

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS Ni-Mo-W TIPO  
NEBULA Y SOPORTADOS PARA LA REACCION DE HDS DEL DBT”.**

---

**T E S I S**

que para obtener el grado de  
**MAESTRO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Presenta:

**YADIRA GOCHI PONCE**

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

Chihuahua, Chihuahua

Junio del 2004.

---

# Dedicatorias

*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: La voluntad*  
*Albert Einstein*

Dedico ésta tesis a los seres que más amo en la vida, porque a pesar de la distancia siempre están en mi mente:

## **Mis papás y mis hermanitos**

Mi amiga y hermana: Janeth Vargas y Paty Ramírez

Por confiar en mí, por su apoyo y compartir conmigo momentos muy importantes de mi vida

---

---

## **Agradecimientos**

Gracias a Dios por las cosas grandes y maravillosas que ha hecho en mí, por extender sus manos y nunca abandonarme...

A mis papás: Herculano Gochi Espinosa y Ma. Celina Ponce Galván, por toda su ayuda en mi vida, por estar siempre conmigo, por ser también mis maestros...porque no me bastarían mil años para agradecerles todo lo que me dan. A mis hermanitos: Roberto Carlos, Jorge Luis y Rafael, por ser unos niños muy positivos siempre y por apoyarme. A mi abuelita: Remedios Galván por todo su amor y por ser un gran ejemplo de persona para mí. A mis abuelitos Alfredo Gochi y Ernestina Espinosa, por su apoyo y cariño. A todos mis tíos por ser una familia muy unida y considerarme siempre. A la familia de Paty García (Cachito, Gaby, Cris y Any) por ser tan buenas personas conmigo.

Al Dr. Gabriel Alonso, por permitirme trabajar con él, por su apoyo, su comprensión, por estar siempre dispuesto a escucharme y por sus consejos.

A mis profesores de las clases de maestría: M.C. Obed Chimal, Dr. Francisco Espinoza, Dr. Alfredo Aguilar, Dr. Gabriel Alonso, Dr. Erasmo Orrantía, Dr. Horacio Flores, Dr. Roberto Martínez, Dr. Luis Fuentes, Dr. Andres Matutes, Dr. Alberto Duarte, Dr. Rigoberto Ibarra, Dra. Citlalli, Dr. Carlos Domínguez, Dr. J. Gpe. Murillo y Dr. Miguel A. Neri, por su valioso tiempo y enseñanza.

A los técnicos, siempre tan amables y serviciales que me apoyaron y que forman parte importante en la caracterización de los materiales de éste trabajo: Dr. Francisco Paraguay, Dra. Hilda Esparza, Ing. Carlos Ornelas, M. C. Armando Reyes, Ing. Daniel Lardizabal, Ing. Wibert Antúnez, Ing. Enrique Torres, Ing. Silvia y Miriam.

Al Lic Federico Stockton por su apoyo y por considerarme y a la Lic. Soraya Hernández por su paciencia y ayuda en mi documentación, así también a Vivi, Rosy y a Mary por su amabilidad.

A mis buenos amigos: Carlos Ornelas y su esposa Oly, Any Valenzuela, la China, Paco, Jezreel, Coco, Vero, Claudia e Isis. En general a todos mis compañeros y amigos de maestría. A los que no están presentes y que también son grandes amigos y me brindaron su apoyo incondicional: La Dra. Lorena Alvarez y el Dr. Jaime Espino. A mis compañeros y amigos del laboratorio de Catálisis: M.C. Manuel Roman, Luis de la Torre, Hugo Nava, Gladis Loya y Gilberto. A todas las personas de aquí de CIMAV, gracias por su atención y apoyo.

---

**RESUMEN** de la tesis de **Yadira Gochi Ponce**, presentada como requisito para la obtención del grado de MAESTRIA EN CIENCIAS DE MATERIALES. Chihuahua, Chih., Junio del 2004.

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS Ni-Mo-W TIPO NEBULA Y SOPORTADOS PARA LA REACCION DE HDS DEL DBT**

Resumen aprobado por:



Dr. Gabriel Alonso Núñez  
Director de Tesis

Este trabajo presenta el efecto de diferentes agentes sulfurantes en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W, del tipo "NEBULA". Los materiales fueron preparados a partir de sales solubles en agua (heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio y nitrato de níquel) por precipitación directa de las sales de amonio con nitrato de níquel, generando el precursor trimetálico:  $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{-O}$ . Se utilizó: Ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dimetil disulfuro (DMDS) y dimetil sulfuro (DMS) en hidrógeno a  $400^\circ\text{C}$ , durante 2 horas para sulfurar el precursor, obteniendo los catalizadores  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$  y  $\text{NEB}_{\text{DMS}}$  (serie No. 1), los cuales se evalúan en la reacción de hidrosulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). La sulfuración con DMDS y DMS es menos contaminante para activar los catalizadores, el  $\text{H}_2\text{S}$  es altamente tóxico. Posteriormente se realizaron algunas modificaciones al método de obtención del precursor mediante evaporación y uso de rampa de calentamiento, generando los catalizadores  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  (serie No. 2), respectivamente. Finalmente se prepararon catalizadores soportados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (serie No.3), los cuales son NEB1 (con 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), NEB2 (con 25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y NEB3 (con 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Los catalizadores se caracterizaron por DRX, MEB, MET y AQE, las propiedades texturales se evaluaron por los métodos BET y BJH, finalmente la determinación de la actividad catalítica, selectividad y conversión en la reacción HDS del DBT se evaluó por CG.

Se encontró una actividad catalítica similar entre  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$  y una mayor conversión de DBT que el catalizador  $\text{NEB}_{\text{DMS}}$ . Sin embargo, éste resultó más selectivo hacia bifenilo (BF). Después de reacción, los catalizadores  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$  se nombraron  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}(2)$ ,  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}(2)$ . Estos exhiben mayor actividad y área superficial después de la segunda prueba catalítica.

Se reflejó un efecto positivo al incrementar el área superficial conforme aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los catalizadores. No obstante, la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye la actividad catalítica.

**Palabras clave:** Sulfurantes, trimetálicos, NEBULA, precipitación, hidrosulfurización, soportados.

# CONTENIDO

Introducción.....	1
Justificación.....	vi
Objetivos.....	viii
Hipótesis.....	ix
Metas.....	x
1. Marco Teórico.....	1
1.1. La importancia del hidrotratamiento.....	1
1.1.1. Objetivos del hidrotratamiento.....	1
1.2.2. Catalizadores para hidrotratamiento.....	4
1.2. Control catalítico.....	5
1.3. Preparación de catalizadores industriales.....	5
1.4. Desarrollo del catalizador.....	5
1.3.1. La actividad.....	6
1.3.2. La selectividad.....	6
1.3.3. La estabilidad.....	6
1.3.4. El precursor de la fase activa.....	7
1.3.5. El soporte.....	8
1.3.5.1. La influencia de $Al_2O_3$ .....	9
1.3.5.2. El método Sol-gel.....	11
1.3.6. Resistencia mecánica y térmica.....	13
1.3.7. La regenerabilidad.....	13
1.3.8. La morfología.....	13
1.3.9. Respeto al medio ambiente.....	14
1.4. Consideraciones para un buen catalizador.....	15
1.5. Los sulfuros de metales de transición (STM).....	16
1.5.1. Comportamiento de los STM.....	17
1.6. La sulfuración del catalizador.....	18
1.6.1. Estructura de los sulfuros de Mo y W.....	20
1.6.2. Impacto del azufre sobre la sulfuración.....	22
1.7. NEBULA, un catalizador interesante.....	25

2. Metodología.....	28
2.1. Catalizadores máxicos.....	28
2.1.1. Preparación del precursor.....	28
2.1.2. Sulfuración del precursor.....	29
2.1.2.1.Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S).....	29
2.1.2.2. Dimetil disulfuro (DMDS).....	30
2.1.2.3.Dimetil sulfuro (DMS).....	30
2.2.Evaporación en la preparación del precursor.....	30
2.3. Uso de rampa de calentamiento.....	31
2.4. Catalizadores soportados.....	31
2.4.1. Preparación del precursor con 5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
2.4.2. Preparación del precursor con 25% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
2.4.3. Preparación del precursor con 50% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
2.5. Reacción de HDS del DBT.....	34
2.5.1. Cálculo de conversión, K y selectividad.....	35
2.6. Caracterización de catalizadores.....	36
2.6.1. Medición de área superficial (BET).....	36
2.6.2. Difracción de rayos X.....	38
2.6.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	39
2.6.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	40
2.6.5. Análisis Químico Elemental (AQE).....	40
3. Resultados y discusión.....	42
3.1. Catalizadores máxicos.....	42
3.1.1. Serie No. 1: Diferentes agentes sulfurantes y segunda prueba catalítica.....	42
3.1.1.1. Caracterización del área superficial (BET).....	42
3.1.1.2. Isotermas de adsorción-desorción. ....	43
3.1.1.3. Distribución de tamaño de poro (BJH).....	44
3.1.1.4. Difracción de rayos X (DRX).....	46
3.1.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	47
3.1.1.5.1. Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	49
3.1.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	49



3.2.1.6.1. <i>Mapeo elemental del catalizador NEB1</i> .....	87
3.2.1.6.2. <i>Mapeo elemental del catalizador NEB2</i> .....	89
3.2.1.6.3. <i>Mapeo elemental del catalizador NEB3</i> .....	92
3.2.1.7. <i>Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT</i> .....	94
4. Conclusiones.....	96
5. Referencias.....	98



## **Introducción**

La búsqueda permanente de nuevos combustibles y fuentes de energías alternativas a las tradicionales, forma parte de las políticas estratégicas asumidas por los gobiernos para mantener o lograr el desarrollo de los países.

La crisis energética de la década de los 70's propulsada por el aumento del precio del petróleo, fue la primera de las motivaciones de dichas investigaciones. Esta alza no sólo causó estragos económicos sino que también, impactos sociales y políticos a nivel mundial que se arraigaron en la conciencia colectiva, al poner de manifiesto la excesiva dependencia que los países desarrollados sostenían frente al petróleo, gestándose de este modo una política estratégica en torno al tema de la energía y cuyo fin último consiste en la obtención de sustitutos a los hidrocarburos, especialmente al petróleo, además de nuevas fuentes energéticas que permitan plena autonomía [1].

Con el paso del tiempo se constató una caída del precio del petróleo y se abandonaron, al menos en parte, los fondos destinados a investigación y desarrollo en dichas áreas y no fue sino hasta la década de los 90's que retomaron popularidad debido al surgimiento de una nueva amenaza, ahora de carácter ambiental: el cambio climático [2].

El cambio climático, del cual ya se hablaba en la esfera científica mundial a finales de los años 80's corresponde al aumento de la temperatura del planeta (calentamiento global), debido al incremento de las concentraciones de los gases cuyo espectro de absorción está en el rango del IR, conocidos comúnmente como gases invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ ,  $\text{NO}_x$ , CFC, HFC), como consecuencia tanto de la combustión masiva de combustibles fósiles, como de nuevas prácticas agrícolas.

---

El cambio climático como problemática ambiental, a diferencia de la contaminación, no es de carácter local e involucra por tanto la búsqueda de soluciones globales. Es en este escenario que surgió en 1992 un instrumento legal en el que se perfilaron recomendaciones generales acerca de las políticas a seguir tanto en los países desarrollados como en vías de desarrollo. Entre las recomendaciones están aquellas vinculadas directamente con la búsqueda de soluciones para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la utilización de combustibles fósiles, la realización de estudios acerca de la vulnerabilidad de las naciones frente al cambio climático y a determinar cuáles son sus condiciones de adaptación frente a éste. Sin embargo hasta 1997 cuando se realizó la cuarta conferencia de las Partes (COP4) en Japón, en que se bosquejaron lineamientos específicos y medidas concretas en torno a la problemática del calentamiento global, se concibe la idea como una responsabilidad de todas las naciones [3].

Por otra parte, la refinación, se ha convertido en un gran negocio, ya que los productos de refinación del petróleo son la fuente principal de los combustibles usados para la transportación, fabricación y calefacción de los hogares. La demanda en el mundo entero, incluyendo la energía nuclear, el carbón, el gas y el aceite, es equivalente a 140 millones de barriles de petróleo diarios. El petróleo es responsable del 46% del total. Así que, 65 millones de barriles de petróleo por día son refinados para nuestro uso, para mover nuestros autos, camiones, aviones, autobuses y barcos, para la energía de los motores de diesel, para facilitar los procesos de fabricación y mantenernos acondicionados nuestros hogares y nuestros lugares de trabajo, además de cientos de productos, de limpieza, cosméticos, polímeros, plásticos, así que nosotros no podemos alejarnos de la petroquímica.

Es por ello que la refinación es un gran negocio y la refinería del petróleo

esta realizándose en las siguientes funciones principales:

- *Separación* del petróleo crudo en fracciones basándose en su punto de ebullición, esto es, destilación
- *Conversión* de los materiales en fracciones para obtener productos o intermediarios, por ejemplo la producción de gasolina
- *Tratamiento* de fracciones a productos ambientalmente amistosos, esto es, bajo contenido de azufre en las gasolinas o combustibles
- *Mezclado* de las fracciones convertidas y tratadas, así como aditivos, para lograr las especificaciones de los productos deseados

En la refinación del petróleo, solamente las unidades diseñadas para el tratamiento o conversión contienen catalizadores. Es aquí donde las reacciones catalíticas juegan roles muy importantes en nuestra vida. Muchas reacciones biológicas que nuestro cuerpo humano realiza, como las reacciones que controlan el funcionamiento del cerebro y otros órganos vitales, son catalíticas. La fotosíntesis y la mayoría de los procesos químicos que son muy utilizados en la tecnología química son también reacciones catalíticas. Desde la refinación de petróleo y la producción de químicos por hidrogenación, deshidrogenación, oxidación parcial y arreglos moleculares inorgánicos (isomerización, ciclización) a síntesis de amonio y fermentación [4].

De importancia indudable cabe mencionar los procesos de hidrotratamiento que incluyen una gran variedad de procesos de hidrogenación catalítica, en los cuales los hidrocarburos insaturados se hidrogenan y se remueve S, N, O y metales de las corrientes de hidrocarburos. [5-8] En HDS los hidrocarburos se tratan con H<sub>2</sub> y catalizadores para saturarlos y fraccionar los enlaces C-S a fin de eliminar los compuestos indeseables o convertirlos a compuestos menos perjudiciales, donde la mayor parte del azufre es convertido en sulfuro de hidrógeno que es removido como gas del proceso. La remoción del azufre

conlleva gran importancia por ser un contaminante precursor de la lluvia ácida y un veneno en los procesos industriales.

La producción de combustibles limpios para transportes a través de hidrotratamientos y especialmente hidrosulfurización profunda (HDS) ha atraído recientemente la atención debido a la introducción de nuevas legislaciones ambientales. A fin de cumplir con las especificaciones se ha incrementado la búsqueda de nuevos catalizadores catalíticamente más activos. Los sulfuros de metales de transición, particularmente los de molibdeno y tungsteno son muy usados en HDS [6]. Así mismo se ha encontrado que el uso de DMDS genera sulfuros con actividad catalítica tan alta como los preparados con  $H_2S$ . Recientemente Stuart L. Soled y co [9], prepararon precursores catalíticos trimetálicos de Ni-Mo-W y encontraron que al sustituir parcialmente el molibdeno por tungsteno se obtiene una fase amorfa, cuya descomposición y sulfuración produce materiales catalíticamente activos.

En este trabajo se presentan los catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W del tipo "NEBULA" [9-10], másicos y soportados. Los catalizadores másicos se clasifican en 2 series, la primera corresponde al estudio de 3 agentes sulfurantes diferentes. Debido a que los catalizadores a nivel comercial son vendidos en forma de óxido inactivo y la fase activa del sulfuro es obtenida por un pretratamiento usando diferentes agentes sulfurantes  $H_2S$ , RSH,  $CH_3-S-S-CH_3$  (DMDS) o  $CH_3-S-CH_3$  (DMS). Hallie ha mostrado que existe una fuerte dependencia de la actividad en HDS sobre la naturaleza del agente sulfurante [11-12]. Consecuentemente en el presente trabajo se utilizaron los agentes  $H_2S$ , DMDS y DMS, buscando reemplazar el uso de  $H_2S$  por ser un reactivo muy contaminante y estudiando los efectos diferentes en la reacción de HDS del DBT, algunos de estos efectos se presentan en la segunda serie en donde se realizaron algunas variantes en

el método de preparación del precursor para la obtención de los catalizadores másicos.

Por otro lado, es bien sabido que el soporte juega un rol fundamental en la determinación de la estructura y actividad de los catalizadores soportados. En las reacciones de hidrotratamiento la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el soporte que generalmente se usa en aplicaciones comerciales. Debido a las regulaciones ambientales exigentes se requieren catalizadores con actividades de 4 ó 5 veces mayores que las existentes. [13]

Los catalizadores soportados que en éste trabajo se presentan fueron preparados partiendo de las mismas sales del precursor. Se obtuvieron mediante la adición de diferente contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con la finalidad de estudiar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores ante la reacción de HDS.

## **Justificación**

Inicialmente los productores de vehículos cumplieron las normas de emisión de gases con convertidores catalíticos simples en los vehículos a gasolina y mejoramientos del motor en los vehículos a diesel. Ahora, las normas más estrictas requieren catalizadores más activos y tecnologías avanzadas de control, debido a que el azufre impide el uso de métodos convencionales y avanzados para el control de contaminantes vehiculares. Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles produce un beneficio, el cual aumenta conforme disminuyen las emisiones totales de contaminantes.

La disponibilidad de los crudos, los cambios en la calidad y la estructura del mercado de combustibles han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que permitan la refinación y/o reformación de las fracciones pesadas del petróleo hacia fracciones ligeras y la eliminación de heteroátomos, todo esto aunado a la necesidad de proteger el ambiente se ha encaminado al desarrollo de catalizadores altamente activos y selectivos para hidrotratamiento catalítico de los hidrocarburos, principalmente en la hidrodesulfuración (HDS), que es uno de los problemas más urgentes que tiene la industria del petróleo.

### **TENDENCIAS GLOBALES HACIA LOS COMBUSTIBLES DE BAJO AZUFRE**

Se han realizado progresos en muchas partes del mundo para reducir los niveles de azufre en los combustibles. Las zonas que han cambiado a combustible de bajo azufre han visto mejoramientos inmediatos en la calidad del aire, y otras zonas también han aprovechado las ventajas de los combustibles de bajo azufre para promover programas relacionados al mejoramiento de la calidad del aire. Las regulaciones ambientales cada vez

más estrictas en los países desarrollados han forzado a los productores de autos y a las refinerías a aplicar su impresionante capacidad técnica y organizacional para producir vehículos y combustibles que cumplan los objetivos indicados. Al mismo tiempo, retos ambientales de largo plazo están impulsando un mayor desarrollo tecnológico en anticipación a requerimientos más estrictos en el futuro [15].

El presente trabajo de investigación se enfoca a obtener catalizadores para hidrotratamiento de hidrodesulfuración (HDS), basados en Ni-Mo-W de acuerdo con la obtención del precursor reportada en la patente de los catalizadores para hidrotratamiento: Níquel Molíbdotungstos [10]. De acuerdo con la literatura, se obtienen catalizadores con alta actividad catalítica y propiedades excepcionales, mejores que los catalizadores CoMo y NiMo soportados en  $Al_2O_3$  y reportados durante más de 50 años.

## Objetivos

- Obtener catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W tipo “NEBULA” y probarlos en la reacción de HDS del DBT.
- Probar diferentes agentes de sulfuración en la obtención de los catalizadores
- Preparar geles para la obtención de los precursores de catalizadores soportados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$



## Hipótesis

A partir de las sales precursoras obtenidas por el método reportado en la patente "NEBULA", se obtendrán catalizadores másicos con mejores actividades catalíticas que las que presentan los catalizadores comerciales soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Así mismo, el uso de DMDS y DMS como agentes sulfurantes competirán con el  $\text{H}_2\text{S}$  en la obtención de catalizadores con alta actividad para la reacción de HDS.

## **Metas**

- Estudiar las propiedades catalíticas y superficiales de los materiales obtenidos.
- Analizar el efecto de los diferentes agentes sulfurantes en la obtención de los catalizadores antes y después de la reacción.
- Analizar el efecto de variantes en el método de obtención del precursor.
- Generar catalizadores con alta área superficial.
- Caracterizar los materiales por BET, DRX, MEB, EDS, MET y EAA.
- Evaluar las propiedades catalíticas en la reacción de HDS del DBT

# **1. Marco Teórico**

## **1.1. La importancia del hidrotratamiento**

*Hidrotratamiento* es el nombre genérico aplicado a una amplia colección de procesos usados en la refinería y en muchas operaciones petroquímicas. De tal manera que se tienen diferentes procesos tales como hidrodesulfurización (HDS), hidrogenación (HDN) y muchos otros nombres que son dados dependiendo de las especies que son tratadas (nafta, residuos, etc.) Todos estos procesos son muy usados para limpiar las corrientes, removiendo azufre, nitrógeno, olefinas y otros átomos o grupos de moléculas que no son deseados, de tal manera que los productos obtenidos son más valiosos, porque permiten regulaciones en el ambiente.

Un esfuerzo importante se ha desarrollado en Europa y los Estados Unidos de hacer mejores los combustibles diesel. Los motores diesel tienen la tendencia desafortunada a hacer humo y las moléculas que contienen el sulfuro o los compuestos aromáticos contribuyen pesadamente a esta tendencia. Las regulaciones se han decretado para reducir los niveles de ambos; el azufre ha sido removido por hidrotratamiento con  $H_2S$  y los aromáticos pueden convertirse en cicloparafinas.

Como su nombre lo implica "hidrotratamiento", todos estos procesos implican la operación en ambiente de hidrógeno, usualmente a presiones elevadas, 500 psi. Tales procesos se basan en el sulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ).

### **1.1.1. Objetivos del hidrotratamiento**

Un organigrama detallado del proceso para una refinería moderna muestra las unidades del hidrotratamiento dispersadas en todas partes, además de que trata una variedad de corrientes. En cada caso, los

objetivos de proceso determinan las condiciones bajo las cuales funcionan las unidades.

1. Las alimentaciones para reformación son hidrotratadas para quitar el azufre por debajo de 1 ppm. Esto protege a los catalizadores de platino, los cuales son sensibles al azufre. Los ingenieros de refinería llaman a esto tratamiento del nafta. Los naftas ligeros y pesados se reforman a menudo por separado y son pretratados en un hidrotratador independiente que se puede asociar a cada reformador. El tratar de la nafta es también un campo común en la fabricación de productos petroquímicos.

2. Las alimentaciones por Craqueo del Fluido Catalítico (por sus siglas en inglés FCC) son tratadas para remover el azufre y el nitrógeno e incrementar la relación hidrógeno/carbón (H/C) para mejorar la reactividad de craqueo. Este pretratamiento se realiza para reducir las emisiones de azufre y no precisamente para incrementar los rendimientos de craqueo del FCC.

3. Las alimentaciones para el hidrocrqueo son hidrotratadas para remover nitrógeno, un veneno para los catalizadores ácidos. Esta variación es llamada hidrogenación, esto asegura que el azufre es también reducido.

4. Las alimentaciones tienen que ser mezcladas para que el diesel y los combustibles de turbina sean hidrotratados para remover el azufre y los aromáticos; obteniendo productos de combustión más limpios, con menos humo y menos emisiones de azufre. Esto se realiza por especificaciones ambientales.

5. Las alimentaciones tienen que ser mezcladas para que la gasolina sea hidrotratada para remover el azufre. Cuando esas corrientes incluyen naftas para FCC, las olefinas son simultáneamente reducidas y se

consume hidrógeno. Esto es también realizado para regulaciones ambientales.

6. La destilación de compuestos residuales a temperaturas mayores de 1000°F es tratada para remover azufre, níquel y vanadio. Se usan altas presiones y temperaturas, lo cual hace los procesos más caros. Los residuos son hidrotratados por razones importantes:

- Producir combustibles con bajo contenido de azufre.
- Reducir el rendimiento del coque o hacerlo más limpio, lo cual es valioso para aplicaciones en electrodos, por medio de un pretratamiento.
- Proteger los catalizadores en FCC de la contaminación, a través de un pretratador para procesos FCC.
- Convertir las fracciones de alto punto de ebullición en productos más valiosos con un hidro craqueo, basándose en reacciones de craqueo térmicas a temperaturas altas.

Todas estas aplicaciones usan diferentes variaciones en la química y composición del catalizador. El catalizador contiene 10-25% de sulfuro de molibdeno promovido por 3-6% de sulfuros de cobalto ("moli cobalto) o níquel ("moli níquel"). Todos ellos han sido soportados sobre una superficie con alta área superficial de alúmina, con distribuciones de tamaño de poro elegidas cuidadosamente para permitir el fácil acceso de las moléculas en la alimentación a los sitios activos. [14]

A nivel industrial el hidrotratamiento es llevado a cabo como se muestra en la Fig. 1 y la sección del catalizador en el reactor puede observarse de manera esquemática en la Fig. 2.

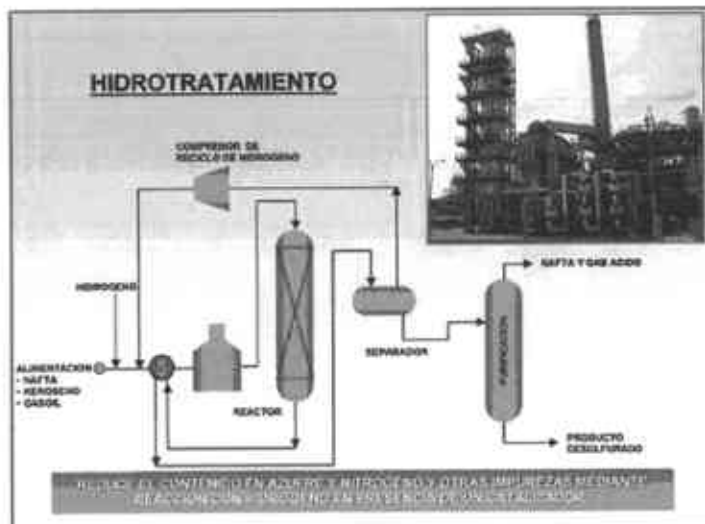


Fig. 1 El Hidrotratamiento [15].

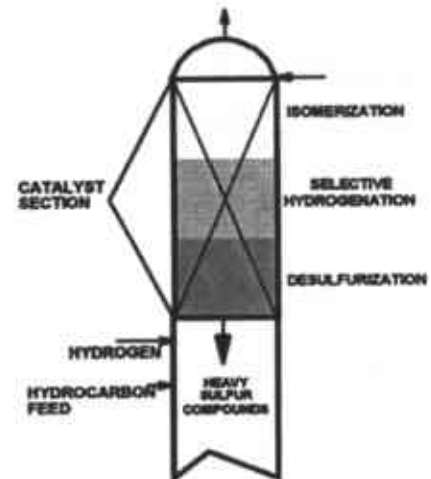


Fig. 2 Sección del catalizador en el reactor [14].

### 1.1.2. Catalizadores para hidrotratamiento

Para que un catalizador funcione en hidrotratamiento, debe ser un material capaz de trabajar bien en un ambiente que sea rico en azufre. Esto puede sonar trivial pero no lo es. El platino, el níquel y otros metales son muy activos como catalizadores para la hidrogenación, pero solamente en la ausencia de azufre.

Desde un inicio del desarrollo de la catálisis, el desafío era encontrar un catalizador activo en la hidrogenación que pudiera sobrevivir en un sistema donde la alimentación contenía altos niveles de azufre. La respuesta lógica, ahora es muy bien conocida, utilizando un sulfuro del metal. Un exámen de los sulfuros de metal demuestra que varios son catalíticamente activos y el más utilizado es el sulfuro del molibdeno,  $\text{MoS}_2$ . Hoy en día los catalizadores para hidrotratamiento comerciales están basados en este compuesto.

Antes de la segunda guerra mundial, se desarrollaron investigaciones profundas sobre el  $\text{MoS}_2$ , específicamente en Alemania. La investigación se centró en catalizadores que podrían ser efectivos en los alquitranes de carbón que por hidrotratamiento producen gasolina.

## 1.2. Preparación de catalizadores industriales

La preparación de catalizadores es descrita como un arte para algunos o como una ciencia por otros y tiene como objetivo fundamental la obtención de un material que satisfaga los criterios para las cuales fue diseñado. Con frecuencia la preparación se lleva a cabo en diferentes etapas relativamente complejas y que dependen de un número importante de parámetros difíciles de dominar simultáneamente. Es indispensable verificar que la formulación optimizada en el laboratorio sea extrapolable a la escala piloto y a la escala industrial en condiciones económicamente aceptables.

## 1.3. Desarrollo del catalizador

En el desarrollo de un catalizador industrial se requiere trabajar sobre una amplia variedad de propiedades para que este sea eficiente en una reacción en particular. La siguiente Fig 3 muestra una pirámide con los pasos a seguir en el desarrollo de un catalizador industrial exitoso y la Fig. 4 muestra las diferentes presentaciones de los catalizadores en el mercado.

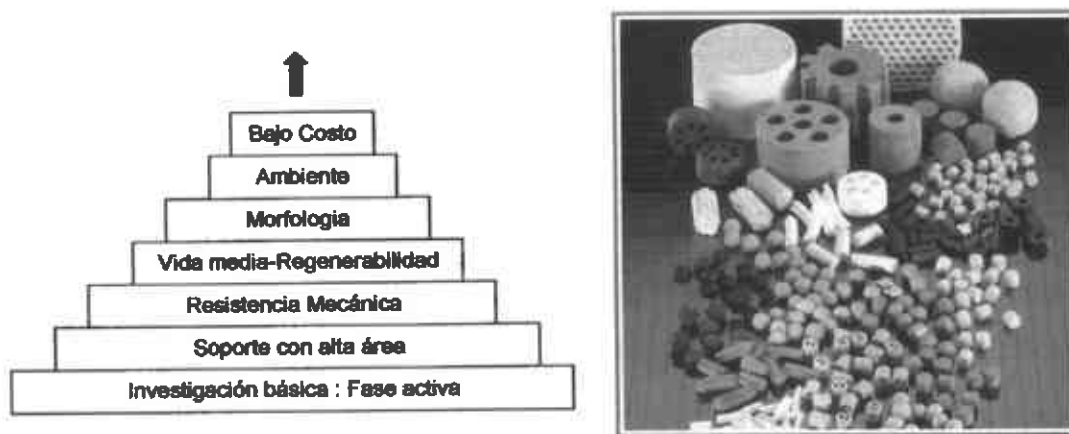


Fig. 3 Pirámide hacia un catalizador exitoso [16]. Fig.4 Catalizadores Industriales [17].

La base de la pirámide involucra la gama de agentes activos y de los precursores a emplear para producirlos en la forma deseada. Parte

fundamental de esta etapa son los parámetros cinéticos de reacción, esto es, un alto rendimiento a producto por unidad de tiempo. Así, la fase activa correcta es la base en la preparación de un catalizador. Sin esta pieza no podrá ser obtenido un material exitoso sin importar que tan buenos sean los otros parámetros. Estos parámetros cinéticos son las propiedades comunes utilizadas para describir el comportamiento de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

### **1.3.1. La actividad**

Una buena actividad, es decir, una velocidad de reacción elevada, se traducirá en una productividad elevada, un reactor de pequeño volumen, la utilización de una pequeña cantidad de catalizador, o bien por el funcionamiento bajo condiciones de operación poco severas, en particular a temperaturas relativamente bajas que permitirán operar con una buena selectividad y estabilidad en un dominio termodinámico favorable.

