

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**Catalizadores trimetálicos de NiMoW por descomposición *ex situ*  
de mezclas de tiometalatos de Ni(en)<sub>3</sub>MoS<sub>4</sub> y TTA**

**TESIS**

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

Presenta

**VÍCTOR MANUEL IRIARTE CORTÉS**

## CONTENIDO

	<u>Pág.</u>
<b>RESUMEN</b>	
<b>CAPITULO I      INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Hipótesis</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Objetivos Generales</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Objetivos Específicos</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO II      ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Un panorama general de la Hidrodesulfuración</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1 El papel actual de la HDS en el refino del petróleo</b>	<b>6</b>
<b>2.2. El refinamiento del petróleo</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Compuestos organoazufrados en la materia prima</b>	<b>11</b>
<b>2.4. La reactividad relativa de los compuestos órganoazufrados en la HDS</b>	<b>13</b>
<b>2.5. Hidrotratamiento</b>	<b>14</b>
<b>2.5.1. La hidrodesulfuración de DBT</b>	<b>15</b>
<b>2.6. Catalizadores trimetálicos no soportados</b>	<b>18</b>
<b>2.7. Otras investigaciones relacionadas con los catalizadores trimetálicos no soportados</b>	<b>20</b>
<b>CAPITULO III      PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA)</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)</b>	<b>23</b>
<b>3.3. Síntesis de cloruro de tris-etilendiamina-níquel (II) [CTENi]</b>	<b>24</b>
<b>3.3.1. Síntesis de tiomolibdato de tris-etilendiamina –Ni (II) [TENDi]</b>	<b>24</b>

	<u>Pág.</u>
<b>3.4. Preparación de mezclas de TEDNi y TTA, precursoras de catalizadores de NiMoW</b>	<b>25</b>
<b>3.5. Síntesis de los catalizadores de NiMoW por descomposición ex situ</b>	<b>25</b>
<b>3.6. Técnicas de caracterización de los materiales</b>	<b>26</b>
<b>3.6.1. Difracción de rayos (XRD)</b>	<b>26</b>
<b>3.6.2. Análisis elemental y morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)</b>	<b>26</b>
<b>3.6.3. Análisis elemental y morfología por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM)</b>	<b>26</b>
<b>3.6.4. Áreas superficiales específicas y distribuciones de tamaño de poro</b>	<b>27</b>
<b>3.6.5. Medición de la Actividad Catalítica</b>	<b>27</b>
<b>3.6.6. Cromatografía de gases en la HDS de DBT</b>	<b>28</b>
<b>3.6.7. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG/EM) en la HDS de DBT</b>	<b>28</b>
<b>3.6.8. Selectividad de los catalizadores en la HDS de DBT</b>	<b>29</b>
<b>CAPITULO IV      RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>31</b>
<b>4.4. Caracterización de los catalizadores de NiMoW</b>	<b>32</b>
<b>4.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)</b>	<b>32</b>
<b>4.4.2. Análisis elemental</b>	<b>34</b>
<b>4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</b>	<b>35</b>

	<u>Pág.</u>
4.4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
4.4.5. Fisisorción de nitrógeno	42
4.4.6. Actividad catalítica	45
<b>CAPITULO V. CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>50</b>
<b>APÉNDICE A. Fundamentos de las técnicas de caracterizaciones</b>	<b>55</b>
<b>APÉNDICE B Graficas de avance de reacción de la HDS de DBT</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURAS</b>	<b><u>Pág.</u></b>
<b>1. Cromatogramas de petróleo crudo.</b>	<b>7</b>
<b>2. Diagrama de flujo de una refinería</b>	<b>10</b>
<b>3. Contenido de compuestos organoazufrados refractarios en crudos de diferente origen, en función del punto de ebullición</b>	<b>13</b>
<b>4. Reactividades de diferentes compuestos sulfurados en diesel en función de su punto de ebullición</b>	<b>14</b>
<b>5. Trayectorias de reacción para la HDS de DBT</b>	<b>17</b>
<b>6. Esquema de reacción para la HDS de DBT utilizando catalizadores de MoS<sub>2</sub></b>	<b>18</b>
<b>7. Grafica del avance tecnológico de los catalizadores de hidro-procesamiento</b>	<b>19</b>
<b>8. Difractogramas de los catalizadores trimetálicos</b>	<b>34</b>
<b>9. Micrografia TEM del catalizador NiMoW-0.10</b>	<b>36</b>
<b>10. Micrografías TEM de los catalizadores NiMoW-0.20, NiMoW-0.30</b>	<b>37</b>
<b>11. Micrografías TEM de los catalizadores NiMoW-0.40, NiMoW-0.45</b>	<b>38</b>
<b>12. Micrografia SEM del catalizador NiMoW-010</b>	<b>39</b>
<b>13. Micrografías SEM de los catalizadores NiMoW-0.20, NiMoW-0.30</b>	<b>40</b>
<b>14. Micrografías SEM de los catalizadores NiMoW-040, NiMoW-0.45</b>	<b>41</b>
<b>15. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores trimetálicos NiMoW</b>	<b>43</b>
<b>16. Distribuciones de tamaño de poro (BJH) de los catalizadores NiMoW</b>	<b>44</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLAS</b>	<b><u>Pág.</u></b>
<b>I. Propiedades y los orígenes de la materia prima.</b>	<b>6</b>
<b>II. Clasificación de los petróleos mexicanos.</b>	<b>12</b>
<b>III. Relaciones atómicas (Ni/Ni+Mo+W) de los precursores TEDNi y TTA.</b>	<b>25</b>
<b>IV. Análisis elemental por HRTEM para los catalizadores trimetálicos NiMoW.</b>	<b>35</b>
<b>V. Áreas superficial, diámetros de poro y volúmenes de poro total de la serie de catalizadores NiMoW.</b>	<b>42</b>
<b>VI. Constantes de velocidad y selectividad de los catalizadores de NiMoW en la HDS de DBT.</b>	<b>46</b>
<b>VII. Composiciones porcentuales, constantes de velocidad y selectividades de los catalizadores de NiMoW en la HDS de DBT</b>	<b>47</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
BF	Bifenilo.
CHB	Ciclohexilbenceno.
CHCPM	Ciclohexilciclopentilmetano.
K	Constante de velocidad específica.
DSD	Desulfuración directa.
DBT	Dibenzotiofeno.
DCH	Diciclohexilo.
Ec.	Ecuación.
Fig.	Figura.
G	Gramo.
HDN	Hidrodeshidrogenación.
HDS	Hidrodeshulfuración.
HID	Hidrogenación.
HDT	Hidrotratamiento.
H	Hora.
psi	Libras por pulgada cuadrada.
$\mu\text{m}$	Micrómetro.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
Mg	Miligramo.
mL	Mililitro.
Mmol	Milimol.
Min	Minuto.
$\text{cm}^{-1}$	Número de onda.
%	Porcentaje.
rpm	Revoluciones por minuto.
s	Segundo.
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno.
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno.
TEDNi	Tiomolibdato de tris- (etilendiamina) -Níquel (II).
TMA	Tiomolibdato de amonio.
TTA	Tiotungstato de amonio.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Raúl Romero Rivera, por su valiosa sabiduría, explicación, comentarios y orientación durante mis cuatro años en el doctorado, así como por ser un excelente Tutor, apoyándome en como corregir y realizar mi segunda tesis de posgrado, lo cual le agradezco mucho como estudiante. Muchas, pero muchas gracias mi TEACHER por ser mi director de tesis.

Al Dr. Juan Cruz Reyes, por sus valiosas explicaciones fuera y dentro del laboratorio; por su gran orientación durante el doctorado, lo cual aprecio mucho. Así también su excelente apoyo para llevar acabo mi tesis, en especial cuando tenía alguna duda o comentario. Muchas, pero muchas gracias mi TEACHER por ser mi tutor y co-director en esta tesis de doctorado.

Al Dr. José Mario Del Valle Granados, por su valioso apoyo y sabiduría para explicarme como traducir correctamente, también la orientación que me brindó durante mi doctorado en la U.A.B.C., para los procedimientos y cálculos que llevaron a los resultados descritos en la segunda tesis de mi vida. Mi TEACHER, gracias por el excelente apoyo que me brindó durante mis años de doctorado.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez, expreso mi agradecimiento y confianza por su excelente apoyo brindado para realizar mi trabajo de tesis. Mi TEACHER, muchas gracias por su valiosa disposición, porque sin su apoyo no habría podido realizar muchas cosas. De nuevo, muchas gracias.

Al Dr. Juan Ramón Castro Rodríguez, por su orientación y apoyo como Coordinador de Posgrado e Investigación durante mis estudios de doctorado, así también un excelente maestro y amigo.

Al Dr. Eduardo Rogel Hernández, le expreso mi valioso agradecimiento, por haber sido mi maestro en licenciatura, como también formar parte del comité de evaluación para mi examen de defensa doctoral y por ser una excelente persona en quien se puede confiar mucho, muchas gracias PROFE.

Al Director Dr. Sergio Fuentes, por haberme dado la oportunidad de entrar a los laboratorios de Nanociencia y Nanotecnología en la UNAM. (Ensenada).

A la Universidad Autónoma de Baja California (U.A.B.C.), por darme la oportunidad de llevar a cabo mi doctorado en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías y por utilizar las instalaciones del Edificio 6B.

A Patricia Carpio (Paty), porque sin ella no pudiera realizar ningún trámite, así como también le doy gracias por ser una excelente y valiosa amiga en mi tiempo en el doctorado... Paty, te agradezco todo el apoyo que me brindaste durante los cuatro años en posgrado y jamás los voy a olvidar. Muchas gracias PAREJA, 10-4.

A Eli mi ESPOSA por ser indiscutiblemente la mujer de mi vida y aprecio el gigantísimo apoyo que me has dado durante mi doctorado y que sigues dándome para siempre. Te AMO Elizabeth y siempre te voy amar tanto en vida como en muerte.

A mi mama, por darme luz y poder realizar mis sueños lo cual se están cumpliendo poco a poco, también por todo el apoyo que me has dado para que entrara al doctorado y que sigues dando tanto académica como personal también, muchas gracias AMA te quiero un @###&.

A mis hermanos y hermana, por todo el apoyo que me han brindado durante toda mi vida tanto académica y personalmente y que me siguen dando todavía los quiero mucho.

A todos mis compañeros de posgrado a quienes aprecio muchísimo con mucho cariño y respeto, lo cual sin su apoyo no me sintiera como si fuera mi segunda casa muchas gracias mi MAFIA.

## RECONOCIMIENTOS

A CONACyT, por haberme apoyado económicamente durante mi estancia en el doctorado y así poder terminar mi tesis sin ningún problema.

Al programa MyDCI, por darme la oportunidad de llevar a cabo mi doctorado en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías, lo cual fue una experiencia muy grata y gracias a ello estoy impartiendo asignaturas en la Facultad.

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología en UNAM (Ensenada) CNyN, por haberme permitido usar sus instalaciones para llevar a cabo el desarrollo de mi tesis.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, Chihuahua), un agradecimiento por el apoyo que me brindaron por permitirme mandarles mis muestras para analizarlas para llevar a cabo el desarrollo de mi tesis de doctorado, muchas gracias.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado la confianza por su excelente apoyo brindado por su excelente disposición, en poder darse el tiempo para aceptar y analizar las muestras que se enviaron a usted para llevar a cabo mi tesis de doctorado, muchas gracias.

A la M. en C. Eloísa Aparicio Ceja, del Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM, por su valioso apoyo en la obtención de los difractogramas de rayos X de los catalizadores obtenidos

Al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, por el apoyo brindado en el posgrado y por su conocimiento en el área de catálisis

## **CAPITULO I. INTRODUCCION**

## 1. Introducción

Con el objetivo de disminuir el contenido de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> de las emisiones gaseosas provenientes del uso de combustibles derivados del petróleo, y cumplir con las nuevas normas ambientales, se realizan muchos esfuerzos principalmente en el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores a ser usados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo <sup>1</sup>.

Los catalizadores que actualmente se utilizan en esta etapa no cumplen completamente con las nuevas normas ambientales, especialmente si se va a procesar crudo con alto contenido de azufre <sup>2</sup>.

Los catalizadores de HDS no soportados son preparados por métodos como el de comaceración <sup>3</sup>, precipitación homogénea de sulfuros <sup>4</sup>, y por descomposición de tiosales <sup>5</sup>.

El método de descomposición de tiosales <sup>5-7</sup> es un método sencillo y reproducible que produce catalizadores de MoS<sub>2</sub> con estequiometría controlada, altas áreas superficiales y actividad catalítica mejorada.

En algunas patentes se reporta el uso de tiometalatos de tetraalquilamonio para producir catalizadores de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> con contenido de carbón, que presentan altas áreas superficiales y actividad catalítica mejorada <sup>8-9</sup>.

También se reporta que los tiometalatos de tetraalquilamonio al ser descompuestos por el método *in situ* (dentro del reactor), disueltos en un hidrocarburo (decalina), en presencia de compuestos organoazufrados, bajo presión de hidrógeno y a 350°C, conducen a sulfuros metálicos activos conteniendo carbón el cual al menos parcialmente se encuentra incluido en el arreglo de sitios activos. Este nuevo tipo de sulfuros catalizadores con mejorada actividad catalítica son denominados sulfuros amorfos mesoporosos <sup>10</sup>.

Recientemente se desarrolló y patentó un nuevo catalizador trimetálico no soportado llamado Nebula <sup>11, 12</sup> siendo en la actualidad el más activo para procesar crudos con alto

contenido de azufre. Este catalizador es un material másico (no soportado) y está constituido básicamente de Ni, Mo y W y es cuatro veces más activo que los catalizadores bimetalicos CoMo y NiMo soportados en alumina gamma, típicamente utilizados en el proceso de hidrodesulfuración (HDS).

En esta investigación se propone la síntesis de catalizadores trimetálicos de NiMoW de tipo NEBULA por descomposición *ex situ* de mezclas mecánicas de tiomolibdato del tris-(etilendiamina)Ni(II). [TEDNi] y de tiotungstato de amonio, [TTA] para obtener relaciones atómicas de Ni/Ni+Mo+W de 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.45 respectivamente.

### **1.1.- HIPOTESIS**

La descomposición *ex situ* de mezclas mecánicas de Ni(en)<sub>n</sub>MoS<sub>4</sub> y de (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> produce, sulfuros trimetálicos de NiMoW con buena actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

### **1.2.- OBJETIVOS GENERALES**

1.2.1 Sintetizar los sulfuros trimetálicos NiMoW catalizadores, obtenidos por descomposición *ex situ* de mezclas mecánicas de TEDNi y el TTA en diferentes relaciones atómicas.

1.2.2 Caracterizar los sulfuros trimetálicos NiMoW catalizadores por técnicas de: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión(TEM), análisis elemental (EDX), área superficial y tamaño de poro.

### 1.3.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

1.3.1 Sintetizar tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (TMA) y  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  (TTA).

1.3.2 Sintetizar al tiomolibdato de tris-(etilendiamina)-Níquel(II),  $\text{Ni}(\text{en})_3\text{MoS}_4$  (TEDNi).

1.3.3 Preparación de las mezclas precursoras de las etiquetas, NiMoWP-0.10, NiMoWP-0.20, NiMoWP-0.30, NiMoWP-0.40, NiMoWP-0.45, con relaciones atómicas Ni/Ni+Mo+W de 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y 0.45, respectivamente, a partir de TEDNi y TTA.

1.3.4 Síntesis de los catalizadores trimetálicos NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45 por descomposición *ex situ* de las mezclas de TEDNi y TTA, con relaciones atómicas Ni/Ni+Mo+W de 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y 0.45, respectivamente

1.3.5 Evaluar las propiedades catalíticas de los catalizadores trimetálicos NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45 preparados, en la HDS de DBT.

1.3.6 Caracterizar a los catalizadores trimetálicos NiMoW obtenidos mediante técnicas de XRD, SEM, TEM, EDX, y propiedades de textura.

## **CAPITULO II ANTECEDENTES**

## 2. Antecedentes.

### 2.1. Un panorama general de la Hidrodesulfuración (HDS)

#### 2.1.1 El papel actual de la HDS en el refino del petróleo

Las refinерías del petróleo tuvieron un gran crecimiento durante el siglo XX, para convertirse en parte importante de la actividad cotidiana. Uno de los objetivos generales para procesar el petróleo crudo es reducir la relación muy alta de carbón / hidrógeno. Hoy en día, existen muchos campos petroleros en el mundo y cada uno de ellos produce crudos de diferentes calidades basadas en el contenido de impurezas y otras características.

