extremos abiertos, la tipo D resulta de poros en forma de cuña con cuello estrecho y uno o ambos extremos abiertos, la histéresis tipo E ha sido atribuida a poros con forma de cuello de botella [108].

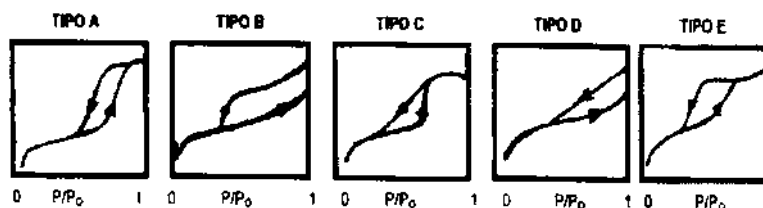


Figura A.5 Tipos de histéresis propuestas por de Boer

### Determinación de la superficie específica: El modelo BET

La teoría BET es aplicable a isothermas de tipo II o tipo IV. Este método implica la determinación de la cantidad de gas adsorptivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas que adsorba físicamente mediante fuerzas débiles de Van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas). Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller llegaron a la ecuación BET, admitiendo la posibilidad de formación de multicapas y permitiendo el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio, la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET (Ecuación A.3):

$$\frac{P/P^0}{n_a(1-P/P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} P/P^0 \quad (\text{A.3})$$

Donde

$P/P^0$  = la presión relativa de equilibrio

$n_a$  = el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente (mol/g)

$n_m$  = la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g)

$C$  = un parámetro que en la práctica se considera como

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (\text{A.4})$$

Donde

$q_1$  = el calor de adsorción de la primera capa

$q_L$  = el calor de licuefacción del adsorbato

$q_1 - q_L$  = el calor neto de adsorción

$R$  = la constante de los gases = 8.314 J/mol·K

$T$  = la temperatura absoluta en K

La ecuación BET permite la representación  $P/[V_a \cdot (P^0 - P)]$  respecto a  $P/P^0$ , siendo  $V_a$  el volumen de gas adsorbido y  $V_m$  la capacidad de monocapa expresada en términos de volumen, que debería asemejarse a una recta dentro del rango de presión relativa comprendido entre  $P/P^0 = 0.05 - 0.3$ . Tanto el punto de intersección como la pendiente pueden determinarse mediante regresión lineal. A partir de ambos valores puede calcularse la capacidad de monocapa y el parámetro  $C$ . Finalmente, es posible determinar la superficie específica de la muestra a partir del área ocupada por una única molécula de adsorbato, mediante la Ecuación A.5

$$a_s = n_m a_m L \quad (\text{A.5})$$

Donde

$a_s$  = el área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$n_m$  = la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g)

$a_m$  = el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa ( $\text{m}^2$ )

$L$  = la constante de Avogadro =  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

No existe unanimidad en la literatura científica sobre la superficie que ocupa una molécula adsorbida, principalmente porque el área depende de la estructura del sólido en sí mismo. En caso de trabajar con nitrógeno a 77K se recomienda utilizar un área transversal  $a_m = 0.162 \text{ nm}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$  como área de una molécula de nitrógeno. Así la ecuación anterior se transforma en

$$a_s = 9.76 \times 10^4 n_m \quad (\text{A.6})$$

Las isotermas de tipo II a menudo muestran una parte central recta. El punto a partir del cual comienza esta parte central recta fue denominada por Emmett y Brunauer “PUNTO B” (Figura A.6) y se consideró que indicaba el llenado de la monocapa, de forma que el valor de la adsorción en el punto B ( $n_B$ ) debería ser igual a la capacidad de monocapa [113].

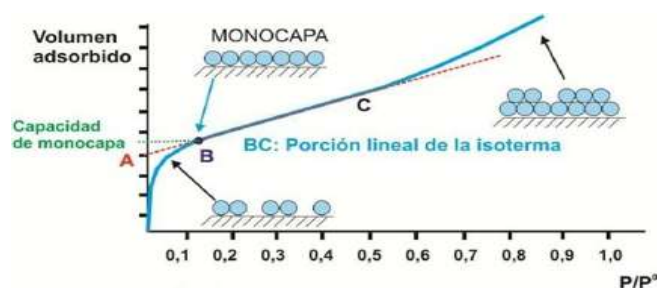


Figura A.6 Localización del punto B en una isoterma

### El método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. El método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda lo propusieran por primera vez [114]. Este método se resume así:

- ✚ Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente.
- ✚ Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión.
- ✚ Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

Un poro pierde adsorbato condensado en estado líquido, cuando se alcanza una determinada presión relativa relacionada con el tamaño del núcleo del poro. Una vez el núcleo del poro se ha evaporado, la capa multicapa de moléculas adsorbidas continúa en las paredes del poro. El espesor de esta capa varía en función de la presión relativa existente y se calcula en cada momento mediante la ecuación del espesor. Esta capa se va adelgazando a medida que la presión disminuye de manera que la cantidad de gas desorbido detectado en un determinado escalón de presión resulta ser la suma de dos cantidades: el líquido evaporado del núcleo

del poro mas las moléculas desorbidas de las paredes de los poros que previamente han sido vaciados por evaporación de su núcleo en escalones de presión anteriores.

Zsigmondy, en 1911 propuso la “Teoría de la condensación capilar” basada en los principios termodinámicos establecidos algunos años antes por Thompson en 1871, conocido posteriormente como Lord Kelvin. Según esta teoría, la presión de vapor de equilibrio en un menisco cóncavo de líquido debe ser menos que la presión de vapor de saturación  $P^0$  a la misma temperatura. Esto implica que el vapor es capaz de condensarse en líquido en los poros de un sólido incluso cuando la presión relativa es menor de la unidad. Se supone que la presión relativa es cercana a la unidad, por lo que todos los poros se encuentran llenos. En esta situación, se calculan los radios de los núcleos de los poros, mediante la ecuación de Kelvin (Ecuación A.8).

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (\text{A.8})$$

Donde

$P/P^0$  = Presión relativa de vapor en equilibrio

$r_m$  = Radio de curvatura del menisco

$\gamma$  = Tensión superficial del líquido adsorbido

$V_L$  = Volumen molar del líquido adsorbido

Al principio de la isoterma, la adsorción se limita a una fina capa en las paredes de las partículas accesibles. En el punto en el que se inicia el ciclo de histéresis comienza la condensación capilar en los poros más pequeños. A medida que la presión aumenta progresivamente se van llenando poros de mayor tamaño. Cuando se alcanza la presión de saturación el sistema entero está lleno de líquido condensado. A partir de la ecuación de Kelvin se deduce que la presión de vapor sobre un menisco cóncavo debe ser menor que la presión de vapor de saturación. Consecuentemente, la condensación capilar de un vapor a un líquido debería ocurrir dentro de un poro a una presión  $P$  determinada por el tamaño del poro ( $r_m$ ) y menor que la presión de vapor de saturación, siempre considerando que el menisco es cóncavo, es decir, su ángulo de contacto es  $< 90^\circ$  [113].

### A.1.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con longitudes de onda de 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . La región infrarroja se subdivide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, según el intervalo de longitud de onda. Los espectrofotómetros de IR trabajan en el IR medio y hacen un barrido desde los 4000  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 400  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopía IR genera información a partir de las vibraciones

de los enlaces, se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz IR cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, los enlaces de la molécula comienzan a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja dando lugar a un espectro característico. Una molécula sólo absorbe radiación IR cuando su momento dipolar interactúa con el campo eléctrico de la onda, variando en fase con éste. Este acoplamiento sólo es posible si las frecuencias de la radiación y la vibración del enlace coinciden. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Cuando la radiación IR entra en contacto con la materia, se generan transiciones moleculares vibracionales, es decir, la molécula será excitada hacia una mayor energía de vibración, debido al incremento en la amplitud del movimiento vibracional de sus enlaces. El aumento en la frecuencia de vibración está en función de las masas de los átomos y de la fuerza o rigidez del enlace, por lo tanto, la frecuencia de vibración es característica del tipo de enlace y los átomos que le constituyen. Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja y sufre transiciones vibracionales a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

#### **A.1.4 Espectroscopía Raman**

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Cuando un fotón interactúa con una molécula, éste puede sufrir una dispersión inelástica o dispersión Raman, es decir, hay un cambio en la frecuencia entre el fotón incidente y el emitido, que es característico del material analizado. Este cambio puede ocurrir cuando el fotón le cede energía a la molécula (dispersión Stokes); o si el fotón obtiene energía de la molécula (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula. El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional. Si no existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas, no existe efecto Raman.