### **1.3.2. La selectividad**

Una buena selectividad permite obtener buenos rendimientos del producto deseado reprimiendo reacciones indeseadas, paralelas o consecutivas. La textura del catalizador, en particular volumen y distribución de poros, deben optimizarse con el objeto de atenuar las limitaciones difusionales internas que, en el caso de las reacciones consecutivas, provocan la caída de la selectividad.

### **1.3.3. La estabilidad**

La principal característica de una buena estabilidad viene dada por una evolución muy lenta del catalizador bajo las condiciones de reacción y de generación. En realidad, solo teóricamente es posible concebir un catalizador que permanezca inalterado con el transcurso de una



reacción, en la práctica esto es imposible. Entre las causas que hacen que ocurra una evolución progresiva del catalizador con la subsecuente pérdida de actividad, selectividad o de solidez se tienen:

- La deposición de coque sobre ciertos catalizadores por la intervención de reacciones parásitas como hidrogenólisis, polimerización, ciclización y transferencia de hidrógeno.
- El ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos, los productos o envenenantes.
- La pérdida de algún agente volátil como el cloro en reformación.
- El aumento de tamaño de los cristales de un metal soportado (sinterización).
- El cambio de la estructura cristalina del soporte.
- La adsorción progresiva de envenenantes presentes en la carga o en los productos. (Generalmente las cargas de alimentación no son compuestos puros sino que son mezclas que contienen impurezas que a veces hay que eliminar).

#### **1.3.4. El precursor de la fase activa**

No debe existir ninguna interacción entre la especie precursora y la superficie del soporte. En este caso, cuando se elimina al solvente se formarán innumerables cristalitas de la sal precursora, el tamaño de los cuales dependerá de la concentración de la sal en la solución impregnante. Es poco común encontrar un sistema en el cual el ión que contiene al metal no interaccione de alguna manera con el soporte y aunque se diga que el método utilizado es impregnación, es muy posible que se lleven a cabo ciertas interacciones químicas.

La elección del precursor de la fase activa para la preparación del catalizador, deberá tomar como criterio: su fácil descomposición para evitar que queden residuos en superficie, su solubilidad y el procedimiento de preparación a emplear.

### **1.3.5. El soporte**

Uno de los conceptos más antiguos del soporte postula que este es una sustancia inerte que proporciona los medios que permiten dispersar un ingrediente costoso; tal como el platino para su uso más efectivo, o un medio que confiera resistencia mecánica a un catalizador débil.

Los requerimientos que debe satisfacer un material que actuará como soporte para partículas metálicas son muy estrictos. Esto implica, que se debe tener mucho cuidado al elegir la naturaleza y composición del material.

En muchas aplicaciones el soporte debe tener una alta área superficial para permitir que cristalitas de la fase activa estén bien separados los unos de los otros. Así también se pueden alcanzar valores de hasta 50 m<sup>2</sup>/g simplemente disminuyendo el tamaño de las partículas.

El área superficial también se caracteriza por la porosidad de los materiales. Los poros se clasifican de manera arbitraria como:

Macroporos: Diámetro de poro > 100nm

Mesoporos: Diámetro de poro > 2nm < 100nm

Microporos: Diámetro de poro < 2 nm

La habilidad de tener y mantener microporosidad y asociado a esto, alta área superficial, esta limitada a muy pocas sustancias: esencialmente la alúmina, la sílica, sus mezclas y el carbón. Otros óxidos no pueden presentar microporosidad, así por ejemplo, los óxidos de los metales de transición pueden prepararse como partículas muy pequeñas no porosas que exhiben áreas típicamente no mayores a 50 m<sup>2</sup>/g o poco usualmente, de máximo 200 m<sup>2</sup>/g. Tanto la sílica como la alúmina pueden encontrarse con áreas de hasta 500-600 m<sup>2</sup>/g mientras que el carbón activado tiene áreas de aproximadamente 1000-1200 m<sup>2</sup>/g.

El carácter ácido-base de la superficie del soporte reviste una gran importancia; excepto en el caso de las reacciones de reformación del petróleo y otras pocas que necesitan el uso de catalizadores

---

bifuncionales, se desea en general que el soporte sea inerte. Mientras que puede ser cierto que, en algunos sistemas no convencionales considerados bifuncionales, el soporte juega un papel muy importante, es cierto también que en muchos casos en reacciones de hidrocarburos tales como reformación de vapor o deshidrogenación, grupos ácidos en la superficie del soporte pueden iniciar polimerizaciones carbocatiónicas de intermediarios insaturados que conducen a la deposición del carbón. El problema de mantener bajo control la deposición de carbón es una tarea difícil.

Para que un catalizador pueda ser llamado "Industrial" debe poseer otras propiedades llamadas secundarias o técnicas, como son: resistencia mecánica y térmica, regenerabilidad, morfología y bajo costo, que están representadas en los pasos de la pirámide [16].

#### **1.3.5.1. La influencia de Alúmina ( $Al_2O_3$ )**

En la industria petroquímica, los catalizadores de molibdeno soportados en  $\gamma$ -alúmina, promovidos por cobalto o níquel han sido ampliamente usados para los compuestos de azufre en HDS. Los catalizadores de molibdeno soportados en  $TiO_2$  han atraído también la atención por su alta reducibilidad al estado de valencia del molibdeno y su alta actividad catalítica para HDS comparada con los catalizadores de molibdeno soportados en  $Al_2O_3$ . Sin embargo los soportes de  $TiO_2$  tienen sistemas no porosos. Sus áreas superficiales son muy pequeñas comparadas a las áreas de la  $Al_2O_3$  y esto se hace más difícil para el peletizado de los materiales. [17]

La alúmina es en gran medida el portador más comúnmente usado en aplicaciones de uso ambiental. Hay diversos tipos de alúmina, de tal manera que se tiene variación en las áreas superficiales, en las distribuciones de tamaño de poro, en las propiedades ácidas superficiales y en las estructuras cristalinas. Un área superficial grande

---

se crea por el tratamiento con calor o calcinando en aire, típicamente cerca de 500°C, donde se forma una red de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20-50 Å de diámetro enlazadas en cadenas de tipo polimérica.

Las transiciones en la fase de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan lugar a una disminución del área superficial física del soporte, lo cual obstruye la especie catalítica activa dentro de su estructura del poro, dando por resultado una pérdida de accesibilidad a los reactivos.

Diferentes formas de la alúmina calcinada han sido identificadas. En conjunto se agrupan denominándose “alúminas de transición” y sus nombres están dados por gamma, delta, theta y así sucesivamente. El término transición se refiere en efecto a que ninguno de estos sólidos es inherentemente estable [4].

El  $\gamma$ -alúmina es formado por la deshidratación de la boehmita y así, hay transformaciones sucesivas durante los tratamientos de calor conforme la temperatura incrementa a otras alúminas de transición, conocidas como  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a aproximadamente 600°C y  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 900°C. Estas son las fases de transición mejor conocidas, aunque algunas otras también han sido reportadas.

Las transformaciones de temperatura ocurren en amplios rangos, mejor descritas en diagramas de Temperatura Tiempo Transformación (TTT) [4].

Los catalizadores de sulfuro de molibdeno soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  han sido muy utilizados en el proceso de HDS en las fracciones del petróleo. Es bien sabido que el soporte tiene un efecto perceptible en la actividad del catalizador; así los efectos del soporte sobre las actividades catalíticas de los catalizadores del molibdeno han sido muy bien estudiados por Muralidhar y colaboradores, Kohno y colaboradores [18], quienes investigaron la reducción del óxido del molibdeno en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  soportado e indicaron que el soporte afecta a la temperatura de la

---

reducción de  $\text{MoO}_3$ , transfiriendo el electrón de  $\text{Ti}^{3+}$  al  $\text{Mo}^{+6}$ , formando así el  $\text{Mo}^{4+}$  que se transformó fácilmente en  $\text{MoS}_2$ .

Shimada y colaboradores [18] estudiaron el efecto del soporte en la actividad catalítica y características de sulfuración en los catalizadores de molibdeno y precisaron que la actividad catalítica en la hidrodesulfurización del dibenzotiofeno disminuía al variar el soporte en el siguiente orden:  $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ . Un método viable para diseñar los catalizadores con actividad favorable es encontrar el soporte y los promotores apropiados que permitan realzar lo mejor posible las características químicas deseadas del catalizador [18].

#### **1.3.5.2. El método Sol-gel**

El método Sol-gel involucra primero la formación de un sol seguida de un gel. Un sol es una suspensión líquida de partículas sólidas del tamaño de 1nm a 1 micra, puede ser obtenido por la hidrólisis y condensación parcial de un precursor, tal como una sal inorgánica o un alcóxido metálico. Poco a poco la condensación de las partículas del sol dentro de la red tridimensional produce un gel, el cual es un material difásico con un sólido encapsulado en un solvente. Los materiales conocidos como acuasol (o acuagel) son aquellos en donde el agua es usada como solvente y alcosol (o alcogel) cuando el solvente es un alcohol. El líquido encapsulado puede ser removido de un gel mediante secado por evaporación o secado con extracción supercrítica (secado supercrítico); los productos sólidos resultantes son conocidos como xerogel y aerogel, respectivamente.

La característica más importante de la preparación sol-gel en los materiales catalíticos es la *facilidad de control*, lo cual se traduce en las siguientes ventajas:

- (i) La habilidad de mantener alta pureza (debida a la pureza de los materiales iniciales);

- (ii) La habilidad de modificar las características físicas tales como distribución de tamaño de poro y volumen de poro;
- (iii) La habilidad de variar la homogeneidad composicional a nivel molecular;
- (iv) La habilidad de preparar muestras a bajas temperaturas;
- (v) La habilidad de traducir componentes severos en un paso sencillo;
- (vi) La habilidad para producir muestras en diferentes formas físicas.

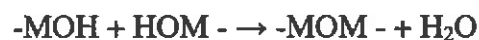
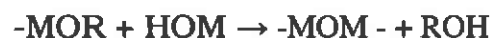
Se puede decir que son cuatro parámetros importantes en la preparación de Sol-gel y estos son: La formación de un gel, el envejecimiento del gel, la remoción del solvente y el tratamiento térmico. La versatilidad de su preparación nos conduce a un buen número de parámetros que pueden ser manipulados en cada uno de esos pasos.

El precursor en la preparación de Sol-gel puede ser cualquier sal metálica (alcóxido) disuelta en un solvente apropiado o una suspensión coloidal estable de soles formados. Los alcóxidos metálicos han sido extensamente utilizados por estar comercialmente disponibles en alta pureza. En el nivel más simple, la química Sol-gel con alcóxidos metálicos puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones:

Hidrólisis:



Condensación:



La hidrólisis ocurre cuando reacciona un alcóxido metálico (MO-R) con agua (H<sub>2</sub>O), ocurriendo que un ión hidroxilo (-OH) ataca al átomo metálico (-M) formando un hidroximetálico (M-OH). Dependiendo de la

---

cantidad de catalizador y agua para que se lleve a cabo la reacción, la hidrólisis puede ser completa si todos los grupos -OR son remplazados por los -OH.

*La reacción de condensación* se lleva a efecto, cuando interactúan un alcóxido (M-OR) con un hidróxido metálico o bien dos hidróxidos metálicos (M-OH), para dar como producto un óxido metálico (M-O-M), liberando la reacción una molécula de agua o una de alcohol [19].

### **1.3.6. Resistencia mecánica y térmica**

En ciertos catalizadores, la conductividad térmica y la capacidad calorífica merecen atención. Un catalizador con buena conductividad térmica permite, en el caso de las reacciones endotérmicas o exotérmicas, disminuir los gradientes de temperatura, tanto en el seno del grano como en el lecho catalítico, favoreciendo la transferencia de calor. En otros casos la capacidad calorífica tiene mucha importancia: en el craqueo catalítico, una capacidad calorífica elevada permite al catalizador en la fase de combustión de coque conducir una gran cantidad de energía térmica para ser consumida en el transcurso de la reacción endotérmica.

### **1.3.7. La regenerabilidad**

El tiempo de vida de un catalizador es muy importante en su diseño. Como se señaló para la estabilidad, solo en teoría es posible concebir que un catalizador permanezca intacto al final de la reacción. Sin embargo, es importante considerar la regenerabilidad, ya que por lo general, los materiales pierden su actividad muy rápidamente.

### **1.3.8. La morfología**

Las características morfológicas externas de un catalizador, es decir, su forma y su granulometría deben adaptarse al proceso catalítico

correspondiente. La forma más simple usada en reactores de pequeña escala (microreactores) es el polvo. Este es usado directamente después de la preparación.

En un lecho fijo, se pueden utilizar los anillos, las esferas, las pastillas, los extrudados y las escamas. La forma y dimensiones de los granos influirán sobre las pérdidas de presión. Para un diámetro equivalente dado, los catalizadores que tengan las formas antes mencionadas, se clasifican en función de la pérdida de presión que generen:

*Anillos<Esferas<Pastillas<Extrudados<Cilindros*

Cuando es esencial una buena conductividad térmica para permitir la transferencia de calor desde la mezcla de reacción de manera eficiente, pueden utilizarse formas metálicas con el catalizador cubriendo su superficie. Estos últimos son los llamados "Catalizadores Estructurados".

### **1.3.9. Respeto al medio ambiente**

El respeto al medio ambiente ha adquirido recientemente gran importancia y con mucha razón. El catalizador debe ser compatible con el medio ambiente de muchas maneras, no obstante debe considerarse lo siguiente:

- Debe minimizar productos colaterales tóxicos de la reacción.
- Cuando es esencial una buena conductividad térmica para permitir la transferencia de calor desde y hacia la mezcla de reacción de manera eficiente.
- Su propia descomposición durante su uso no debe enviar productos tóxicos a la atmósfera, como por ejemplo metales pesados.
- Al ser desechados deben estar en una forma de baja contaminación después de usados, o mejor aun, deben ser regenerados o reciclados.



Estos factores son esenciales en un catalizador exitoso, tanto en términos legales presentes o futuros y quizás más importante aún, en términos de que, realmente la química debe ser vista en el futuro como una tecnología limpia y segura y no como una ciencia que envenena al ser humano y al ambiente. Por último, debe tomarse en cuenta que los factores ambientales afectan los costos a escala global.

#### **1.4. Consideraciones para un buen catalizador**

Se puede pensar que el catalizador óptimo es aquel que produce la mayor velocidad posible para una reacción dada. Sin embargo, un catalizador con una velocidad extremadamente alta dará origen a grandes fenómenos de transferencia de masa y energía y podría llegar a ser inestable en condiciones normales de reacción.

Para el diseño de un buen catalizador es importante considerar las siguientes propiedades:

- Actividad, selectividad y estabilidad
- Área y porosidad controladas
- Resistencia
- Regenerabilidad
- Reproducibilidad
- Costo

Una vez que el catalizador ha sido identificado, los parámetros para la síntesis del mismo son:

- Si el catalizador debe o no de ser soportado
- La forma de las partículas: pastillas, cilindros, anillos, esferas, monolitos
- Influencia de la fracción de espacios vacíos o libres: en los fenómenos de flujo y difusión y de la resistencia mecánica. [16]

---

El precio: Aún y cuando el catalizador posea todas las propiedades y características antes mencionadas, le hace falta satisfacer una última exigencia: soportar, a igual desempeño, la comparación con catalizadores o procesos de competidores desde el punto de vista del precio o, al menos, que no constituya un peso muy grande para el proceso en el que será utilizado.

### **1.5. Los sulfuros de metales de transición (STM)**

Desde la mineralogía y la geología hasta la química teórica y la catálisis, los SMT ocupan posiciones muy importantes en muchos campos.

Los sulfuros de metales de transición muestran una variedad de propiedades estructurales y electrónicas, las cuales conducen a aplicaciones técnicas en el campo de la catálisis de hidrotratamientos.

Los sulfuros de molibdeno con cobalto o níquel, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  constituyen un material catalíticamente activo en los catalizadores industriales para hidrotratamiento.

La Molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , es el mineral principal del molibdeno, aunque el molibdeno es mejor obtenido como subproducto en la producción de cobre, vía formación de los materiales no ferrosos [20].

Desde hace tiempo se descubrió que los sulfuros de Co, Ni, Mo, W y sus mezclas eran los más activos y menos costosos de los SMT. Originalmente, estos catalizadores fueron utilizados sin soporte y existen muchos ejemplos de procesos basados en catalizadores sin soporte. De hecho, los catalizadores sin soporte fueron utilizados para usos especiales de alta actividad en los años 60's.

Los SMT continuarán siendo importantes en el futuro debido a su alta actividad, selectividad y estabilidad en la presencia del azufre [21].

Los catalizadores de sulfuros de W promovidos por níquel soportados en alúmina, generalmente se han empleado en las reacciones de

---

hidrocraqueo y se ha tratado de encontrar las combinaciones adecuadas de metales así como las condiciones de preparación para usarlos en las reacciones de HDS.

### **1.5.1. Comportamiento de los STM**

La actividad de los SMT no soportados ha sido bien estudiada por Pecoraro y Chianelli [19], como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para ello usaron la molécula de DBT a 400 °C y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” como se muestra en la Fig. 5. Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter *4d*) y tercera fila (con carácter *5d*) de los SMT son mucho más activos, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII<sub>1</sub>. Sin embargo la primera fila (con carácter *3d*) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos ocurriendo un mínimo en actividad para el manganeso.

El orden observado fue el siguiente:

RuS<sub>2</sub>>Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>>PdS>MoS<sub>2</sub>>NbS<sub>2</sub>>ZrS<sub>2</sub>: segunda fila;

OsS<sub>x</sub>>IrS<sub>x</sub>>ReS<sub>2</sub>>PtS>WS<sub>2</sub>>TaS<sub>2</sub>: tercera fila.

Un comportamiento similar ha sido observado para la HDS del tiofeno con SMT [19].

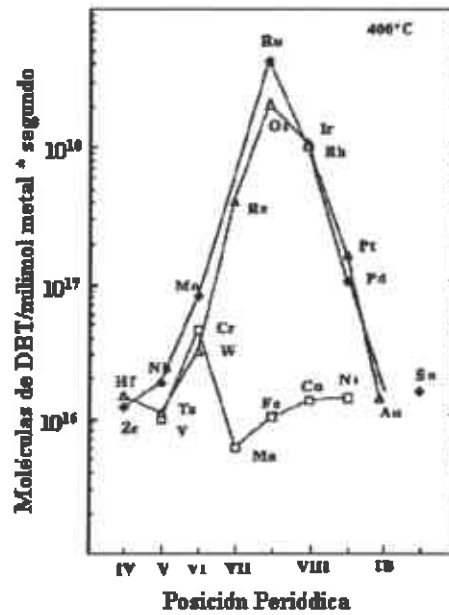


Fig. 5. Actividad en la HDS del DBT para diferentes SMT [19]

## 1.6. Sulfuración del catalizador

Los catalizadores para hidroprocesamiento se proveen tradicionalmente en forma de óxidos. Para activar los catalizadores, estos óxidos de metal tienen que ser convertidos cuidadosamente en los sulfuros del metal, de acuerdo como se muestra en la siguiente Fig. 6.

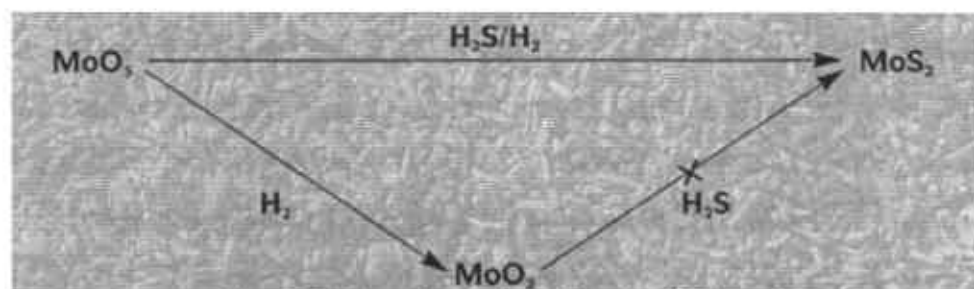


Fig. 6 Sulfuración del catalizador [22]

Los catalizadores para hidrotratamiento hechos en la planta contienen óxidos de cobalto o níquel y molibdeno,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{MoO}_3$ . En la práctica los catalizadores son sulfurados,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  y  $\text{MoS}_2$ . El proceso es llamado "presulfuración" o "activación".

---

El primer paso en cualquier activación de catalizador es calentar el catalizador en una corriente de nitrógeno o gas inerte para remover todo el aire y secar algunas partículas. Luego el catalizador es expuesto a una corriente de hidrógeno y a algún componente que contenga azufre. Ambos deben estar presentes para convertir los óxidos a sulfuros. Si los óxidos son reducidos a metales, la actividad del catalizador será pobre. Una estrategia muy común es adicionarle una fuente de azufre para alimentar en el hidrotreamiento, así que la reacción se lleva a cabo en presencia de un líquido. El líquido ayuda a moderar la temperatura de las partículas del catalizador, absorbiendo el calor de la reacción cuando el hidrógeno reacciona con los óxidos.

Se usan varias fuentes de azufre, primordialmente se ha usado  $H_2S$  en fase gas, pero ya se está incluyendo también disulfuro de carbono ( $CS_2$ ), dimetilsulfuro (DMS) y dimetildisulfuro (DMDS) en fase líquida. Si el líquido alimentado es rico en azufre, puede no ser necesario adicionar azufre.

El azufre se fija químicamente al catalizador. El carbón, presente sobre el catalizador presulfurado, no es coque, sino hidrocarburos que quedan en el catalizador durante la activación con hidrógeno [22].

La nueva tecnología que se está desarrollando permite la conversión de los óxidos de metal a los sulfuros activos. Esto significa una presulfurización eficiente. Sin embargo, el problema aquí es que los sulfuros divididos del metal son pirofóricos, es decir, se queman. La nueva tecnología implica claramente un paso de pasivación para inhibir esta reactividad peligrosa.

### **1.6.1. Estructura de los sulfuros de Mo y W**

El  $MoS_2$  y el  $WS_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una

hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sandwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Fig. 8), mientras que entre las capas el enlace es de tipo de Van der Waals. Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es tipo hexagonal o rómbico (ver Fig. 7) y los defectos estructurales son comunes. [19]



Fig 7. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W [19].

El modelo arista-borde propuesto por M. Daadge y R. R. Chianelli [23] resulta ser también muy interesante, en el cual las partículas del catalizador  $\text{MoS}_2$ , se describen como un apilado de varios discos. La actividad del  $\text{MoS}_2$  no soportado, se relaciona con la coexistencia de dos sitios diferentes que dependen directamente de la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  y más aún, del número de apilamiento de las capas. Los “sitios arista”, situados en el borde exterior de los cristales, adyacentes al plano basal expuesto al ambiente de reacción, los cuales favorecen ambas reacciones, hidrogenación y desulfurización; mientras que en los “sitios borde”, en el interior de los cristales que no son expuestos a la superficie del plano basal, solo ocurre la reacción de desulfurización; este modelo se muestra en la Fig. 8.

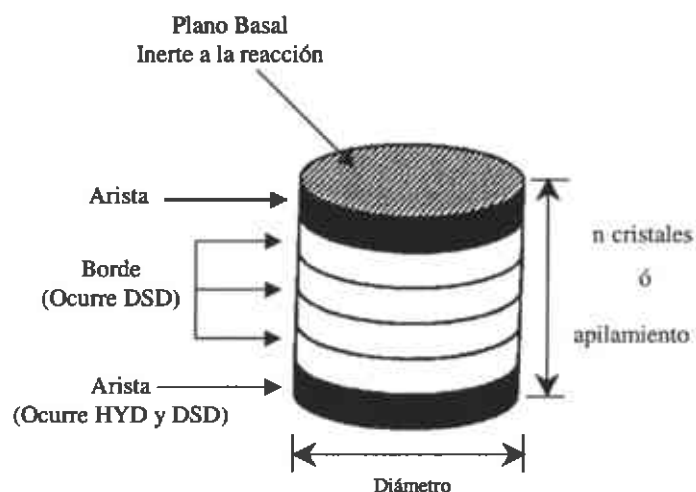


Fig. 8 Modelo de "arista-borde" propuesto para un monocristal de  $\text{MoS}_2$  [19]

El sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) ha sido promovido por níquel o cobalto y soportado en alúmina, esto ha sido una opción de la industria en la catálisis de HDS por décadas. Se han sugerido rutas de reacción generales [24], por ejemplo en la Fig. 9, donde por medio de caminos indirectos se implica la hidrogenación y el cambio de grupos alquílicos, además de la desulfurización directa al tratar ciertos compuestos del material refractario. Se han propuesto también modelos microscópicos donde los sitios catalíticos activos pueden ser localizados. Éstos sugieren átomos del promotor en las caras y en los bordes de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (Fig. 10.) Sin embargo, aún se carece de un mecanismo paso a paso incluyendo la energía de los intermediarios más relevantes.

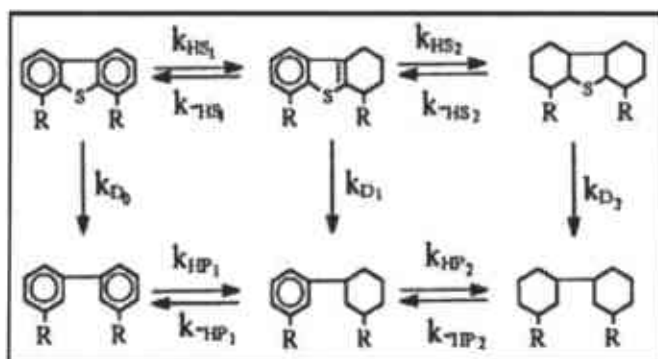


Fig. 9 Rutas de reacción de HDS [24]

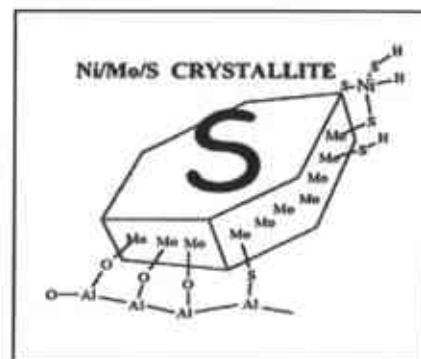


Fig. 10 Microestructura esquemática de un catalizador [24]

### 1.6.2. Impacto del azufre sobre la sulfuración

En el hidroprocesado es necesario quitar el azufre de los compuestos que son más difíciles de desulfurizar. Los compuestos de azufre más refractarios de las corrientes de diesel son los dibenzotiofenos de alto peso molecular (DBT) que contienen cadenas laterales alquílicas en las posiciones 4 y 6. Estas posiciones limitan el acceso de la molécula a los sitios activos en el catalizador. Dos compuestos con tales impedimentos estéricos son el 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Los compuestos refractarios de azufre presentan la estructura que se muestra en la Fig 11.

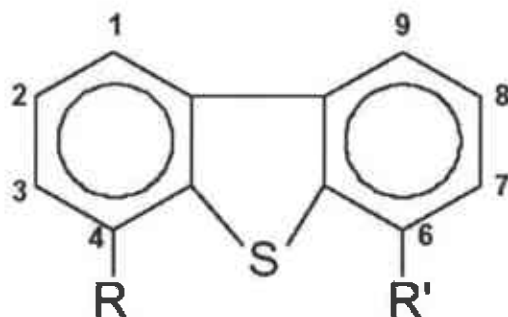


Fig. 11 Compuesto estérico con azufre obstaculizado [25]

Hay dos caminos de reacción posibles para la eliminación del azufre del dibenzotiofeno y del dibenzotiofeno con grupos alquílicos. El primer camino es la extracción directa del átomo de azufre de la molécula. El



segundo camino es la hidrogenación de un anillo aromático seguido por la extracción del átomo de azufre. La extracción directa es la ruta para quitar la mayoría de los átomos de azufre. Esto ocurre cuando la molécula se fija por adsorción sobre un sitio del catalizador. Los catalizadores de CoMo son particularmente eficaces en quitar el sulfuro vía esta ruta. Sin embargo, cuando la molécula del dibenzotiofeno contiene grupos alquílicos en las posiciones 4 y 6, el acceso al sitio del catalizador se convierte en un impedimento estérico y el índice de la reacción de desulfurización cae considerablemente. Como parte del esfuerzo, para desarrollar catalizadores mejores para la desulfurización, Topsoe [25] realizó pruebas usando las materias base dopadas con los compuestos modelo. Éstas pruebas modelo han demostrado que la reacción de la desulfurización para el dibenzotiofeno (DBT) progresa de mejor manera vía la ruta directa.

Sin embargo, cuando se unen los grupos alquílicos de los átomos de carbón adyacente al átomo de azufre (posiciones 4 y 6), es más difícil que la molécula se fije por adsorción en el catalizador y la velocidad para la extracción directa del azufre disminuye. Sin embargo, la hidrogenación llegará a ser superior a la extracción directa. En la hidrogenación, uno de los anillos aromáticos de la molécula de DBT se hidrogena, la molécula no es larga planar, el acceso al átomo de azufre es más fácil y se extrae azufre. Este proceso de la hidrogenación es más lento que la extracción directa para la mayoría de los compuestos del DBT alquil-sustituidos, pero es mucho más rápido para los compuestos de DBT obstaculizados estéricamente.

Los catalizadores CoMo han sido muy bien utilizados para desulfurizar sobre todo vía la ruta directa. Los catalizadores NiMo, que exhiben una actividad más alta de la hidrogenación, tienen una selectividad más alta para la desulfurización ultra baja vía la ruta de la hidrogenación.

La Fig. 12 muestra las rutas de reacción de un catalizador para hidrodesulfurización.

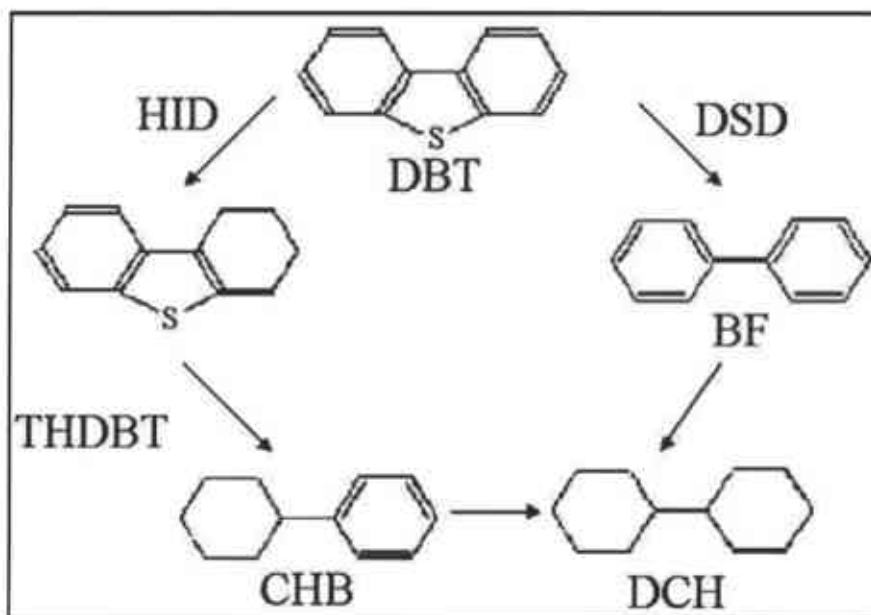


Fig. 12 Rutas de reacción para un catalizador en HDS

Para la desulfurización ultra baja, los catalizadores de CoMo y de NiMo deben ser evaluados. Sin embargo, el hecho de alcanzar un nivel del sulfuro de 15 ppm en el producto diesel y una presión parcial del hidrógeno alta serán necesarias si se desea un ciclo de funcionamiento aceptable del catalizador. Una presión parcial del hidrógeno alta beneficiará los catalizadores de NiMo más que los catalizadores de CoMo.