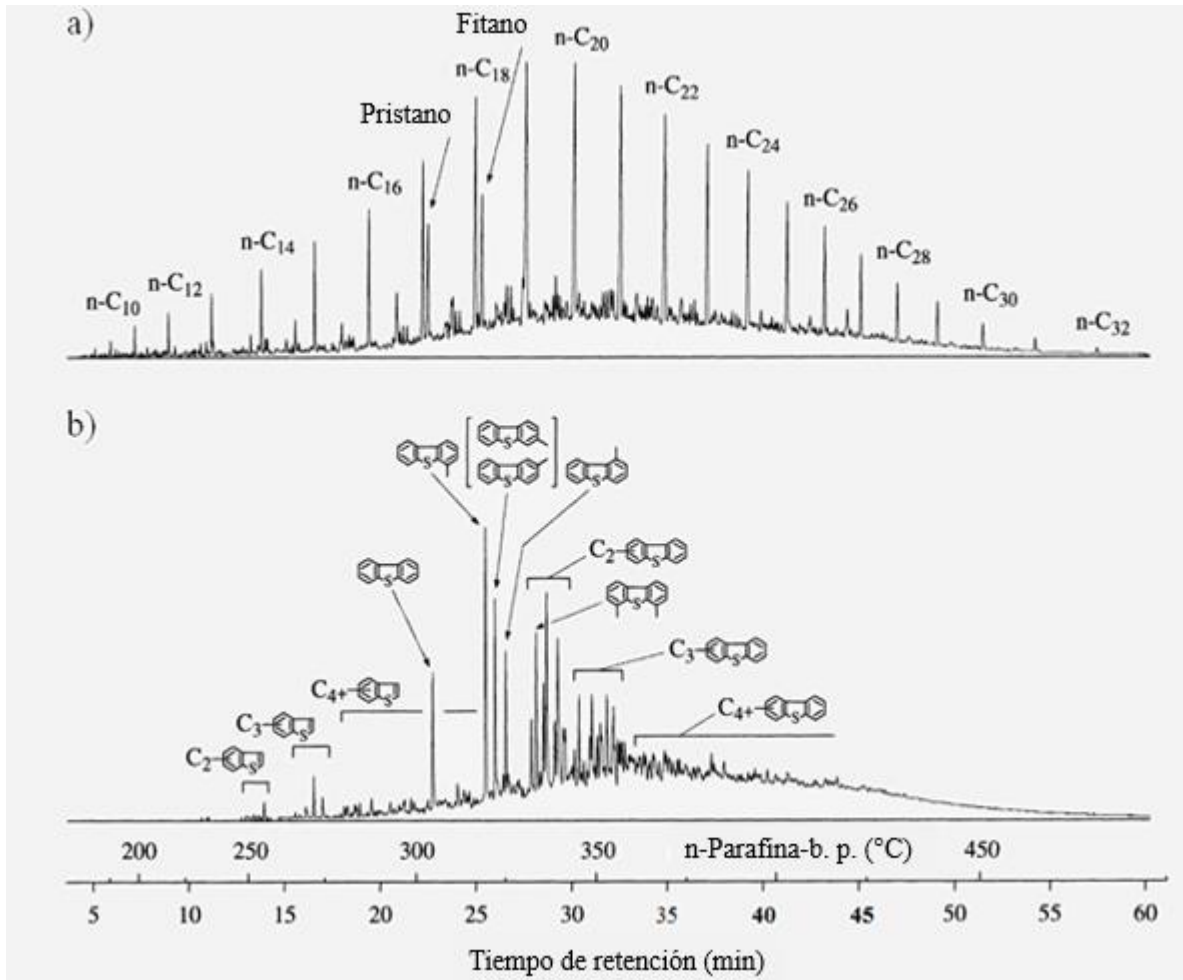
**Tabla I.** Propiedades y los orígenes de la materia prima. <sup>13</sup>

	<u>Petróleo crudo</u>					<u>Gasóleo hidrotratado comercialmente</u>
	<u>Crudo Nigerio</u>	<u>Brent</u>	<u>Ligero Sirio</u>	<u>Oural</u>	<u>Pesado Arábigo</u>	
<u>Clasificación de crudos</u>	<u>Nafténico</u>	<u>Parafinico</u>	<u>Parafina</u>	<u>Intermedio</u>	<u>Aromático</u>	
<u>Propiedades</u>						
<u>Intervalo de ebullición °C, (5-95%)</u>	296-380	301-405	296-382	298-400	293-399	220-380
<u>Contenido de S (% en peso)</u>	0.25	0.43	0.61	1.18	2.10	0.076
<u>Contenido de N (ppm en peso)</u>	359	343	271	509	421	60
<u>(%) Aromático C<sup>a</sup></u>	17	11	11	12	16	-
<u>Densidad (g/ml)</u>	0.882	0.857	0.849	0.877	0.879	0.840

El petróleo crudo es una mezcla de cientos de hidrocarburos que van desde el más pequeño, como el metano, que tiene solamente un átomo de carbón, hasta el más grande conteniendo 200 o más átomos de carbón (Fig. 1a). No todos los compuestos presentes el petróleo crudo son hidrocarburos puros, también existen impurezas de azufre (Fig. 1b), oxígeno, nitrógeno y metales

Los compuestos órganoazufrados son la impureza más común de azufre y son llamados mercaptanos.

También existen compuestos órganoazufrados con estructuras aún más complejas como los disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus análogos sustituidos, como se observa en la Fig 1b. <sup>14</sup>



**Fig. 1.** Cromatogramas de petróleo crudo. a) Cromatograma generado con un detector específico de carbono. b) Cromatograma generado con un detector específico de azufre.

Otras impurezas orgánicas son los hidrocarburos insaturados. Las olefinas, usualmente no están presentes en el petróleo crudo original, pero son formadas en el proceso de refinado, son inestables y se combinan fácilmente para formar polímeros, resultando gomas insolubles las cuales pueden causar un problema muy grande dentro del reactor. Otro grupo de hidrocarburos

insaturados son los compuestos aromáticos, siendo muy estables y una fuente de preocupación principalmente por sus efectos en la salud y en el medio ambiente. Aunque los compuestos orgánicos halogenados no son removidos del crudo como producto, el efecto corrosivo de estos sobre algunas partes de las plantas de refinamiento es siempre una fuente de preocupación. Los últimos compuestos problemáticos para la industria de refinamiento son los metales que se encuentran en el petróleo crudo, típicamente níquel, hierro y vanadio. Por su baja volatilidad, ellos se encuentran en los productos más pesados y se convierten en un problema cuando pueden afectar al procesamiento adicional del petróleo.

Procedimientos muy complejos son requeridos para refinar el petróleo crudo y existen muchos procesos individuales para obtener productos vendibles de alta calidad. El proceso de hidrodesulfuración interviene en diferentes etapas de la refinería y en la producción de diferentes subproductos del petróleo.

## **2.2. El refinamiento del petróleo**

Las refinerías del petróleo convierten el crudo en más de 2500 productos refinados que pueden dividirse en los siguientes grupos:

- Productos volátiles
- Productos de destilación ligera
- Productos de destilación intermedia
- Aceites combustibles
- Aceites lubricantes
- Ceras
- Betún

Los productos que se obtienen en estos grupos son procesados para cumplir con ciertas especificaciones, esto resulta del compromiso entre las características deseadas en el producto y la habilidad para hacerlo a partir del petróleo crudo disponible y de las instalaciones de procesamiento disponibles.

Como previamente se ha mencionado, el refinado del petróleo involucra una serie de procesos muy complejos, siendo necesarios muchos procesos individuales en la obtención de los productos deseados. Este existe en cientos de configuraciones diferentes dependiendo del esquema de flujo del proceso de refinado. La elección de la configuración es determinada en gran parte por la composición de la materia prima (el petróleo crudo) y la lista de productos petroleros elegidos. Un ejemplo de esquema de flujo de una refinería se puede apreciar en la Fig. 2, mostrándose la disposición general del proceso utilizado por las refinerías. El arreglo y número de estos procesos variará entre refinerías y pocas, si es que existe alguna, utilizará a todos ellos. Los procesos de hidrotratamiento son mostrados en color naranja en la Fig. 2.

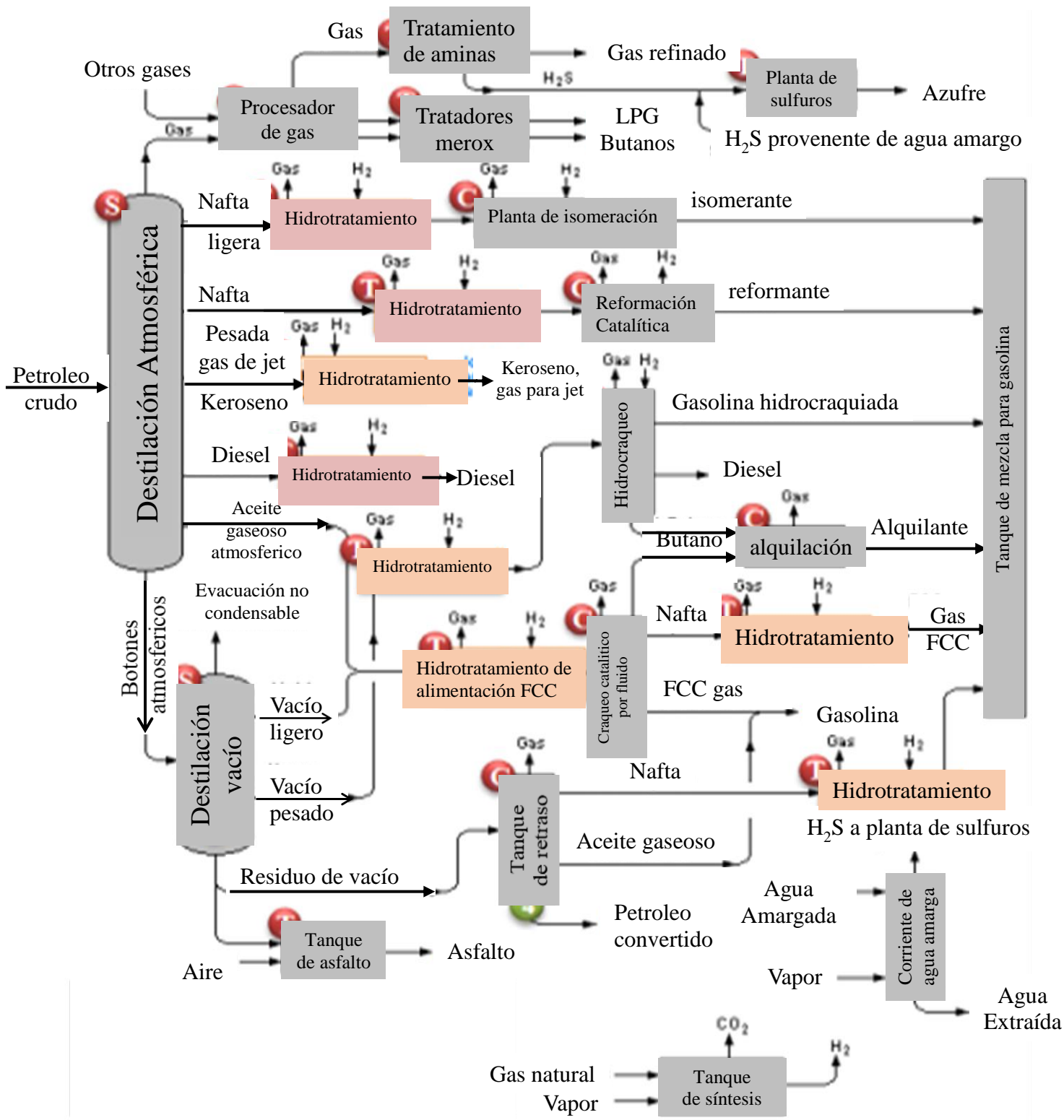


Fig. 2. Diagrama de flujo de una refinería.

Las tres familias de procesos que transforman el petróleo crudo en productos son: procesos de separación (S), procesos de conversión (C), y procesos de tratamiento (T). Como se observa en la Fig. 2, el hidroprocesamiento es uno de los procesos más importantes. La mayor parte del proceso de conversión y separación nos proporciona hidrotratadores con materia prima para el hidrotratamiento. Esta materia prima es principalmente combustible para avión, Diesel, keroseno y nafta procedente del proceso de destilación atmosférica <sup>13</sup> así como los aceites que provienen del proceso de destilación al vacío. <sup>14</sup> El diesel y la nafta que son recuperados del fluido por craqueo catalítico (FCC) <sup>15</sup> y los reactores de coke <sup>16</sup> también pueden ser sometidas a procesos adicionales de HDS.

### **2.3. Compuestos organoazufrados en la materia prima**

El petróleo se forma de la putrefacción de materias orgánicas sepultadas durante millones de años bajo la superficie terrestre. Los gases formados como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica son los que al perforar un pozo presionan el petróleo hacia la superficie. Dichos gases constituyen también una importante fuente de energía.

México produce tres tipos de crudo: el Maya, que constituye casi la mitad del total de la producción; el Istmo, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción; y el Olmeca, aproximadamente la quinta parte del total de la producción.

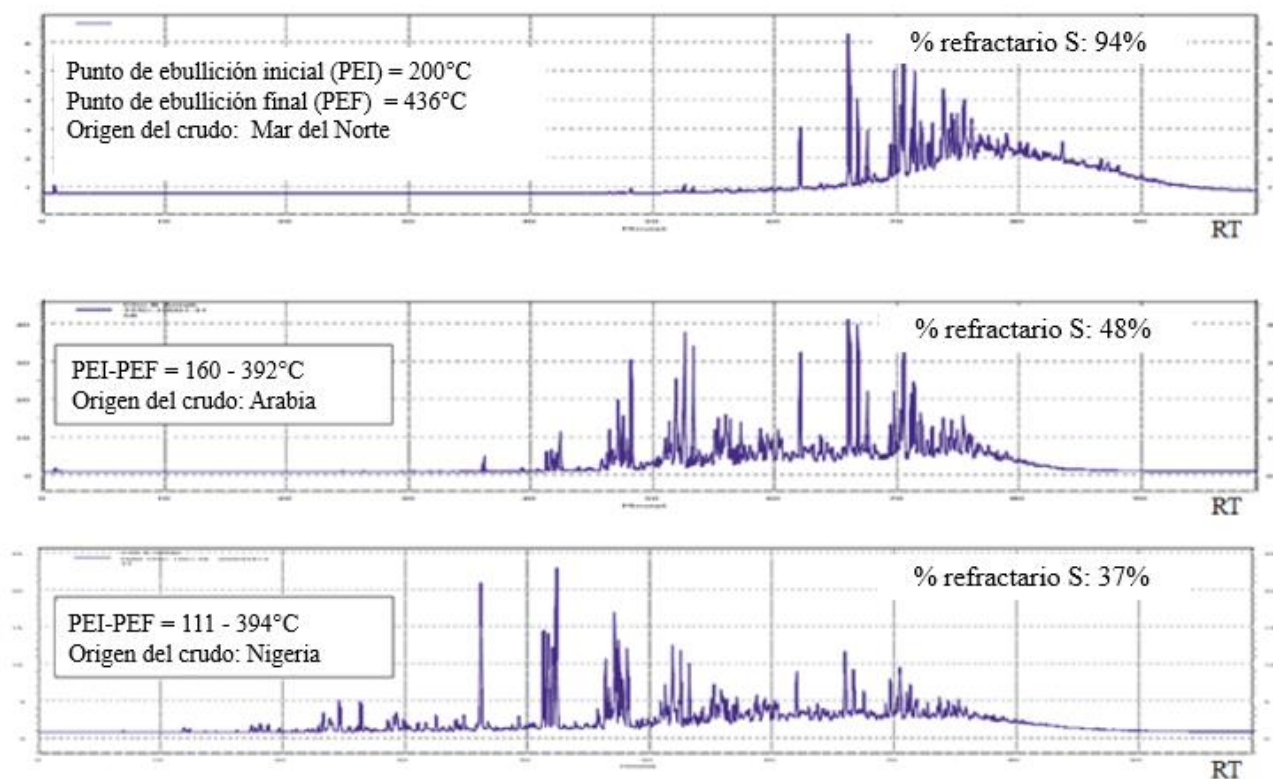
Una importante proporción del petróleo mexicano proviene de la llamada sonda de Campeche, en el Golfo de México, en donde se concentra una capacidad de producción estimada en 15 mil millones de barriles de los 49.8 mil millones de barriles que constituyen la reserva nacional total (la segunda en el hemisferio occidental, después de Venezuela), dada a conocer por el Gobierno Federal en marzo de 1997.

El petróleo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, crudo pesado, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos. Por ejemplo, debido a las altas concentraciones de asfaltenos que contiene el crudo Maya (14.5 por ciento del total del residuo), además de cenizas y residuos de carbón (17.2 por ciento), aproximadamente el 32 por ciento de sus residuos extraídos no es útil para los fines de refinación. Es por ello que diversos organismos nacionales y extranjeros han estudiado profundamente diversas vías para el tratamiento y separación de estas fracciones.

**Tabla II.** Clasificación de los petróleos mexicanos.

Tipo	Densidad	API	% Azufre
Itsmo	Ligero	33.6	1.3%
Maya	Pesado	22	3.3%
Olmeca	Superligero	39.3	0.8%

A partir de una consideración general, la materia prima para la HDS es una fracción del petróleo que contiene componentes azufrados que pueden ser removidos antes de su posterior procedimiento en la refinería o para cumplir con las normas comerciales de los productos finales. La fracción de bajo punto de ebullición del crudo (nafta ligera) contiene principalmente compuestos órganoazufrados alifáticos como los disulfuros, tioéteres y tioles. Ellos son muy reactivos y pueden removerse con facilidad. La fracción de alto punto de ebullición, como la nafta, diesel y nafta ligera, contiene tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados alquílicos. Estos compuestos son más difíciles de ser transformados vía hidrotratamiento. Las fracciones más pesadas con alto punto de ebullición contienen principalmente alquilbenzotiofenos, dibenzotiefenos y alquildibenzotiofenos. (Fig. 4)



**Fig. 4.** Contenido de compuestos organoazufrados refractarios en crudos de diferente origen, en función del punto de ebullición.

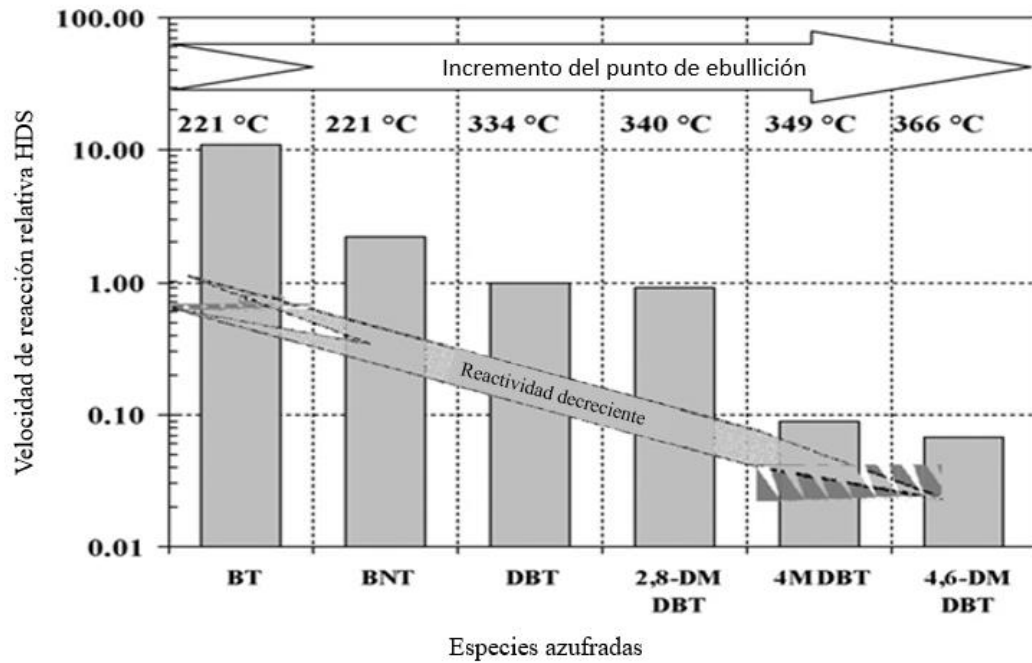
## 2.4. La reactividad relativa de los compuestos órganoazufrados en la HDS

Las reactividades relativas de los compuestos organoazufrados en la HDS siguen el orden: tiofeno > alquiltiofeno > benzotiofeno > alquilbenzotiofeno > dibenzotiofeno > alquildibenzotiofeno sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6 > alquildibenzotiofeno sin un sustituyente en la posición 4 o 6 > 4, 6 dialquildibenzotiofeno. <sup>16</sup>

Cada una de las materias primas de la HDS requiere condiciones específicas para ser tratadas de sus compuestos azufrados. Sin embargo, el proceso general de hidrotratamiento utilizado se mantiene igual y se describe en la siguiente sección.