En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía por lo que el resultado es el cambio del estado vibracional de la molécula. El efecto Raman tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica

deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de la veces ambas energías se encuentran en la región del visible aunque hay casos en los que se observa en la región del UV cercano e IR cercano. Tanto la espectroscopía de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero éstas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias. En un espectro de Raman analizamos la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática. Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidida obtenemos un espectro de Raman. La información que obtenemos de este espectro es referente a la estructura de la molécula estudiada (modos vibracionales), es decir, la diferencia de frecuencia es característica para cada modo vibracional y esto nos habla de los enlaces de la molécula.

#### **A.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que aprovecha los fenómenos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada para visualizar un objeto a una mayor magnificación. Con el MET se pueden obtener electrones acelerados con  $\lambda$  asociada bastante menor de 1 Å, y por tanto se puede obtener resolución atómica. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla que puede tener miles de aumentos con excelente definición. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro). Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. La imagen del MET ofrece información sobre la estructura de la muestra, sea amorfa o cristalina, si la muestra es cristalina, puede ocurrir que varias familias de planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones

transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes.

La relevancia de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión radica en su capacidad de determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y atómico (hasta 0.85 Å), para posteriormente correlacionarla con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas y electrónicas en el nivel macroscópico.

## **A.2 Análisis de las muestras de la reacción HDS-DBT**

### **A.2.1 Cromatografía de gases**

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. En las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil que se hace pasar a través de una fase estacionaria inmiscible, la cual se mantiene fija en una columna. Las fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con más fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo; por el contrario los componentes que unen débilmente a esta fase, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.

En cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte, cuya única función es la de transportar el analito a través de la columna. Los solutos son transportados por la columna a una velocidad determinada por sus propiedades físicas, y por la temperatura y composición de la columna. El más rápido se eluye antes y a continuación le siguen el resto de solutos en orden. A medida que cada soluto eluye, entra en el detector, donde se genera una señal electrónica en función de la interacción del soluto con el detector. Un sistema de datos almacena el nivel de la señal y la dibuja en función del tiempo transcurrido para generar un cromatograma. El tamaño de un pico corresponde a la cantidad de compuesto en la muestra. Si la columna y todas las condiciones de funcionamiento de un compuesto se mantienen constantes, éste siempre tendrá el mismo tiempo de retención. Mediante la separación de la muestra en compuestos individuales es posible identificar y cuantificar los mismos. Para poder ser analizados mediante

cromatografía de gases es necesario que el/los compuestos tengan suficiente volatilidad y estabilidad térmica (temperaturas de hasta 350-400 °C).

## ANEXO B

En el presente anexo se detalla el procedimiento realizado para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción así como la selectividad de la misma.

### B.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción

Las constantes de velocidad de reacción fueron calculadas asumiendo una reacción de orden cero, de acuerdo a lo reportado por Pecoraro y Chianelli [107] para diversos sulfuros de transición, en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son muy cercanos a la linealidad, a partir de los datos obtenidos de tiempo y conversión del DBT.

Para una reacción de orden cero, se tiene:

$$\frac{-dC_{DBT}}{dt} = k \quad (\text{B.1})$$

Separando variables de la ecuación (1) e integrando

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_{DBT_0}}^{C_{DBT}} dC_{DBT}$$

$$kt = C_{DBT_0} - C_{DBT} \quad (\text{B.2})$$

A partir de la ecuación (B.2) se obtiene

$$C_{DBT} = C_{DBT_0} - kt \quad (\text{B.3})$$

La ecuación (B.3) representa a una línea recta cuyo intercepto corresponde a la concentración inicial de DBT ( $C_{DBT_0}$ ) y su pendiente es igual al valor de la constante de velocidad ( $k$ ).

Se graficaron los datos obtenidos de  $C_{DBT}$  en función del tiempo, de cada reacción para cada catalizador, se realizó una regresión lineal, así como las conversiones correspondientes para expresar la constante en unidades de  $mol\ s^{-1}\ g\ cat^{-1}$ .

## B.2 Cálculo de la selectividad

La HDS del DBT se lleva a cabo principalmente por dos rutas principales, la DSD y la HID, ambos caminos ocurren en paralelo. En la DSD el producto principal es el bifenilo (BF), mientras que en la vía de HID se produce 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB).

Por lo tanto, la selectividad HID/DSD se calculó mediante la Ecuación B.4 [31]:

$$\frac{HID}{DSD} = \frac{[THDBT]+[CHB]}{[BF]} \quad (B.4)$$

*“El tiempo es el mejor autor: siempre encuentra un final perfecto”  
-Charles Chaplin-*