Topsoe fue uno de los pioneros para diseñar las unidades combinadas de desulfurización y dearomatización de los combustibles de diesel, utilizando catalizadores NiMo en la primera etapa y catalizadores de metales nobles en la segunda etapa. Este proceso de 2 etapas HDS/HDA [25], se muestra en la Fig. 13.

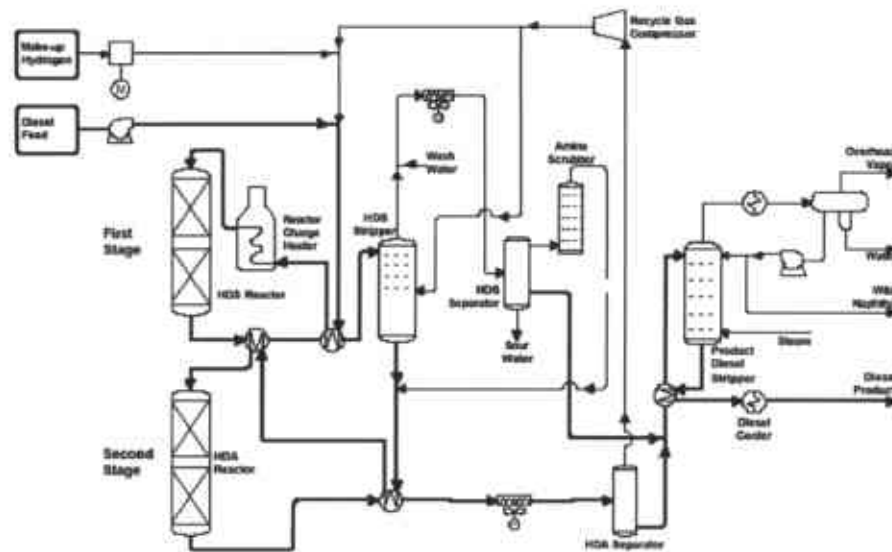


Fig. 13 Proceso de dos etapas de Topsoe [25]

### 1.7 NEBULA, un catalizador interesante

En 1998, Akzo Nobel y Nippon Ketjen introdujeron la familia de los STARS, catalizadores para hidrotratamiento. Desde su introducción los productos de los STARS ganaron aceptación en el mercado y actualmente son catalizadores muy utilizados en la desulfurización profunda. En el mercado: KF 757 y KF 848 están en uso en más de 150 unidades. La actividad de los catalizadores STARS era paso grande, sin embargo, resulta ahora mucho más notable la innovación más reciente del hidroprocesamiento: La aparición de un catalizador mucho más activo que los STARS: El NEBULA-1.

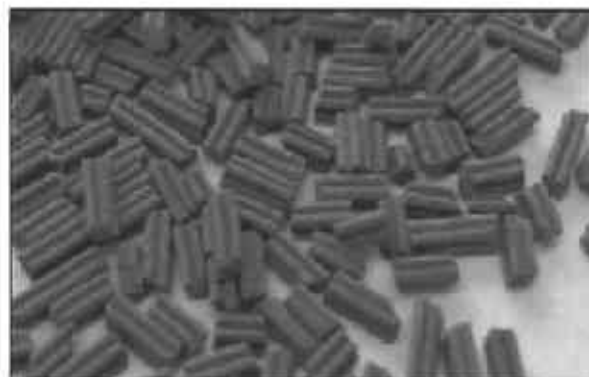


Fig. 14 Catalizador NEBULA-1 [22]

En los últimos años, ExxonMobil, Akzo Nobel y Nippon Ketjen han trabajado en el desarrollo de esta tecnología del catalizador NEBULA. La Fig. 15 abajo pone los progresos en perspectiva. Este catalizador nuevo con la alta actividad estupenda para HDS, HDN y HDA está comercialmente disponible ahora para las refinerías.

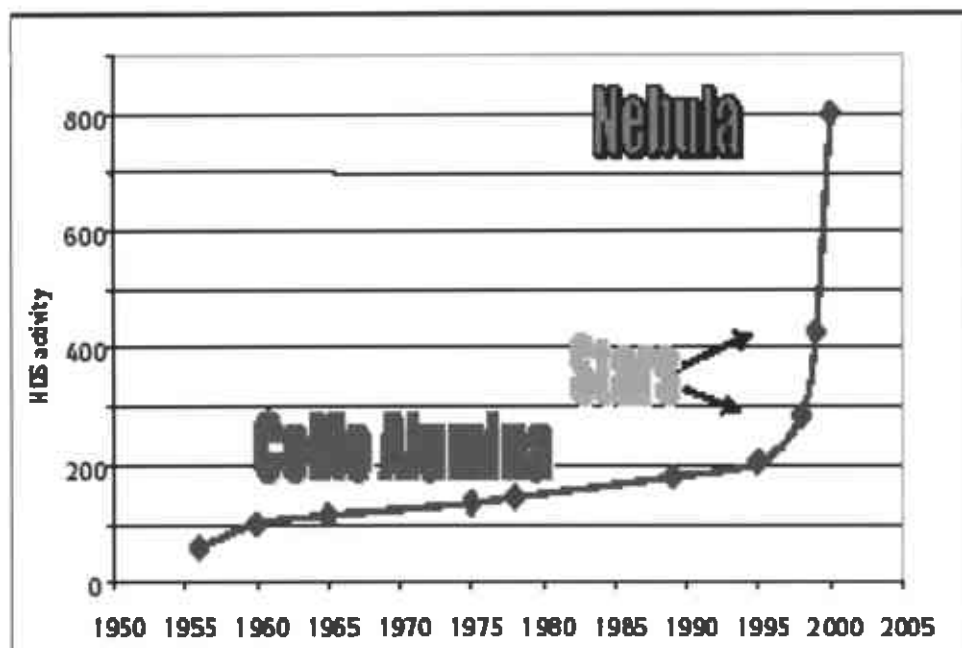


Fig. 15. Cincuenta años de desarrollo catalítico [22].

Este catalizador no se encuentra soportado en alúmina como los catalizadores comúnmente utilizados en HDT; sino que es un catalizador másico (bulk), de ahí su nombre NEBULA (New Bulk Activity). Además se puede utilizar para la producción del diesel con azufre de 10 o de 5 PPM en hidrotratadores medios y de alta presión.

La Fig. 16 demuestra la temperatura requerida para producir 10 ppm de azufre con un catalizador KF 848 y con NEBULA-1 en un hidrotratador de presión media. KF 848 es el catalizador más activo de los STARS como pudo observarse [22].

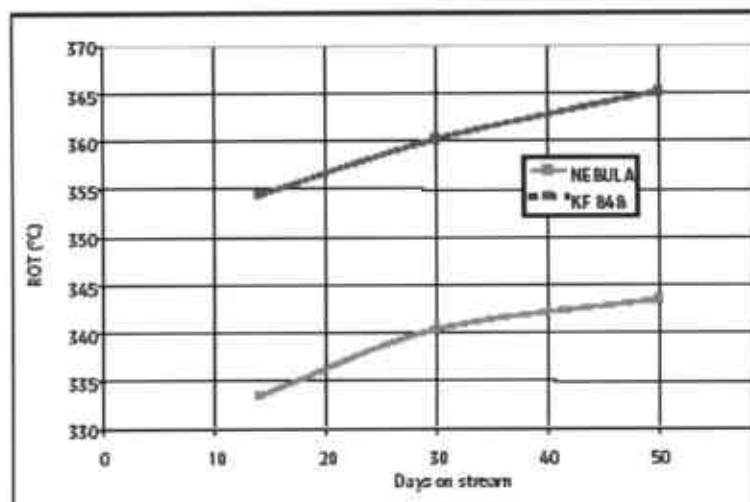


Fig. 16. Comparación del catalizador KF 848 con el NEBULA [22].

La ventaja de la actividad sobre el hidrogeno procesamiento convencional puede ser tan grande que este tipo de catalizador se puede utilizar para producir el diesel ultra bajo de azufre en unidades medias y de alta presión sin otras inversiones. La Fig. 17 muestra la comparación de los catalizadores NEBULA y KF-848; las gráficas presentan las cuentas vs min. La selectividad es notable para la remoción del dibenzotiofeno.

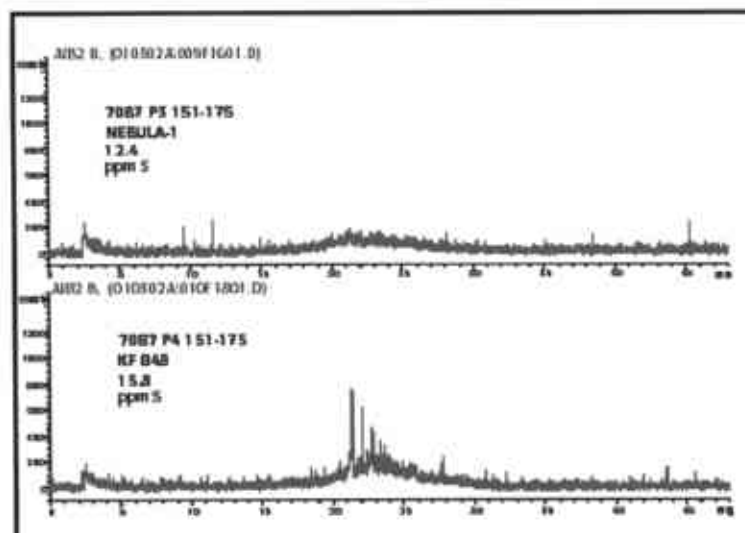


Fig. 17 Selectividad notable para el remoción del DBT [22].

---

## 2. Metodología

En esta sección se describe la preparación de los catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W del tipo NEBULA [9-10], catalizadores máxicos y soportados; así como las condiciones de la reacción prueba de la HDS del DBT y la caracterización antes y después de la reacción. Para lo cual se divide en dos secciones 2.1 Catalizadores máxicos y 2.2 Catalizadores soportados.

*En los Catalizadores máxicos:*

- Se sulfuró utilizando H<sub>2</sub>S, DMDS y DMS.
- Se estudió el efecto de la evaporación en la preparación del precursor.
- Se implementó una rampa de calentamiento.

*En los Catalizadores soportados:*

- Se sulfuró utilizando DMDS.
- Se estudió la influencia de la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes porcentajes en peso: 5%, 25% y 50%.

Las propiedades texturales de los materiales se evaluaron por los métodos BET y BJH.

Los catalizadores generados se caracterizaron por DRX, MEB, EDS, TEM y AQE.

### 2.1 Catalizadores máxicos

#### 2.1.1 Preparación del precursor [9]

Se prepararon dos soluciones acuosas (A y B). La solución A, consiste de heptamolibdato de amonio (HMA, 0.025 moles de Mo) y metatungstato de amonio (MTA, 0.025 moles de W) en 200 ml de agua, con agitación constante y ajustando el pH a 9.8 con una solución de NH<sub>4</sub>OH (7.5 ml) a temperatura de 90°C. La solución B consiste de nitrato de níquel, (0.05 moles de Ni) en 7.5 ml de agua, a la misma temperatura. La solución B

es adicionada por goteo a la solución A, formándose un precipitado en suspensión, el cual se mantiene a un pH de 6.5, con agitación constante durante 30 minutos a 90°C. El precipitado, que es un precursor con una relación molar Ni:Mo:W de 2:1:1 se *filtra*, se lava con agua caliente y se seca a 120°C.

El precursor generado es aproximadamente 10.86 gramos finales de óxido metálico mixto que tiene la siguiente fórmula:  $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{-O}$ . Se tomaron 9 gramos del precursor y se dividieron en 3 porciones de 3 gramos cada uno para tratar con los diferentes agentes sulfurantes.

### 2.1.2 Sulfuración del precursor

La sulfuración se llevó a cabo en un horno tubular Thermolyne 21100 y para cada prueba se sulfuraron 3 g de precursor.

#### 2.1.2.1 Sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ )

El sistema utilizado para la sulfuración de los catalizadores se presenta en la Fig 18.

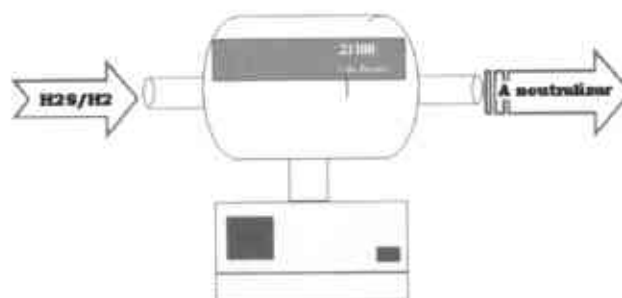


Fig. 18 Esquema del sistema usado para la sulfuración con  $\text{H}_2\text{S}$ .

Los catalizadores fueron sulfurados con un flujo al 10 % de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y 400 °C durante 2 horas, después de esto, se llevó el sistema se enfrió a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno, los catalizadores fueron almacenados bajo atmósfera inerte para posteriormente someterlos a la reacción de HDS del DBT y finalmente caracterizarlos.

Como resultado de ésta sulfuración se obtienen los catalizadores que se nombraron  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEBr}_{\text{H}_2\text{S}}$ .

### 2.1.2.2 Dimetil disulfuro (DMDS)

El sistema utilizado para la sulfuración de los catalizadores se presenta en la Fig 19.

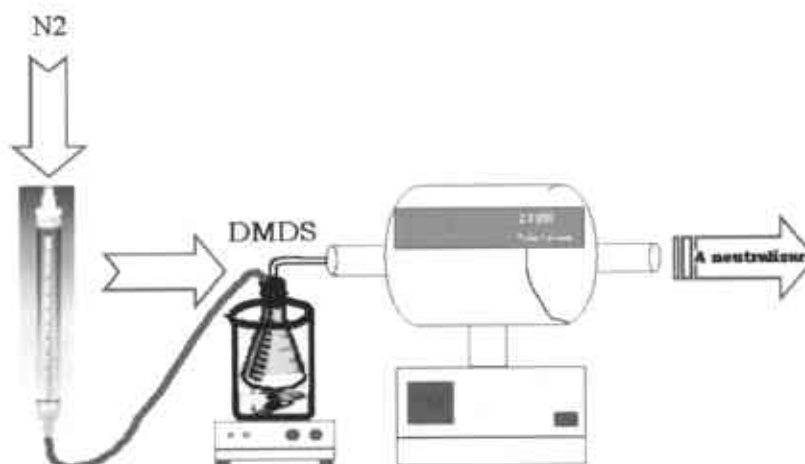


Fig. 19 Esquema del sistema usado para la sulfuración con DMDS.

Los catalizadores fueron sulfurados con un flujo al 10 % de DMDS/N<sub>2</sub> y 400 °C durante 2 horas, después de esto, se enfrió el sistema a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno, de manera similar a lo anterior, los catalizadores fueron almacenados para posteriormente probarlos en la reacción y después caracterizarlos.

El catalizador másico obtenido de ésta sulfuración se nombra NEB<sub>DMDS</sub>.

### 2.1.2.3 Dimetil sulfuro (DMS)

La sulfuración se llevó a cabo en el mismo sistema de la Fig. 19, obteniendo de esta forma el catalizador NEB<sub>DMS</sub>.

## 2.2 Evaporación en la preparación del precursor

La preparación del precursor por evaporación se lleva a cabo usando la misma metodología descrita en la sección 2.1.1, solo que en éste caso el precipitado no se filtra, sino que el líquido se evapora en su totalidad hasta obtener el sólido libre de solución. Después del secado, se sulfuran 3 g del precursor con un flujo al 10% de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a 400 °C durante 2



horas, de tal modo que el catalizador que se genera por este procedimiento fue nombrado NEBe<sub>H<sub>2</sub>S</sub>.

## 2.3 Uso de rampa de calentamiento

Se utilizaron 3 g del precursor preparado por evaporación de la solución, se sulfuró con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10 % v/v) a 400 °C durante 2 horas y con una rampa de calentamiento de 3°C/min para evaluarlo también en la reacción de HDS del DBT. Este catalizador fue nombrado NEBr<sub>H<sub>2</sub>S</sub>.

En la siguiente tabla se resume la nomenclatura utilizada para los catalizadores másicos en función del tratamiento al que fueron sometidos.

Tabla 2 Nomenclatura de los catalizadores másicos

Catalizador	Tratamiento
NEB <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	Sulfuración con ácido sulfhídrico
NEB <sub>DMDS</sub>	Sulfuración con dimetil disulfuro
NEB <sub>DMS</sub>	Sulfuración con dimetil sulfuro
NEBe <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	Evaporación y sulfuración con ácido sulfhídrico
NEBr <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	Sulfuración con ácido sulfhídrico y rampa

## 2.4 Catalizadores soportados

### 2.4.1 Preparación del precursor con 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se prepararon 9.5 g de precursor, partiendo de dos soluciones acuosas (A y B). La solución A contiene 0.024 moles de Mo y MTA, usando 0.024 moles de W disueltos en 192 ml de agua en un vaso, con agitación constante y ajustando el pH a 9.8 con una solución de NH<sub>4</sub>OH (7.2 ml) a temperatura de 90°C. La solución B que consiste en nitrato de níquel,

---

(0.048 moles de Ni) disuelto en 12 ml de agua, la cual se mantiene a 90°C. La solución B se adiciona por goteo a la solución A, formándose un precipitado en suspensión, el cual se mantiene a pH 6.5, en agitación constante durante 30 minutos a 90°C. El precipitado se filtra, se lava con agua caliente y se seca a 120°C.

El precursor generado es aproximadamente 10 gramos finales.

Posteriormente se disolvieron las sales precursoras en 50 ml agua, esta solución C, se mantuvo en agitación, por otro lado se calentaron 15 ml isopropanol a 60 °C, después se adicionaron 2.6 ml de tri-sec-butóxido de aluminio al 97% en peso para obtener la solución D, inmediatamente la solución C se incorporó gota a gota a la solución D. Cuando se obtuvo un gel, éste se envejeció durante 24 horas en un congelador. Después el material fue secado a temperatura ambiente y calcinado a 450 °C con aire por 2 horas. Finalmente se caracterizó el material por DRX y MEB. La sulfuración de los precursores, se llevó a cabo en el horno tubular con un flujo de DMDS/N<sub>2</sub> al 10 % y 400°C por 2 horas, los catalizadores generados se evaluaron en la reacción de HDS del DBT.

#### 2.4.2 Preparación del precursor con 25% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se prepararon 7.5 g de precursor a las mismas condiciones anteriores (sección 2.4.1), solo que en éste caso se utilizaron 0.019 moles de Mo y MTA, 0.019 moles de W disueltos en 152 ml de agua, con agitación constante y un pH de 9.8 con una solución de NH<sub>4</sub>OH (5.7 ml) a 90°C. La solución B consiste de 0.038 moles de Ni disuelto en 9.5 ml de agua a 90°C.

Las sales precursoras se disolvieron en 40.4 ml agua, esta solución C, se mantuvo en agitación y por otra parte se calentaron 72 ml isopropanol a 60 °C, y se le adicionó 12.5 ml de tri-sec-butóxido de aluminio al 97% en peso para obtener la solución D, inmediatamente la solución C se incorporó gota a gota a la solución D. Así como el procedimiento citado

anteriormente, cuando se obtuvo el gel, se envejeció, se secó, se calcinó y se caracterizó el material por DRX y MEB a priori a la sulfuración para finalmente evaluarlo en la reacción de HDS del DBT.

### 2.4.3 Preparación del precursor con 50% de $\text{Al}_2\text{O}_3$

Se prepararon 5 g de las sales precursoras. La solución A contiene 0.013 moles de Mo y MTA contiene 0.013 moles de W disueltos en 104 ml, con agitación constante, con un pH de 9.8 y una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3.75 ml) a  $90^\circ\text{C}$ . La solución B que consiste en nitrato de níquel, es 0.025 moles de Ni disuelto en 6.25 ml de agua, la cual se mantiene a  $90^\circ\text{C}$ . La solución B se adiciona por goteo a la solución A.

Después las sales precursoras se disolvieron en 26.84 ml agua, esta solución C, se mantuvo en agitación mientras se calentaron 145 ml isopropanol a  $60^\circ\text{C}$ , después se adicionaron 25 ml de tri-sec-butóxido de aluminio al 97% en peso para obtener la solución D; luego la solución C se incorporó gota a gota a la solución D. De la misma manera que el procedimiento anterior, cuando se obtuvo el gel, se envejeció, se secó, se calcinó y se caracterizó el material por DRX y MEB antes de la sulfuración para después probarlo en la reacción de HDS del DBT.

En la siguiente tabla se resumen la nomenclatura utilizada para los catalizadores soportados y el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla 3 Nomenclatura de los catalizadores soportados

Catalizador	Contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3$
NEB1	5%
NEB2	25%
NEB3	50%

## 2.5 Reacción de HDS del DBT



Fig. 20 Reactor por lotes para la HDS del DBT

Las pruebas de actividad catalítica se efectuaron mediante la reacción de HDS del DBT, las cuales se llevaron a cabo en un reactor por lotes modelo Parr 4520 de 1 lt, mostrado en la Fig. 20, con controlador de temperatura proporcional, integral y derivado (PID); para llevar a cabo la reacción HDS del DBT las condiciones de operación fueron las siguientes: 1 g de catalizador, 150 mL de solución, al 5 % en peso de DBT (6.6 g) con pureza del 99 % en peso, en una mezcla de decahidronaftaleno cis y trans (98 % en peso de pureza) conocido como decalina; las condiciones de operación son 350 °C, 490 psi de H<sub>2</sub>, agitación constante de 600 rpm. La reacción se lleva a cabo durante 5 horas tomando una muestra cada media hora para después analizarla en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL, equipado con una columna empacada OV-17 al 3 % sobre chromosorb 80/100 mesh de acero inoxidable, con longitud de 9 pies y 1/8 pulgadas de diámetro. Se usó un detector de ionización de flama.

Posteriormente los catalizadores se recuperan y se lavan con isopropanol; luego se almacenan en atmósfera inerte para después caracterizarlos. La reacción química que se lleva a cabo se muestra en la Fig. 21, donde el DBT se convierte por dos rutas: Desulfuración directa (DSD) y desulfuración indirecta (HID), formando dos productos principales: bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). Éstos pueden seguir hidrogenándose para dar lugar a otras especies. Sin embargo, se genera el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) como un intermediario de la hidrogenación para llegar al CHB. Si el catalizador es fuertemente hidrogenante se puede obtener finalmente el dicitclohexilo (DCH).

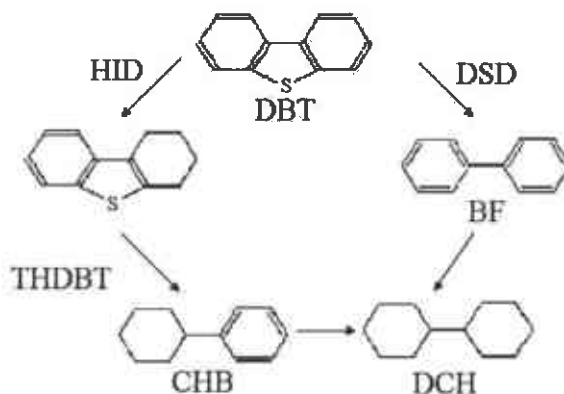


Fig. 21. Ruta de reacción y productos del DBT

### 2.5.1. Cálculo de conversión, K y selectividad

Los porcentajes de conversión de DBT en función del tiempo para varios sulfuros de metales de transición son muy cercanos a la linealidad y está de acuerdo con las últimas afirmaciones de Chianelli y Pecoraro [23] asumiendo una cinética orden cero para la HDS del DBT. La constante de velocidad de reacción está expresada en unidades de  $\text{mol}^* \text{s}^{-1}$ . de acuerdo a la siguiente ecuación, la cual se integró asumiéndose un orden de reacción igual a cero:

$$X_{\text{DBT}} = (1 - \eta_{\text{DBT}} / \eta_{\text{DBT},0}) = (k / \eta_{\text{DBT},0}) t$$

Donde  $X_{\text{DBT}}$  es la fracción del DBT convertido al tiempo  $t$ ,  $\eta_{\text{DBT},0}$  es el número de moles de DBT iniciales,  $\eta_{\text{DBT}}$  es el número de moles de DBT en el tiempo  $t$  y  $k/\eta_{\text{DBT},0}$  es la pendiente de los puntos experimentales medidos en el reactor. La división de este valor entre el peso correspondiente en gramos de sulfuro por cada carga, da la constante de velocidad de reacción específica [23].

La selectividad se calcula considerando la relación HID/DSD, donde HID es el porcentaje de los productos de la hidrogenación que en este caso son el THDBT y el CHB, mientras que DSD es el producto de la desulfuración que es el BF, por lo tanto  $\text{HID/DSD} = (\text{THDBT} + \text{CHB})/\text{BF}$

## 2.6. Caracterización de catalizadores

### 2.6.1 Medición de área superficial (BET)

La medición del área superficial de los catalizadores se determina en un Quantachrome modelo NOVA 1000 series (Fig. 22) por adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las muestras son desgasificadas en vacío a  $250^\circ\text{C}$  por 2 horas antes de la adsorción de nitrógeno. A partir de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno se obtiene la distribución y tamaño de poro, mediante el método BJH.

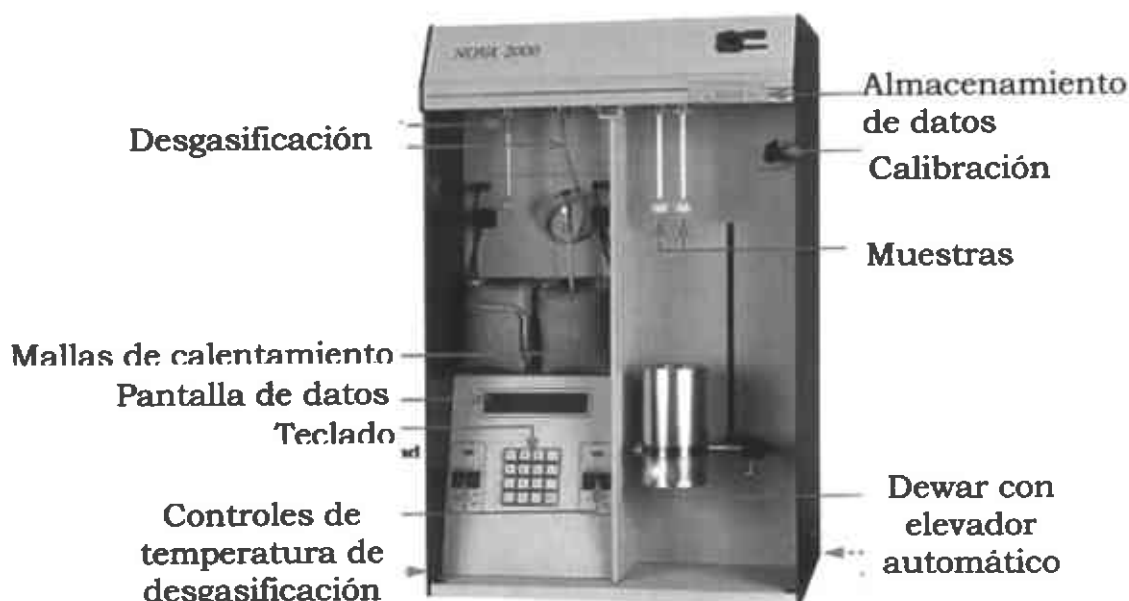


Fig. 22 Equipo para la caracterización por BET

Las isotermas de adsorción-desorción generalmente siguen una de las seis formas mostradas en la Fig. 23.

Las isotermas del tipo 1: Son representativas de materiales adsorbentes que tienen poros extremadamente pequeños (sólidos microporosos),

Las isotermas del tipo 2: Son sólidos no porosos o macroporosos.

Las isotermas del tipo 3: Alcanzan un máximo donde las condiciones de las moléculas en el sólido tienen gran afinidad entre sí, condiciones que son menos valoradas en el análisis de área y poro; en este tipo de isotermas no se llega al equilibrio.

Las isotermas del tipo 4: Son representativas de adsorbentes que tienen poros relativamente grandes (sólidos mesoporosos).

Las isotermas del tipo 5: Son semejantes a las isotermas del tipo 3

Las isotermas del tipo 6: Son particulares de un sólido no poroso con una superficie casi completamente uniforme.

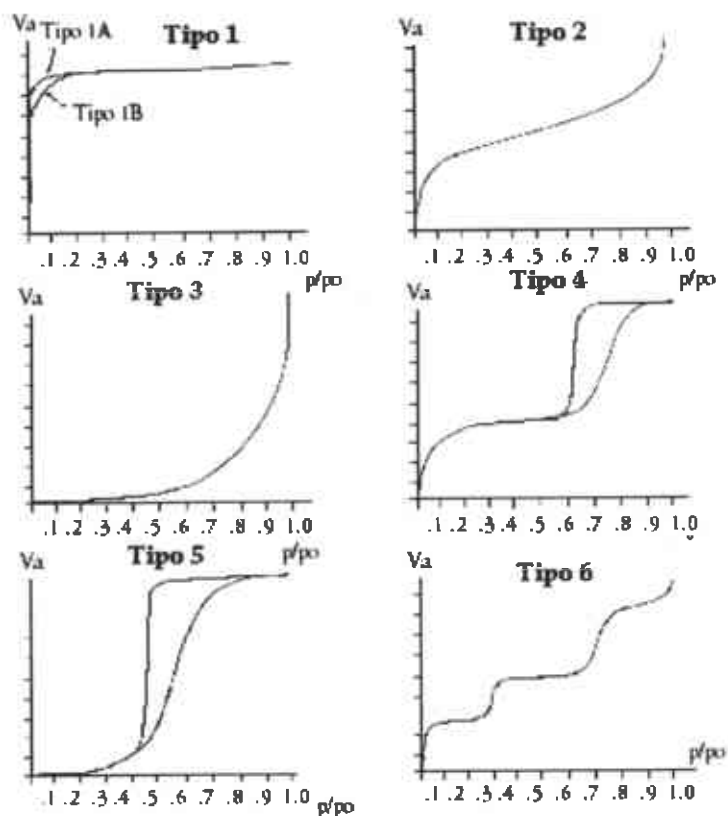


Fig. 23 Isotermas de adsorción-desorción [23]

## 2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX se realizó en un difractómetro Phillips X Pert mpd, (Fig. 24) equipado con un monocromador curvado de grafito. Las condiciones de análisis fueron las siguientes: ángulo de difracción  $2\theta$ , ángulo inicial=5°, ángulo final 80°, el tiempo por paso=0.1°, longitud de onda de la radiación = 1.54056 Å, corriente =40 Kv, intensidad 30 mA.

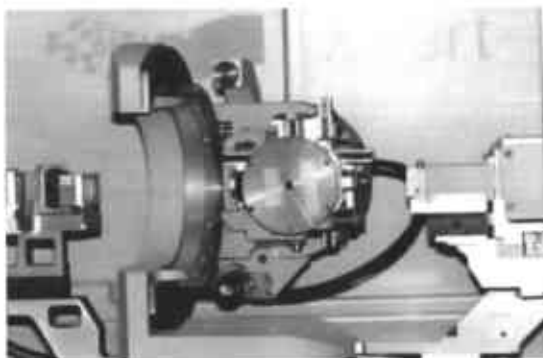


Fig. 24. Equipo para DRX



Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas. [19]

En el caso particular de catalizadores soportados, la utilidad de ésta técnica es, en parte, limitada. La identificación en el catalizador soportado de líneas de difracción iguales a las de los compuestos puros es una evidencia inequívoca de la presencia en el catalizador de una fase análoga a la del compuesto puro. Sin embargo, lo contrario, la ausencia de líneas de difracción iguales a las del compuesto puro, no es una prueba concluyente de que una especie química esté ausente en la superficie del catalizador.