La Fig. 5 muestra varios compuestos organoazufrados vs su velocidad de relativa reacción como una función del punto de ebullición. Es evidente que los benzotiofenos y sus

derivados alquilados pueden ser desulfurados a una mayor velocidad que el DBT y sus compuestos del DBT con cadenas alquílicas



**Fig. 5.** Reactividades de diferentes compuestos sulfurados en diesel en función de su punto de ebullición.

## 2.5. Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento satura olefinas y remueve una cantidad significativa de las impurezas presentes en las corrientes de destilación cruda reaccionando con hidrogeno. Por lo tanto, son, de suma importancia en relación con las regulaciones mencionadas anteriormente lo cual estipula que los productos del petróleo deben ser purificados para disminuir las emisiones contaminantes de NOx y SOx que contribuyen a la lluvia acida. Además, desde un punto de vista del procesamiento, otra razón importante para remover el azufre de los vapores dentro de la refinería es que el azufre, incluso en concentraciones bajas, envenena los catalizadores de metales nobles (Re y Pt) de las unidades de reformado catalítico que son utilizadas

posteriormente para actualizar el octanaje. Por consecuencia, el hidrotratamiento es una de las aplicaciones más grandes de la catálisis industrial con base en la cantidad de petróleo procesado por año. Con base en la cantidad de catalizador vendido por año, los catalizadores de hidrotratamiento constituyen el tercer negocio más grande después de los catalizadores utilizados en el escape de los automóviles y en los catalizadores para craqueo de fluidos.<sup>17</sup>

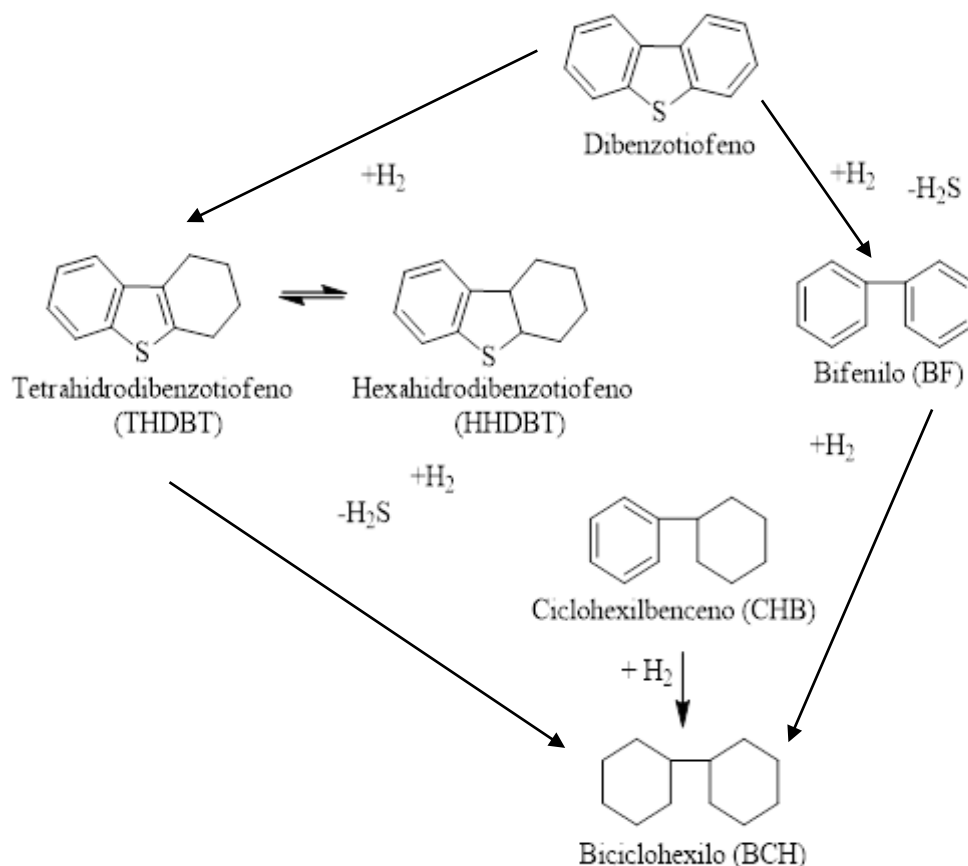
Aunque existen variaciones significativas del petróleo de una región a otra, es claro que las reglamentaciones ambientales impondrán una mayor capacidad de hidrotratamiento en las refinerías. En la actualidad en las refinerías los hidrotratamientos de hidrosulfuración profunda y de reducción de compuestos aromáticos se hacen más importantes. Teniendo un impacto muy fuerte en las instalaciones actuales de refinamiento y generando un mayor interés en la investigación básica y aplicada de la catálisis de hidrotratamiento.

Como se mencionó anteriormente, las impurezas removidas durante el hidroprocesamiento son principalmente metales y compuestos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno. El azufre es el más común, pero al mismo tiempo el menos tolerable de estas impurezas. Aunque, debido al fuerte aumento en el consumo de productos refinados del petróleo, crudos de más baja calidad deben ser procesados y además de la hidrosulfuración (HDS), se requieren la remoción de metales (hidrodesmetalación, HDM), de nitrógeno (hidrodesnitrógenación, HDN), y en algunos casos también oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO). Otra manera de obtener productos de hidrotratamiento con la calidad deseada puede ser por destilación fraccionada de algunas mezclas.

### 2.5.1. La hidrodeshidrosulfuración de DBT

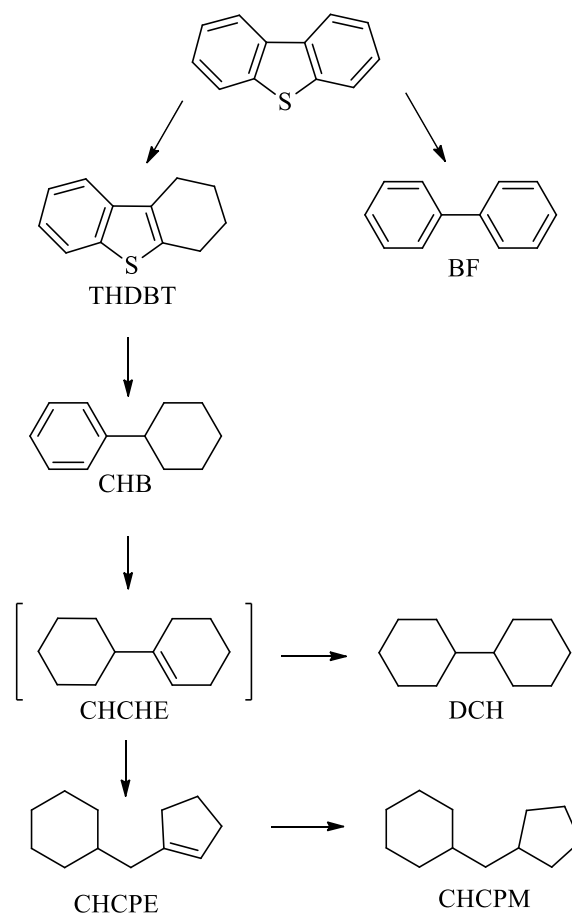
Espinoza, Y <sup>18</sup> señala que la hidrodeshidrosulfuración <sup>19, 20</sup> de DBT se lleva a cabo por dos rutas paralelas como se muestra en la Fig 6. La desulfuración directa (DSD) representa una reacción de hidrogenólisis en donde el azufre es removido sin la intervención del anillo aromático. La otra ruta es la hidrogenación (HID), donde los anillos aromáticos del DBT son hidrogenados, obteniéndose como intermediarios tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), los cuales son posteriormente desulfurados. <sup>21</sup>

En la reacción de HDS del DBT se obtiene como producto predominante el bifenilo (BF). En el mecanismo de HID, se forman los compuestos intermediarios tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Ambos son muy reactivos y difíciles de aislar para detectarlos. Posteriormente estos compuestos son desulfurados para generar el ciclohexilbenceno (CHB) como producto secundario. En este mecanismo el compuesto de azufre primero es hidrogenado previo a la desulfuración. La hidrogenólisis directa del enlace C-S de DBT, rinde bifenilo por la ruta DSD. La hidrogenación secuencial de bifenilo produce CHB. El biciclohexilo (BCH) es un producto terciario formado en trazas por vía hidrogenación lenta de CHB en alguna de las rutas de reacción.



**Fig. 6.** Trayectorias de reacción para la HDS de DBT. <sup>20</sup>

Recientemente Romero et al. <sup>22</sup>, además de encontrar los productos de la HDS de DBT ya mencionados, caracterizan por primera vez al ciclohexilciclopentilmetano (CHCPM) mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Este compuesto ya se ha observado por otros investigadores al efectuar la HDS de DBT, utilizando nitruros y carburos de Mo, como catalizadores. <sup>23</sup> El nuevo esquema de la HDS de DBT con sulfuros catalizadores propuesto por Romero et al. <sup>22</sup> se presenta en la Fig. 7.



**Fig. 7.** Esquema de reacción para la HDS de DBT utilizando catalizadores de  $\text{MoS}_2$ .<sup>22</sup>

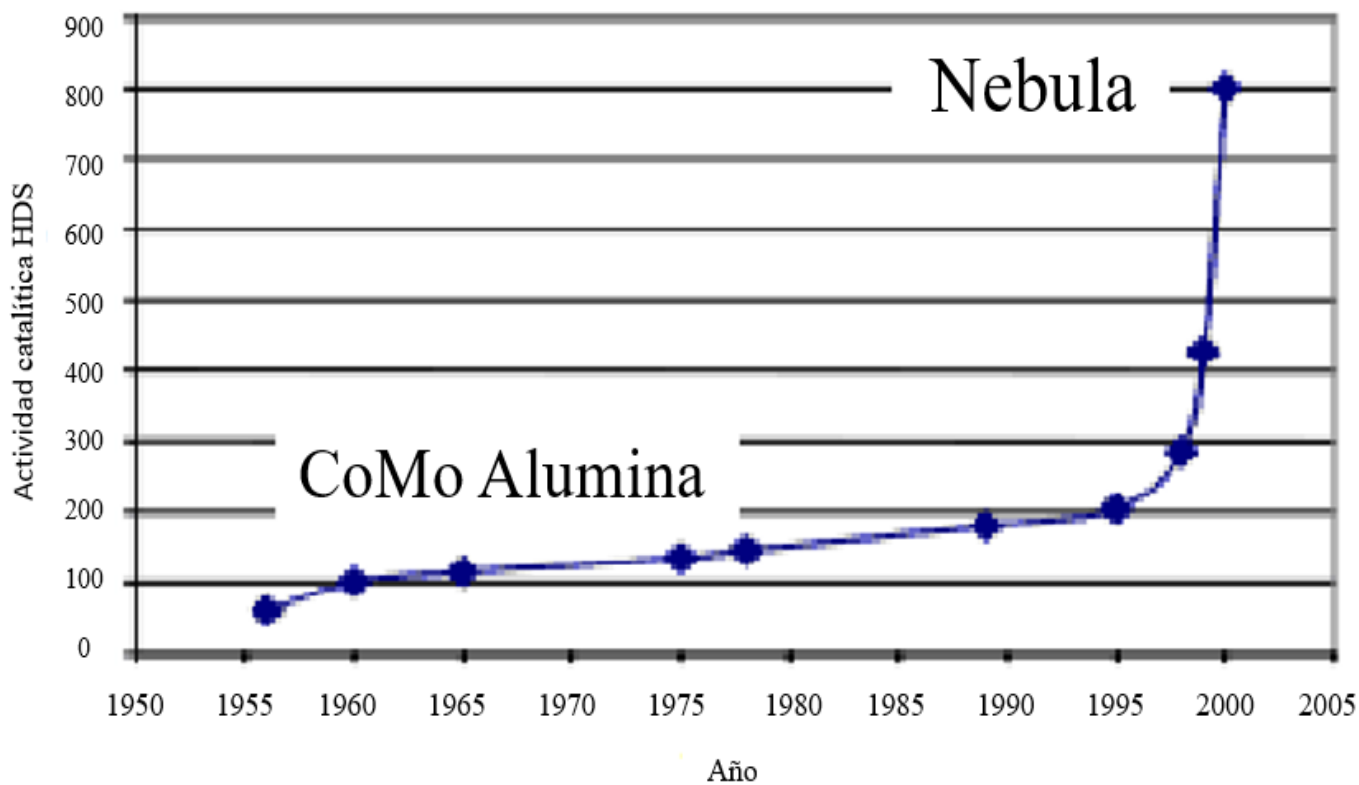
La formación del CHCPM se explica considerando que CHB se hidrogena dos veces produciéndose ciclohexilciclohexeno (CHCHE) como compuesto intermediario. Una vez formado el CHCHE, se reordena en la presencia de un sitio ácido ocurriendo la contracción del anillo y formación de ciclohexilciclopenteno (CHCPE). La hidrogenación de este último compuesto conduce a CHCPM.

## 2.6. Catalizadores trimetálicos no soportados

Soled et al. <sup>12</sup> desarrollan y patentan catalizadores no soportados del tipo NiMoW, denominados NEBULA (de sus siglas en ingles New Bulk Activity), siendo aplicables a la HDS profunda, y una actividad catalítica tres veces mas grande que los catalizadores convencionales de CoMo y NiMo soportados en alúmina.

Los Nebula han mostrado actividades catalíticas muy grandes en los procesos de hidrogenación e hidrodesulfuración Fig. 8, con la ventaja de producir diesel con bajo contenido de azufre utilizando las unidades existentes de hidrotratamiento.

Los Nebula han sido comercializados en un número de aplicaciones de hidrotratamiento e hidrocrqueo para destilados.



**Fig. 8.** Grafica del avance tecnológico de los catalizadores de hidroprocesamiento.

## 2.7. Otras investigaciones relacionadas con catalizadores trimetálicos no

### Soportados

Además de la investigación pionera de Soled et al.<sup>12</sup> se han desarrollado otros estudios considerando distintos precursores de catalizadores trimetálicos. Nava et al.<sup>24</sup>, Gaxiola et al.<sup>25</sup>, Olivas et al.<sup>26</sup>, Bocarando et al.<sup>27</sup> y Huirache-Acuna et al.<sup>28</sup>, descomponen mezclas de tiometalatos en presencia de un promotor para sintetizar este tipo de catalizadores.

Nava et al.<sup>24</sup> desarrollan catalizadores trimetálicos no soportados Ni-Mo-W. Estos catalizadores fueron preparados por descomposición *in situ*, y el catalizador con la mayor actividad catalítica fue C<sub>1</sub> con ( $k=30.4 \times 10^{-7}$  mol/g.s) en la HDS de DBT y al adicionar fosforo la actividad tiende a disminuir lo que hace que aumente la selectividad orientada hacia la HID.

Gaxiola et al.<sup>25</sup> reportan la actividad catalítica para catalizadores trimetálicos no soportados Mo-W-X en donde X=Fe, Co, Ni y Cu, encontrando que el catalizador NiMoWS-0.70 presentan la mayor actividad catalítica ( $k=49.2 \times 10^{-7}$  mol/g.s) en la HDS de DBT y selectividad orientada hacia la hidrogenación.

Olivas et al.<sup>26</sup> desarrollan sulfuros trimetálicos de NiMoW catalizadores, preparados por impregnación de tiosales bimetálicas Mo-W con Ni. Estos catalizadores han sido preparados tanto por descomposición *in situ* y *ex situ*. Dentro de las muestras producidas por la vía *ex situ*, el catalizador Ni-Mo-W más activo presenta una  $k=23 \times 10^{-7}$  mol/g.s y selectividad orientada hacia la HID, mientras que Ni-Mo-W producido *in situ* más activo presenta una  $k=12.8 \times 10^{-7}$  mol/g.s y selectividad orientada hacia la DSD.

Bocarando et al.<sup>27</sup> reportan la actividad catalítica de sulfuros de NiMoW, generados a partir de la descomposición *ex situ* de precursores trimetálicos, en donde se varía la concentración de níquel. Dichos precursores son preparados por precipitación directa. El

catalizador (Ni-Mo-W) resulta ser el más activo ( $k=12 \times 10^{-7}$  mol/g.s) y una selectividad orientada hacia la HID.

Huirache et al. <sup>28</sup> estudian catalizadores trimetálicos Ni(Co)MoW no soportados. Estos son generados por descomposición *ex situ* de alquiltiomolibdotungstos. Los precursores se sintetizan por reacción de sales tiomolibdotungstos de tetraalquilamonio y una solución acuosa de Ni(Co)Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Encuentran que los catalizadores con la mejor actividad catalítica son NiMoW-H ( $k=25.4 \times 10^{-7}$  mol/g.s) y CoMoW-H ( $k=20 \times 10^{-7}$  mol/g.s), con selectividades hacia la HID (1.26) y la DSD (0.39), respectivamente.

En la síntesis de estos catalizadores trimetálicos no soportados se han usado precursores de óxidos metálicos, que subsecuentemente son activados en la alimentación con una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> o mediante un compuesto azufrado con H<sub>2</sub> (g) observándose cambios en la morfología de los catalizadores. Gochi et al. <sup>29</sup>

Un trabajo reciente relacionado con los catalizadores trimetálicos no soportados es desarrollado por Espinoza-Armenta et al. <sup>30</sup>, en el sistema (CoMoW), preparados por descomposición *in situ* de tiomolibdotungstato cobaltato (II) de alquiltrimetilamonio con grupos alquílicos R = lauril(C<sub>12</sub>), miristil(C<sub>14</sub>), cetil(C<sub>16</sub>) y estearil(C<sub>18</sub>). Se encuentra que el catalizador más activo es el CoMoWS-C<sub>14</sub> con una ( $k = 421 \times 10^{-7}$  mol/g.s) y una selectividad orientada hacia DSD, en comparación con otros catalizadores trimetálicos reportados.

Sin embargo, son escasos los trabajos de investigación que tienen como entidad la etilendiamina, como es el caso del sistema bimetálico Figgis et al. <sup>31</sup>. En esta investigación se aborda una síntesis novedosa usando precursores trimetálicos constituidos por tiomolibdato de tris-etilendiamina-niquel (II) (TEDNi) y el tiotungstato de amonio (TTA), que buscan modificar propiedades fisicoquímicas a fin de mejorar la presencia de las fases activas NiWS/NiMoS responsables de la actividad catalítica en la reacción de HDS.

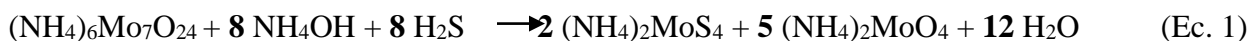
### **CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.- Parte Experimental

#### 3.1. Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA).<sup>32</sup>

Se coloca en un matraz heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , (5 g, 4.04 mmol) y se disuelve en agua (15 mL). A esta solución se le agrega hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (50 mL) y se burbujea con  $\text{H}_2\text{S}$  durante 3 h. Después de ese tiempo, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y los cristales obtenidos se filtran al vacío y se lavan con un poco de alcohol isopropílico. Al final se obtienen cristales rojos dorados característicos del TMA, los cuales se guardan bajo atmósfera de nitrógeno.