### 2.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM5800 IV Scanning electrón, con filamento de W para estudiar la morfología y el análisis elemental de los catalizadores. Se observaron micrografías a diferentes magnificaciones (500, 3000 y 5000 aumentos).

La composición superficial del catalizador se obtuvo de manera semicuantitativa y fue determinada por espectroscopia de energía dispersiva (por sus siglas en inglés EDS), usando el método EDAX CDU Leap Detector, se realizaron dos análisis de zonas diferentes.

Los requisitos necesarios para la preparación de la muestra son:

- La muestra debe estar libre de humedad.
- Debe ser conductora de la corriente eléctrica.

Si la muestra no es conductora se recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento debe ser suficientemente grueso para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y delgado para que no cubra las características superficiales de interés.

#### 2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El estudio se realizó en un microscopio Philips modelo CM200 con filamento de LaB<sub>6</sub>. Las muestras se prepararon dispersando en isopropanol por medio de un equipo de ultrasonido, posteriormente las muestras fueron colocadas en una rejilla de cobre soporte de carbón, cuya membrana está conformada por huecos. Una vez que se forma la imagen de la muestra, por el haz de electrones que se le hace incidir, se tomaron imágenes a diferentes ampliaciones y se hizo mapeo elemental de la superficie en el modo STEM del material para observar la distribución de los elementos en la muestra.

#### 2.6.5 Análisis químico elemental (AQE)

Los catalizadores se caracterizaron mediante espectrofotometría por absorción atómica, en un equipo modelo 6BC Avanta Σ. La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica analítica para determinar de elementos y se fundamenta en la absorción de energía radiante por átomos libres en su estado basal. La cantidad de energía es medible y es proporcional a la concentración de átomos que la absorben.

La obtención del análisis consiste en generar una lectura digital, la cual es producida por una señal eléctrica que se emite por medio de una

lámpara de cátodo hueco y se dirige a través de la muestra, que es atomizada para llevar a cabo la absorción selectiva.

Para la determinación del azufre contenido en los catalizadores se utilizó un analizador elemental CHNS-O CE Instrument.

Ésta técnica se fundamenta en la combustión a alta temperatura en atmósfera de oxígeno puro, para convertir los elementos de la muestra en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ . Estos gases se miden y se cuantifican, para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre u oxígeno respecto al peso total de una muestra.

### 3. Resultados y discusión

Este capítulo presenta los resultados de las caracterizaciones de los materiales obtenidos: Área superficial por el método BET, comportamiento de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de tamaño de poro por el método BJH, DRX, MEB, análisis químico por EDS, MET, AGE y determinación de la actividad catalítica, selectividad y conversión en la reacción HDS del DBT. Así también, se hace una discusión de ellos y para efecto de comparación, los resultados se agruparon en series de la siguiente manera:

#### *Catalizadores máxicos*

Serie No.1: Diferentes agentes sulfurantes y segunda prueba catalítica.

NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, NEB<sub>DMDS</sub>, NEB<sub>DMS</sub>, NEB<sub>H<sub>2</sub>S(2)</sub>, NEB<sub>DMDS(2)</sub>.

Serie No. 2: Variantes en la preparación del catalizador.

NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, NEBe<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, NEBr<sub>H<sub>2</sub>S</sub>

#### *Catalizadores soportados*

Serie No. 3: Diferente contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los catalizadores.

NEB<sub>DMDS</sub>, NEB1, NEB2, NEB3

### 3.1 Catalizadores máxicos

#### 3.1.1 Serie No. 1: Diferentes agentes sulfurantes y segunda prueba catalítica

##### 3.1.1.1 Caracterización del área superficial (BET)

Los resultados de la medición de área superficial antes (A.R) y después de reacción (D.R) de los catalizadores se presentan en la tabla 4.

Se observa que el área superficial de los catalizadores D.R., sulfurados con diferentes agentes es mayor que los catalizadores A.R. Así mismo, al someter los catalizadores  $NEB_{H_2S}$ , y  $NEB_{DMDS}$  a una segunda prueba catalítica:  $NEB_{H_2S}(2)$  y  $NEB_{DMDS}(2)$ , el área superficial aumenta.

El aumento del área superficial, es debido a la formación de nuevos poros en la estructura del catalizador por la reestructuración o dispersión de las fases de NiS como se muestra en los difractogramas de rayos X antes (Fig. 25 a) y después de la reacción (Fig. 25 b).

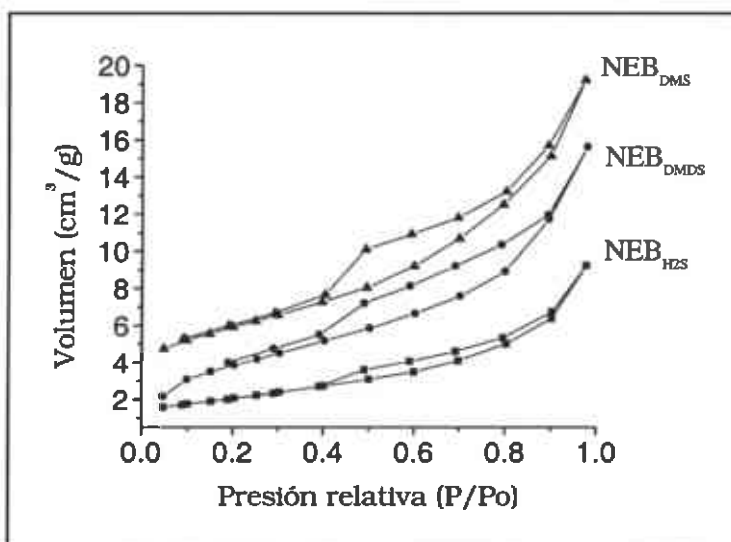
Tabla 4. Resultados de área superficial

Catalizador	Área Superficial ( $m^2/g$ )	
	A. R.	D. R.
$NEB_{H_2S}$	7.4	17.3
$NEB_{DMDS}$	14.9	28.0
$NEB_{DMS}$	20.6	21.2
$NEB_{H_2S}(2)$	17.3	22.7
$NEB_{DMDS}(2)$	28.0	50.5

### 3.1.1.2 Isotermas de adsorción-desorción

La Fig. 26 presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en los catalizadores a) antes de reacción de HDS del DBT y b) después de la reacción. Los catalizadores tienen isotermas tipo IV, se relacionan a materiales mesoporosos y son semejantes a los materiales bimetalicos reportados anteriormente [26]. Debido a que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presiones relativas, este tipo de isotermas facilita mucho la determinación del área superficial debido a la saturación de la monocapa en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.4-0.8; a partir de esos valores de presión, la curva cambia de pendiente cuando comienza la condensación capilar. A presiones relativas mayores a 0.8 (en general), la curva se torna más suave hasta la saturación completa de todos los poros.

a)



b)

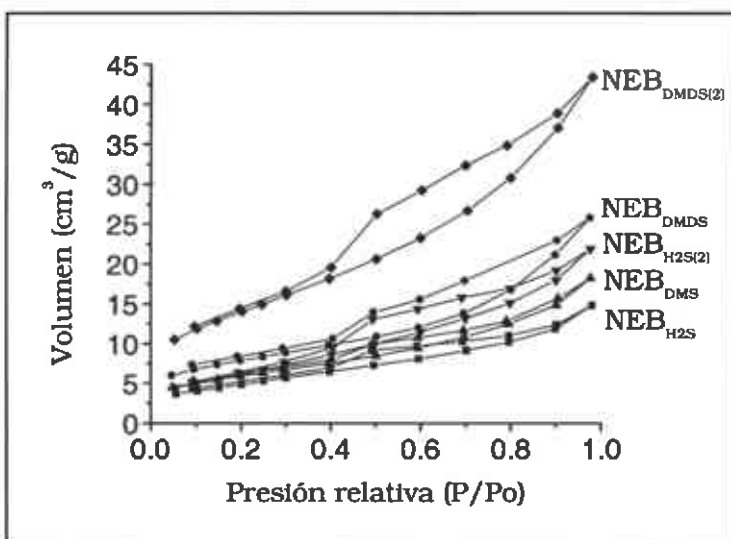


Fig. 26 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores másicos sulfurados con diferentes agentes a) antes de reacción y b) después de reacción.

### 3.1.1.3 Distribución de tamaño de poro (BJH)

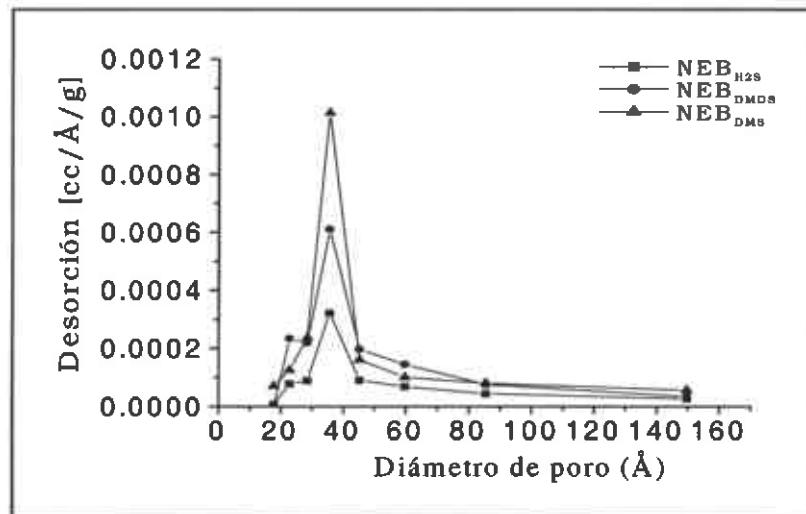
En la Fig. 27 se observa una distribución de tamaño de poro uniforme, aunque presentan diferentes valores en la desorción. Sin embargo, todos los materiales se encuentran dentro del rango de los mesoporosos.

Se puede observar en los catalizadores  $NEB_{H_2S}$  y  $NEB_{DMDS}$  que presentan valores mayores de desorción después de que ocurre la reacción y no así

para el catalizador  $\text{NEB}_{\text{DMS}}$ , el cual presenta mayor desorción antes de la reacción que después de ésta.

Es evidente el tamaño estrecho de la distribución con una amplitud de aproximadamente 20 Å. Sin embargo, presentan un diámetro de poro definido en 35 Å, a excepción del catalizador  $\text{NEB}_{\text{DMS}(2)}$ , el cual presenta un amplio rango de diámetros de poro, lo que complementa el resultado obtenido por BET en este catalizador.

a)



b)

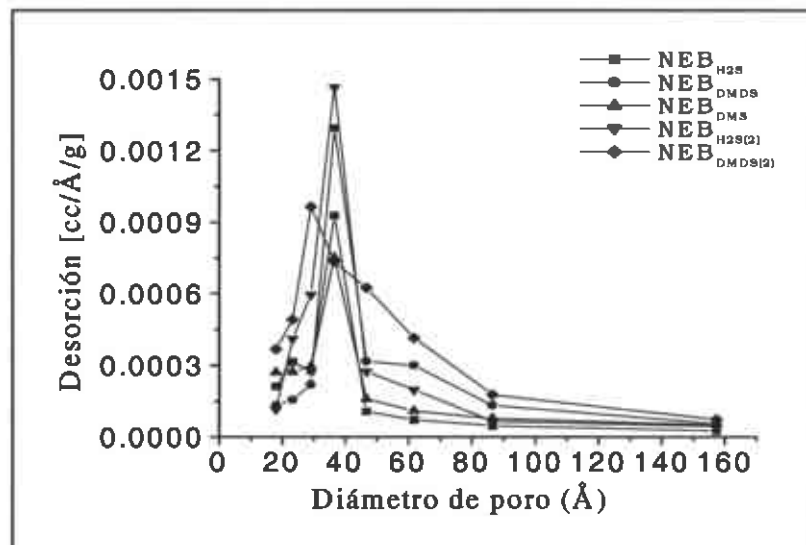
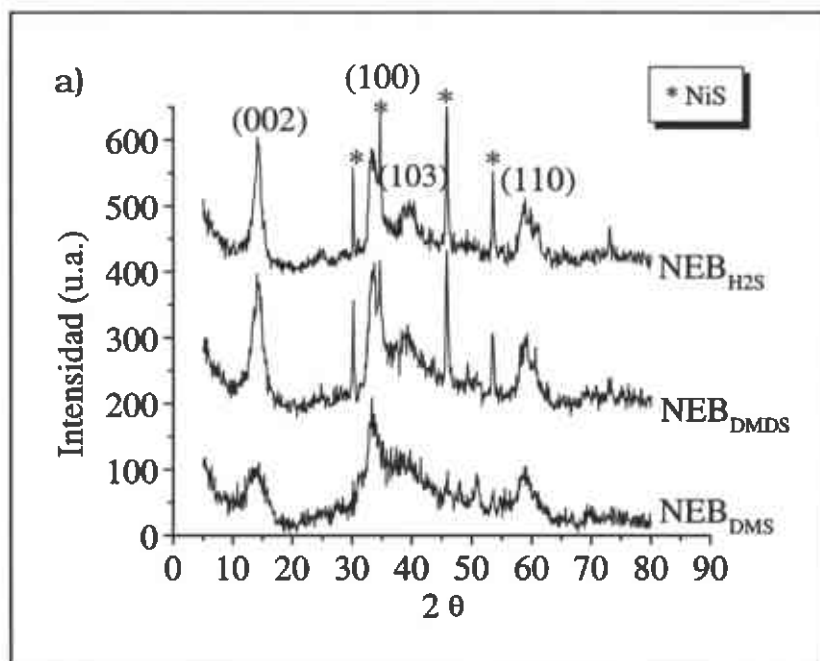


Fig. 27 Distribución de tamaño de poro BJJ de los catalizadores másicos sulfurados con diferentes agentes a) antes de reacción y b) después de reacción

### 3.1.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Fig. 28 se presentan los difractogramas para los catalizadores antes y después de reacción. En general, los patrones de difracción de rayos X de estos materiales presentan estructuras pobremente cristalinas de las fases de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ . Sin embargo, los catalizadores  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$  presentan mayor intensidad de los picos que el catalizador  $\text{NEB}_{\text{DMS}}$ , especialmente en la dirección (002) debido a un mayor ordenamiento de las capas en la dirección "c", tanto antes de reacción (Fig. 28a), como después de reacción (Fig. 28b). Por otra parte, los catalizadores  $\text{NEB}_{\text{H}_2\text{S}}$  y  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$  presentan segregación de la fase NiS. Sin embargo, después de reacción esta fase pierde cristalinidad debido a una reestructuración de fases.





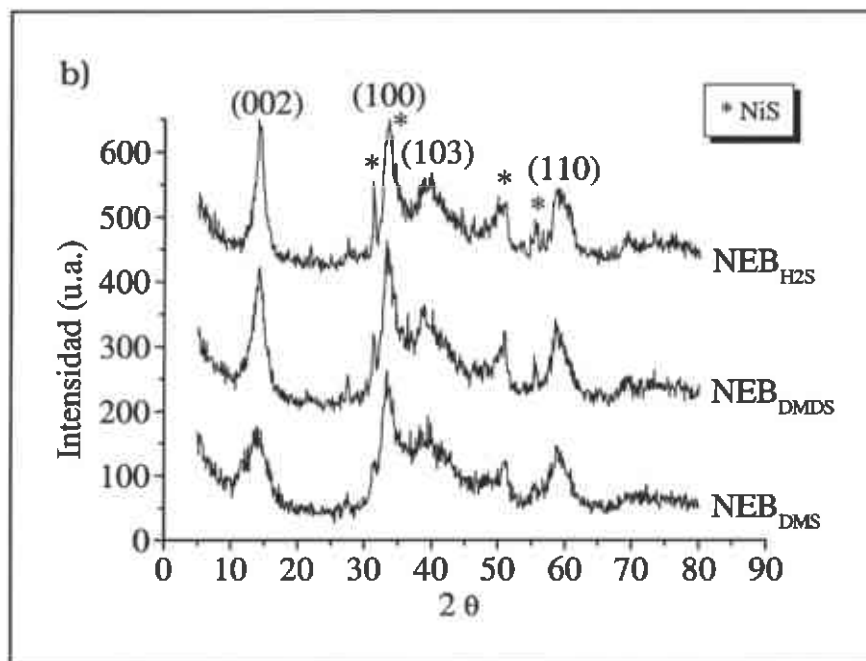


Fig. 28 Difractogramas de los catalizadores másicos sulfurados con diferentes agentes a) antes de reacción y b) después de reacción

### 3.1.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Fig. 29 se observa la morfología de los catalizadores másicos obtenidos con diferentes agentes sulfurantes antes de la reacción de HDS del DBT.

El efecto que produce el agente sulfurante no muestra diferencias morfológicas en los catalizadores ya que se observan partículas aglomeradas y esponjosas en estos materiales.

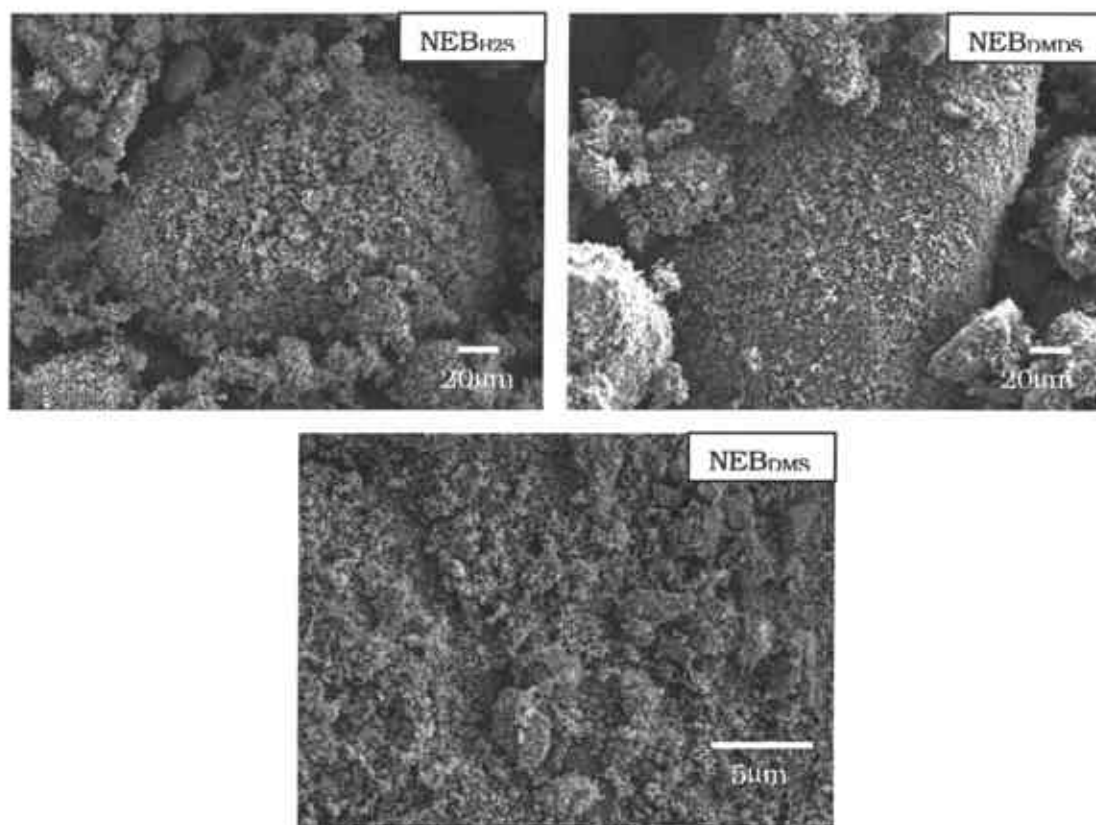


Fig. 29. Micrografías por MEB de los catalizadores másicos sulfurados con diferentes agentes antes de reacción.

Estos mismos catalizadores másicos mostrados en la Fig. 29, no presentan diferencias morfológicas apreciables después de la reacción de HDS, y de la misma manera no se aprecian diferencias en los catalizadores que se sometieron a una segunda prueba catalítica.

### 3.1.1.5.1 Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El análisis realizado para éstos catalizadores obtenidos por EDS se presentan en la Tabla 5 mediante relaciones atómicas.

Tabla 5 Relaciones atómicas obtenidas por EDS

Catalizador	Relaciones atómicas
NEB <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	Ni <sub>2.0</sub> Mo <sub>0.4</sub> WS <sub>3.0</sub>
NEB <sub>DMDS</sub>	Ni <sub>2.0</sub> Mo <sub>0.3</sub> WS <sub>3.5</sub>
NEB <sub>DMS</sub>	Ni <sub>2.0</sub> Mo <sub>0.4</sub> WS <sub>3.4</sub>

Como se puede observar, los valores de las relaciones atómicas de los metales Ni, Mo, W no varían en general. Respecto al S, los valores presentados reflejan el agente sulfurante diferente que se utilizó para cada catalizador de ésta serie.

Es preciso notar que la cantidad de Mo cambió con relación a la esperada, la cual está reportada como Ni<sub>2</sub> Mo W. Según el método de preparación del material, los resultados de la Tabla 5 reportan la pérdida de Mo durante la síntesis del precursor.

### 3.1.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En este apartado se presentan las micrografías de cada uno de los catalizadores obtenidos antes y después de la reacción, así como las imágenes de los mapeos elementales realizados.

La Fig. 30 muestra el catalizador NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub> antes de la reacción de HDS, en ésta micrografía se puede observar la morfología y el tamaño que presentan las partículas.

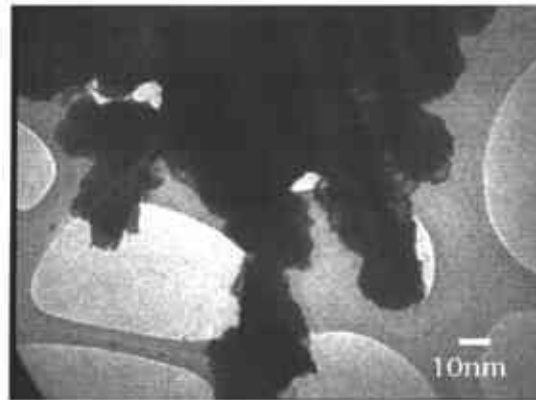


Fig. 30 Micrografía del catalizador NEBH<sub>2</sub>S antes de reacción

#### 3.1.1.6.1. Mapeo elemental del catalizador NEBH<sub>2</sub>S

La Fig 31 presenta el mapeo elemental realizado en el catalizador NEBH<sub>2</sub>S, la primera imagen representa la zona en donde se llevó a cabo el mapeo correspondiente que aparece en las imágenes subsecuentes. Se observa una buena dispersión elemental de toda la superficie analizada. Cabe mencionar que éste catalizador presentó una buena dispersión elemental después de la reacción de manera similar que antes de reacción.

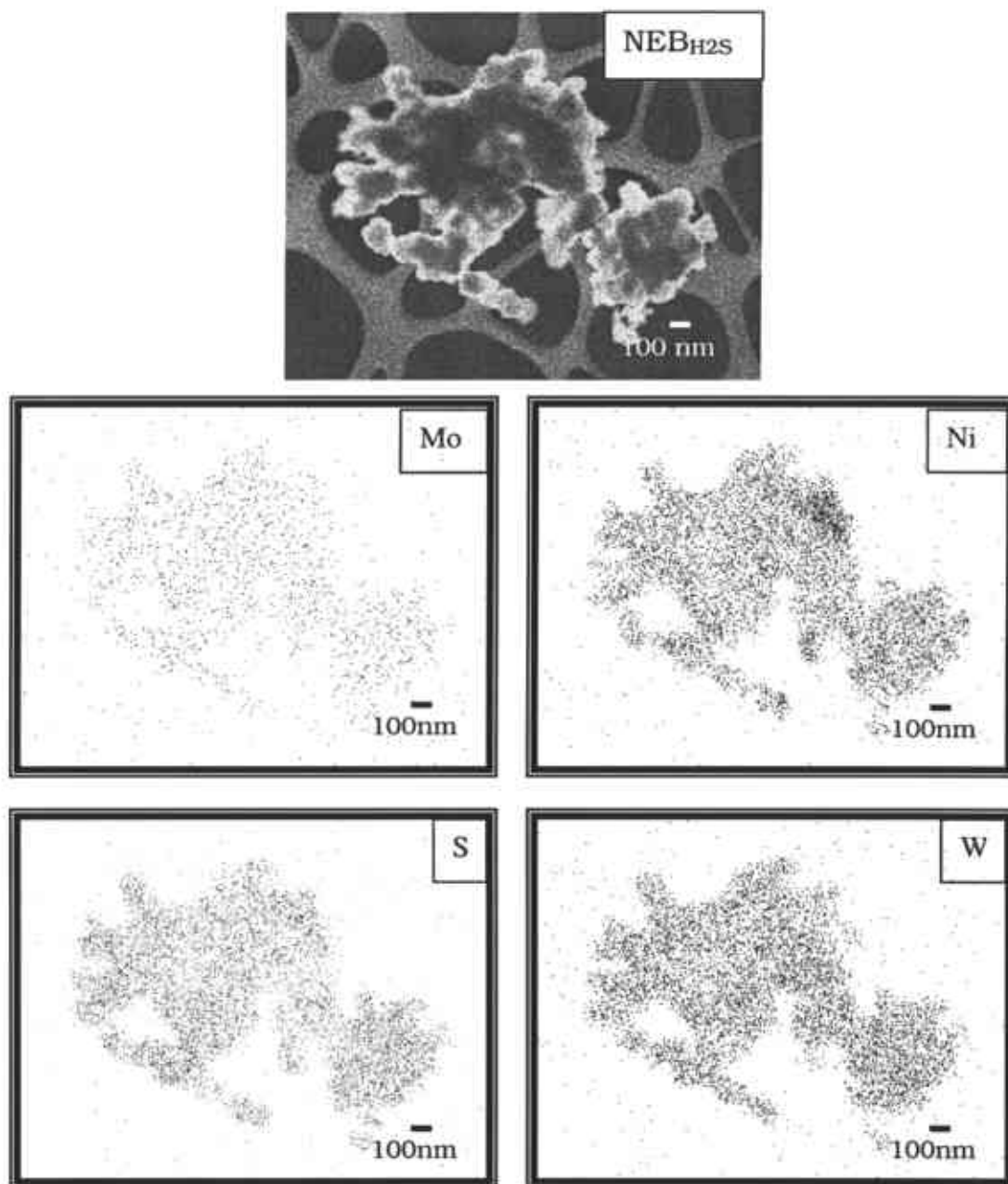


Fig. 31 Mapeo elemental del catalizador NEBH<sub>2</sub>S antes de reacción

En la Fig. 32 se presentan micrografías del catalizador NEBH<sub>2</sub>S después de la reacción. Se observa el apilamiento de las capas del tipo del MoS<sub>2</sub> y la longitud de éstas en todas direcciones. Es interesante observar un mayor apilamiento horizontal que se presenta en la primera imagen de

ésta Fig. 32, el cual tiene una longitud de capas de 65-70nm en promedio y aproximadamente 20 nm de ancho, estas observaciones complementan los resultados de DRX, ya que después de la reacción se observa claramente una alta intensidad en la dirección 002.

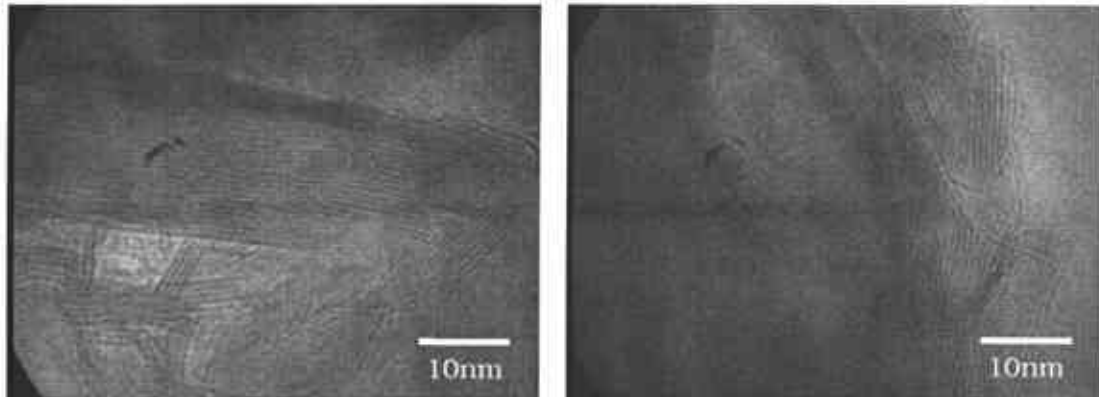


Fig 32 Micrografías del catalizador NEBH<sub>2</sub>S después de reacción

En el mapeo elemental de éste catalizador NEBH<sub>2</sub>S después de la reacción se observó que la dispersión elemental no cambia, comparándolo antes de la reacción es decir, no presentó aglomeración de los elementos analizados.

La Fig 33 muestra el catalizador  $NEB_{DMDS}$  antes de la reacción de HDS, en éstas micrografías se puede observar el apilamiento de las capas en todas las direcciones y una longitud de capas más pequeña que en el catalizador  $NEB_{H_2S}$ .

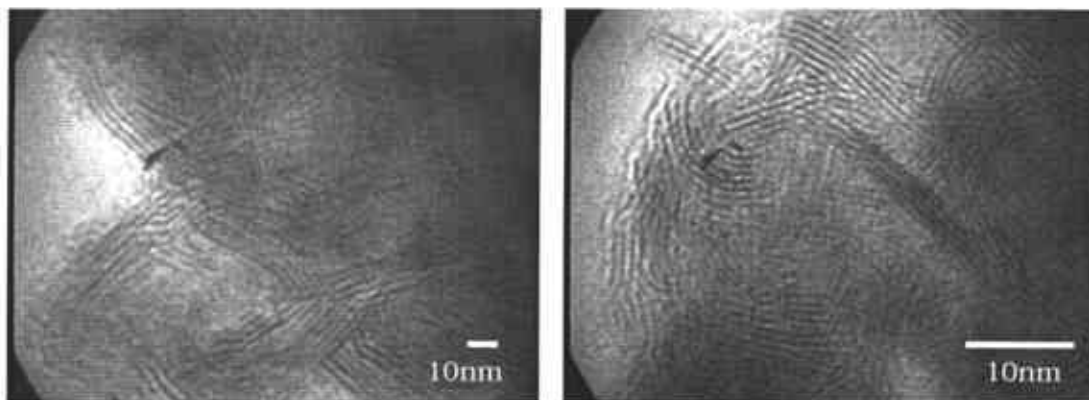


Fig 33 Micrografías del catalizador  $NEB_{DMDS}$  antes de reacción

#### 3.1.1.6.2. Mapeo elemental del catalizador $NEB_{DMDS}$ antes de reacción

El mapeo elemental de éste catalizador antes de la reacción se presenta en la Fig. 34. Se observa una dispersión elemental bien distribuida, en donde también la primera imagen representa la zona en la que se llevó a cabo el mapeo.