La ecuación química que rige esta síntesis es la siguiente:



#### 3.2. Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA).<sup>33</sup>

Este reactivo se prepara disolviendo metatungstato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  (10 g, 3.04 mmol) en 50 mL de agua destilada. A esta disolución se agregan 35 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La solución amoniacal resultante se coloca en un baño María a  $60^\circ\text{C}$ , mientras se le burbujea  $\text{H}_2\text{S}$  por 6 h. Después se deja enfriar colocando la mezcla de reacción en un baño con hielo hasta que precipita el TTA en la forma de cristales color amarillo. El precipitado amarillo se recupera por filtración a vacío, se lava con alcohol isopropílico y se almacena bajo atmósfera de nitrógeno.

La ecuación química que rige esta síntesis es la siguiente:



### 3.3. Síntesis de cloruro de tris-etilendiamina-níquel(II).<sup>34</sup> [CTENi]

Se disuelve  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (6.0g, 25.2 mmol) en 3 mL de agua. La solución se enfría en baño de hielo y se le agrega lentamente etilendiamina 5.0g (5.6 mL). Posteriormente a la mezcla de reacción se adiciona etanol frío (15 mL) para iniciar la cristalización y se mantiene el enfriamiento durante 10 min. El sólido obtenido se filtra al vacío, se lava dos veces con 5 mL de etanol, se seca al aire. El producto final es de color morado, y se guarda en un recipiente de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

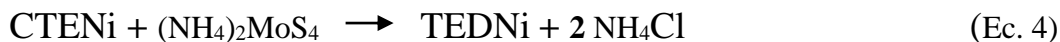
La ecuación química que rige esta síntesis es la siguiente:



#### 3.3.1. Síntesis de tiomolibdato de tris-etilendiamina –Ni(II) [TEDNi]

Se disuelve TMA (2.37 g, 9.11mmol) en agua (50 mL) a temperatura ambiente y con agitación. Una vez disuelto el TMA y con agitación se adiciona una solución de cloruro de tris-etilendiamina-níquel(II) (2.82g, 9.11 mmol) en agua (50 mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora formándose un sólido de color naranja. El producto se filtra al vacío, se lava con agua fría, alcohol isopropílico y finalmente se guarda en un recipiente de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno.

La ecuación química que rige esta síntesis es la siguiente:



### 3.4. Preparación de mezclas de TEDNi y TTA, precursoras de catalizadores de NiMoW.

Se pesan y se colocan en un mortero los gramos de TEDNi y TTA necesario para producir las mezclas mecánicas precursoras NiMoWP-0.10, NiMoWP-0.20, NiMoWP-0.30, NiMoWP-0.40, NiMoWP-0.45, en relaciones atómicas Ni /Ni + Mo + W de 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.45, respectivamente. Ver Tabla III.

**Tabla III.** Mezclas precursoras de catalizadores de NiMoW a partir de TEDNi y TTA.

Mezcla Precursora NiMoWP	Ni[H <sub>2</sub> N -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> MoS <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	Relación atómica Ni/Ni+Mo+W
NiMoWP-0.10	0.5 g	3.0 g	0.10
NiMoWP-0.20	0.5 g	1.1 g	0.20
NiMoWP-0.30	1.0 g	1.0 g	0.30
NiMoWP-0.40	1.5 g	0.5 g	0.40
NiMoWP-0.45	2.0 g	0.3 g	0.45

### 3.5. Síntesis de los catalizadores de NiMoW por descomposición *ex situ*.

Las mezclas mecánicas precursoras preparadas de NiMoWP-0.10, NiMoWP-0.20, NiMoWP-0.30, NiMoWP-0.40, NiMoWP-0.45, al ser descompuestas por el método *ex situ* producen los catalizadores trimetálicos de NiMoW, NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40, NiMoW-0.45, respectivamente.

Se coloca 1g de cada mezcla precursora en una canoa la cual se introdujo al horno de alta temperatura. El calentamiento en el horno es de 10°C por min hasta alcanzar los 450°C

manteniendo dicha temperatura por 120 min. La descomposición fue hecha bajo flujo de nitrógeno con un gasto de  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Después del tratamiento térmico la muestra es enfriada a temperatura ambiente y guardada en pequeños recipientes de vidrio de nitrógeno para evitar la oxidación del mismo. Se preparan varios lotes de cada catalizador para proceder a enviar muestras para caracterización. Se procede a evaluar la actividad catalítica en la HDS de DBT.

### **3.6. Técnicas de caracterización de los materiales.**

#### **3.6.1. Difracción de rayos (XRD).**

Los difractogramas de las muestras se obtienen con un difractómetro de polvos Philips X Petr, equipado con un monocromador de grafito curvilíneo, usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), operando a 43 Kv y 30 mA. Las fases de las muestras son identificadas utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data.

#### **3.6.2. Análisis elemental y morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).**

El microscopio electrónico de barrido es un Jeol JSM5800 LV. Se analizan distintas zonas de la muestra, a diferentes ampliaciones para reconocer sus características. La composición elemental de los catalizadores se determina por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX), usando un sistema eBX-ZAF acoplado al microscopio de SEM.

#### **3.6.3. Análisis elemental y morfología por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM).**

El equipo es un microscopio Jeol JEM 2200FS operado a 200 Kv. Las muestras son dispersadas ultrasónicamente en metanol y el sobrenadante es colocado sobre rejillas de cobre

cubiertas de carbón. Todas las imágenes fueron registradas y evaluadas (incluyendo el análisis de Fourier) con el programa Digital Micrograph (Gatan).

#### **3.6.4. Área superficial específica y distribución de tamaño de poro.**

Las muestras son analizadas en un equipo Quantachrome AUTOSORB-1 por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, usando un peso de muestra de 0.2-0.3 g. Previo al análisis, las muestras son desgasificadas con Ar a 473 K por 2 h. Para la determinación del área superficial específica se aplica el método BET, mientras que para la distribución de tamaño de poro el método es Barret-Joiner- Halenda (BJH).

#### **3.6.5. Medición de la Actividad Catalítica.**

La actividad catalítica se mide usando como modelo la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor Parr de alta presión de 300 mL. Para tal fin se colocan dentro del reactor, DBT (4.4 g, 23.88 mmoles), decalina (100 mL) y 200 mg del catalizador trimetálico NiMoW.

El reactor se purga tres veces para eliminar el aire residual y se presuriza con H<sub>2</sub> a 3.1 MPa (450 psi). El reactor se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reacción de 350°C, utilizando una velocidad de agitación de 600 rpm.

El avance de la reacción se sigue por cromatografía de gases, tomando muestras cada 20 min en la primera hora y después cada 30 min en las próximas 4 horas.

La reducción del volumen de muestra causada por el muestreo es  $\leq 5$  %. La actividad catalítica se expresa como X, (fracción convertida) del DBT con respecto al tiempo, y a partir de

estos datos se calcula para cada catalizador las constantes específicas de velocidad de reacción, considerando que la HDS de DBT sigue una cinética de orden cero.

### **3.6.6. Cromatografía de gases en la HDS de DBT.**

Para determinar el avance de la reacción en la HDS de DBT, las muestras tomadas del reactor fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 equipado con un detector FID, usándose una columna capilar de baja polaridad J&W DB624, de 30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y una fase estacionaria con un espesor de 3.0  $\mu\text{m}$ . El método de separación cromatográfica de DBT y sus productos de HDS requiere de un programa de temperaturas que inicia en 100°C y luego se incrementa 20 °C/min hasta una temperatura final de 250 °C, manteniéndose esta temperatura durante 5 min. Se utiliza un flujo de N<sub>2</sub> de 3 mL/min y una relación de split de 1:10.

### **3.6.7. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG/EM) en la HDS de DBT.**

Las mezclas crudas de reacción de la HDS de DBT se analizan por cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con una columna capilar HP-5MS de 30 m X 0.25 mm X 0.25  $\mu\text{m}$  y como detector un espectrómetro de masas serie 5973. Para tal propósito se sigue un programa de temperaturas que inicia a 35 °C, permaneciendo 2 min a esta temperatura y luego incrementándose 35 °C/min hasta 100 °C; finalmente la temperatura se incrementa 12 °C/min hasta 320 °C y se queda 5 min en este punto. Se utiliza un flujo de 1 mL/min y no se usa split.

La identidad de cada componente se establece por comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente con los del archivo de espectros de masas NIST98. El

procedimiento de búsqueda en los archivos utiliza el algoritmo PBM (basado en probabilidad) desarrollado por el Profesor Fred McLafferty y colaboradores en la Universidad de Cornell. Esta búsqueda identifica a aquellos espectros del archivo que tienen mayor semejanza con el espectro desconocido, verificando que los principales picos del espectro de referencia se encuentren en el espectro de masas desconocido. La semejanza espectral se mide por una cantidad llamada calidad de comparación y se representa por la letra Q, cuyos valores oscilan de 0-100.

Se considera que valores de Q de 80 a 100 se asocian a una comparación casi perfecta y podemos tener la confianza de que se ha confirmado la identidad del compuesto desconocido por la semejanza del espectro de referencia con el espectro experimental.

### **3.6.8. Selectividad de los catalizadores en la HDS de DBT.**

En la HDS de DBT se generan dos productos principales: el bifenilo (BF) por la llamada ruta de desulfuración directa (DSD) y el ciclohexilbenceno (CHB) por la ruta de hidrogenación (HID). Ya que estas dos rutas son paralelas, la selectividad experimental puede ser calculada por medio de la ecuación:

$$\text{Selectividad} = \text{HID/DSD} = [\text{THDBT}] + [\text{CHB}] / [\text{BF}]$$

En donde [THDBT] tetrahidrobenzotiofeno, [CHB] ciclohexilbenceno, representan las concentraciones de los productos de hidrogenación y [BF] bifenilo, el producto de la ruta de desulfuración directa, al final de las 5 h de medición de la actividad catalítica.

Si la concentración de THDBT es muy baja al término de las 5 h, la selectividad puede ser estimada mediante la relación:

$$\text{Selectividad (aproximada)} = \text{HID/DSD} = [\text{CHB}] / [\text{BF}]$$

En donde [CHB] y [BF] representan las concentraciones de ciclohexilbenceno y bifenilo, respectivamente, al final de las 5 h de medición de la actividad catalítica.

## **CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION**

## 4. Resultados y discusión.

### 4.4. Caracterización de los catalizadores de NiMoW.

#### 4.4.1. Difracción de Rayos X (XRD).

En la Fig. 9 se presentan los difractogramas de los catalizadores preparados NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40, NiMoW-0.45. En estos espectros se observa la presencia de picos anchos cuando  $2\theta$  tiene valores de  $13.8^\circ$  (002),  $33.4^\circ$  (101),  $38.8^\circ$  (103),  $44.67^\circ$  (006), y  $58.67^\circ$  (110). Este patrón de difracción guarda un notable parecido con los espectros del sulfuro de molibdeno 2H-MoS<sub>2</sub> y del sulfuro de tungsteno 2H-WS<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 37-1492, 00-008-0237). En estos espectros puede observarse la presencia de picos anchos, una característica de los compuestos pobremente cristalinos, como sería el caso de los sulfuros de molibdeno y tungsteno que se obtienen por descomposición de tiosales, de acuerdo con lo reportado por Liang et al.<sup>35</sup>

La familia de planos (002) una distinción de las fases MoS<sub>2</sub> - 2H y WS<sub>2</sub> - 2H está presente en la misma posición que en el sistema W<sub>0.50</sub>Mo<sub>0.50</sub>S<sub>2</sub> sugiriendo la similitud en las fases ya señaladas. Thomzeau et al.<sup>36</sup>

La reflexión (103) visible en el NiMoW-0.10, junto con la reflexión (002) están asociados con el apilamiento de capas en MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, y han sido estudiados por Chianelli et al.<sup>37</sup>

En estos difractogramas se puede observar que la intensidad de la reflexión (002) tiende a disminuir a medida que la relación atómica va aumentando, hecho que se puede interpretar con una disminución en el número de capas de los planos (002), que se encuentran en la dirección “c” en esta estructura hexagonal. Esta dispersión o exfoliación se atribuye a la influencia del carbón, que proviene de las cadenas metilénicas -CH<sub>2</sub>-, presentes en una de las tiosales precursoras el tiomolibdato de tris-etilendiamina-Ni(II). Este comportamiento ha sido encontrado

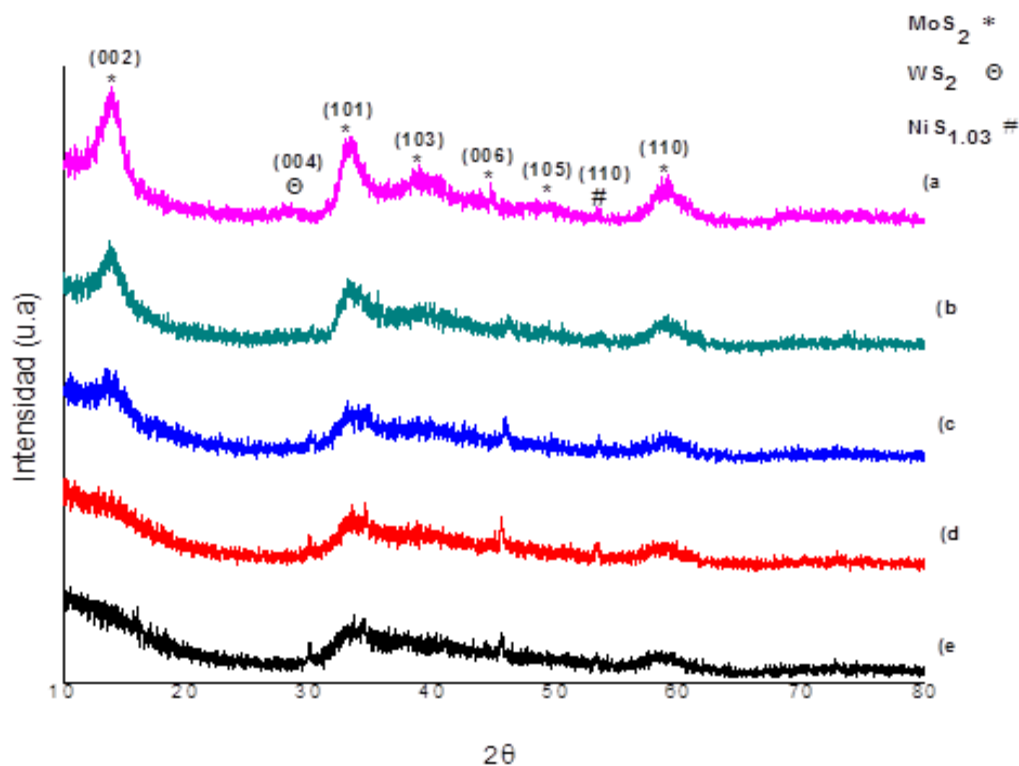
en distintos sistemas catalíticos en donde se han usados cadenas alquílicas Romero et al. <sup>22</sup> y Alonso et al. <sup>38</sup>, así como en sistemas trimetalicos Nava et al. <sup>24</sup> y Yi et al. <sup>39</sup>

Es interesante señalar que se detecta una señal débil que se atribuye a la reflexión (004) cuando  $2\theta = 29.02$ , asociada al MoS<sub>2</sub> cristalino, como es reportado por Liang et al. <sup>35</sup>, así como por Alonso et al. <sup>40</sup>, en catalizadores de WS<sub>2</sub> producidos a partir de precursores de tiotungstato de tetraalquilamonio.

Además de las fases de los sulfuros de molibdeno y de tungsteno, se detecta una tenue difracción relacionada con la familia de planos (110) de la fase del sulfuro de níquel, NiS<sub>1.03</sub> (JCPDS-ICDD 27-341), reportada por Olivas et al. <sup>41-42</sup>. El hecho de no observarse reflexiones notables de estos cristalitos, indica una buena dispersión de ellos, con una escasa segregación a otras fases Yi et al. <sup>39</sup>. Otros sistemas trimetalicos en donde es más notoria la segregación del sulfuro de níquel es reportada por Nava et al. <sup>24</sup> y Bocarando et al. <sup>27</sup>

Esta diferencia posiblemente es atribuible a la influencia del método de preparación en la síntesis de estos compuestos.

El análisis de los catalizadores trimetálicos de NiMoW con relaciones atómicas  $[\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}+\text{W}]-0.10$  y  $[\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}+\text{W}]-0.45$ , considerando la tiosal de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>, hace mención que al aumentar la relación atómica (Ni/Ni+Mo+W) la cantidad de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> va disminuyendo.



**Fig.9.** Difractogramas de los catalizadores trimetálicos: a) NiMoW-0.10 b) NiMoW0.20, c) NiMoW-0.30, d) NiMoW-0.40, e) NiMoW-0.45.

#### 4.4.2. Análisis elemental.

El análisis elemental para la serie de catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados se presenta en la tabla IV. Todos los catalizadores muestran relaciones atómicas Ni:Mo:W que difieren de la estequiometría nominal 1:1:1; con una relación S/Mo entre 2.6 y 14.2. Se detectan considerables cantidades de carbono en todos los catalizadores ( $2.3 \leq C/Mo \leq 14.7$ ). Su presencia puede ser debida mayormente al aumento en la cantidad de tris-etilendiamina-Ni(II) y a la disminución TTA en las mezclas precursoras de partida.