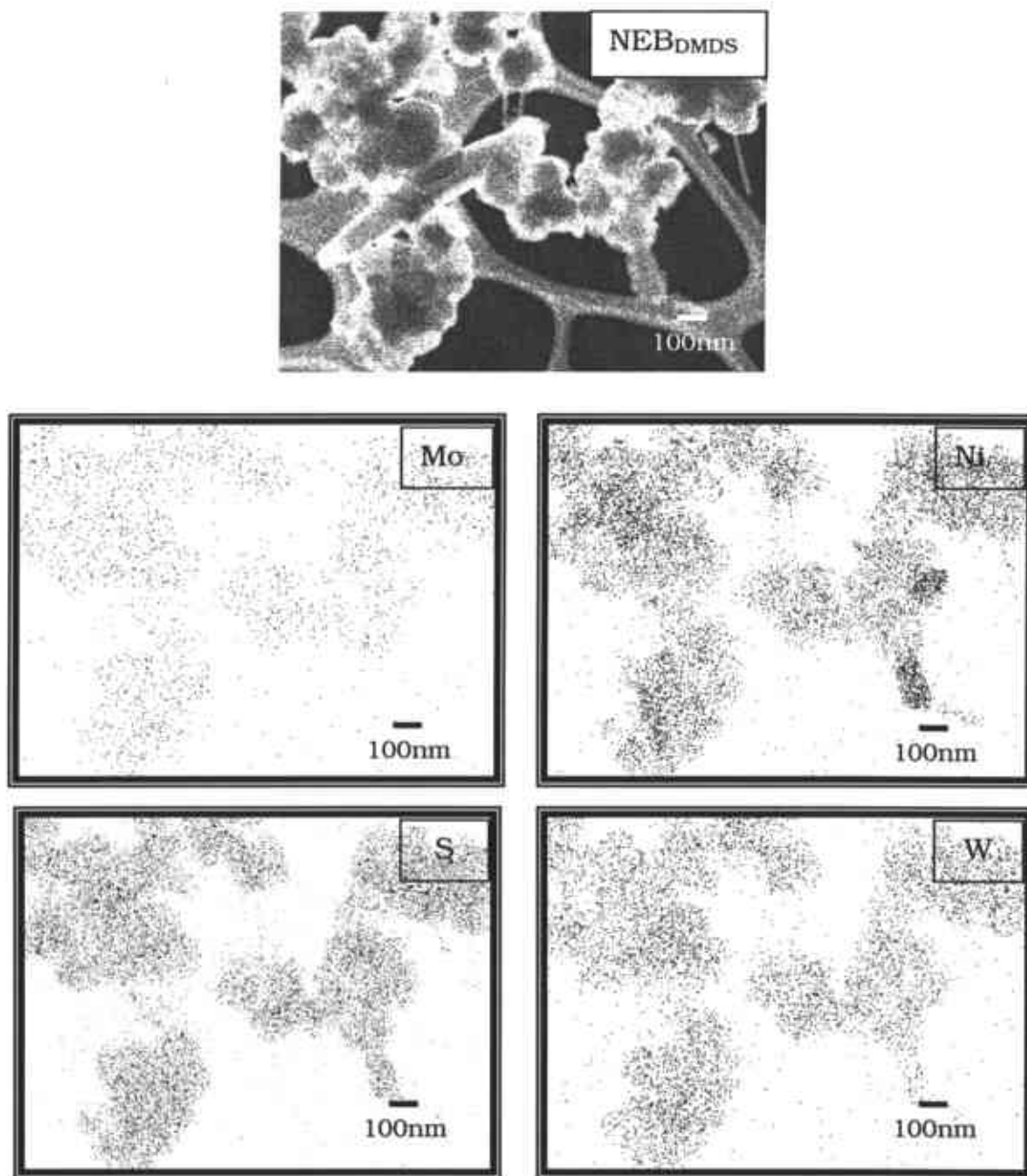


Fig. 34 Mapeo elemental del catalizador NEB<sub>DMS</sub> antes de reacción



La Fig. 35 presenta las micrografías del catalizador  $NEB_{DMDS}$  después de la reacción a diferentes magnificaciones. En este caso, el catalizador después de la reacción presenta morfología de las partículas tipo varilla.

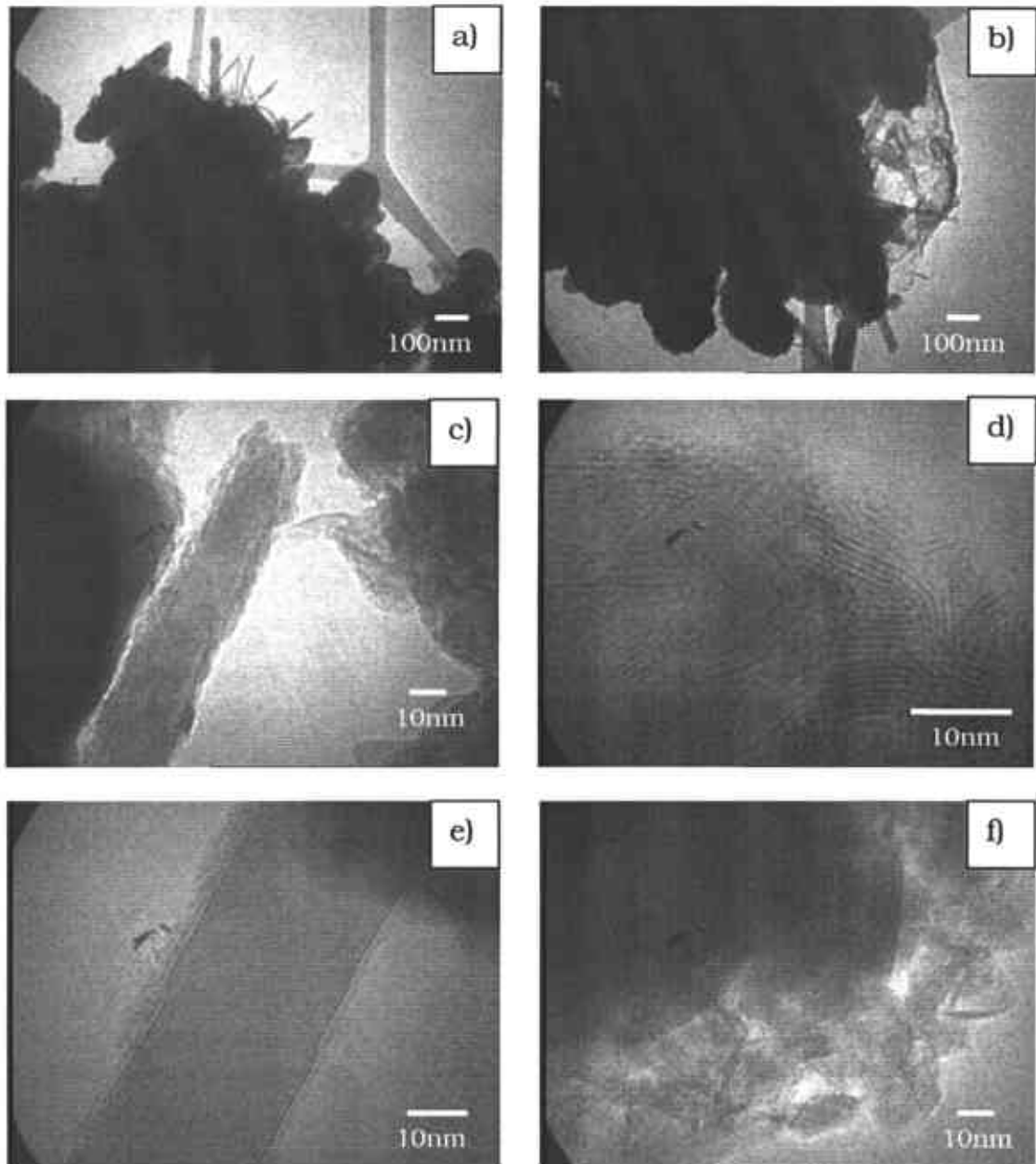


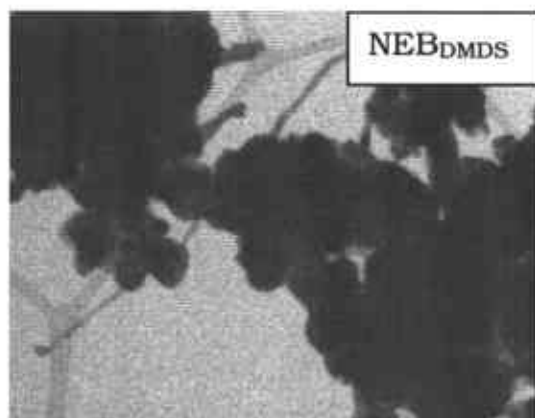
Fig. 35 Micrografías del catalizador  $NEB_{DMDS}$  después de reacción

En a) y b) de la Fig. 35 se observa la morfología de los granos del catalizador  $NEB_{DMDS}$  en dos zonas diferentes y puede distinguirse las varillas que salen de la muestra, las cuales se aprecian mejor a mayores

magnificaciones como se presenta en c) y e). Es posible observar un diámetro de aproximadamente 25 nm en la partícula mostrada de la micrografía e). Sin embargo, la micrografía en f) muestra solo una dispersión de capas desordenadas, que puede observarse mejor en la micrografía d). Estas observaciones están de acuerdo con los patrones de difracción que se presentan en la Fig. 28, en la cual el catalizador después de la reacción presenta menor intensidad del pico en la dirección (002). De manera similar se observa también la disminución comparativamente con  $NEB_{H_2S}$ .

### 3.1.1.6.3. Mapeo elemental del catalizador $NEB_{DMDS}$ después de reacción

El mapeo elemental de éste catalizador,  $NEB_{DMDS}$  después de la reacción presenta en la Fig. 36 una dispersión homogénea semejante a la dispersión antes de la reacción. Sin embargo, en éste mapeo sí se observa mayor concentración de azufre, respecto al catalizador  $NEB_{H_2S}$ , lo cual corrobora los resultados obtenidos por EDS, mostrados anteriormente en la Tabla 5.



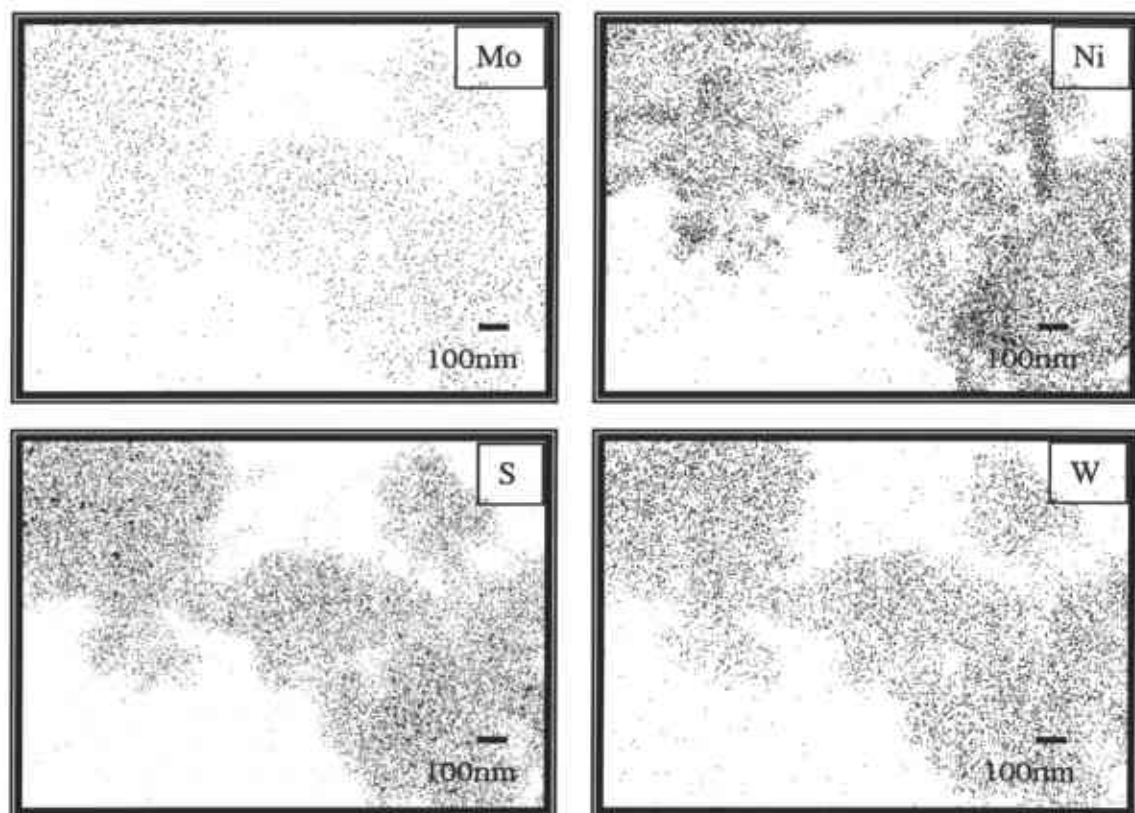


Fig. 36 Mapeo elemental del catalizador NEB<sub>DMS</sub> después de reacción

El catalizador NEB<sub>DMS</sub> antes de la reacción se presenta en las micrografías de la Fig. 37. Se observa menor apilamiento de capas en este catalizador, mostrando longitudes de diferentes tamaños, por lo que presenta una estructura desordenada y pobremente cristalina, respecto a los catalizadores anteriormente mostrados de ésta serie.

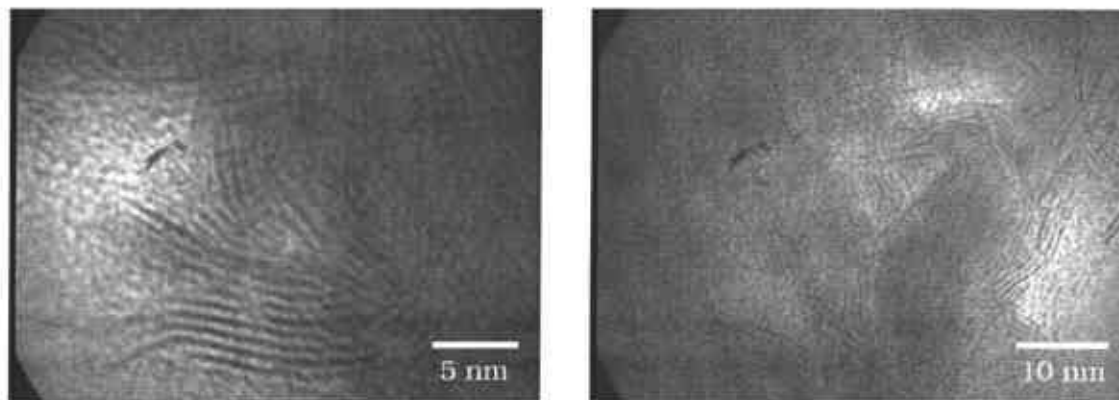


Fig 37 Micrografías del catalizador  $NEB_{DMS}$  antes de reacción

#### 3.1.1.6.4. Mapeo elemental del catalizador $NEB_{DMS}$ antes de reacción

El mapeo elemental de éste catalizador  $NEB_{DMS}$  antes de la reacción se presenta en la Fig. 38. Este material muestra una buena distribución de los elementos Mo, Ni, W y S en toda la superficie donde se hizo el mapeo, lo cual representa homogeneidad del catalizador antes de probarlo en la reacción. La zona del catalizador que fue analizada corresponde a la primera imagen observada en la Fig. 38, donde se llevó a cabo el mapeo elemental.

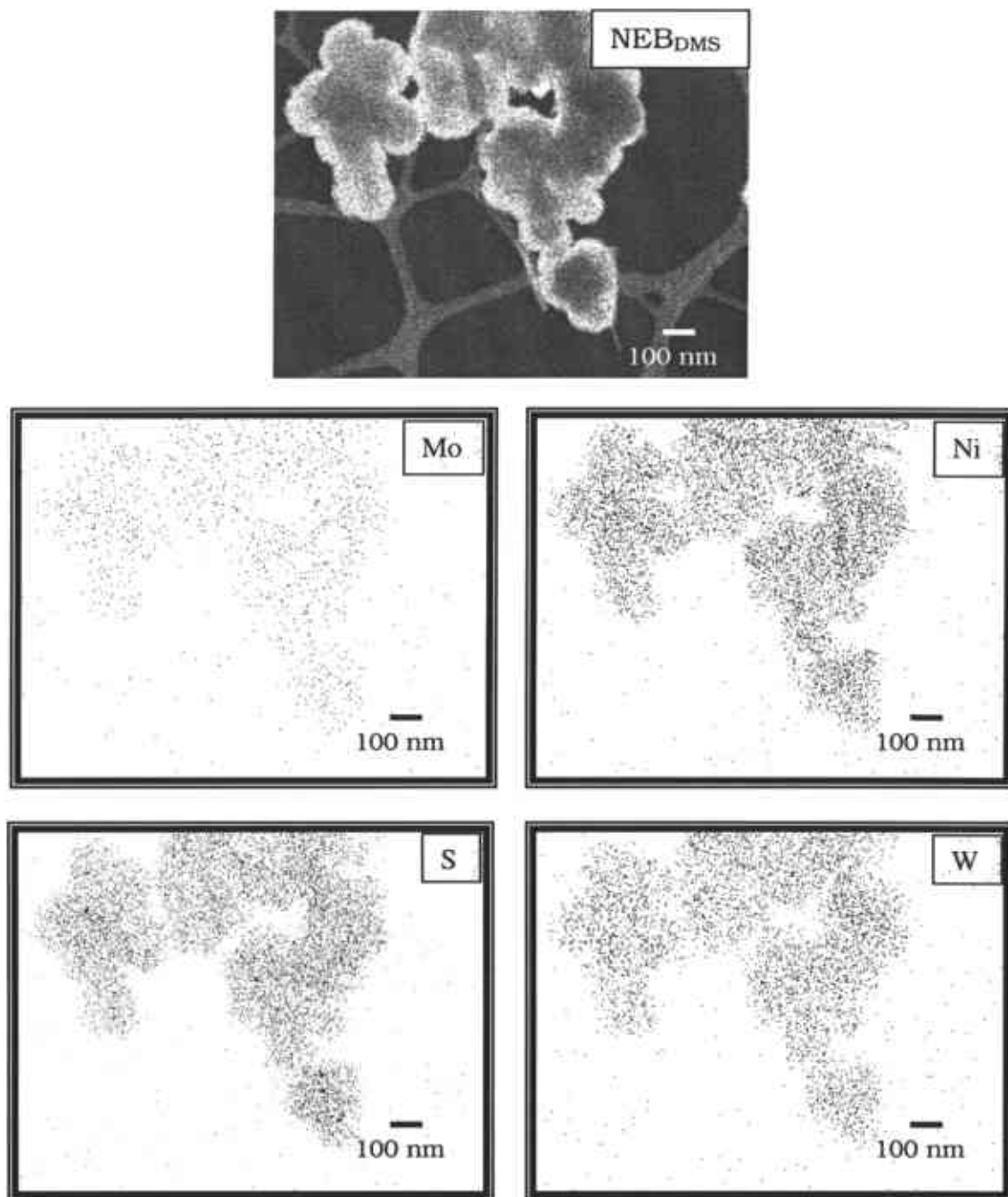


Fig. 38 Mapeo elemental del catalizador NEB<sub>DMS</sub> antes de reacción

El catalizador NEB<sub>DMS</sub> después de la reacción se presenta en las micrografías de la Fig. 39. Las imágenes complementan los resultados de DRX, ya que éste catalizador presenta estructuras pobremente cristalinas y como puede observarse en la Fig. 39 no aparece una diferencia marcada en éste catalizador ni antes, ni después de la reacción.

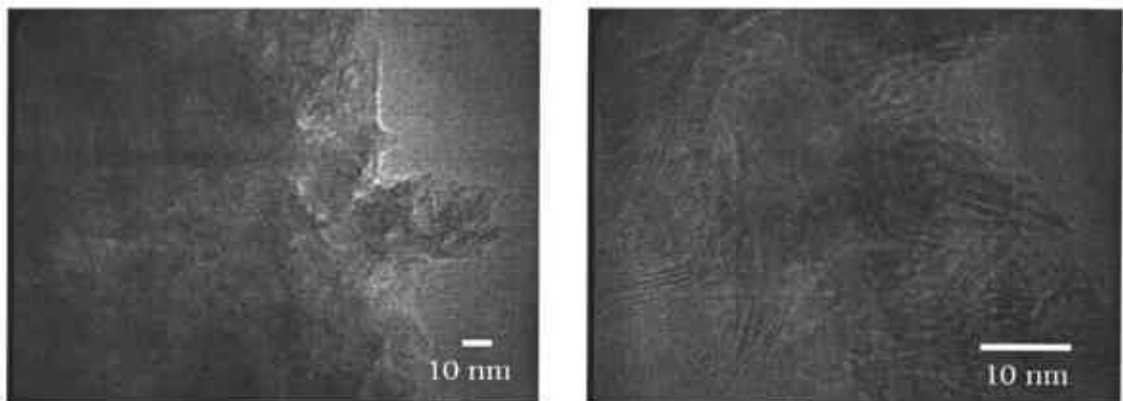


Fig 39 Micrografías del catalizador NEB<sub>DMS</sub> después de reacción

#### 3.1.1.6.5. Mapeo elemental del catalizador NEB<sub>DMS</sub> después de reacción

El mapeo elemental de éste catalizador, NEB<sub>DMS</sub>, después de la reacción se presenta en la Fig. 40 y muestra la morfología de las partículas del catalizador como esferas de tamaños de aproximadamente 15nm. Sin embargo, ésta morfología no se ve afectada ni antes, ni después de la reacción. No obstante, el mapeo obtenido muestra que al analizar S, se presenta mayor concentración de éste elemento que los demás después de la reacción.

En general, se observa una buena dispersión de los elementos en toda la superficie de la zona analizada, lo cual demuestra la homogeneidad del catalizador.

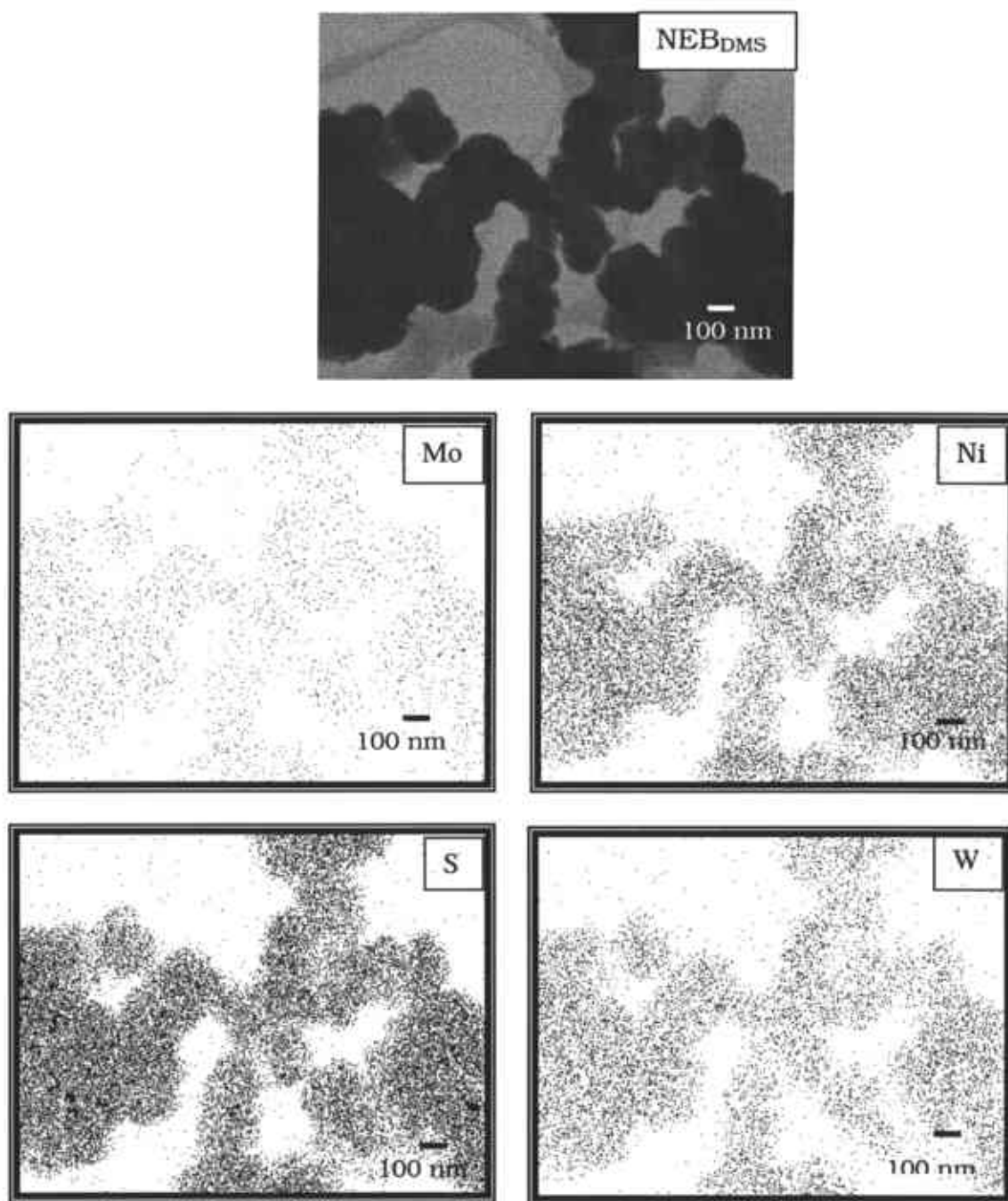


Fig. 40 Mapeo elemental del catalizador NEB<sub>DMS</sub> después de reacción

### 3.1.1.7 Análisis Químico Elemental (AQE)

En la Tabla 6 se reportan las relaciones atómicas obtenidas del análisis químico realizado por absorción atómica en los catalizadores másicos correspondientes a ésta serie, antes de reacción (A.R.) y después de reacción (D.R.)

Tabla 6 Relaciones atómicas obtenidas del análisis químico

Catalizador	A.R.	D.R.
NEB <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	Ni <sub>2.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>5.6</sub>	Ni <sub>2.3</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>6.4</sub>
NEB <sub>DMDS</sub>	Ni <sub>2.4</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>6.0</sub>	Ni <sub>2.4</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>6.0</sub>
NEB <sub>DMS</sub>	Ni <sub>2.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>7.3</sub>	Ni <sub>2.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> WS <sub>7.3</sub>

De los resultados anteriores se observa que las relaciones atómicas de los metales no varían en general, confirmando así, los resultados obtenidos por EDS. El Mo presenta un valor constante antes y después de reacción y se observan también las diferencias mínimas en los valores del S debido a los diferentes agentes sulfurantes utilizados.

### 3.1.1.8 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en la reacción de HDS del DBT

En la Fig. 41 se presenta el comportamiento de la conversión de la HDS del DBT respecto del tiempo de los catalizadores másicos de la serie No. 1 durante 5 horas de reacción. Después de este tiempo, la máxima conversión de DBT obtenida por los catalizadores probados fue cercana a 70 % que corresponde al catalizador NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub> y la mínima del 37.3 % que corresponde al catalizador NEB<sub>DMS</sub>; se puede observar en general que todos los catalizadores presentan una cinética de orden cero, como se mencionó anteriormente y tienen la misma tendencia durante el transcurso de la reacción, sin llegar a un equilibrio.

En la Tabla 7, se reportan los resultados de actividad catalítica, así como el porcentaje de la conversión de DBT y la selectividad (HID/DSD).



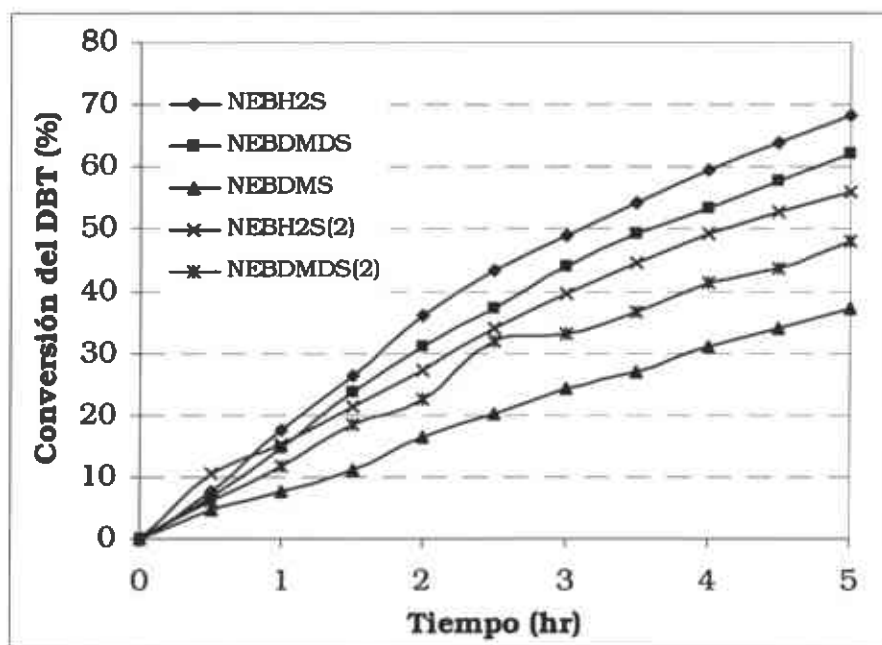


Fig. 41 Conversión del DBT en la reacción de HDS

De acuerdo con los resultados obtenidos, la Tabla 7 muestra que el catalizador  $NEB_{H_2S}$  presenta la mayor constante de velocidad de reacción comparada con  $NEB_{DMDS}$  y  $NEB_{DMS}$ . El catalizador  $NEB_{DMS}$  presenta la menor constante de reacción, sin embargo, resulta ser el más selectivo hacia BF. Como se puede observar los catalizadores  $NEB_{H_2S(2)}$  y  $NEB_{DMDS(2)}$  presentan la misma actividad de  $17 \times 10^{-7} \text{ mol/g seg}$ . Esto significa que el uso de DMDS puede competir con el  $H_2S$  para generar estos sulfuros con alta actividad catalítica.

En la Tabla 7 se observa una disminución en los valores de selectividad hacia BF en el siguiente orden:  $NEB_{H_2S} > NEB_{DMDS} > NEB_{DMS}$ . Esto nos indica que el catalizador  $NEB_{H_2S}$  que presentó mayor actividad catalítica se ve más favorecido a la desulfuración indirecta (HID), en cambio el catalizador  $NEB_{DMS}$  tiene preferencia hacia la desulfuración directa (DSD).

Esta diferencia se observa también en los catalizadores  $NEB_{H_2S(2)}$  y  $NEB_{DMDS(2)}$  que se sometieron a una segunda prueba catalítica, en donde nuevamente es notorio que los catalizadores sulfurados con DMDS tienden más a desulfurarse directamente que el catalizador sulfurado con  $H_2S$ .

Tabla 7 Constantes de velocidad de reacción, conversión y selectividad de los catalizadores másicos de la serie No. 1

Catalizador	Actividad Catalítica $K * 10^{-7}$ (mol/g seg)	Conversión del DBT (%)	Selectividad (HID/DSD)
$NEB_{H_2S}$	14.59	68.25	1.25
$NEB_{DMDS}$	13.11	62.17	0.82
$NEB_{DMS}$	7.96	37.25	0.56
$NEB_{H_2S(2)}$	17.11	55.98	1.15
$NEB_{DMDS(2)}$	17.05	48.10	0.97

### 3.1.2 Serie No. 2: Variantes en la preparación del catalizador.

#### 3.1.2.1 Caracterización del área superficial (BET)

Los resultados de la medición de área superficial antes (A.R) y después de reacción (D.R) de los catalizadores se presentan en la tabla 8. Se presenta el resultado del catalizador  $NEB_{H_2S}$  para efecto de comparación, ya que también los catalizadores  $NEBe_{H_2S}$  y  $NEBr_{H_2S}$  son catalizadores másicos y se sulfuraron con  $H_2S$ . Se observa que el área superficial D.R. de los catalizadores  $NEB_{H_2S}$  y  $NEBe_{H_2S}$  aumenta, mientras que para el catalizador  $NEBr_{H_2S}$  disminuye ligeramente.

Se puede sugerir que el aumento del área de los catalizadores  $NEB_{H_2S}$  y  $NEBe_{H_2S}$  es debido al efecto del pretratamiento del material, el cual deja la estructura del catalizador poco estable y al momento de la reacción se genera mayor porosidad debido a la reestructuración de las fases, mientras que en el caso del catalizador  $NEBr_{H_2S}$ , la porosidad decrece D.R., esto probablemente se debe al azufre que entra en las cavidades y obstruye algunos poros del material durante la reacción.

El efecto anteriormente discutido, se puede observar en el desarrollo de las isotermas D.R.

Tabla 8 Resultados de área superficial

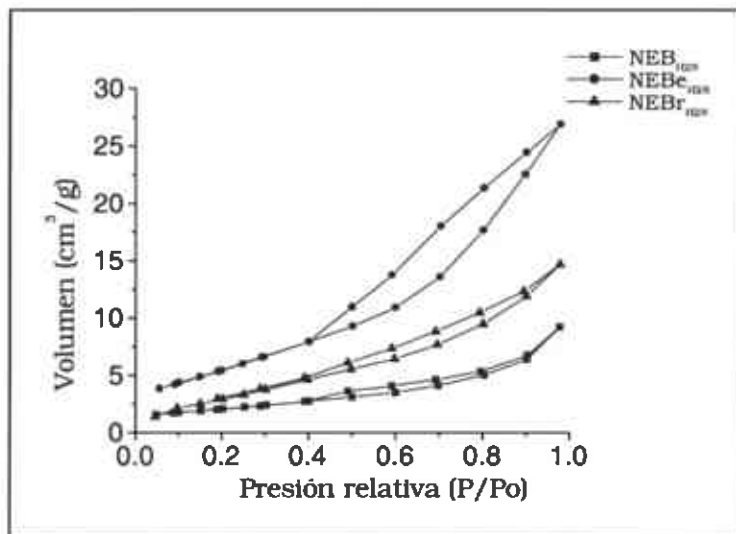
Catalizador	Area superficial. ( $m^2/gr$ )	Area superficial. ( $m^2/gr$ )
	A. R.	D. R.
$NEB_{H_2S}$	7.4	17.3
$NEBe_{H_2S}$	20.8	30.4
$NEBr_{H_2S}$	12.5	9.3

#### 3.1.2.2 Isotermas de adsorción-desorción

El comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se encuentra reportado en la Fig. 42 para los catalizadores antes y después de reacción de HDS a) y b) respectivamente. Las isotermas de todos los catalizadores pertenecen a isotermas del tipo IV, que

corresponden a materiales mesoporosos y con una saturación en los poros de  $N_2$  que inicia a partir de 0.4 de presión relativa. Además de presentar un comportamiento similar en la histéresis, podemos observar que el catalizador  $NEB_{H_2S}$  presenta una histéresis un poco más desarrollada y el mayor volumen de adsorción de nitrógeno.

a)



b)

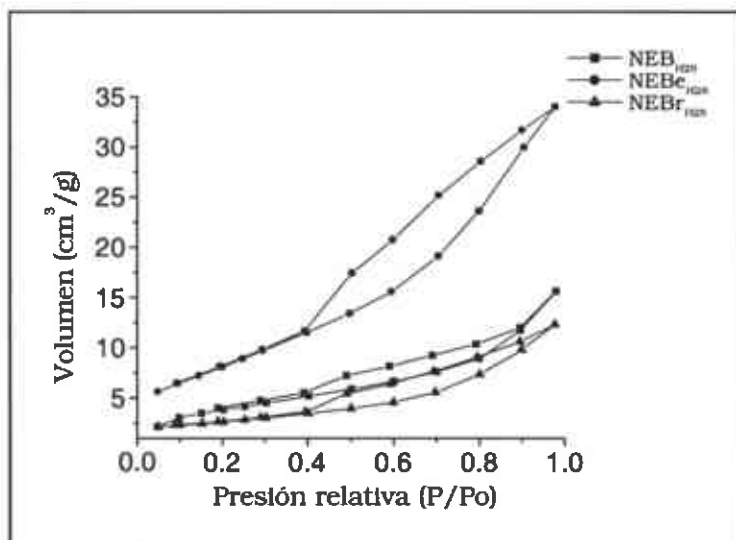
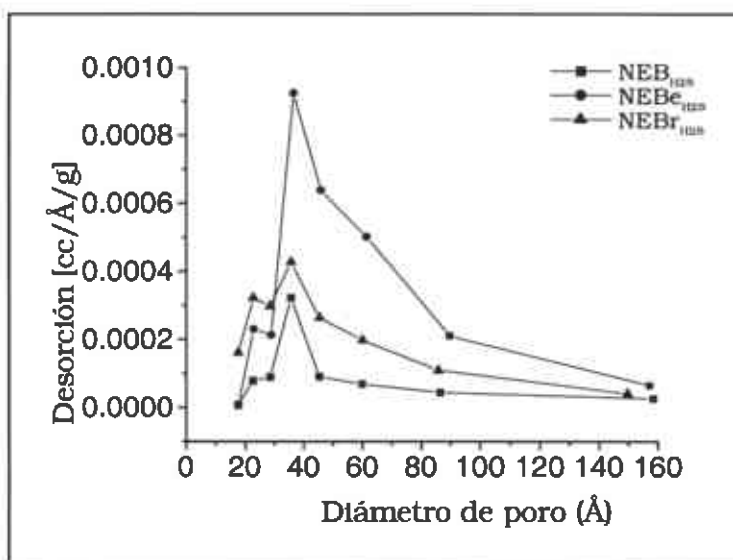


Fig. 42 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores a) antes de reacción y b) después de reacción.

### 3.1.2.3 Distribución de tamaño de poro (BJH)

La Fig. 43 representa la distribución de diámetro de poro para los catalizadores de esta serie, antes y después de la reacción de HDS, a) y b) respectivamente. Estas presentan diámetro de poro bien definidos en el rango de 30-45 Å, con un máximo en 35 Å. Debido a las magnitudes del diámetro de poro, estos materiales pertenecen a materiales mesoporosos. Se observa que los catalizadores después de la reacción presentan más poros pero con una amplitud de diámetro de poro menor. También se observa que el catalizador  $NEBr_{H_2S}$  incrementa un poco los mesoporos, pero pierde microporosidad, lo cual conduce a disminuir el área superficial de 12.51 a 9.27 m<sup>2</sup>/gr.

a)



b)

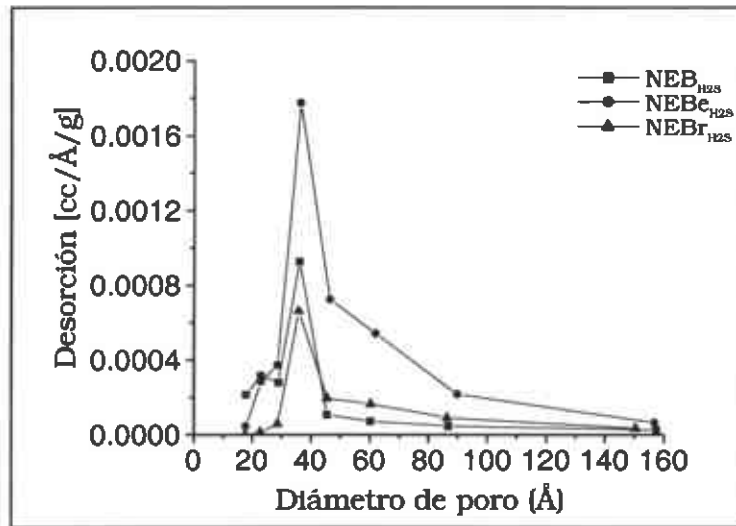


Fig. 43 Distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores másicos a) antes de reacción y b) después de reacción

#### 3.1.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de éstos catalizadores másicos, se encuentran reportados en la Fig. 44, la caracterización se realizó antes a) y después b) de la reacción de HDS. Los patrones de difracción muestran reestructuración de fases en los catalizadores después de la reacción. Se observa que el catalizador NEBH<sub>2</sub>S presenta una intensidad mayor en el pico (002) correspondiente al apilamiento en la dirección *c*, el cual es de intensidad menor en los catalizadores NEBeH<sub>2</sub>S y NEBrH<sub>2</sub>S. Es evidente la segregación de fase NiS, la cual se pierde después de la reacción en todos estos catalizadores.

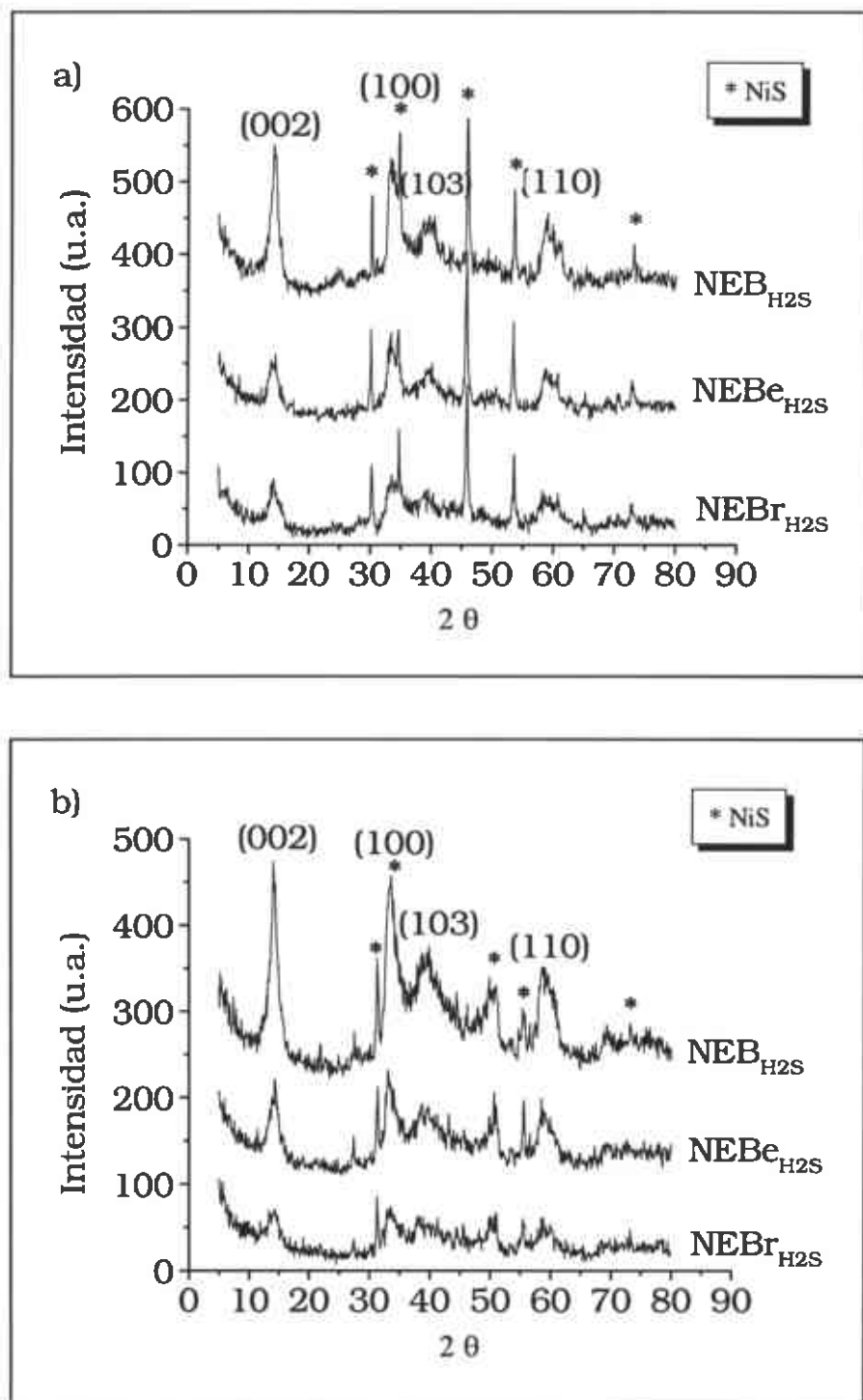


Fig. 44 Difractogramas de los catalizadores másicos a) antes de reacción y b) después de reacción

### 3.1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Fig. 45 se presenta la morfología de los catalizadores antes de la reacción, los cuales no muestran cambios significativos de acuerdo al método de preparación, ya que los catalizadores antes y después de la reacción muestran partículas aglomeradas y un aspecto compacto.

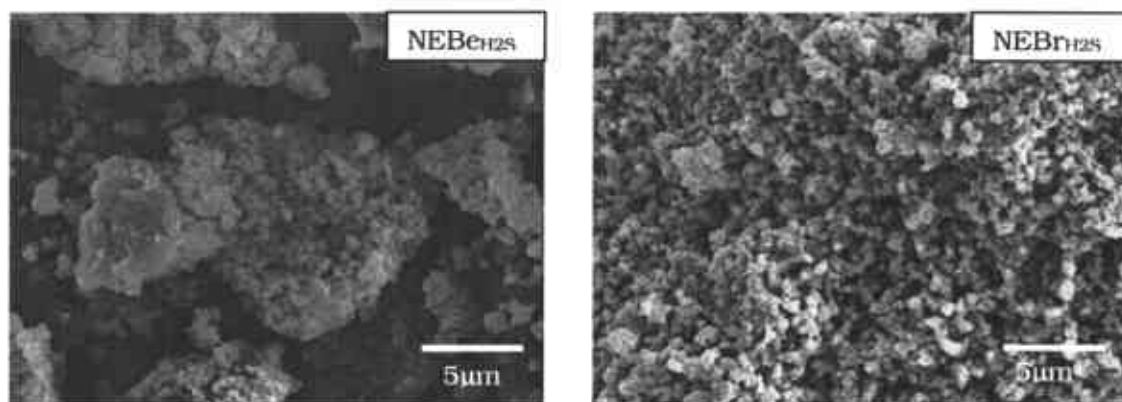


Fig. 45. Micrografías por MEB de los catalizadores máxicos antes de reacción

Los catalizadores después de la reacción se muestran en la Fig. 46. Las micrografías del catalizador NEBeH<sub>2</sub>S presentan una morfología ligeramente más abierta después de la reacción y en el catalizador NEBrH<sub>2</sub>S se ve una morfología más compacta, lo cual pudiera corroborar los resultados que se reportaron en la Tabla 8, respecto al área superficial.

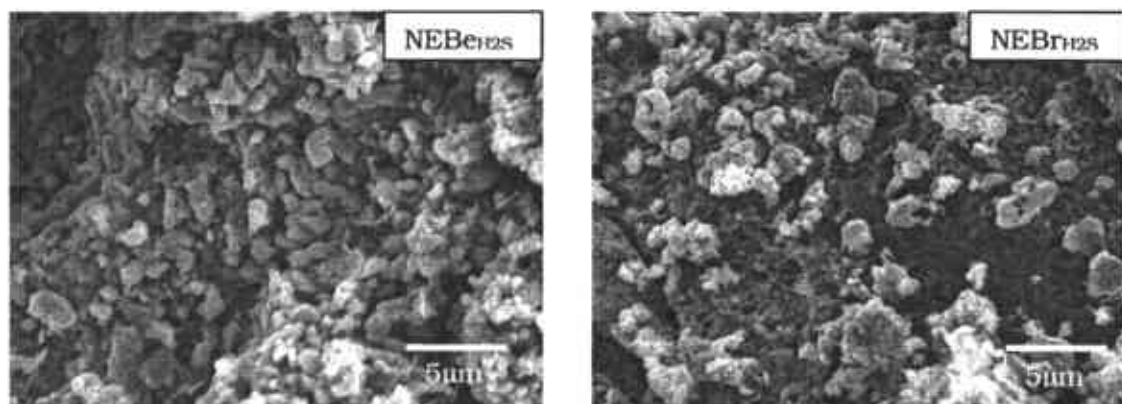


Fig. 46. Micrografías por MEB de los catalizadores máxicos después de reacción.



### 3.1.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Fig. 47 se presentan las micrografías del catalizador  $\text{NEBe}_{\text{H}_2\text{S}}$  obtenido antes de la reacción. Se observan claramente las estructuras tipo “bigotes”, característicos del  $\text{MoS}_2$ , en la dirección  $c$ . El apilamiento de las capas se presenta en todas direcciones, tanto en formas lineales como curvas bien definidas y de tamaños diferentes.

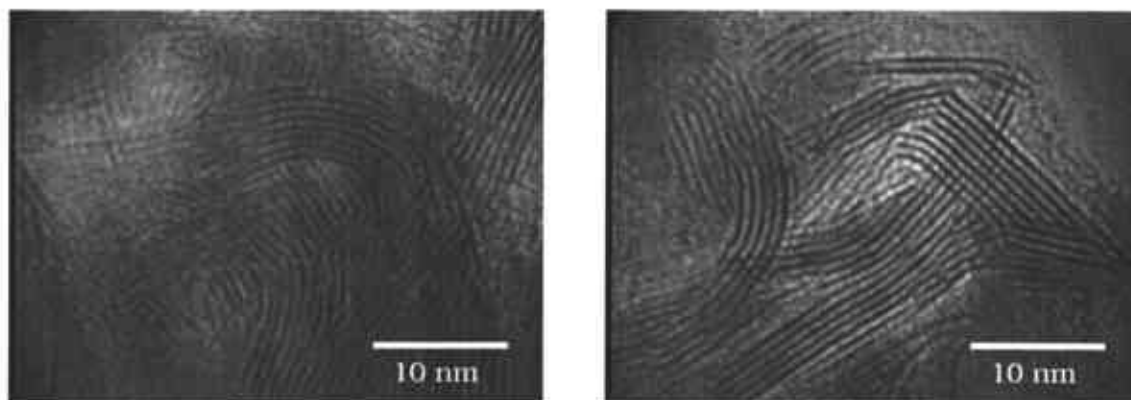


Fig 47 Micrografías del catalizador  $\text{NEBe}_{\text{H}_2\text{S}}$  antes de reacción

El catalizador  $\text{NEBe}_{\text{H}_2\text{S}}$  después de la reacción se observa en las micrografías de la Fig. 48, en donde se presenta un menor apilamiento de capas comparando con el catalizador antes de la reacción, esto se complementa con los resultados obtenidos por DRX y conduce a estructuras pobremente cristalinas y dispersión de las fases presentes.

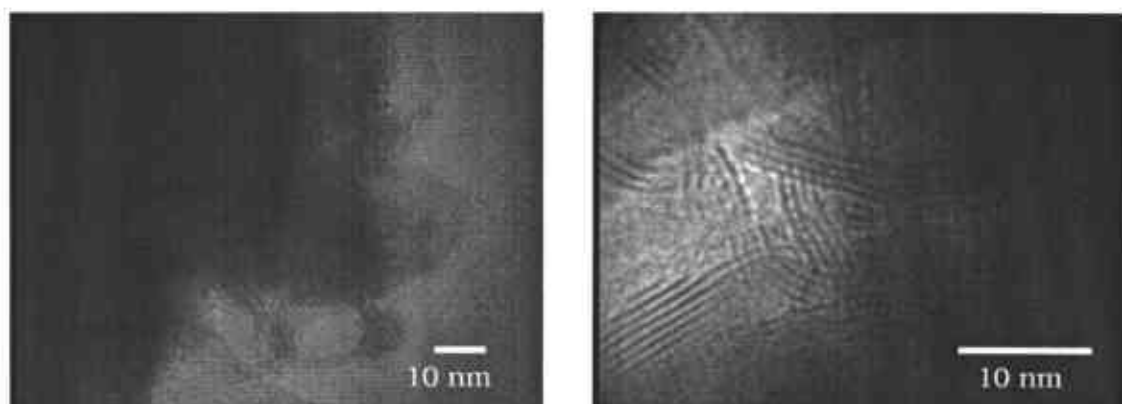


Fig 48 Micrografías del catalizador  $\text{NEBe}_{\text{H}_2\text{S}}$  después de reacción

### 3.1.2.6.1. Mapeo elemental del catalizador NEBe<sub>H2S</sub>

Las imágenes de los mapeos elementales antes de reacción se presentan en la Fig. 49 y se realizaron de acuerdo con la primera imagen que se observa a continuación.

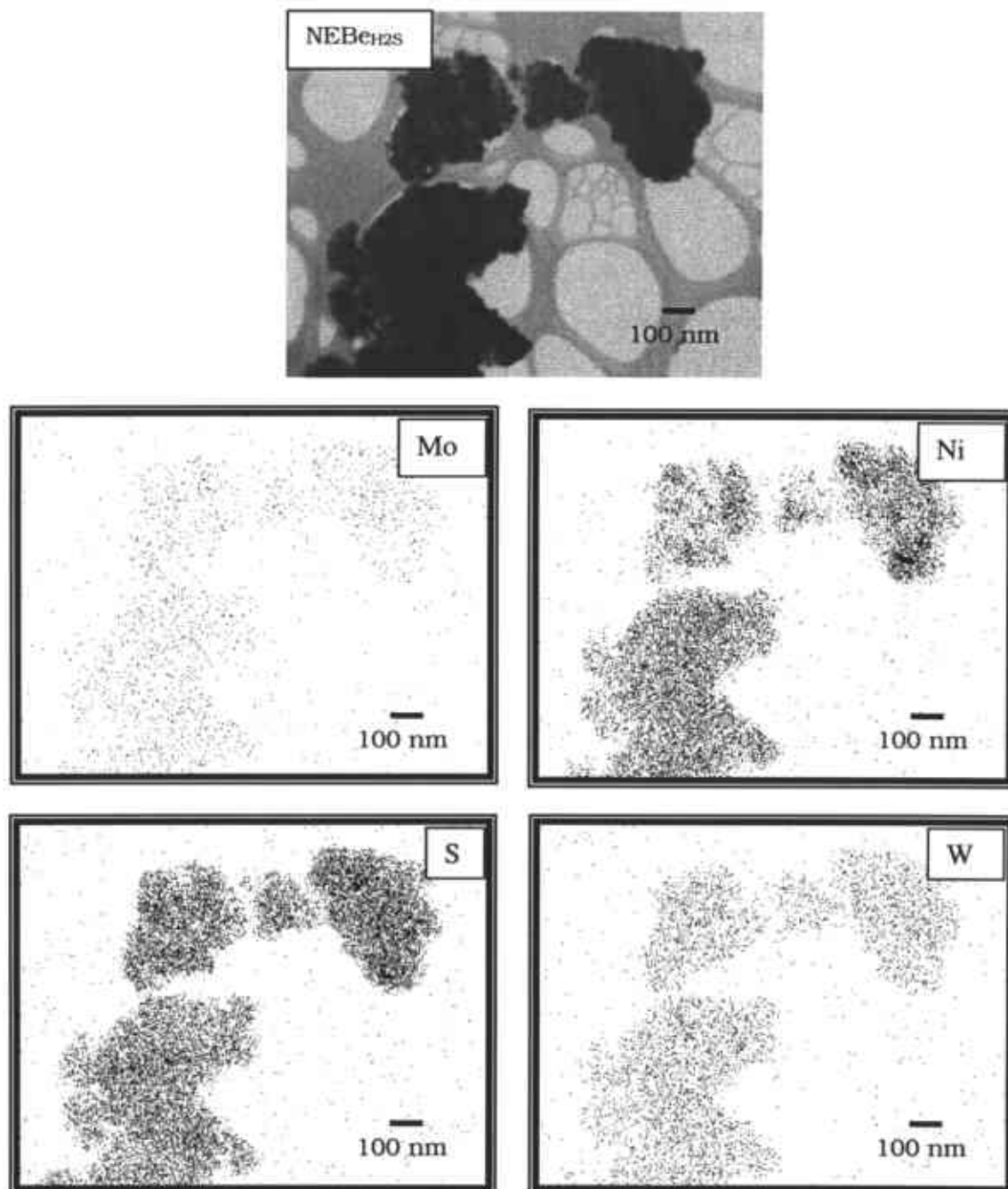


Fig. 49 Mapeo elemental del catalizador NEBe<sub>H2S</sub> antes de reacción

Los catalizadores  $NEBe_{H_2S}$  y  $NEBr_{H_2S}$  no presentan diferencias marcadas antes, ni después de la reacción, de acuerdo las imágenes del mapeo realizado.

La Fig. 49 presenta la dispersión homogénea de los metales en toda la superficie analizada. Y en el mapeo para el Ni y el S se observa una mayor densidad de puntos en algunas zonas, lo cual puede relacionarse con los resultados de DRX. Esto se presenta de manera similar para el catalizador  $NEBr_{H_2S}$ .

### 3.1.2.7 Análisis Químico Elemental (AQE)

Los resultados del análisis realizado se presentan en la Tabla 9, mediante las relaciones atómicas obtenidas en espectroscopía por absorción atómica.

Tabla 9 Relaciones atómicas obtenidas del análisis químico

Catalizador	Relaciones atómicas
$NEBe_{H_2S}$	$Ni_{2.0}Mo_{0.4}WS_{2.2}$
$NEBr_{H_2S}$	$Ni_{2.0}Mo_{0.3}WS_{6.4}$

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa el valor de Ni esperado en ambos catalizadores  $NEBe_{H_2S}$  y  $NEBr_{H_2S}$ , mientras que la relación atómica para el Mo se ve afectada al utilizar una rampa de calentamiento disminuyendo la relación, conforme los valores reportados.

### 3.1.2.7 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en la reacción de HDS del DBT

El comportamiento de la conversión de DBT respecto del tiempo de reacción a 5 horas, se encuentra reportado en la Fig. 50. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que el catalizador  $NEBe_{H_2S}$

presentan una conversión de DBT intermedia entre los catalizadores  $\text{NEBeH}_2\text{S}$  y  $\text{NEBrH}_2\text{S}$ , donde se modificaron las condiciones de preparación del precursor para generar el catalizador tipo NEBULA. Se puede apreciar que los catalizadores siguen un comportamiento similar llegando a un máximo en conversión de DBT, al concluir la reacción, por lo que no presentaron un equilibrio y se puede decir, podrían seguir convirtiendo DBT a un mayor tiempo de reacción. El catalizador que convirtió mayor cantidad de DBT fue el  $\text{NEBeH}_2\text{S}$ , con una conversión de 75.9 %, la menor conversión de los catalizadores promovidos pertenece al catalizador  $\text{NEBrH}_2\text{S}$  de 53.7%.

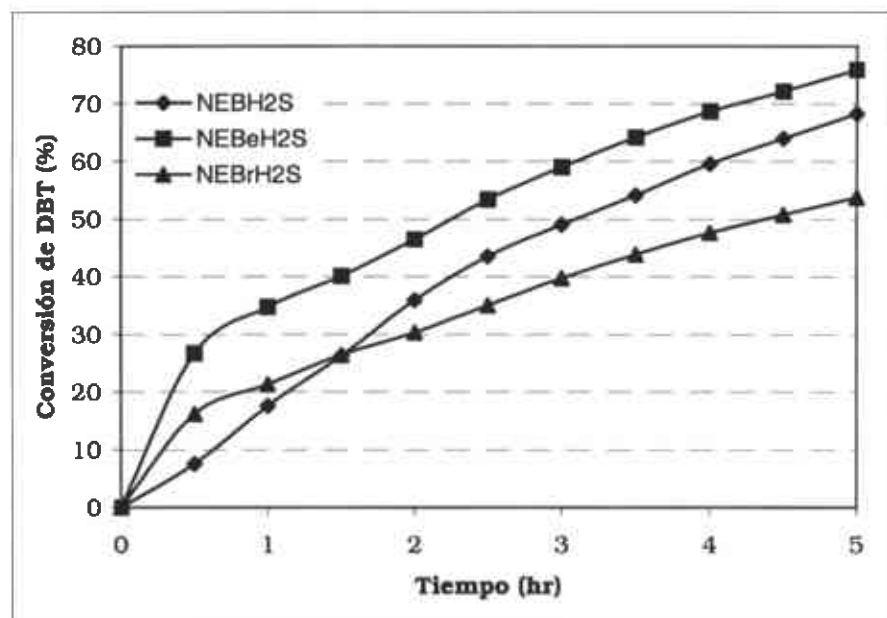


Fig. 50 Conversión del DBT en la reacción de HDS

Los resultados presentados en la Tabla 10 muestran que el catalizador  $\text{NEBrH}_2\text{S}$  presenta la menor constante de velocidad de reacción, que corresponde al catalizador que se sulfuró utilizando la rampa de calentamiento, lo cual afectó directamente la actividad catalítica. Sin embargo, aunque este catalizador resultó el menos activo en la reacción, resulta ser el más selectivo hacia BF. Con respecto a la selectividad

obtenida, se observa que no hay una diferencia muy significativa en el método de preparación del precursor, es decir, el filtrado o evaporado no afectó en la ruta a seguir (HID o DSD). Sin embargo, al sulfurar los materiales, el hecho de utilizar o no una rampa de calentamiento si afecta los resultados, como puede observarse en la Tabla 10 . De acuerdo con estos, el catalizador NEBr<sub>H2S</sub> presenta el valor más pequeño en cuanto a la selectividad, lo cual significa que tiene preferencia hacia DSD.

Tabla 10 Constantes de velocidad de reacción, conversión y selectividad de los catalizadores máxicos de la serie No. 1

Catalizador	Actividad Catalítica K * 10 <sup>-7</sup> (mol/seg gr)	Conversión del DBT (%)	Selectividad (HID/DSD)
NEB <sub>H2S</sub>	14.59	68.25	1.25
NEBe <sub>H2S</sub>	11.92	75.90	1.16
NEBr <sub>H2S</sub>	8.92	53.74	0.92

## 3.2. Catalizadores soportados

### 3.2.1 Serie No. 3: Diferente contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en los catalizadores.

#### 3.2.1.1 Caracterización del área superficial (BET)

La tabla 11 presenta los resultados de la medición del área superficial de los precursores calcinados (C), antes de reacción (A.R) y después de reacción (D.R) para la obtención de los catalizadores soportados NEB1, NEB2 Y NEB3 con 5%, 25% y 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Los precursores calcinados presentan valores altos en el área superficial reflejándose así el efecto positivo de la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y como puede apreciarse, antes de efectuar la reacción de HDS éstos valores disminuyen de manera notoria, debido al tratamiento de sulfuración que se les dió. Se puede observar en todos los catalizadores el aumento en el área, ciertamente cuando se pasa de un contenido de 0 a 50 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Asimismo, en todos estos materiales también se observa el aumento de área después de la reacción.