**Tabla IV.** Análisis elemental por HRTEM para los catalizadores trimetálicos NiMoWP.

NiMoW	S/Mo	S/W	C/Mo	C/W	Ni/[Ni+Mo+W]	Composición
NiMoW-0.10	14.2	2.1	14.7	2.1	0.1	Ni Mo <sub>1.5</sub> W <sub>9.7</sub> S <sub>21.2</sub> C <sub>21.3</sub>
NiMoW-0.20	10.7	4.2	7.7	3.3	0.2	Ni Mo <sub>1</sub> W <sub>2.4</sub> S <sub>10.6</sub> C <sub>8.2</sub>
NiMoW-0.30	2.6	13.5	2.3	15.6	0.3	Ni Mo <sub>2.3</sub> W <sub>0.3</sub> S <sub>4.3</sub> C <sub>5.3</sub>
NiMoW-0.40	6.5	3.5	6.5	3.8	0.4	Ni Mo <sub>1</sub> W <sub>1.7</sub> S <sub>6.3</sub> C <sub>6.8</sub>
NiMoW-0.45	4.1	2.8	4.3	3.3	0.45	Ni Mo <sub>1.1</sub> W <sub>1.7</sub> S <sub>4.9</sub> C <sub>5.1</sub>

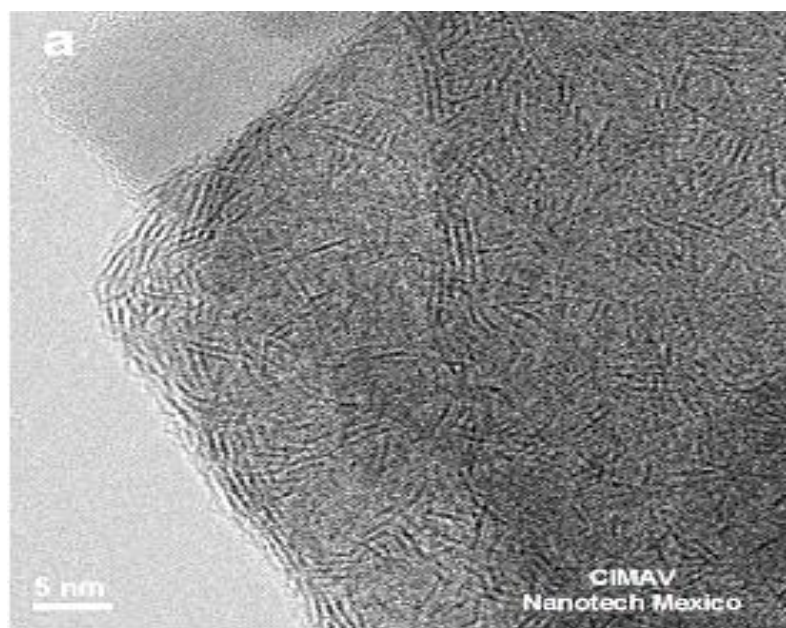
El carbón presente en la estructura y en la superficie de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados a diferentes relaciones atómicas, muestra una variación de mayor a menor en su composición, lo cual puede atribuirse al hecho de que un aumento de la relación atómica genera una disminución en el porcentaje de carbón en el catalizador, el cual se puede encontrar una fase sulfocarbonada, donde los átomos de azufre son remplazados por átomos de carbón, de acuerdo al estudio realizados por Chianelli y Berhault <sup>43</sup> y confirmado por Nava et al. <sup>24</sup> y Espinoza-Armenta et al. <sup>30</sup>

#### 4.4.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

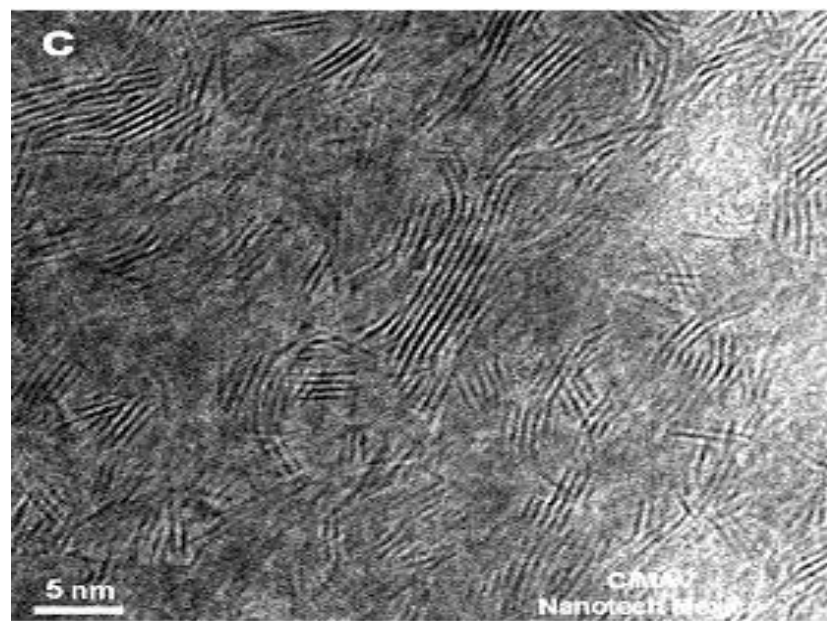
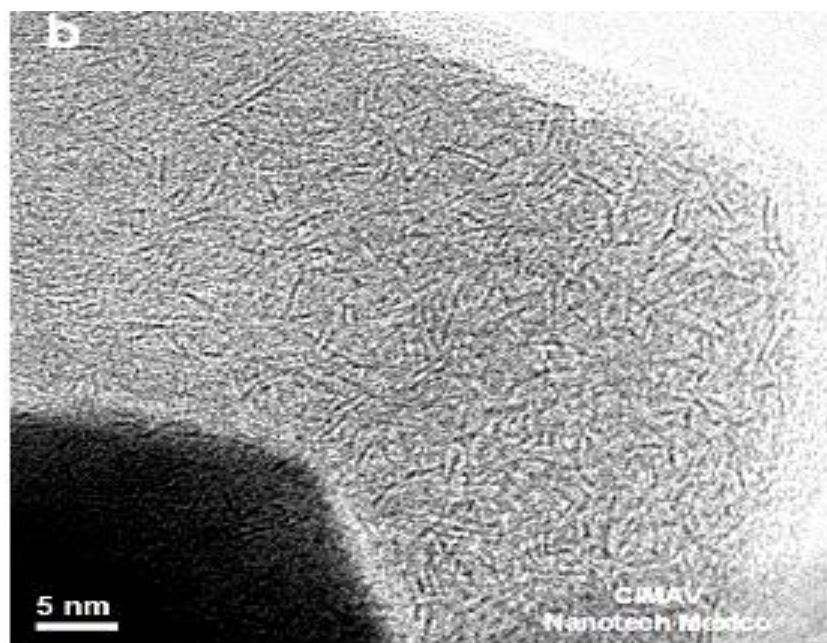
En la Fig. 10 se presentan las micrograffías de TEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados: a) NiMo-0.10, b) NiMoW-0.20, c) NiMoW-0.30, d) NiMoW-0.40, and e) NiMoW-0.45. En todas las muestras se pueden observar la familia de planos (002) con una distancia interplanar de 0.62 nm; lo cual puede ser asociado a MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> según la información obtenida de las tarjetas JCPDS-ICDD 37-1492 y 00-008-0237, respectivamente. Es interesante notar el escaso apilamiento en la dirección de “c” en base a los resultados de XRD, lo cual sugiere una buena dispersión de estos catalizadores.

Estas imágenes son similares a las reportadas por Zhang et al. <sup>44</sup> en catalizadores NiMoW no soportados, mostrando una alta desorganización de pocas capas con forma curvada, como se puede observar en materiales pobremente cristalinos de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>, reportados por Romero et al. <sup>45</sup> y Chianelli et al. <sup>46</sup>. También se puede observar la presencia de flexibilidad en algunas capas, lo cual es característico de una estructura catalítica que contiene carbón, este fenómeno está de acuerdo con investigaciones realizadas por Kelty et al. <sup>47</sup> y Berhault et al. <sup>48</sup>

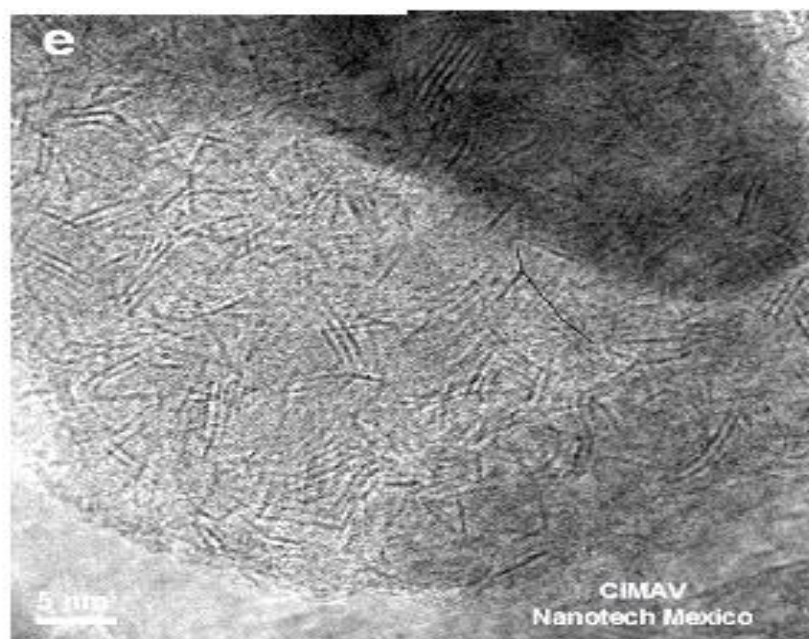
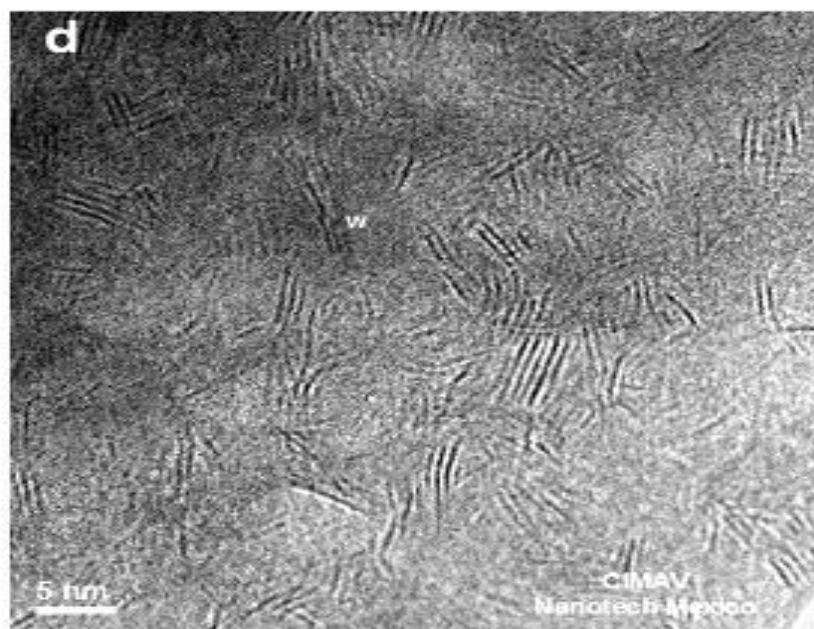
Otro punto importante en estas imágenes es la ausencia de alguna red para el sulfuro de níquel, sugiriéndose la presencia de níquel muy disperso. Algunos autores reconocen el efecto promotor que tiene el níquel formando las fases activas de “NiMoS” o “NiWS”, que han sido por Topsoe et al. <sup>49</sup> mediante la espectroscopia de Mössbauer.



**Fig. 10.** Micrografías de TEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados: a) NiMoW-0.10.



**Fig. 10.** Micrografías de TEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados (continuación): b) NiMoW-0.20 y c) NiMoW-0.30.

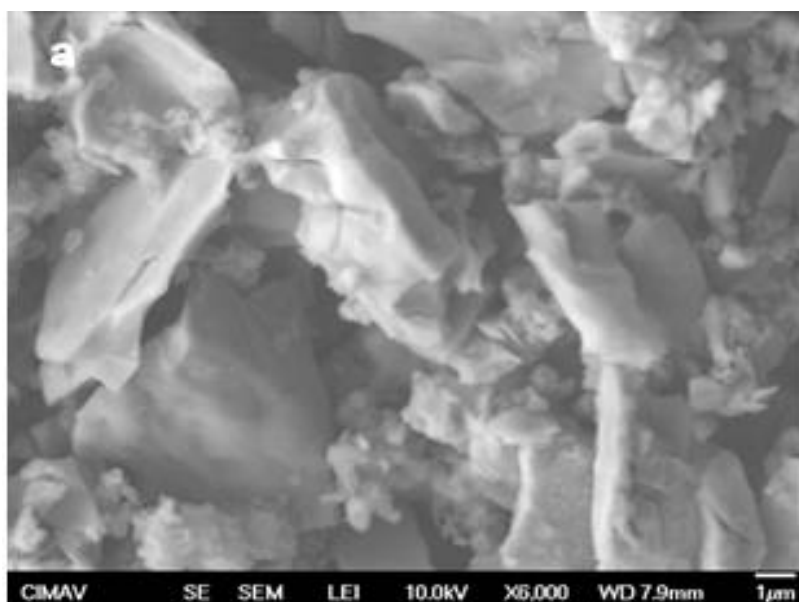


**Fig. 10.** Micrografías de TEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados (continuación): d) NiMoW-0.40, y e) NiMoW-0.45.

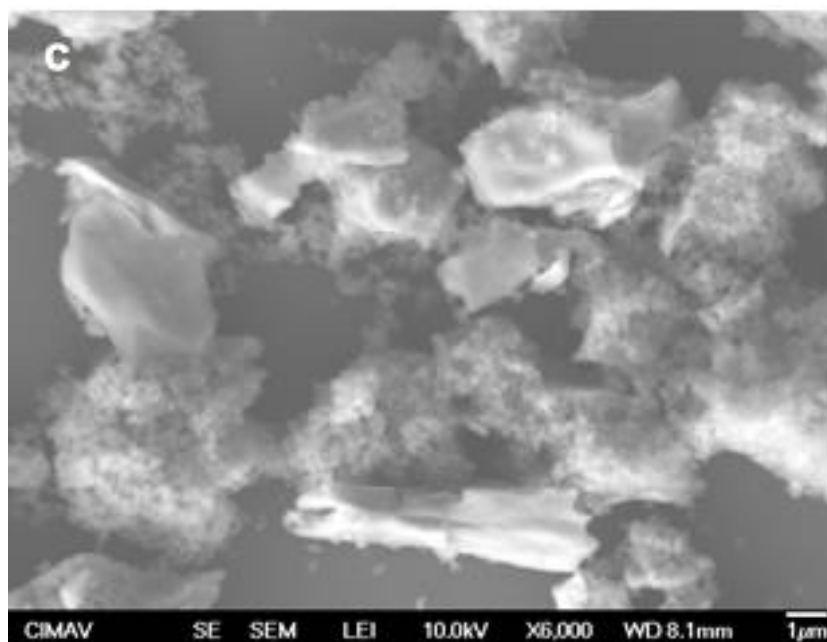
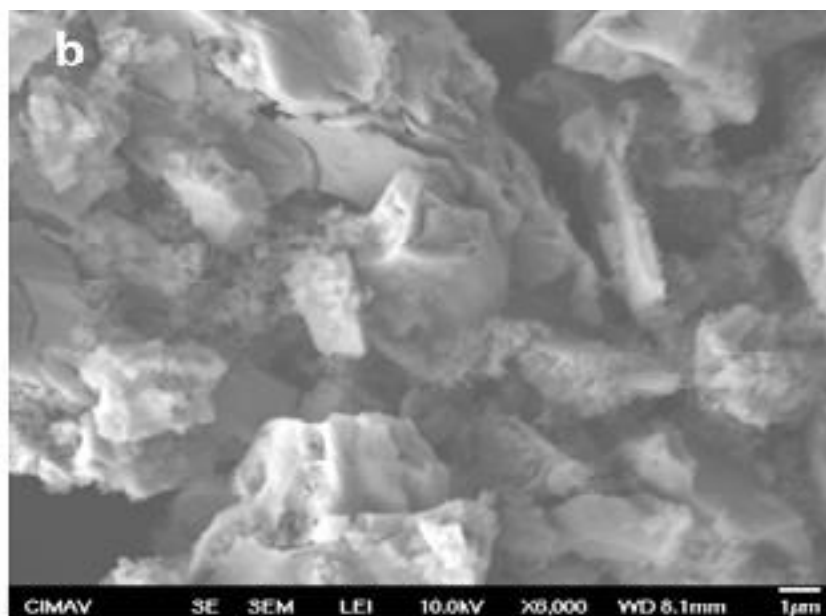
#### 4.4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

En la Fig. 12 se presentan las micrografías de SEM de los catalizadores trimetálicos preparados NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40, y NiMoW-0.45. En general, estas imágenes muestran materiales porosos con partículas irregulares aglomeradas y pequeñas cavidades, las cuales se considera están relacionadas con la descomposición de los precursores - formación de gases – como informan para otros sistemas Bocarando et al. <sup>27</sup>, Huirache et al. <sup>28</sup> y Espinoza-Armenta et al. <sup>30</sup>.

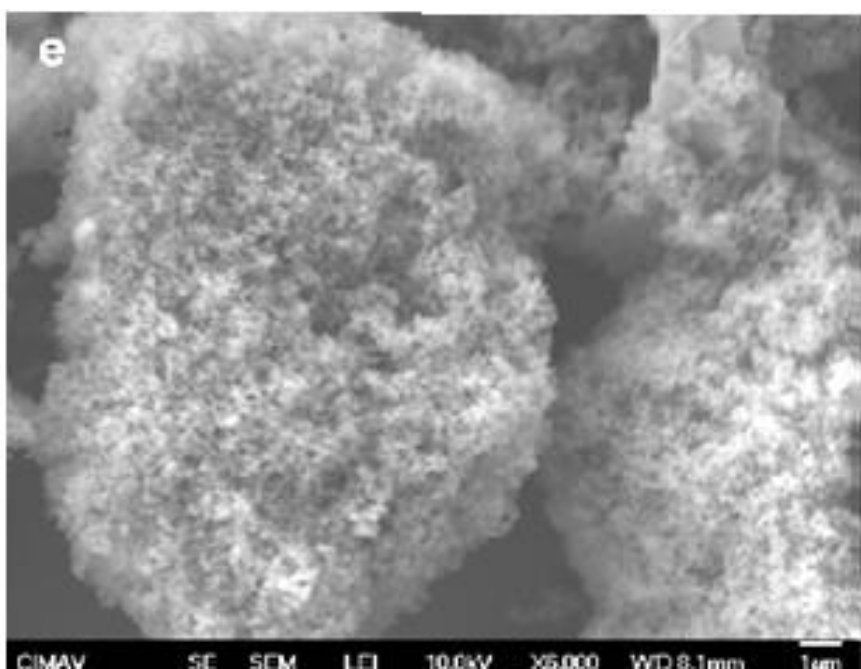
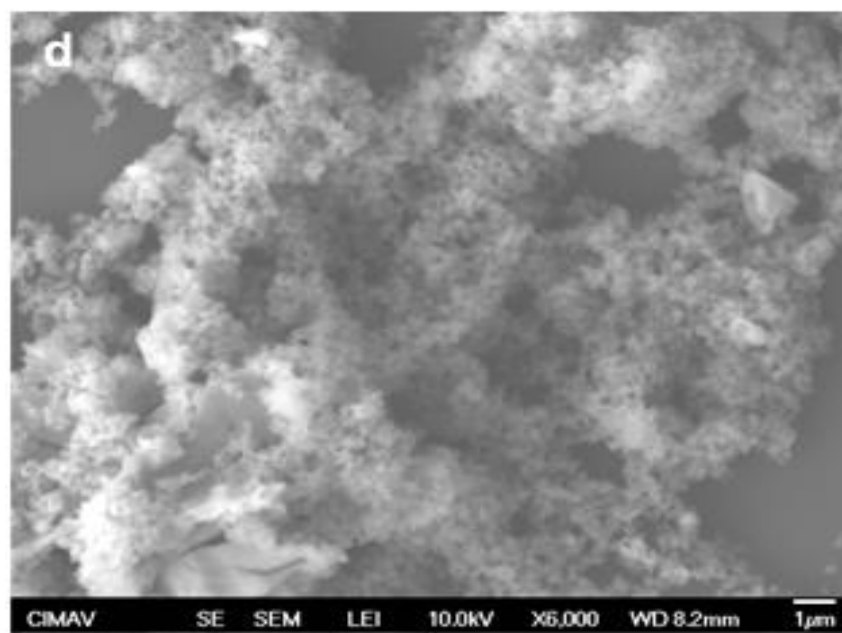
Asimismo, pueden observarse cambios en la morfología a medida que aumenta la relación atómica ( $r = \text{Ni} / \text{Ni} + \text{Mo} + \text{W}$ ). En la micrografía de SEM del catalizador NiMoW-0.10 (ver Fig. 11a) se observan aglomerados de partículas de diferente forma y tamaño. Al ir aumentando la cantidad de níquel como promotor, en los catalizadores NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40, NiMoW-0.45 se aprecia una estructura más compacta, una mínima formación de aglomerados y pequeñas cavidades. Estas observaciones están de acuerdo con lo señalado por Yi et al. <sup>39</sup> en catalizadores trimetálicos de NiMoW no soportados, con diferentes contenidos de níquel.



**Fig. 11.** Micrografías de SEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados: a) NiMoW-0.10.



**Fig. 11.** Micrografías de SEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados (continuación): b) NiMoW-0.20 y c) NiMoW-0.30.



**Fig. 11.** Micrografías de SEM de los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados (continuación): d) NiMoW-0.40, y e) NiMoW-0.45.

#### 4.4.5. Fisisorción de nitrógeno.

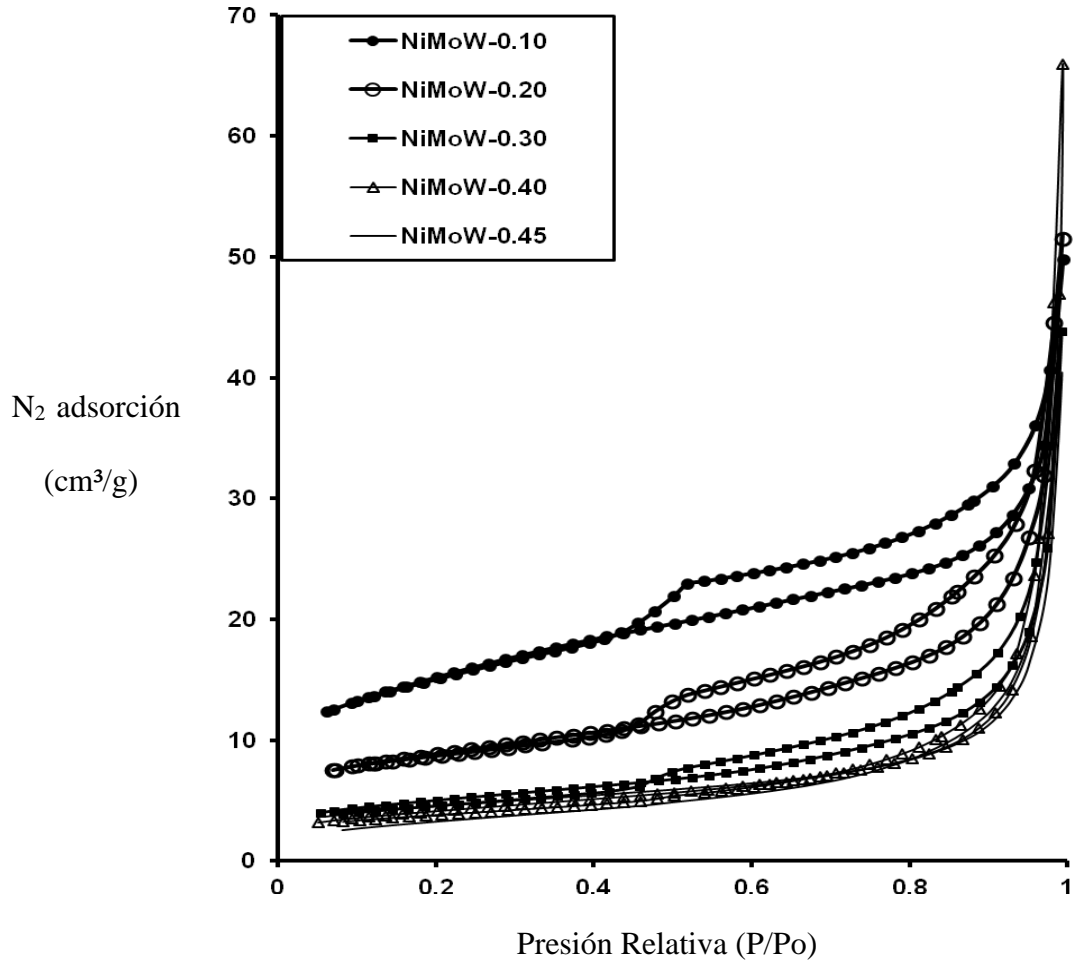
En la Tabla V se concentran los resultados preparados sostenidos en las mediciones de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro para los catalizadores trimetálicos NiMoW. Las áreas superficiales se encuentran en el intervalo de 14.4 – 52.4 m<sup>2</sup>/g, más grandes que los 11.52 m<sup>2</sup>/g reportadas por Huirache et al. <sup>28</sup>, de catalizadores no soportados *ex situ* [Ni(Co)-Mo-W] derivados de la descomposición de tiometalatos de tetraalquilamonio [(R<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>MoWS<sub>8</sub>, donde R=H, metil y propil]. De acuerdo con la Tabla IV, el volumen de poro total promedio se encuentra alrededor de 0.078 cm<sup>3</sup>/g. Los diámetros de poro promedio están en el intervalo de 37-42 Å.

**Tabla V.** Área superficial, diámetro de poro y volumen de poro total de los catalizadores de NiMoW preparados.

Catalizadores NiMoW	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro total (cm <sup>3</sup> /g)
NiMoW- 0.10	52.4	42.0	0.078
NiMoW- 0.20	30.0	38.0	0.080
NiMoW- 0.30	17.3	37.5	0.068
NiMoW- 0.40	14.4	40.0	0.102
NiMoW- 0.45	15.4	38.0	0.062

Las isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores trimetálicos NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30 son del tipo IV, que se asocian a materiales mesoporosos con curvas de histéresis H3. las cuales nos muestran un límite en la adsorción de nitrógeno a alta presión relativa p/p<sub>0</sub> (Fig. 12), la histéresis tipo H3 se observa en agregados (ensamblaje de partículas débilmente unidas); en contraste con un “aglomerado”, definido como un conjunto de partículas

unidas rígidamente. Estos agregados están constituidos por partículas en forma de platos, constituyendo poros con forma de ranura, estudiadas por Sing et al.<sup>50</sup>

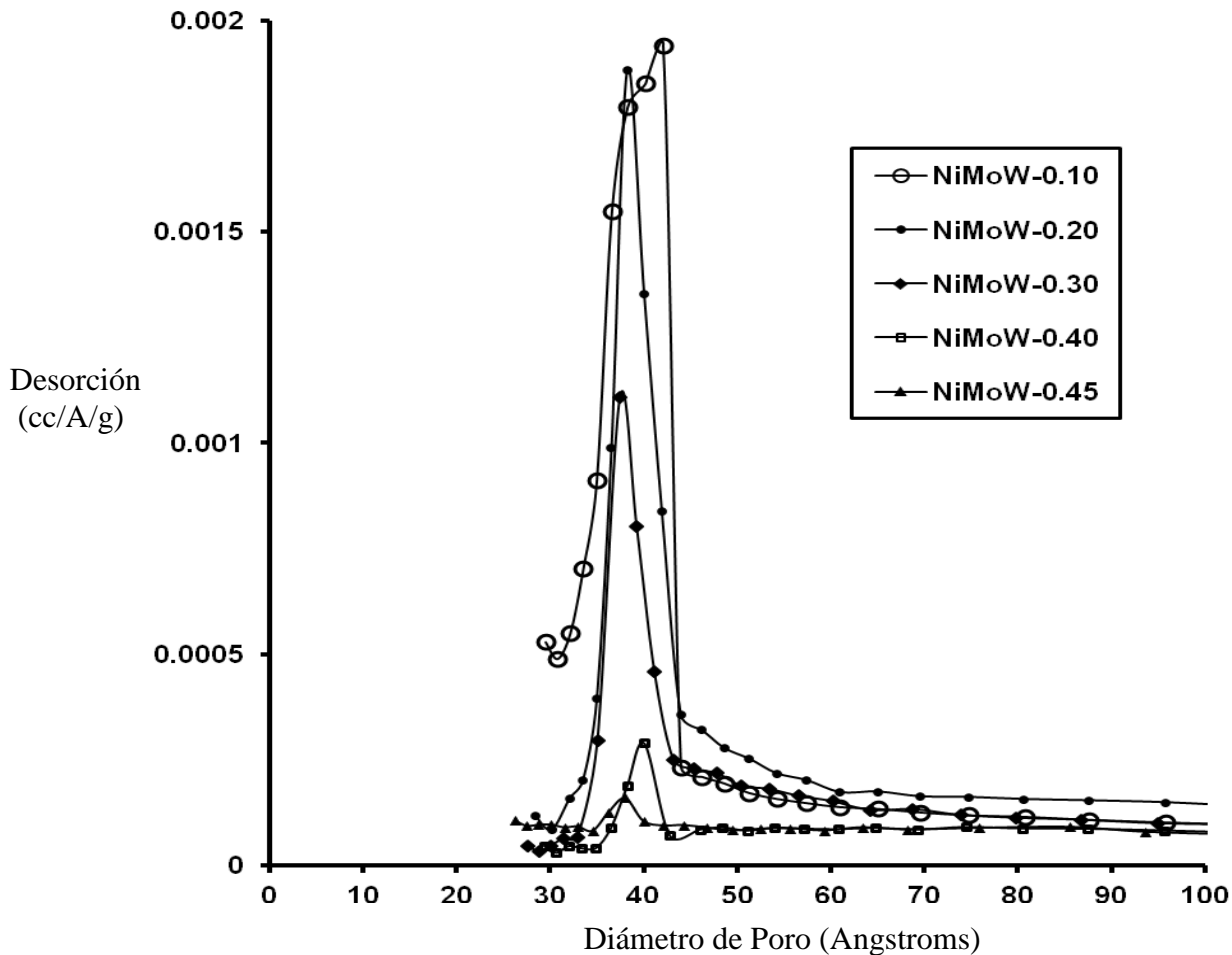


**Fig. 12.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores trimetálicos de NiMoW preparados.

Los catalizadores trimetálicos NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45 presentan isothermas de adsorción-desorción tipo IV que pertenecen a sólidos con muy baja porosidad, con una baja proporción de materiales mesoporosos y desarrollo muy pobre de la curva de histéresis tipo H1 a presiones relativas altas (Fig.12).

La histéresis del tipo H1 comúnmente se asocia con materiales porosos que son conocidos, por otras evidencias como aglomerados (ensamblaje de partículas rígidamente unidas) o un arreglo compacto y uniforme de esferas por lo que tiene una distribución limitada en su tamaño de poro.

Las distribuciones del tamaño de poro obtenidas por el método BJH confirman que los catalizadores trimetálicos NiMoW preparados son materiales mesoporosos con diámetros promedio de poro de 37.5-42 Å. Esto se corrobora con las curvas de BJH, que muestran una distribución muy estrecha en el tamaño promedio de poros (Fig.13 BJH).



**Fig. 13.** Distribuciones de tamaño de poro (BJH) de los catalizadores NiMoW preparados.

#### 4.4.6. Actividad catalítica.

Para evaluar las propiedades catalíticas de los sulfuros catalizadores obtenidos por la descomposición de tiomolibdatos de tris-etilendiamina-Ni(II) y TTA como precursores, se utilizó la reacción modelo de HDS de DBT. La Tabla VI muestra los valores de las constantes específicas de velocidad de reacción  $k$  de estos catalizadores para distintas relaciones atómicas,  $r$ . Estas alcanzan un máximo para el catalizador NiMoW-0.20, mostrando una tendencia a la baja, en la medida en que el tiotungstato de amonio disminuye, hecho que sugiere una menor cantidad de sulfuro de tungsteno formado en el compuesto Ni-Mo-W, por lo el níquel tendría menos sitios para formar la fase activa. La disminución en el valor de la  $k$ , también es afectada por a la presencia de carbón amorfo el que probablemente bloquea los sitios activos del catalizador, hecho reportado por Alonso et. al. <sup>51</sup>

Los valores correspondientes a las constantes de velocidad específicas de esta serie de catalizadores muestran valores ligeramente mayores a los de otros grupos de investigación en catalizadores trimetalicos, tipo CoMoW (Nava et al.<sup>24</sup>, Olivas et al.<sup>26</sup> y Huirache et al.<sup>28</sup>), este aumento en valor de la constante de velocidad se atribuye a la dispersión de la fase activa cómo sería el caso encontrado en el sistema trimetalico CoMoW, reportado por Espinoza-Armenta et al.<sup>30</sup>. Este hecho sugiere la presencia de microcristalitos de tungsteno y molibdeno en estado sulfurado, en donde los bordes serian decorados por níquel en estado atómico, siguiendo el modelo de Topsoe et. al. <sup>49</sup>

**Tabla VI.** Constantes de velocidad y selectividad de los catalizadores de NiMoW preparados en la HDS de DBT.

Catalizador NiMoW	Ni/Ni+Mo+W	k (x 10 <sup>-7</sup> mol/g · s)	$\frac{HID}{DSD}$
NiMoW-0.10	0.10	31.8	1.17
NiMoW-0.20	0.20	47.7	1.21
NiMoW-0.30	0.30	29.8	0.94
NiMoW-0.40	0.40	33.4	0.82
NiMoW-0.45	0.45	23.8	0.59

En la Tabla VII, se puede observar la composición porcentual de los productos de reacción para cada uno de los catalizadores de la HDS de DBT al término de 5 h. usando catalizadores obtenidos por descomposición ex situ de mezclas preparadas a partir de tiomolibdato de tris-n-etilendiamina-Ni(II) y TTA. En la tabla VI se pueden apreciar los distintos productos que se generan en la HDS del DBT, como puede observarse los valores de la selectividad marcan una ligera tendencia hacia la desulfuración directa a medida que la relación atómica aumenta, observándose una mayor concentración de BF, el compuesto típico de la ruta de desulfuración directa. Un aspecto interesante es la presencia de pequeñas cantidades del CHCPM, el cual se explica considerando que CHB se hidrogena dos veces produciendo el CHCHE como compuesto intermediario. Una vez formado el CHCHE, se reordena en la presencia de un sitio ácido ocurriendo la contracción del anillo y formación de CHCPE. La hidrogenación de este último conduce al CHCPM, el cual ha sido detectado en la HDN del carbazol usando como catalizadores los carburos de molibdeno y tungsteno, reportado por Szymańska et. al.<sup>52</sup>

**Tabla VII.** Composición porcentual, constantes de velocidad y selectividades de los catalizadores de NiMoW preparados en la HDS de DBT.

Catalizador	CHCPM (%)	DCH (%)	CHB (%)	BF (%)	THDBT (%)	DBT (%)	CONVERSION DBT (%)	k x 10 <sup>7</sup> mol/g·s	HID
									DSD
NiMoW-0.10	2.50	1.40	16.6	20.5	7.50	51.5	48.5	31.8	1.17
NiMoW-0.20	3.70	2.40	29.0	28.5	5.60	30.8	69.2	47.7	1.21
NiMoW-0.30	1.20	0.90	13.3	22.4	7.90	54.3	45.7	29.8	0.94
NiMoW-0.40	1.10	0.80	12.0	23.7	7.50	54.9	45.1	33.4	0.82
NiMoW-0.45	1.10	0.40	7.9	22.9	5.80	61.9	38.1	23.8	0.59

## **CAPITULO V. CONCLUSIONES**

Los catalizadores trimetálicos de NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45 no soportados fueron preparados por descomposición ex situ de mezclas mecánicas preparadas del precursor novedoso tiomolibdato de tris-etilendiamina-Ni(II),  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{MoS}_4$ , y tiotungstato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ .

La indexación de los difractogramas de rayos X de los catalizadores de NiMoW preparados mostro que se encuentran constituidos por fases sulfuradas de  $\text{MoS}_2$  y/o  $\text{WS}_2$ , así como sulfuro de níquel,  $\text{NiS}_{1.03}$ . La ausencia notable de  $\text{NiS}_{1.03}$  induce a considerar una baja cristalinidad en sus fases. Asimismo, al aumentar la relación atómica conduce a una disminución en la dispersión de la familia de planos (002), como puede corroborarse por TEM.

Los catalizadores trimetálicos de NiMoW sintetizados presentan áreas superficiales (BET) de hasta  $52.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , mostrando una tendencia que disminuye a medida en que la relación atómica Ni/Ni+Mo+W aumenta, hecho posiblemente asociado a la presencia del níquel, que no contribuye a aumentar notoriamente el área superficial.

Las isotermas, de adsorción-desorción de nitrógeno son del tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H3 para los catalizadores NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30 y un ciclo de histéresis tipo H1 para los catalizadores NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45.

Los catalizadores de NiMoW preparados, NiMoW-0.10, NiMoW-0.20, NiMoW-0.30, NiMoW-0.40 y NiMoW-0.45 tienen constantes de velocidad  $k \times 10^7$  de 31.8, 47.7, 29.8, 31.8 y 23.8 mol/g.s, respectivamente, siendo NiMoW-0.20 el mejor catalizador siendo aproximadamente cuatro veces más activo que los catalizadores de NiMo y CoMo soportados comerciales ( $k= 12 \times 10^{-7} \text{ mol/g s}$ ).

Los catalizadores NiMoW preparados siguen una cinética de orden cero. El aumento en la relación atómica Ni/Ni+Mo+W, sugiere una mayor concentración de la fase de sulfuro de níquel favoreciéndose la ruta de desulfuración directa.