Tabla 11. Resultados de área superficial

Catalizador	Area superficial. ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) C.	Area superficial ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) A. R.	Area superficial. ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) D. R.
NEB <sub>DMDS</sub>	-	14.9	28.0
NEB <sub>1</sub>	92.2	39.7	46.1
NEB <sub>2</sub>	132.6	25.3	69.1
NEB <sub>3</sub>	323.3	257.8	257.8

#### 3.2.1.2 Isotermas de adsorción-desorción

En éste apartado se encuentran reportados los comportamientos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los precursores calcinados, los catalizadores antes de la reacción y después de la reacción de HDS, respectivamente. En la Fig. 51 se presentan las isotermas de los precursores calcinados y con diferente contenido de

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . La forma de la histéresis en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, se relaciona con la forma de los poros del catalizador por lo que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que el camino de desorción corresponde al diámetro de entrada al poro. Se puede observar en a) que el precursor  $\text{NEB}_1$  presenta la histéresis más desarrollada con una etapa de desorción mayor a 0.4 de la presión relativa, lo cual es característico de la organización mesoporosa. [23]

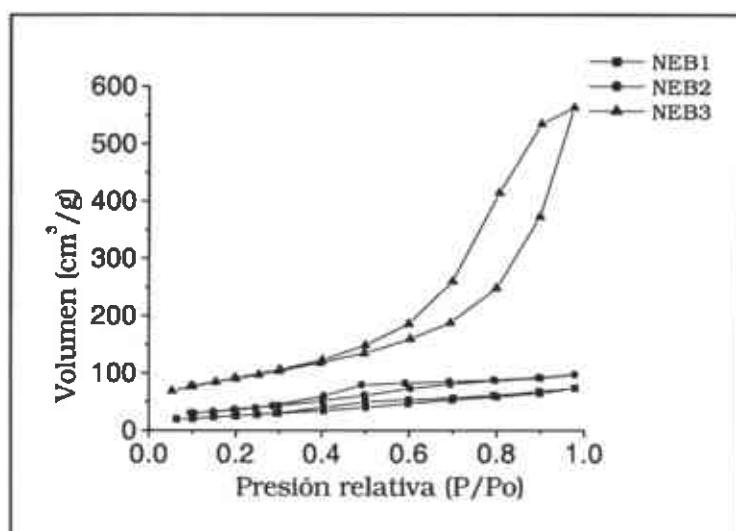


Fig. 51 Isotermas de adsorción-desorción de los precursores calcinados

Los catalizadores sulfurados aparecen en la Fig. 52. Se observa de manera comparativa que los catalizadores que contienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan alta porosidad y una histéresis más desarrollada de acuerdo con los valores de  $\text{N}_2$  adsorbido que el catalizador másico  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$ .

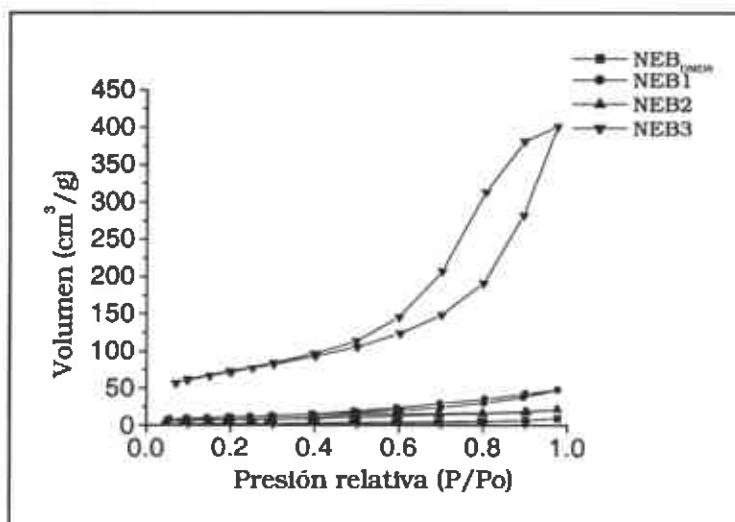


Fig. 52 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores soportados antes de la reacción

La Fig. 53 muestra los catalizadores después de la reacción. No presenta ningún cambio marcado en cuanto al tipo de isothermas. De los catalizadores soportados se puede observar una histéresis más marcada en el catalizador NEB3, lo cual confirma el valor más alto en el área superficial.

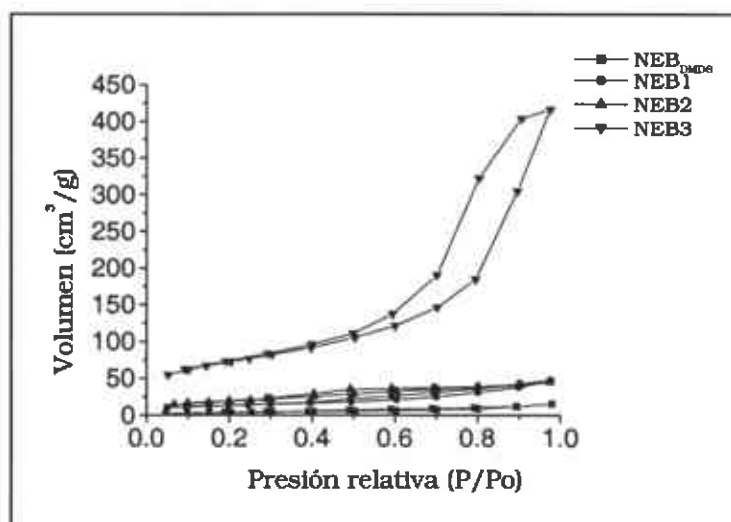


Fig. 53 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores soportados después de la reacción



### 3.2.1.3 Distribución de tamaño de poro (BJH)

La distribución de tamaño de poro para los precursores calcinados se presenta en la Fig. 54. El precursor NEB3 tiene una amplia distribución de tamaños de poro, en el rango de 25-160 Å. Este material es el que tiene mayor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y por ende, mayor área superficial.

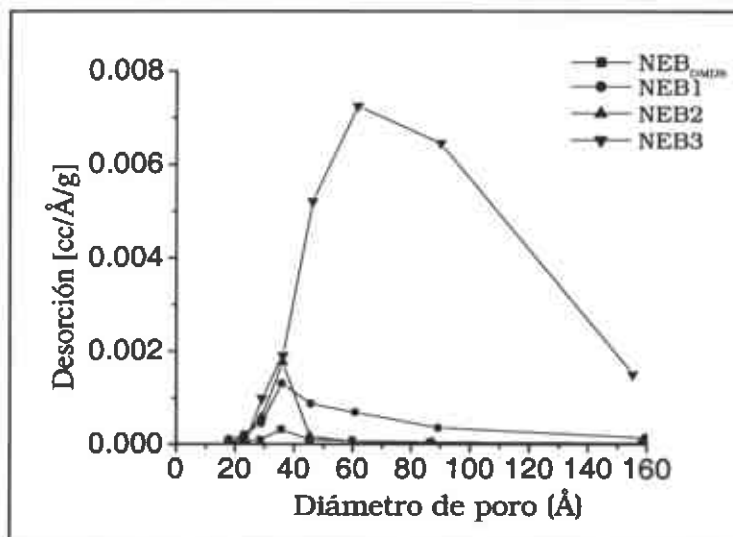


Fig. 54 Distribución de tamaño de poro BJH de los precursores calcinados

Los catalizadores soportados obtenidos antes de la reacción se presentan en la Fig. 55. En general, se puede observar un diámetro de poro entre 30-45 Å para todos los catalizadores, aunque presentan un diámetro de poro definido en un máximo de 35 Å, a excepción del catalizador NEB3 que presenta un amplio rango entre 30-160 Å y el valor más alto en la desorción de  $\text{N}_2$  definido a 60 Å de diámetro de poro, con un máximo de 0.009.

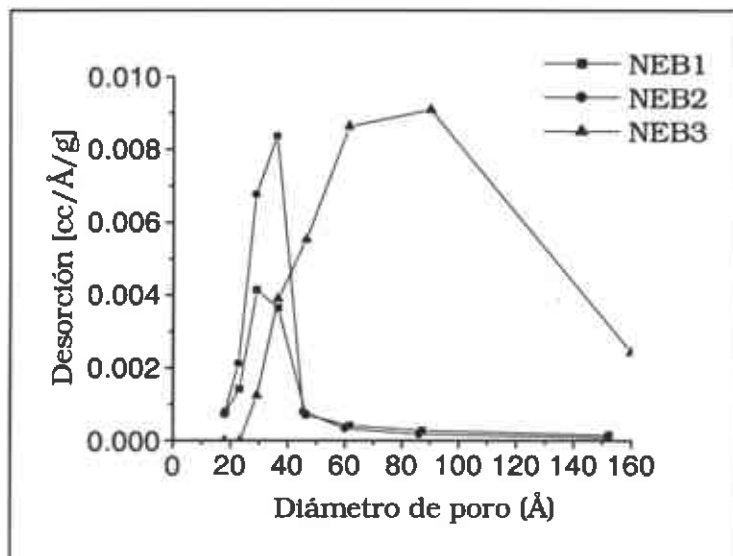


Fig. 55 Distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores antes de la reacción

En la Fig. 56, los catalizadores NEB<sub>DMDS</sub> y NEB1 proyectan una misma tendencia con un rango de diámetro de poro entre 28-43 Å aproximadamente y con una desorción de N<sub>2</sub> pequeña, mientras que el catalizador NEB2 muestra un rango de poro entre 25-43 Å y una desorción de N<sub>2</sub> mayor. Debido a las magnitudes del diámetro de poro, estos materiales pertenecen a materiales mesoporosos.

En todos los catalizadores soportados se puede observar el efecto benéfico del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la distribución de diámetro de poro, como se observa en el catalizador NEB3, el cual presenta amplio rango de diámetro de poro antes y después de la reacción. Dicha amplitud en el rango de diámetros de poro juega un papel importante en la difusión de reactantes hacia adentro de los poros ya que proporciona mayor vida útil al catalizador [19].

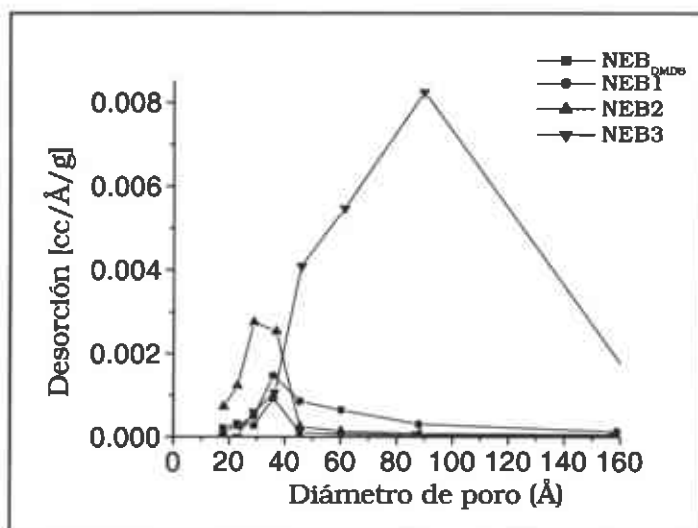


Fig. 56 Distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores después de la reacción

#### 3.2.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los precursores calcinados se encuentran reportados en la Fig. 57. Se puede considerar en general, que todos los catalizadores presentan estructuras amorfas y las señales débiles que se encuentran entre  $35\text{-}40^\circ$  de  $2\theta$  y  $50\text{-}55^\circ$  de  $2\theta$ , corresponden al aluminio que aparece como  $\text{AlH}_3$  y a los óxidos de NiMoW.

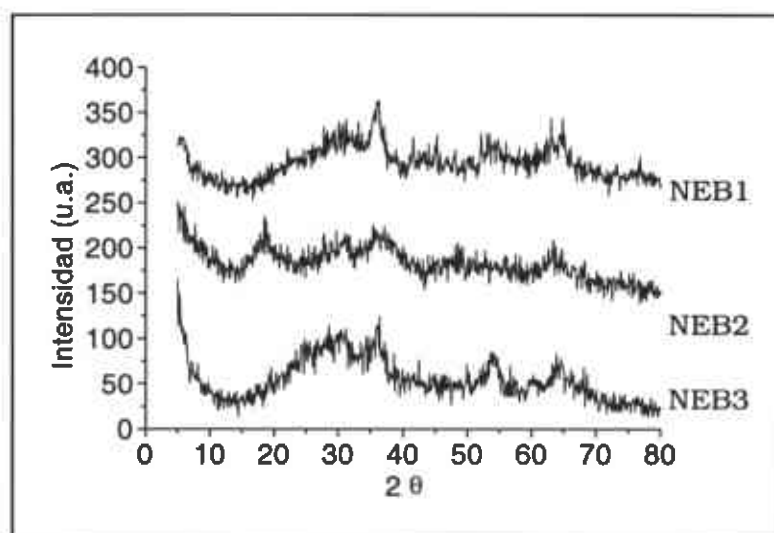


Fig. 57 Difractogramas de los precursores calcinados

En la Fig. 58 se presenta los difractogramas de los catalizadores antes a) y después b) de la reacción. Se observan los picos característicos de las fases de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , como es de esperarse, la intensidad de estos picos disminuye con la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En general, los catalizadores presentan segregación de la fase NiS, la cual disminuye después de la reacción de HDS, como se observa en los difractogramas obtenidos.

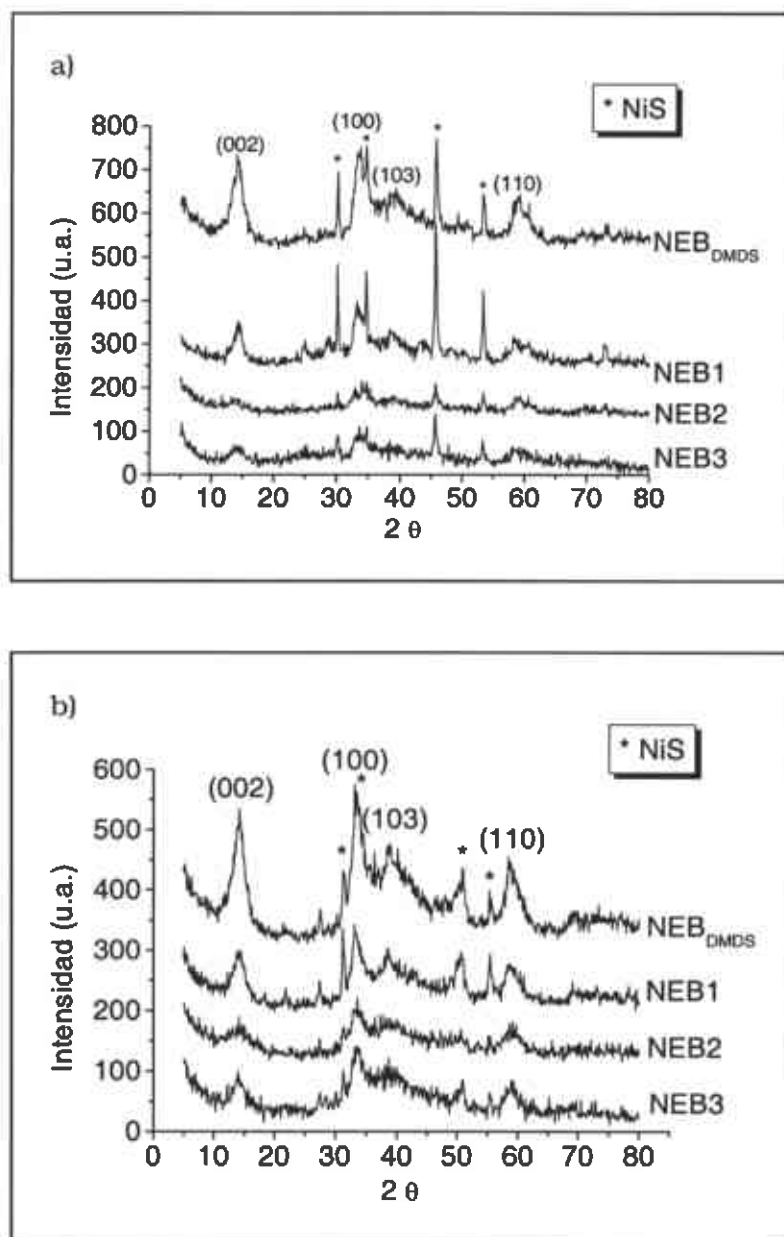


Fig. 58 Difractogramas de los catalizadores a) antes y b) después de la reacción

### 3.2.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías de los precursores en forma de óxidos que fueron preparados con diferente contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se encuentran reportadas en la Fig 59. En general, las micrografías muestran materiales a base de partículas en forma de aglomerados, lo cual sugiere que se trata de materiales con alta área superficial, esto se observa principalmente en el precursor de NEB3, el cual revela una morfología ligeramente más porosa que los precursores de NEB1 y NEB2, ésta es una característica importante en la obtención de catalizadores soportados y los resultados de área superficial complementan las micrografías presentadas.

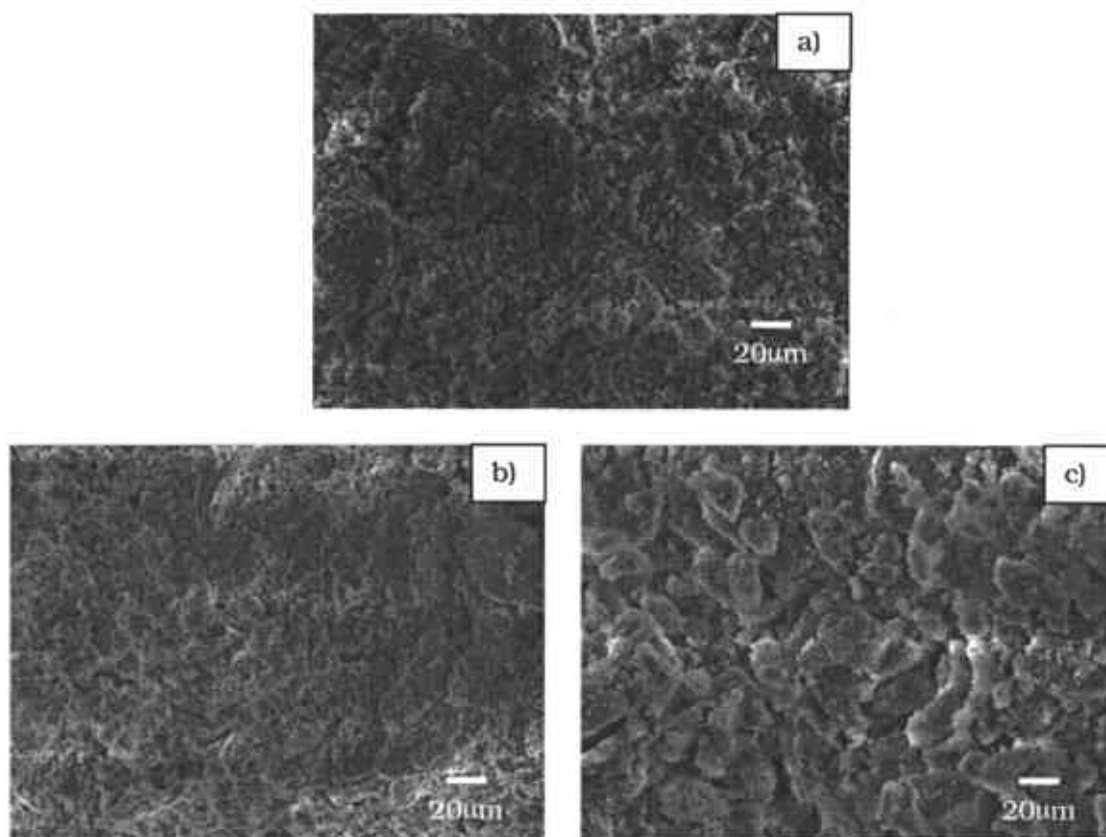


Fig. 59. Micrografías por MEB para los precursores de los catalizadores a) NEB1, b) NEB2 y c) NEB3

La Fig 60 presenta los 3 catalizadores soportados antes de la reacción de HDS. Se puede observar el efecto de la sulfuración en estos materiales obtenidos con diferente contenido de  $Al_2O_3$  que produce tamaños de partícula más grandes, lo cual se ve reflejado también por la disminución de área superficial.

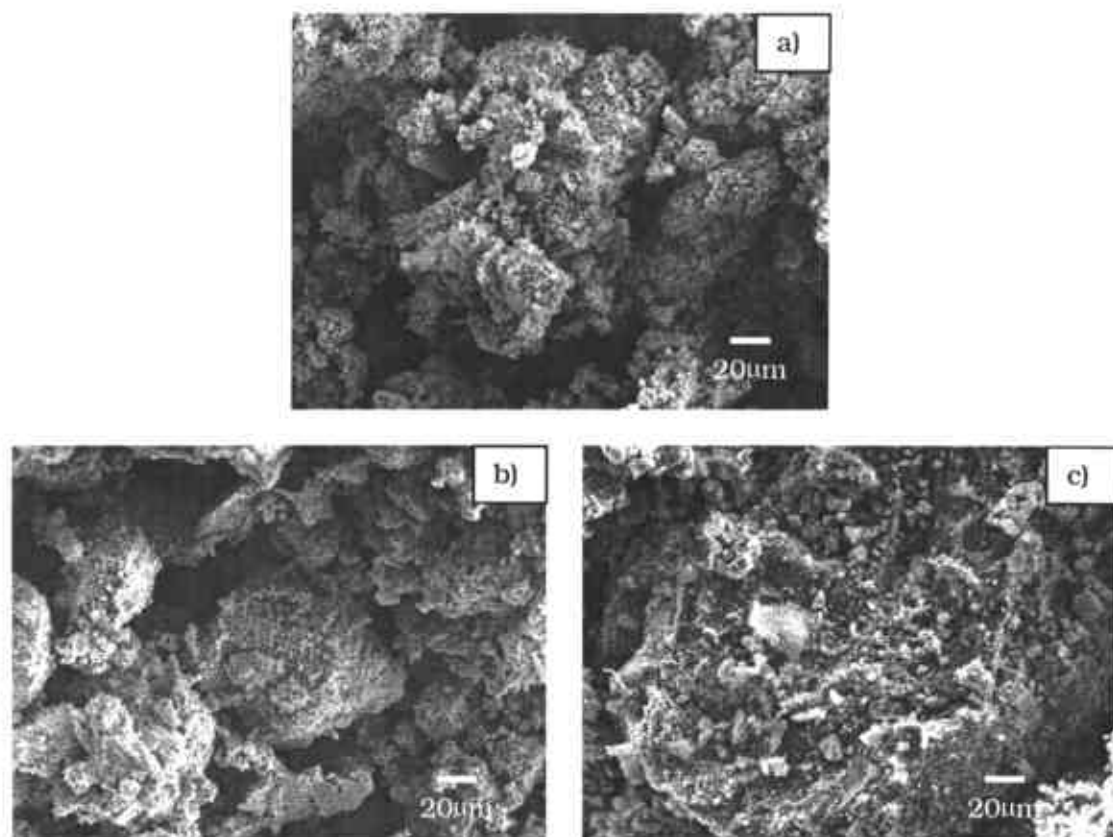


Fig. 60. Micrografías por MEB de los catalizadores a) NEB1, b) NEB2 y c)NEB3 antes de reacción

La morfología de los catalizadores obtenidos después de la reacción se presenta en la Fig. 61. Se observa la morfología de las partículas aglomeradas tipo esponja y no se observan diferencias significativas de un catalizador a otro. Sin embargo, respecto a los catalizadores presentados antes de la reacción, NEB1 y NEB2 muestran una apariencia ligeramente más esponjosa después de la reacción y el

catalizador NEB3 revela una apariencia similar antes y después de la reacción.

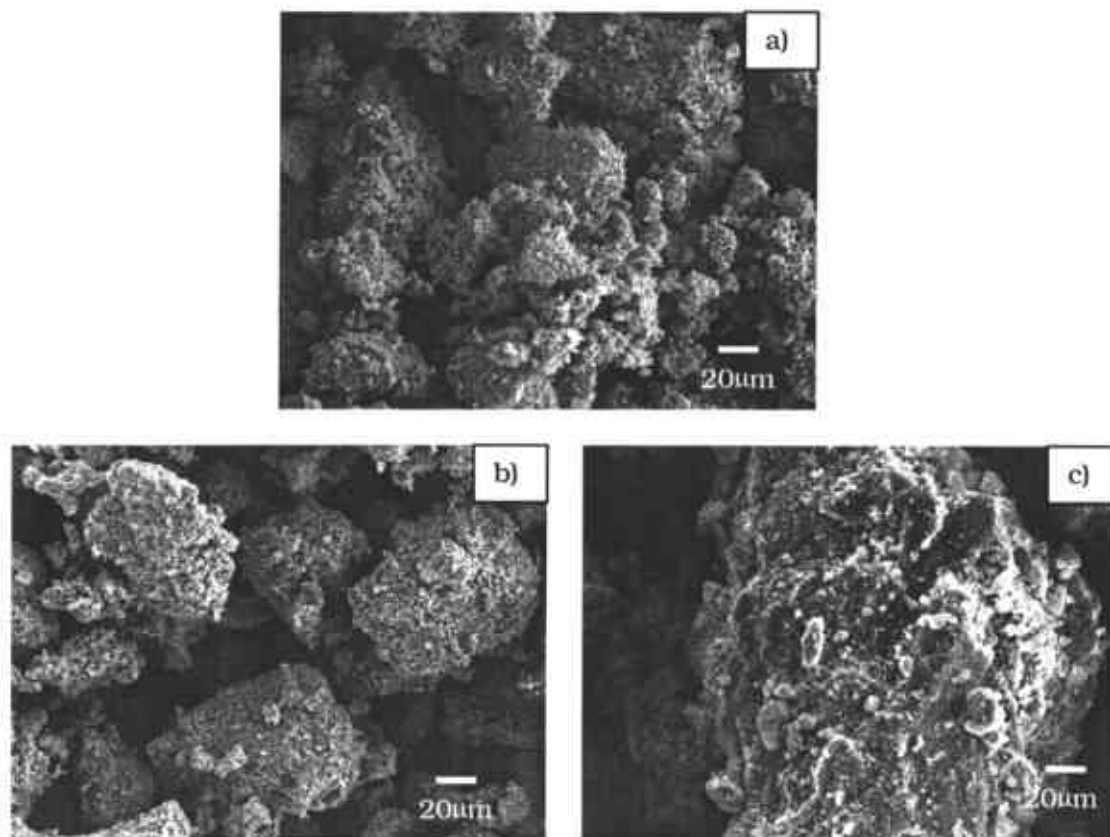


Fig. 61. Micrografías por MEB de los catalizadores a) NEB1, b) NEB2 y c)NEB3 después de reacción

### 3.2.1.5.1 Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Las relaciones atómicas obtenidas por EDS para los catalizadores soportados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12 Relaciones atómicas obtenidas por EDS

Catalizador	Relaciones atómicas
NEB1	$Ni_{3.0}Mo_{0.8}WS_{3.06}$
NEB2	$Ni_{2.16}Mo_{0.78}WS_{2.85}$
NEB3	$Ni_{2.07}Mo_{0.86}WS_{3.41}$

De acuerdo con los resultados obtenidos, los valores de las relaciones atómicas se muestran ligeramente más grandes que los valores teóricos esperados, con respecto al Ni y Mo. Observando específicamente al Mo, los resultados sugieren un efecto significativo por parte de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de tal forma que el tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , se ve favorecido por el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los materiales. Los 3 catalizadores soportados muestran valores en relación Mo muy cercanos entre ellos, aunque mayores a diferencia de los catalizadores máxicos presentados anteriormente.

#### 3.2.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En este apartado se presentan las micrografías obtenidas por MET de cada uno de los catalizadores antes y después de la reacción, así como las imágenes de los mapeos elementales realizados.

La Fig. 62 muestra el catalizador NEB1 soportado con 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes de la reacción de HDS a dos diferentes ampliaciones. En la micrografía a) se observa la morfología de las partículas que son características de las muestras que contienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observan diferentes tamaños de grano. Esta morfología es muy similar antes y después de la reacción, así también como se observa en la micrografía b) mostrada en la misma Fig. 62. Las imágenes que muestran el apilamiento de las capas en la dirección 002 son muy similares antes y después de reacción.



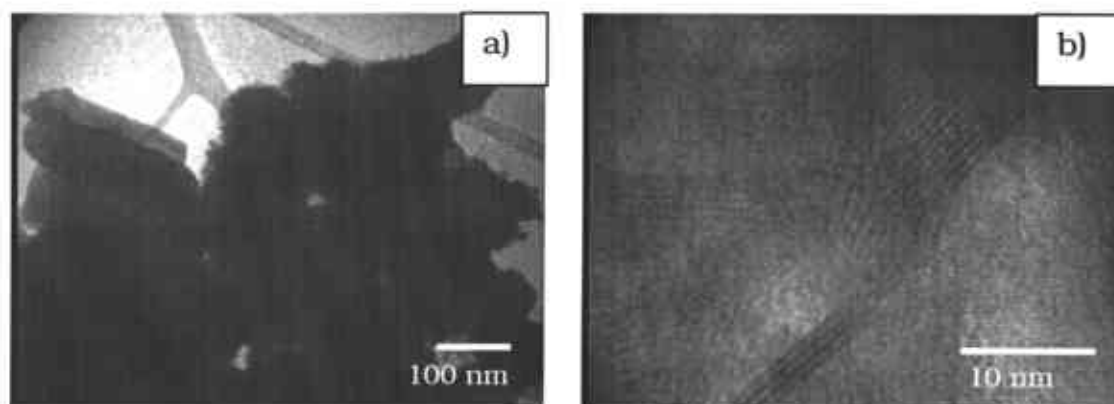
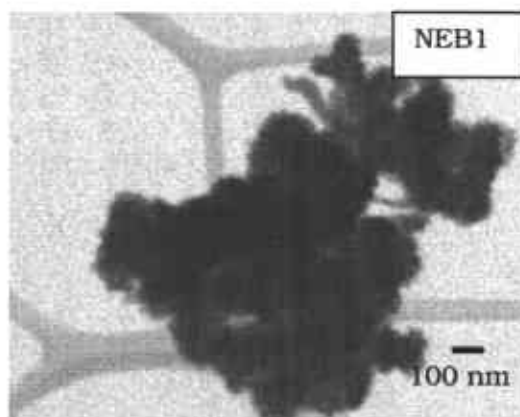


Fig. 62 Micrografías por MET del catalizador NEB1 antes de reacción

#### 3.2.1.6.1. Mapeo elemental del catalizador NEB1

La siguiente imagen muestra la zona en donde se realizó el mapeo elemental correspondiente al catalizador NEB1 antes de la reacción y presentado en la Fig. 63. Se observa una buena dispersión y homogeneidad de los elementos en toda la superficie del catalizador. Después de la reacción también se observa una buena distribución elemental.



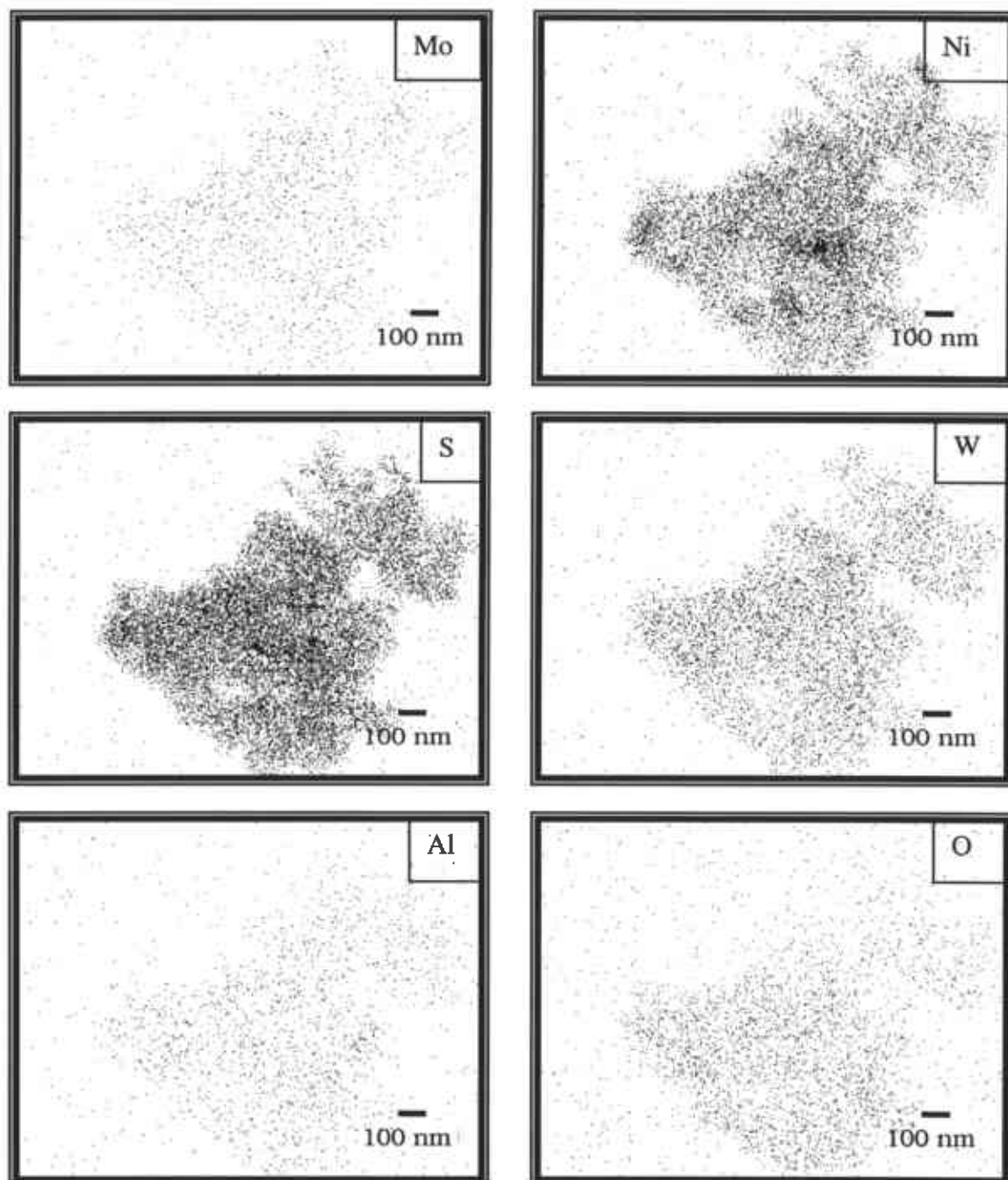


Fig. 63 Mapeo elemental del catalizador NEB1 antes de reacción

La Fig. 64 presenta el catalizador NEB2 que contiene 25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes de la reacción, la micrografía a) muestra la imagen a menor magnificación que la micrografía b), en donde se pueden apreciar mejor algunas capas que aparecen en todas direcciones. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de DRX, para éste catalizador, la intensidad del pico en la dirección 002 disminuye. Efectivamente esto es notorio en la imagen b), ya que son muy pocas las capas que aparecen en ésta micrografía, lo cual se atribuye al contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el catalizador.

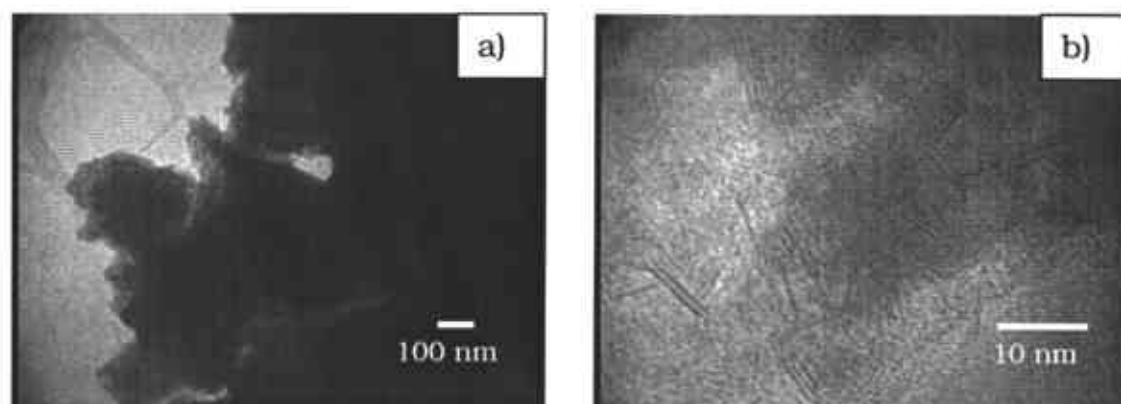
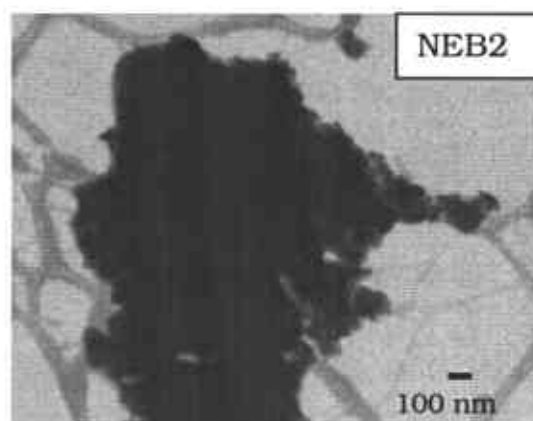


Fig. 64 Micrografías por MET del catalizador NEB1 antes de reacción

### 3.2.1.6.2. Mapeo elemental del catalizador NEB2

A continuación se presenta la imagen y el mapeo realizado del catalizador NEB2 antes de la reacción de HDS (Fig. 65).



De acuerdo con la micrografía, se observa la dispersión de cada uno de los elementos contenidos en el catalizador, esto también se observó en el mapeo de NEB2 después de la reacción.

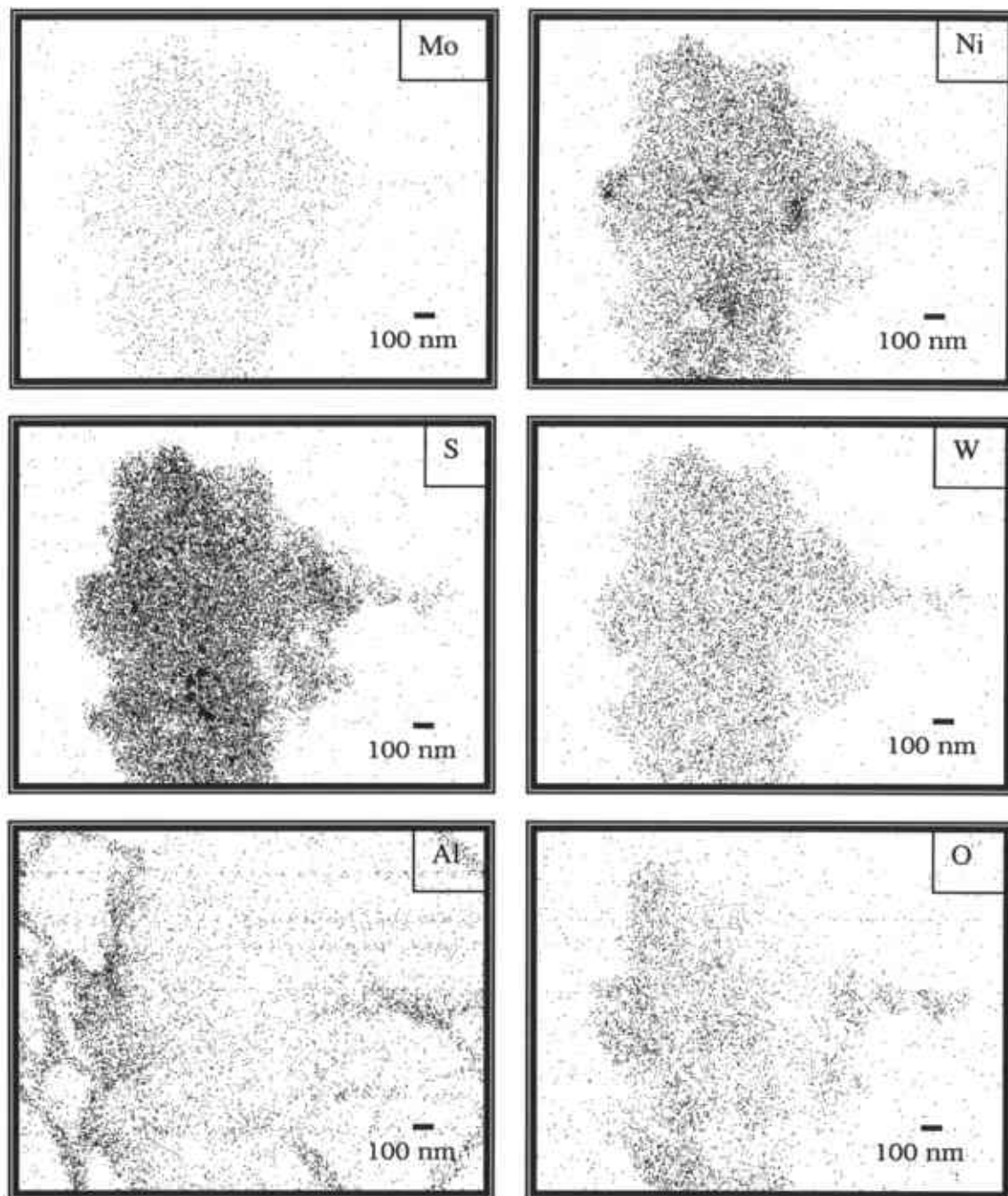


Fig. 65 Mapeo elemental del catalizador NEB2 antes de reacción

La Fig. 66 presenta el catalizador NEB2 después de reacción, en las imágenes obtenidas se observa un menor apilamiento en la dirección  $c$  y este apilamiento es no lineal, es decir se pueden notar que las láminas están curvadas y se presentan en todas direcciones.

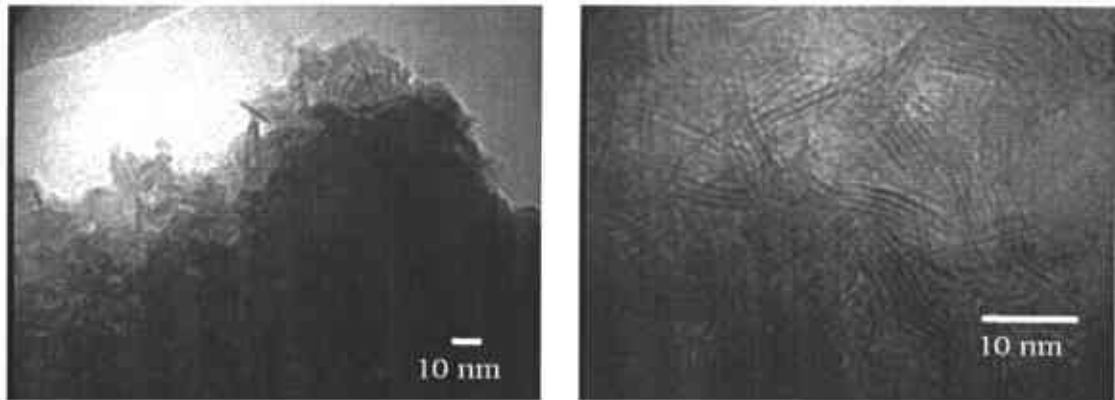


Fig. 66 Micrografías por MET del catalizador NEB2 después de reacción

El catalizador NEB3 que fue preparado con 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y obtenido antes de la reacción se muestra en la Fig. 67 se puede notar la disminución de capas en la dirección 002, lo cual es muy notorio al compararlo con los demás catalizadores. Los resultados obtenidos por DRX complementan las imágenes obtenidas mediante la disminución de la intensidad en el pico del  $\text{MoS}_2$  observada anteriormente.

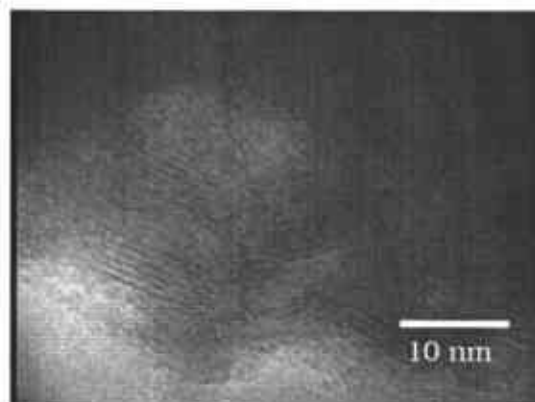
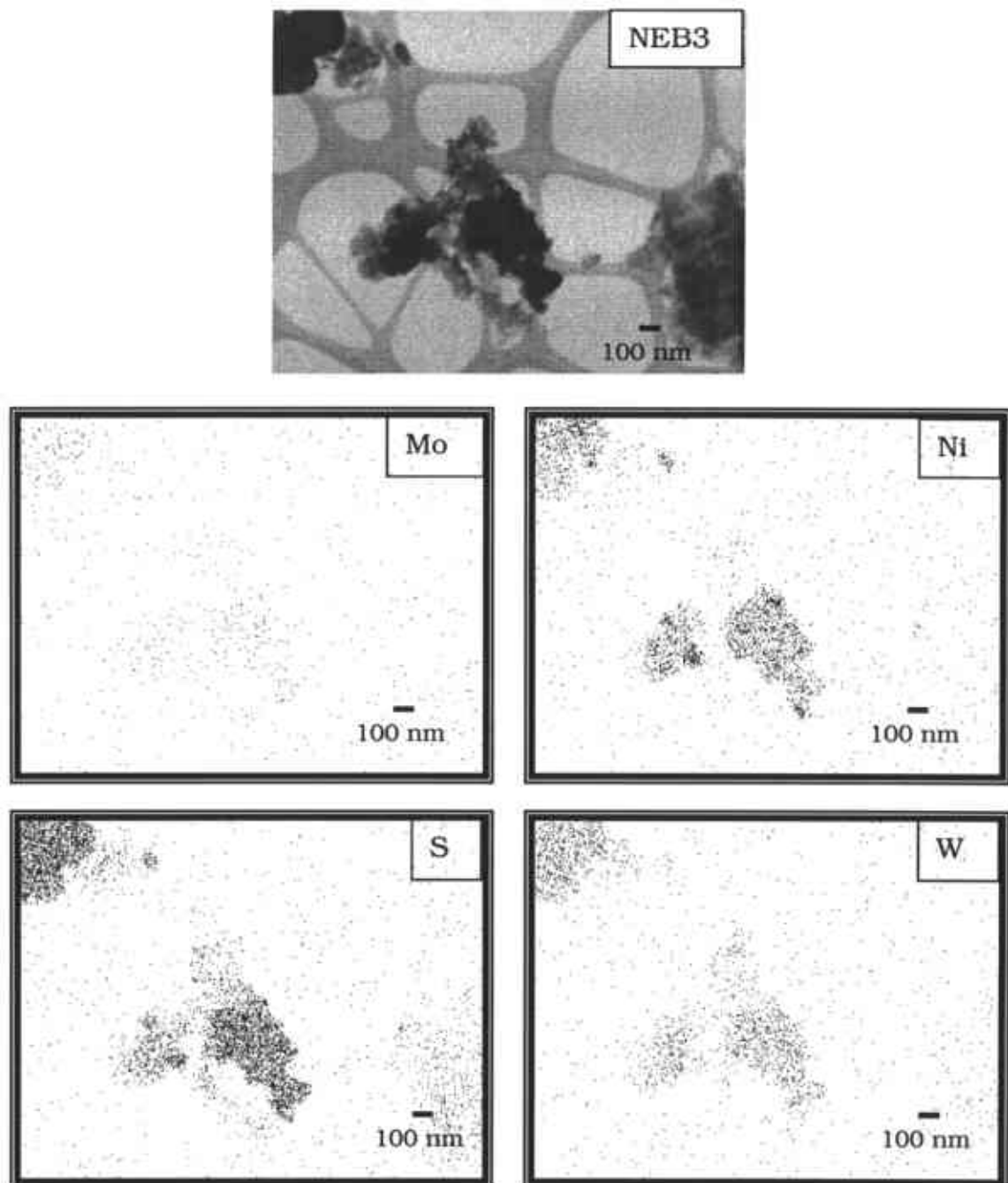


Fig. 67 Micrografías por MET del catalizador NEB3 antes de reacción

### 3.2.1.6.3. Mapeo elemental del catalizador NEB3

La distribución elemental de los catalizadores se ve reflejada en los mapeos presentados en la Fig. 68 y se observó para el catalizador NEB3 obtenido antes y después de la reacción, una buena dispersión de los elementos analizados en la imagen mostrada a continuación.



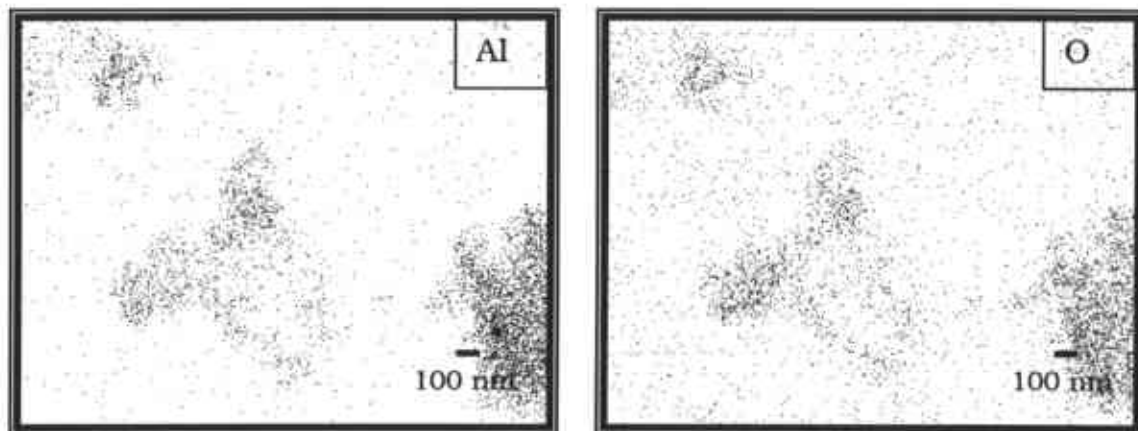


Fig. 68 Mapeo elemental del catalizador NEB3 antes de reacción

La Fig. 69 muestra el catalizador NEB3 después de la reacción, éste material presenta el valor más alto de área superficial de  $257.82 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual produce un efecto benéfico para la buena dispersión de los elementos en la superficie del catalizador y por lo que el apilamiento de capas sólo se percibe en algunas zonas, como puede observarse en las micrografías, en las cuales se puede notar un ligero apilamiento en todas direcciones.

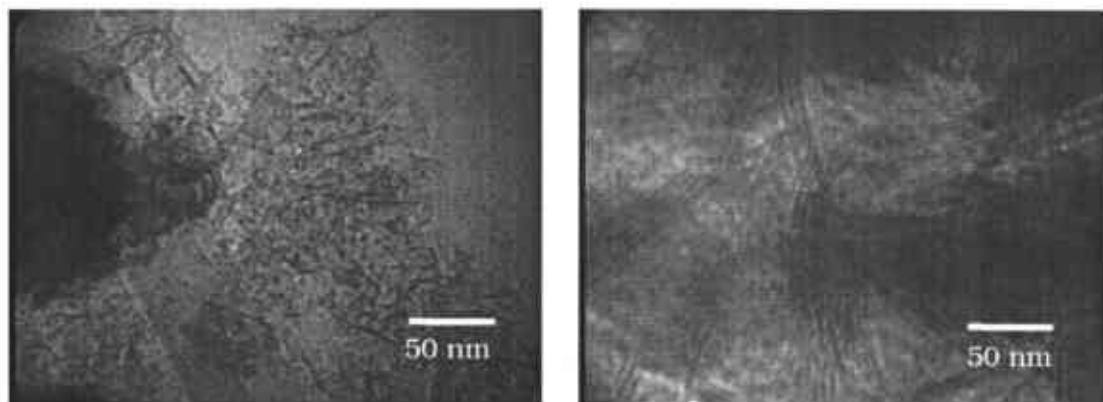


Fig. 69 Micrografías por MET del catalizador NEB3 después de reacción

### 3.1.1.7 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en la reacción de HDS del DBT

El comportamiento de la conversión de DBT respecto del tiempo de la reacción a 5 horas, se encuentra reportado en la Fig. 70. En la gráfica se presentan los catalizadores soportados y para compararlos se adicionó el catalizador másico  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$ , ya que todos los materiales fueron sulfurados con DMDS. Como puede observarse, los catalizadores siguen una misma tendencia y es de esperarse que después de las 5 horas de reacción se sigan convirtiendo.

De acuerdo a estos resultados se observa que los catalizadores soportados presentan menores conversiones que el catalizador másico  $\text{NEB}_{\text{DMDS}}$ . La máxima conversión alcanzada para los catalizadores soportados es de 52.77% que exhibe el catalizador NEB1. En general, la conversión disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

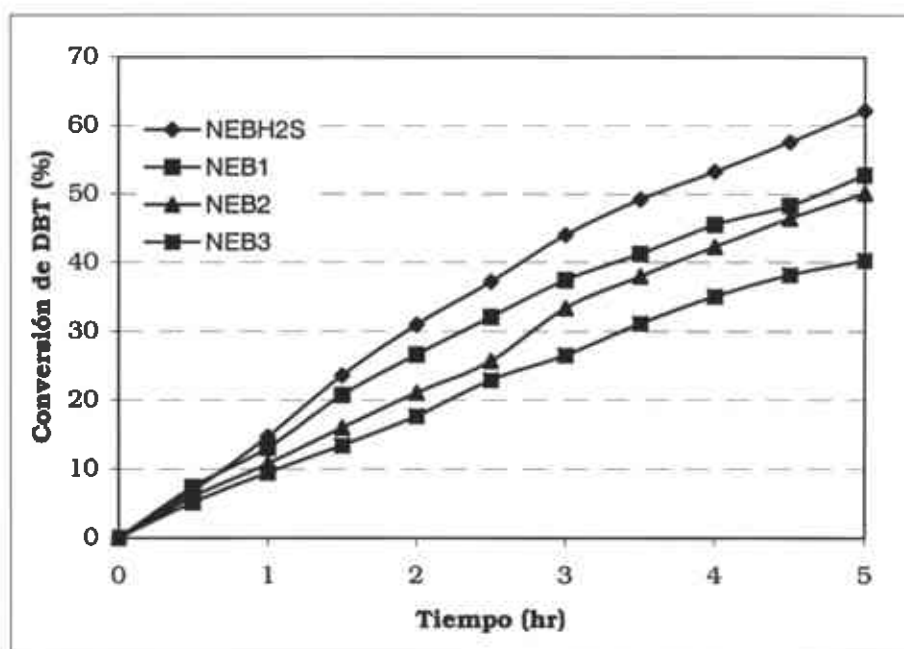


Fig. 70 Conversión del DBT en la reacción de HDS



La Tabla 13 resume los resultados obtenidos en la reacción de HDS del DBT, se puede observar que la presencia de  $Al_2O_3$  disminuye la actividad catalítica de los materiales desde 13.11 hasta 8.59 mol/seg g para 0 % y 50 % de  $Al_2O_3$ , respectivamente. Así también se reportan los resultados de conversión del DBT y selectividad. Es evidente que el catalizador NEB3 que presenta menor actividad catalítica tiende más hacia la ruta de DSD que HID. Sin embargo, el catalizador NEB1 que muestra la constante de actividad catalítica más alta se favorece más hacia HID que DSD, ya que el valor de selectividad es aún mayor que el catalizador NEB<sub>DMDS</sub>.

Tabla 13 Constantes de velocidad de reacción, conversión y selectividad de los catalizadores máxicos de la serie No. 3

Catalizador	Actividad Catalítica $K * 10^{-7}$ (mol/seg g)	Conversión del DBT (%)	Selectividad (HID/DSD)
NEB <sub>DMDS</sub>	13.11	62.17	0.82
NEB <sub>1</sub>	11.10	52.77	0.95
NEB <sub>2</sub>	10.80	50.10	0.72
NEB <sub>3</sub>	8.59	40.37	0.51

---

## 4. Conclusiones

1. En relación con los catalizadores tratados por diferentes agentes sulfurantes (serie 1), el estudio de la evaluación catalítica permitió deducir que el procedimiento utilizado para la sulfuración tiene un impacto directo en la actividad de los catalizadores. De aquí que el uso de DMDS compite con el H<sub>2</sub>S para generar catalizadores con alta actividad, lo cual también se ve reflejado en los catalizadores NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub>(2) y NEB<sub>DMDS</sub>(2), después de someterlos a dos pruebas catalíticas, presentando ambos una actividad de  $17 \times 10^{-7}$  mol/g seg.

El aumento del área superficial en los catalizadores de ésta serie conduce a la reestructuración de fases producida por la creación de poros en la estructura de los catalizadores, lo cual se observó claramente por DRX.

De acuerdo con las micrografías obtenidas por MET, el uso de diferentes agentes sulfurantes promueve cambios estructurales de un catalizador a otro, es decir, existen diferencias en cuanto al grado y el orden de apilamiento en las capas en la dirección (002) observadas.

La sulfuración con DMS permite obtener el catalizador NEB<sub>DMS</sub> con mayor área superficial y mayor selectividad hacia BF, es decir, preferentemente se dirige por la ruta DSD que por HID, comparando con que el uso de H<sub>2</sub>S para obtener el catalizador NEB<sub>H<sub>2</sub>S</sub>.

2. Los catalizadores másicos tratados con un mismo agente sulfurante (H<sub>2</sub>S) presentan diferencias muy notorias (serie 2). El efecto de la evaporación en la preparación del precursor dio como resultado un valor menor en la actividad del catalizador. Sin embargo, se observó un efecto benéfico manifestado por el aumento de área superficial en el catalizador obtenido.

Por otro lado, el implemento de la rampa de calentamiento provocó una actividad catalítica y conversión de DBT menores en el catalizador

NEBr<sub>H2S</sub>. No obstante, la estructura de éste catalizador se muestra pobremente cristalina después de la reacción del HDS.

3. En los catalizadores que fueron preparados con diferente contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (serie 3) se refleja el efecto positivo en cuanto al área superficial.

La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estos materiales actuó como dispersor de la fase activa, aportando una mayor área superficial y estabilizando los catalizadores después de la reacción. Sin embargo, esto bloqueó el contacto entre los metales de la fase activa disminuyendo la actividad catalítica al incrementar el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Respecto al método de sulfuración con DMDS, el catalizador NEB<sub>DMDS</sub> obtuvo una constante de actividad catalítica de 13.11 mol/g seg, el cual es un valor mayor que las constantes obtenidas en los catalizadores soportados. El catalizador NEB1 presentó la constante de actividad más alta de 11.10 mol/g seg y aunque el catalizador NEB3 presentó una actividad menor, resultó ser el catalizador más selectivo hacia DSD, esto último comparando con todos los catalizadores preparados (máscicos y soportados).

4. Al analizar el efecto de los diferentes agentes sulfurantes, es posible reemplazar el uso de H<sub>2</sub>S que ha sido ampliamente utilizado en la sulfuración y/o activación de catalizadores, por el DMDS, el cual es un reactivo menos contaminante.

## 5. Referencias

- [1]. Pedrals, Juan, "Datos de Energía" 1979-1990. Santiago, Chile, 1979. ISBN 50731.
- [2]. Houghton J. T. et al. (eds.). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Pr., 2001. ISBN 0521014956
- [3]. Alvarez, Velden Claudio Andrés, Memoria para optar al título de Ing. Civil-Químico e Ing. Civil en Biotecnología, "Evaluación técnico-económica de la obtención biotecnológica de gas H<sub>2</sub>", USCh, Santiago, Chile, Marzo 2002.
- [4]. John S. Magee and Geoffrey E. Dolbear, "Petroleum Catalysis in Nontechnical Language", PennWell Publishing Company, 1998
- [5]. Proskuriakov, V.A. y Drabkin, A.E., "Química del petróleo y del gas", Editorial MIE, Moscú, 1984.
- [6]. Weisser, O. Landa, S., "Sulfide catalysts: their Properties and Applications", Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [7]. Chianelli, R.R., Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysis, Catal Rev. Eng. 26(3&4)p. 361-396, 1994.
- [8]. Chianelli, R.R. M. Daage y M.J. Ledoux, Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, Adv. Catal. 40: p. 177-232, 1994.
- [9]. United States Patent, Soled et al., Patent No.: US 6,299,760 B1, Oct. 9, 2001.
- [10]. F.L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eljzbouts, F. van Houtert, Akzo Nobel Catalysts, the Netherlands, K. Riley, S. Soled, S. Miseo, G. Anderson, ExxonMobil, USA, K. Fujita, Nippon Ketjen Co., Ltd., Japan. "Nebula": A Hydroprocessing Catalyst with Breakthrough Activity.
- [11]. Guilles Berhault, Joachim Stöhr, Alexandru C. Pavel, Jianzhong Yang, Luis Rendon, Miguel José Yácaman, Leonel Cota Araiza, Alberto

Duarte Moller, Russell R. Chianelli, "The Role of Structural Carbon in Transition Metal Sulfides Hydrotreating Catalysts".

[12]. Cécile Glasson, Christophe Geantet, Michel Lacroix, Franck Labruyere, and Pierre Dufresne, "Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis* 212, 76-85 (2002).

[13]. S.K. Maity, M.S. Rana, S.K. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasada Rao, "Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis A: General* 205 (2001) 215-225.

[14]. Kerry L. Rock, Richard M Foley, Hugh M. Putman, Amarjit S. Bakshi, Monoj Som CDTech, "Catalytic distillation to enhance gasoline quality: Part I".

[15]. <http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/refina.htm>

[16]. Pérez, Zurita de Scott Maria Josefina, Scott, Carlos E, "Preparación de Catalizadores Industriales", *Primera Escuela Iberoamericana*, Septiembre 2002.

[17]. S. Yoshinaka, K. Segawa, "Hidrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Catalysis Today* 45 (1998) 293-298

[18]. Ruiyu Zhao, Chenguang Liu, Changlong Yin, Wenjie Liang, "Support and CoPcTS Effects on the Catalytic Activity and Properties of Molybdenum Sulfide Catalysts", *Petroleum Science and Technology*, June, 2001. <http://www.dekker.com/service/product/D01/101081LFT100105269>

[19]. Espino, Valencia Jaime, Tesis de doctorado "Catalizadores Ni/WS<sub>2</sub> Másicos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT, Octubre del 2003.

[20]. Thomas Weber, Roel Prins, Rutger A. van Santen, "Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis", Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.

[21]. R.R. Chianelli and M. Daage, "Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts", *Advances in Hydrotreatment Catalysts*, 1989 Elsevier Science Publishers.

[22]. <http://www.akzonobel-catalysts.com>

[23]. Alvarez, Contreras Lorena, Tesis de doctorado "Catalizadores M/MoS<sub>2</sub> (M = Co, Ni) No Soportados y Soportados, Probados en la Reacción de Hidrodesulfurización del Dibenzotiofeno", Octubre del 2003.

[24]. [www.wag.caltech.edu/anmeeting/1999/talks/p2/](http://www.wag.caltech.edu/anmeeting/1999/talks/p2/)

[25]. Knudsen. K. G . A Ultra Deep HDS, Topsoe Refining Seminar, February 24-26, 1999, Palm Springs, California.

[26]. L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, "Comparative study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 210, (2004) p.105-117.