## **REFERENCIAS**

- [1] J. Vakros, C. Kordulis, US Pat. 6, 299,760 B1. (2001).
- [2] G. Alonso, R. R. Chianelli, S. Fuentes, US Patent Application Publication US 2005, 0059545.
- [3] G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, J. Catal. 31 (1973) 264-273.
- [4] R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsoe, J. Catal. 77 (1982) 564-566.
- [5] M. Zdrzil, Catal. Today 3 (1988) 269-365.
- [6] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, J. Catal. 113 (1988) 535-539.
- [7] A. W. Naumann, A. S. Behan, U.S. Patent 4,243,554 (1981).
- [8] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, U.S. Patent 4, 528, 089 (1985).
- [9] R. R. Chianelli, A. J. Jacobson, U.S. Patent 4,650,563 (1987).
- [10] G. Alonso, M. H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R. R. Chianelli, J. Catal. 208 (2002) 359-369.
- [11] F. L. Plantenga, R. G. Leliveld, Appl. Catal. A 248 (2003) 1-7.
- [12] S. L. Soled, S. Miseo, R. Krikak, H. Vroman, T. H. Ho, K. L. Riley, US Patent 6,299,760 B1 (2001).
- [13] H. Schulz, W. Böhringer, P. Waller, F. Ousmanov, "Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics." Catalysis Today (1999). vol. 49, no. 1-3, 87.
- [14] P. Steiner, "Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts." Ph.D. thesis, The Norwegian University of Science and Technology (2002).
- [15] J. S. Torrisi, T. Remans, J. Swain, "The challenging chemistry of ultra-low-sulfur diesel." World refining (2002). vol. December, not provided.
- [16] M. J. Girgis, B. C. Gates, "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing." Industrial & Engineering Chemistry Research (1991). vol. 30, no. 9, 2021.

- [17] Prins, R. 13.2. In: Hydrotreating, edited by G. Ertl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, vol. 6 (2008) 2695–2718.
- [18] Y. Espinoza-Armenta, “Sulfuros trimetálicos catalizadores por descomposición *in situ* de precursores de CoMoW”, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Baja California (2014).
- [19] B. C. Gates, H. Topsøe, Polyhedron, 16 (1997) 3213–3217.
- [20] R. Shafi, G. J. Hutchings, Catal. Today, 59 (2000) 423–442.
- [21] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao and Y.-K. Lee, Catal. Today, 143 (2009), 94–107.
- [22] R. Romero-Rivera, A. G. Camacho, M. Del Valle, G. Alonso, Fuentes S J. Cruz-Reyes, Top. Catal. 54 (2011) 561-567.
- [23] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos Martin, J. L. G. Fierro, Catal. Sci. Technol., 1, (2011) 23-42.
- [24] H. Nava, F. Pedroza, G. Alonso, catal. Letter. 99 (2005) 65-71.
- [25] E. Gaxiola-Mejía, Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B.C, (2010), p 73.
- [26] A. Olivas, D. H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes. App. Catal. A. 352 (2009) 10-16.
- [27] J. Bocarando, R. Huirache-Acuña, W. Bensch, Z. D. Huang, V. Petranovskii, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez. App Catal A: Gen 363 (2009) 45-51.
- [28] R. Huirache-Acuña, M. A Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Núñez. App. Catal. A: Gen 308 (2006) 134-142.
- [29] Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Álvarez, J. L. Rico, G. Alonso-Núñez, Catal. Today, 107-108 (2005) 531-536.
- [30] Y. Espinoza-Armenta, J. Cruz-Reyes, F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera. App Catal A: Gen 486 (2014) 62-68.

- [31] Figgis, Prog. Inorg. Chem. 105 (1964).
- [32] G. Kruss, 1884. Justus Liebigs Ann. Chem. 225:29. Citado en G. Brauer. 1965. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. 2. Academic Press. New York, p.1416.
- [33] K. Ramanathan, W. S. Weller, J. Catal. 95 (1985) 249-259.
- [34] H. M. State Inorg Synth VI S. (1960) 198–199.
- [35] K. S. Liang, R. R. Chianelli, F. Z. Chien, S. C. Moss, J. Non-Cryst. Solids 79 (1986) 251-273.
- [36] C. Thomzeau, Christophe, M. Lacroix, V. Harlé, S. Benazeth, C. Marhic and M. Danot, Journal of Solid State Chemistry 160, (2001) 147-155.
- [37] R. R. Chianelli, Inter. Rev. Chem., 2 (1982) 127-165.
- [38] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, A. Licea-Claverie, S. Fuentes, Catalysis Today. 43 (1998) 117-122.
- [39] Y. Yi, B. Zhang, X. Jin, L. Wang, C. T. Williams, G. Xiong, D. Su, C. Liang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 351 (2011) 120-127.
- [40] G. Alonso, R. R. Chianelli, J. of Catalysis 221 (2004) 657-661.
- [41] A. Olivas, J. Cruz-Reyes, M. Avalos, V. Petranovskii, S. Fuentes, Materials Letters 38 (1999) 141-144.
- [42] A. Olivas, M. Avalos, S. Fuentes, Materials Letters 43 (2000) 1-5
- [43] R. R Chianelli, G. Berhault Catal. Today. 53 (1999) 357-366.
- [44] B. S. Zhang, Y. J. Yi, W. Zhang, C.H. Liang, D.S. Su, Mater. Charact. 62 (2011) 684-690.
- [45] R. Romero-Rivera, G. Berhault, G. Alonso-Nuñez, M. Del Valle, F. Paraguay-Delgado, S. Fuentes, S. Salazar, A. Aguilar, J. Cruz-Reyes, Appl. Catal. A 433 (2012) 115-121.
- [46] R.R. Chianelli, E.B. Presstidge, T.A. Pecoraro, J.P. Deneufville, Science 203 (1979) 1105-1107.

- [47] S.P. Kelty, G. Berhault, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 9-15.
- [48] G. Berhault, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, A. Metha, R. R. Chianelli, *Catal. Lett.* 78 (2002) 81-90.
- [49] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.*; Vol. 68. (1981) 433-452.
- [50] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure and Appl. Chem.*; Vol. 57, No. 4, pp. (1985 IUPAC) 603-619,
- [51] G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 208 (2002) 359-369.
- [52] A. Szymańska-Kolasa, M. Lewandowsky, C. Sayag, G. Djéga-Mariadassaou, *Catal. Today*, 119 (2007) 35-38.

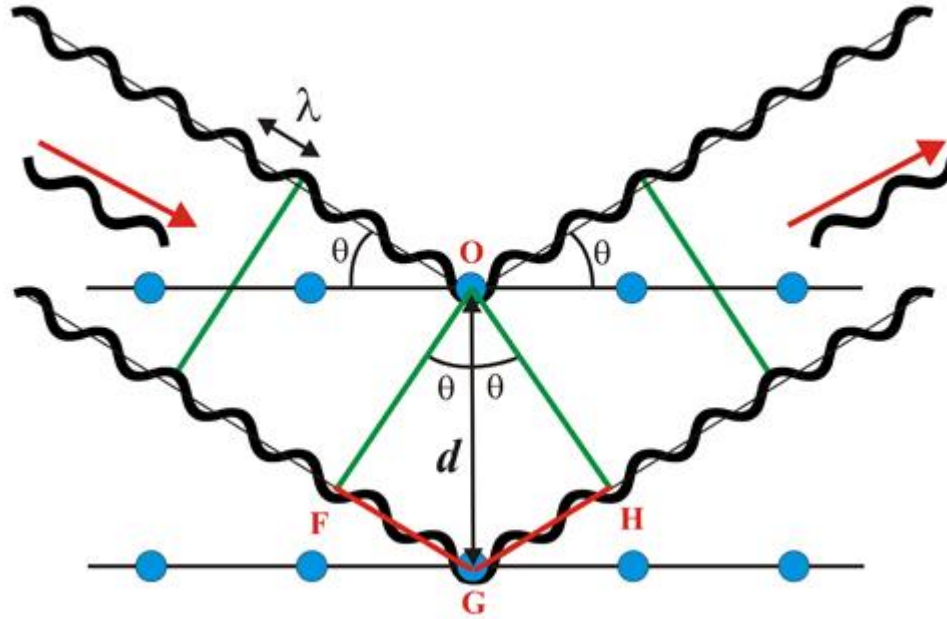
## APÉNDICE A

### FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### A-1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitudes de onda en el intervalo de  $10^{-10}$  m. para establecer las dimensiones de las moléculas que forman los sólidos es necesario una radiación de longitud de onda próxima a 0.1 nm. Esta radiación puede ser emitida por una fuente de electrones, neutrones o rayos X. El microscopio electrónico puede dar una resolución a nivel atómico cuando la estructura no es muy compleja, pero está limitada por el sistema de lentes. Los rayos X y los neutrones, con longitud de onda 0.1 y 0.2 nm, se pueden emplear para resolver detalles atómicos, pero el sistema de enfoque sería tan complicado que lo hace impracticable, por esta razón la radiación dispersada por los rayos X no se puede ver en una imagen. La función realizada por las lentes en un microscopio es la misma que realizan los cromatógrafos manejando funciones matemáticas. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la radiación reflejada este en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. En la Fig. A-1 puede verse el recorrido que realizan los rayos incidente y reflejado. Si la distancia  $AC + BC$  es igual a  $n\lambda$ , y además  $AC = BC = d \sin \theta$ , se puede escribir que la condición para que se dé una interferencia constructiva del haz con ángulo  $\theta$  es la siguiente:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$



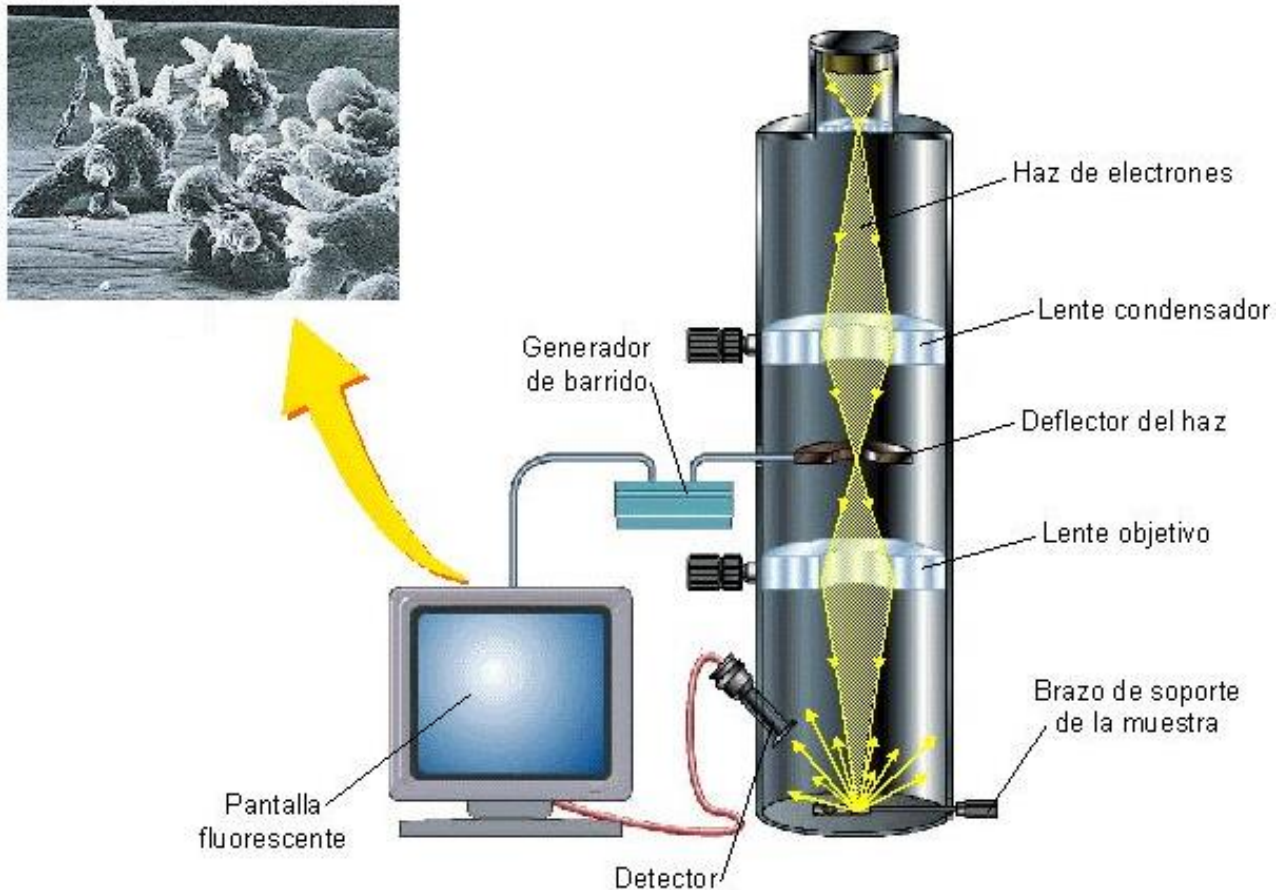
**Fig. A-1.** Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

Siendo ( $d$ ) la distancia interplanar, ( $n$ ) un número entero que representa el orden de difracción y ( $\lambda$ ) la longitud de onda de la fuente de rayos X. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición,  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$ , la interferencia será constructiva. En los demás ángulos las interferencias son destructivas. Esta ecuación, de enorme importancia para la interpretación de la difracción de rayos X, es llamada *Ley de Bragg*.

## **A-2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.

La Fig. A-2 muestra los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.



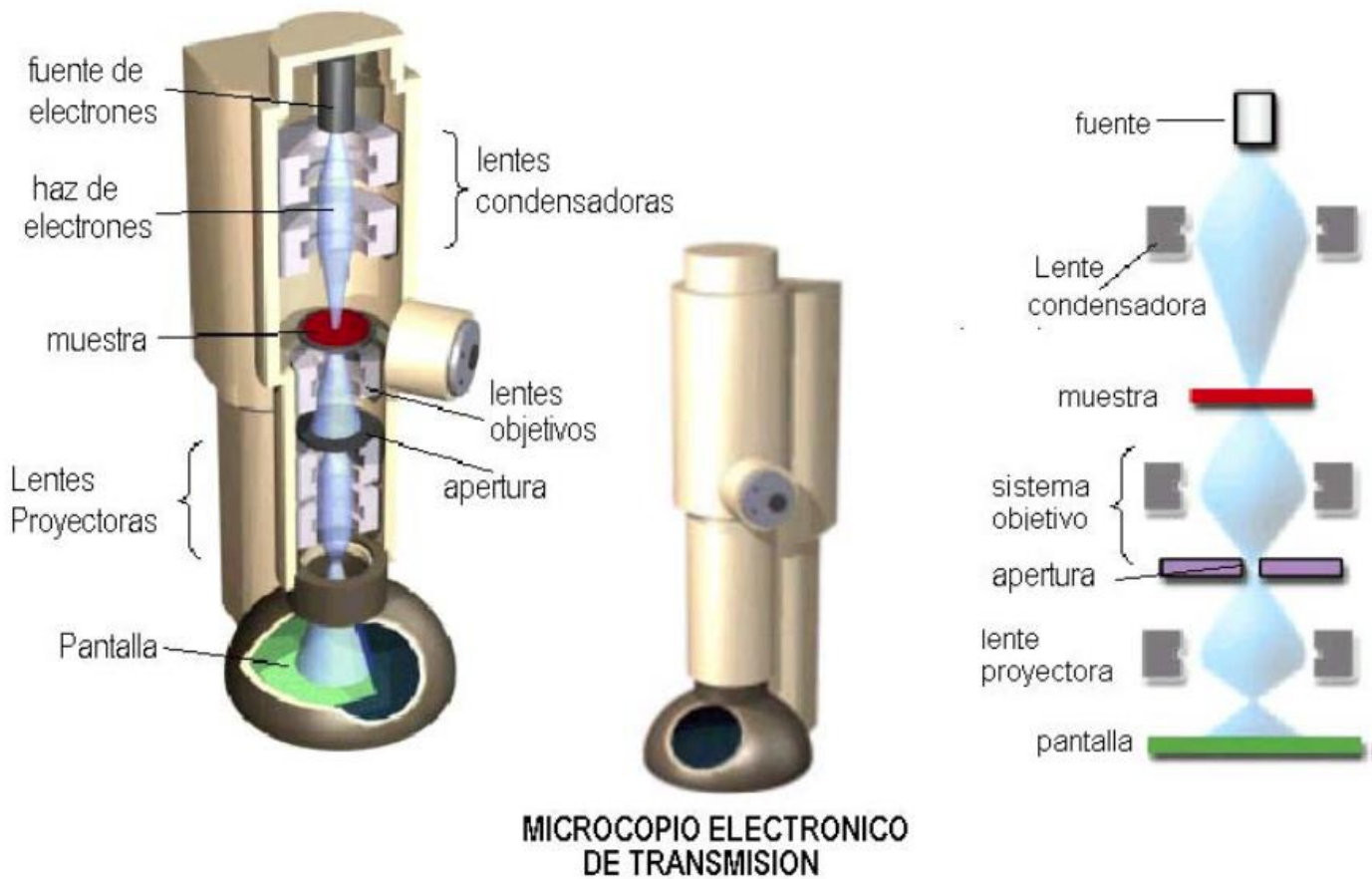
**Fig. A-2** Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La

profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura del lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

### A-3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio Fig. A-3. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB<sub>6</sub>) o de emisión de campo, véase Tabla A-1.



**Fig. A-3.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

**Tabla A-1.** Fuentes emisoras de electrones en microscopios electrónicos comerciales.

	W	Lab <sub>6</sub>	FEG
<i>Brillo <math>\beta</math> (Amp.m<sup>2</sup>sr<sup>-1</sup>)</i>	$\approx 10^9$	$10^{10}$	$10^{12}$
<i>Rango energía (eV)</i>	$\approx 2$	1.5	0.5
<i>Principal Ventaja</i>	barato	alta densidad de corriente, mayor vida	haz muy pequeño alta coherencia
<i>Principal Desventaja</i>	duración corta	vacío medio ( $10^{-6}$ torr) Saturación Lenta	ultra alto vacío ( $10^{-10}$ torr) Frágil

Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a

través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética. La longitud de onda que les corresponde entonces viene dada por la ecuación de *de Broglie*:

$$\lambda = h / [2m_0eV (1 + eV / 2m_0c^2)]^{1/2}$$

donde ( $\lambda$ ) es la longitud de onda, ( $h$ ) es la constante de Planck, ( $m_0$ ) es la masa residual del electrón,

( $e$ ) es la carga del electrón, (V) es la diferencia de potencial y ( $c$ ) es la velocidad de la luz.

En la **Tabla A-2**, se recogen las diferentes longitudes de onda del electrón para los voltajes de aceleración más comunes en microscopia.

**Tabla A-2.** Longitudes de onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración.

kV	100	200	300	400
$\lambda$ (Å)	0.0370	0.0251	0.0197	0.0164

Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura de condensadora para mejorar la coherencia del haz. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetiva, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen.

#### **A-4 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO**

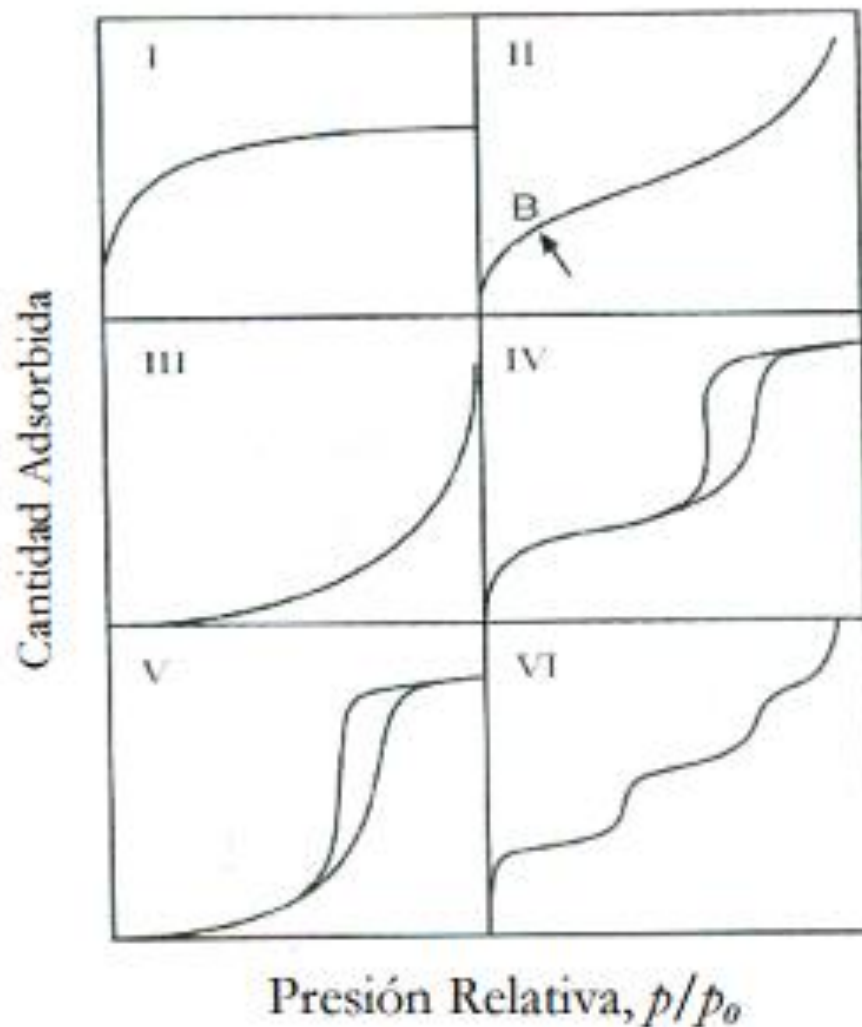
Adsorción, en el contexto de la interfase gas/sólido, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno más componentes en la capa interfacial. Los factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón la medida de la adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

El sólido se conoce como adsorbente, la fase gas como adsorbible y las especies adsorbidas como adsorbato. Sin embargo, cuando el gas puede penetrar en la red del sólido, se debe utilizar el término absorción. El término sorción se emplea a menudo para describir estos

fenómenos, pues suele ser difícil distinguir entre ellos y en ese caso los otros términos son «sorbente», «sorbible» y «sorbato».

Así mismo, los tamaños de poro se clasifican según su diámetro como: microporos (0-2nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm).

Esta clasificación se ha hecho para describir la naturaleza de los sólidos que dan lugar a los diferentes tipos de isothermas: Materiales microporos tipo I, no porosos tipo II y III y mesoporosos tipo IV y V. Estas seis formas comunes de isothermas se representan en la Fig. A-4.

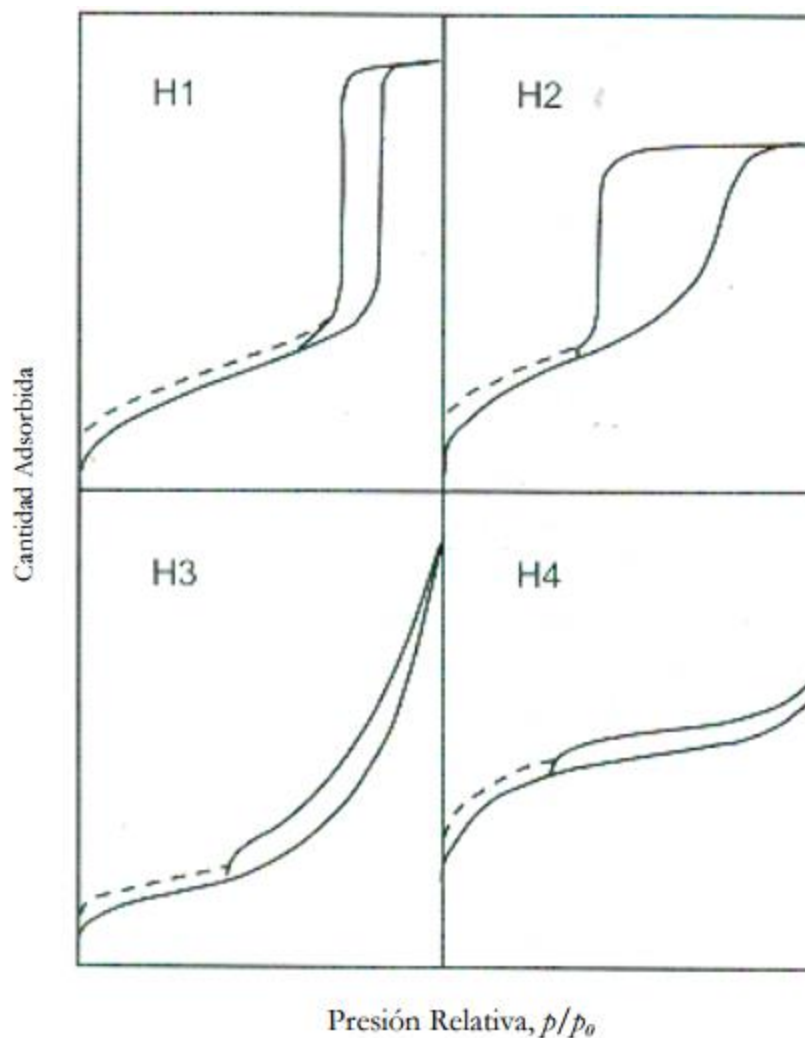


**Fig. A-4.** Los seis tipos de isothermas.

La isoterma tipo I se identifica por una abrupta subida inicial a presión relativa baja seguida por una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas. El llenado de los microporos es consecuencia del tamaño de los mismos, próximo al de las moléculas de adsorbato. La isoterma tipo II se obtiene con sólidos no porosos o macroporosos y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbible sobre el adsorbente. La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles gas/sólido. La debilidad de las interacciones hace que la adsorción a bajas presiones relativas sea baja, sin embargo, una vez producida la adsorción de un cierto número de moléculas, las fuerzas de cohesión adsorbato-adsorbato promoverán la adsorción de otras moléculas. Las isotermas tipos IV y V son características de adsorbentes mesoporosos, en los que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. La isoterma tipo VI representa una adsorción escalonada en multicapa del adsorbato. El primer escalón representa la formación de la primera capa adsorbida, el segundo el de la segunda capa. Usualmente la adsorción en multicapa ocurre después de dos o tres escalones bien definidos.

## **A-5 TIPOS DE HISTERESIS DE ADSORCION**

La histéresis entre adsorción y desorción está producida por las diferencias entre la evaporación restringida de adsorbato a partir del menisco del líquido que llena los poros en desorción, y la construcción del sistema monocapa/multicapa en adsorción. La IUPAC ha clasificado cuatro tipos de curvas de histéresis, cubriendo una variedad de formas, que se recogen en la Fig. A-5, cuyas formas se han identificado a menudo con estructuras porosas específicas.



**Fig. A-5.** Clasificación de los distintos tipos de curvas de histéresis según la IUPAC.

El tipo H1 se ha asociado con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha. El tipo H2 se suele encontrar en adsorbentes que contienen poros de acceso estrecho y cuerpos de por anchos, denominados de cuello de botella. El tipo H3, que no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta, se observa con agregados de partículas laminares dando lugar a poros laminares, que a menudo también, abarcan el rango de los macroporos. El tipo H4 suele también estar asociado a los poros laminares, pero en este caso la forma de isoterma tipo I es indicativa de microporosidad.

## A-6 DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO Y TAMAÑO PROMEDIO DE PORO

La distribución de diámetro de poro es calculada por el método BJH, desarrollado por Barret, Joyner y Halenda. En esta técnica se asume que los poros cubiertos se consideran punto de partida. El vaciado de los poros cubiertos con el descenso en la presión relativa es evaluado para obtener una distribución de diámetro de poro. La distribución de diámetro de poro se calcula de acuerdo con la ecuación de Kelvin (ecuación A-2). De este valor y la diferencia de volumen antes y después del incremento, el volumen de los poros vacíos es el incremento calculado. Los poros no están completamente vacíos. La multicapa característica para una cierta presión parcial permanece sobre la superficie del poro. Los cálculos son corregidos para este efecto. Dependiendo si este método es aplicado a la etapa de adsorción o desorción de la isoterma el máximo de la isoterma en la distribución de diámetro de poro se refiere a diámetro de poro BJH adsorción o diámetro de poro BJH desorción. Debido a que se asume que la ecuación Kelvin no se cumple completamente en mesoporos pequeños, el diámetro de poro real debe variar un poco del valor calculado. Pero en un sentido relativo las distribuciones BJH son correctas.

$$\frac{p}{p_o} = \exp\left(-\frac{2\gamma v^l}{r_k * RT}\right)$$

donde:  $p/p^0$  = presión de vapor relativa sobre una superficie curva

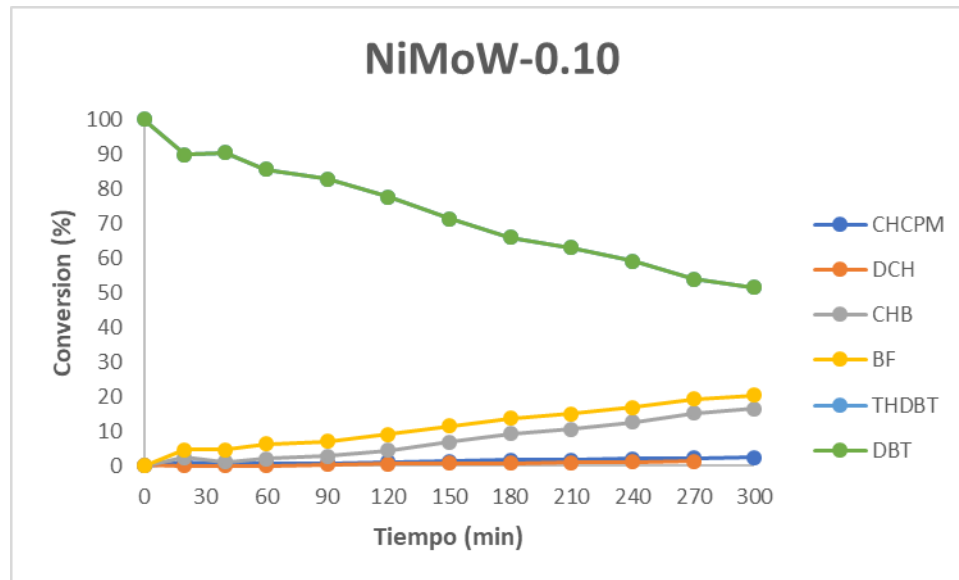
$V^l$  = volumen molar del líquido

$\gamma$  = tensión superficial

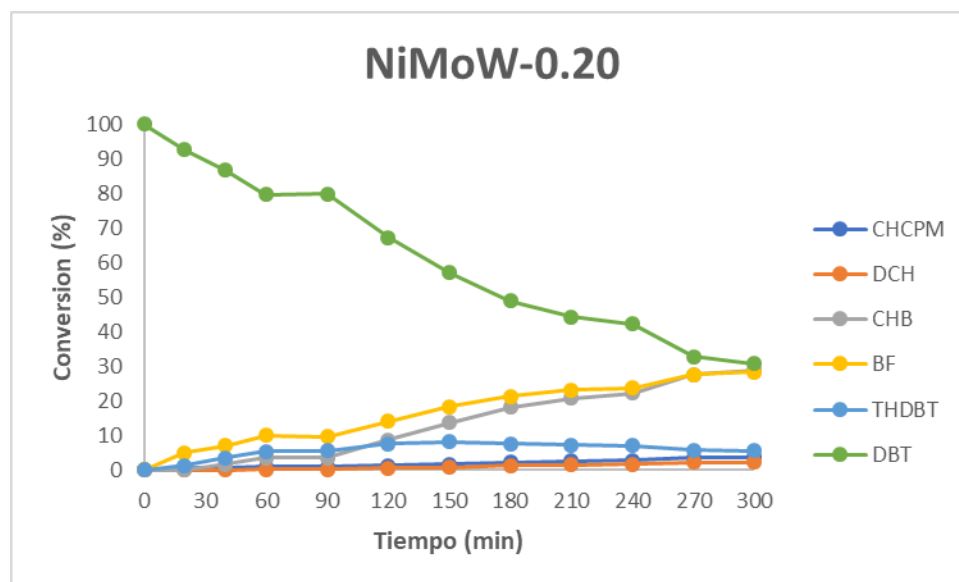
$r_k$  = radio de curvatura

## APÉNDICE B

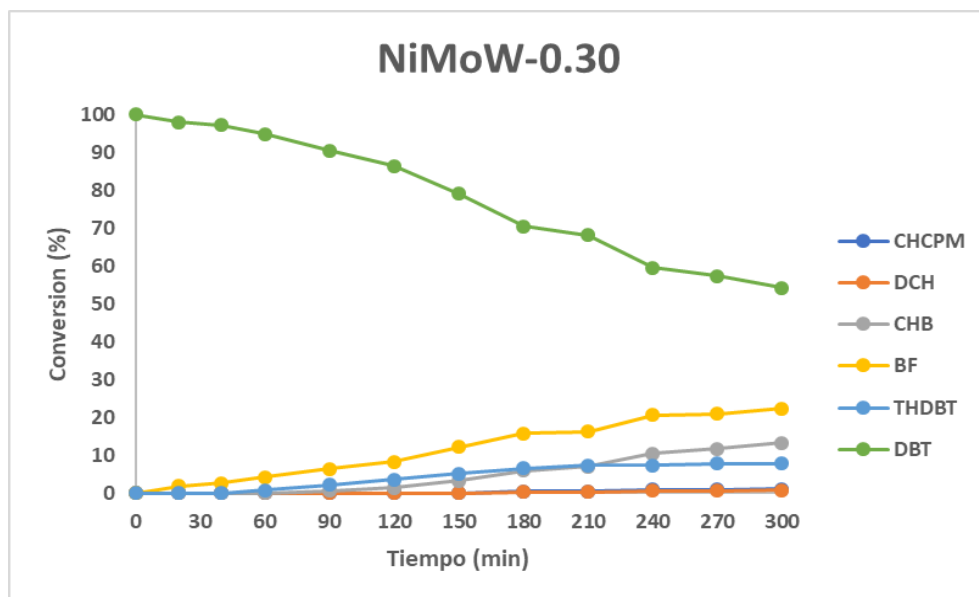
### GRÁFICAS DE AVANCE DE REACCIÓN DE LA HDS DE DBT PARA LOS CATALIZADORES NiMoWS



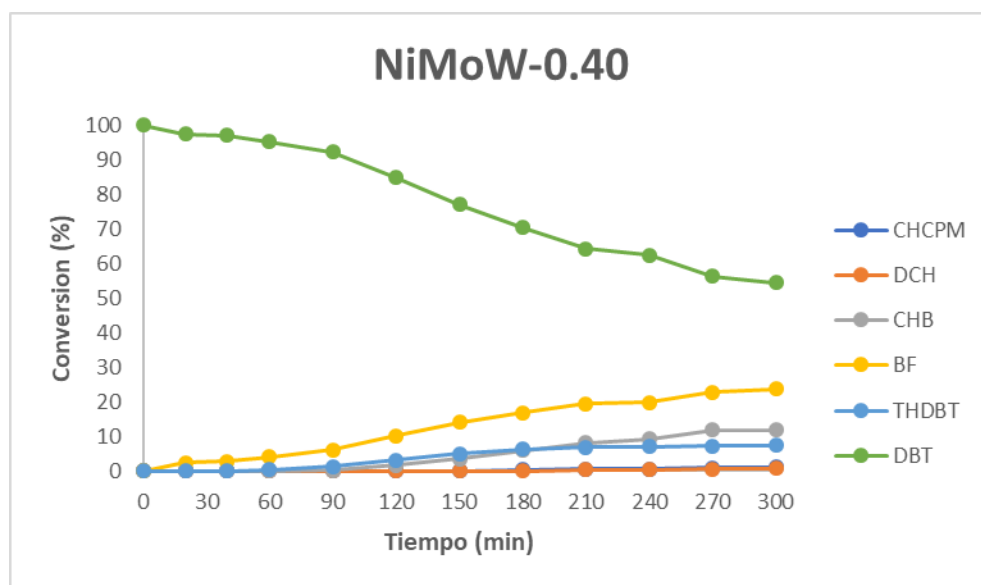
**Fig. B.1.** Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador NiMoW-0.10



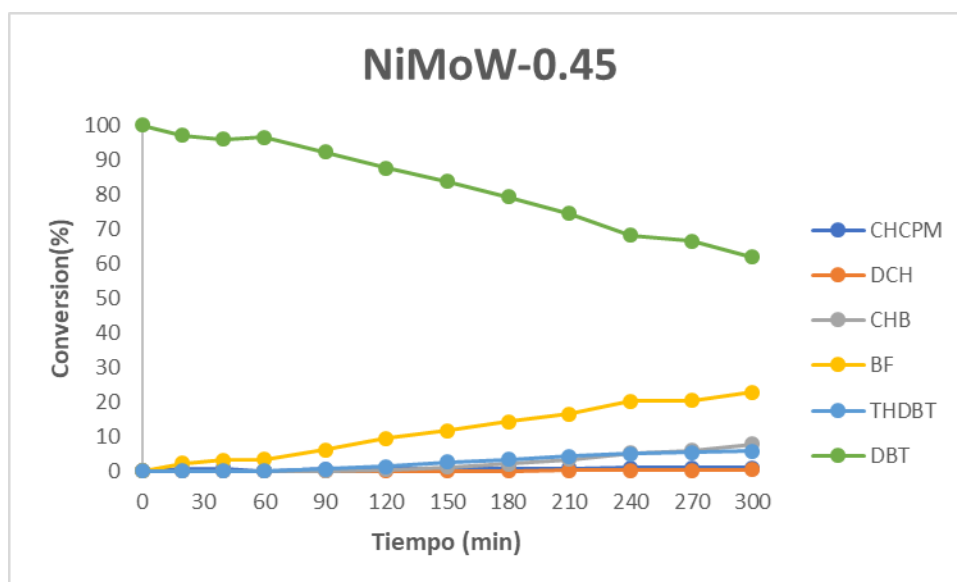
**Fig. B.2.** Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador NiMoW-0.20



**Fig. B.3.** Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador NiMoW-0.30



**Fig. B.4.** Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador NiMoW-0.40



**Fig. B.5.** Avance de reacción de la HDS de DBT para el catalizador NiMoW-0.45