

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**DIVISIÓN DE FÍSICA Y QUÍMICA DE MATERIALES
DEPARTAMENTO DE CATÁLISIS**

**“CATALIZADORES Ni/WS₂ MÁSICOS Y SOPORTADOS EN
UN ÓXIDO MIXTO DE ALUMINIO-TITANIO, PARA
PROBARLOS EN HDS DEL DBT”**

TESIS

**que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

M. C. Jaime Espino Valencia

**Dr. Gabriel Alonso Núñez
Director de Tesis interno**

**Dr. José Luis Rico Cerda
Director de Tesis Externo**

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

Chihuahua, Chih.

Octubre de 2003

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**DIVISIÓN DE FÍSICA Y QUÍMICA DE MATERIALES
DEPARTAMENTO DE CATÁLISIS**

**“CATALIZADORES Ni/WS₂ MÁSICOS Y SOPORTADOS EN
UN ÓXIDO MIXTO DE ALUMINIO-TITANIO, PARA
PROBARLOS EN HDS DEL DBT”**

TESIS

**que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

M. C. Jaime Espino Valencia

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

Chihuahua, Chih.

Octubre de 2003

Dedicatorias

Cuando se pierde la fe y el honor desaparece, entonces muere el hombre.
John G. Whittier.

Dedico esta tesis con todo mi amor y agradecimiento a las personas que siempre me ha alentado y que quiero mucho.

A Mis Padres
María del Carmen Valencia Cardiel
Ofelio Espino Magaña
y a mis Hermanos

A mi Novia Lorena Tapia Martínez
Por todo cuanto me a dado y que aún cuando la distancia nos separó por un tiempo, el amor y los sentimientos son lo más importante, alimentado con la comunicación y la confianza.

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a Dios por permitirme consolidar y finalizar una meta más propuesta en mi vida.

A mis Padres que siempre me han apoyado, me han dado el alimento más importante, el amor y la comprensión. A mis hermanos Mario, Juvenal, Eleazar, Efrén y Noe, por su gran apoyo. A mis cuñadas Irma, Rosy, Rosita y Salud. Mis sobrinos Yuli, Saluquita, Mayin, Landy, Andres, Luiyi, Carlitos y Adrian porque son el sustento de la niñez en mi familia.

A mis abuelitos Inés Cardiel y Angel Valencia por su inmenso cariño demostrado.

Al Dr. Gabriel Alonso por su valioso apoyo para la realización de este proyecto, por proporcionarme las herramientas y condiciones necesarias para que este proyecto llegara a la etapa final. Así como darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo.

A los proyectos de CONACYT J31397U, 40118-Y y FIES 9827-III por el soporte financiero para la realización de este proyecto.

Al Dr. José Luis Rico por sus aportaciones para el desarrollo y finalización de este trabajo.

A los miembros del comité de sinodales, por su tiempo y sus aportaciones para la mejora de esta tesis. Dr. Alfredo Aguilar E, Dr. Sergio Fuentes M, Dra. Noemí Cazaurang, Dr. Francisco Paraguay y al Dr. Alejandro López.

A la señora Banqui y sus hijos por permitirme formar parte de su familia, al igual que a la señora Lucha y su hija Karina.

A las personas que proporcionaron el soporte técnico para la caracterización de los materiales: Dr. Francisco Paraguay, Dra. Hilda Esparza, Ing. Carlos Ornelas, M. C. Armando Reyes, Ing. Daniel Lardizabal, Ing. Wibert Antúnez, Ing. Enrique Torres.

Al Dr. Erasmo Orrantia, Lic. Soraya Hernández, y Lic. Federico Stockton por su valiosa ayuda en la documentación del programa de posgrado de CIMAV.

A mi gran amigo Carlos Ornelas al igual que su esposa Olivia Meraz por darme su confianza y amistad. A mis amigos Any, Karla, Lore, Yady, Mary, Janeth (chinita), Ale, Liz, Gladys, Brenda Torres, Hugo y Brenda Peña, Viky, Goyo, Cristy, Chio. A las personas que laboran en CIMAV Vivi, Lucy, Rosy, Mary, Claudia y Carmen por toda su valiosa ayuda al igual que por su amistad. Y a todas aquellas personas que me han dado un poco de sí durante mi estancia en el CIMAV les estoy muy agradecido.

CONTENIDO

	Pag.
Resumen	<i>i</i>
Introducción	<i>iii</i>
Objetivos	<i>vi</i>
1. Marco Teórico	1
1.1. Reacciones de Hidrotratamiento (HDT)	3
1.2. Proceso de HDS	5
1.3. Catalizadores usados en HDS	6
1.3.1. Comportamiento de los sulfuros de metales de transición	7
1.3.2. Estructura de los sulfuros de Mo y W	9
1.3.3. Efecto de promoción en los SMT	11
1.4. Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración	12
1.4.1. Modelo de la monocapa	13
1.4.2. Modelo de pseudo-intercalación	14
1.4.3. Modelo de contacto sinérgico	14
1.4.4. Modelo de decoración o modelo "Co-Mo-S"	15
1.5. Manufactura de catalizadores de sulfuros de metales de transición	16
1.5.1. Constituyentes de un catalizador	16
1.5.2. Preparación de catalizadores	17
1.5.3. Activación de los catalizadores	18
1.5.4. Parámetros para mejorar las propiedades de los catalizadores de HTD	19
1.6. Mecanismo de reacción HDS en catalizadores de Mo promovidos	20
1.7. Desactivación de los catalizadores	22
1.8. Proceso Sol-Gel	25
1.9. Óxidos Mixtos	27
2. Metodología	29
2.1. Catalizadores máxicos	30
2.1.1. Síntesis de tiotungstato de amonio	30
2.1.2. Síntesis de tiotungstato de tetrametil amonio	31

2.1.3.	Síntesis de tiotungstato de tetrapropil amonio	31
2.1.4.	Síntesis de tiotungstato de trabutil amonio	32
2.1.5.	Preparación de catalizadores máxicos	32
2.1.6.	Activación de los catalizadores máxicos	32
2.2.	Catalizadores Soportados	34
2.2.1.	Preparación del soporte óxido mixto Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (OM5)	34
2.2.2.	Preparación de catalizadores soportados	35
2.2.2.1.	Impregnación secuencial	35
2.2.2.2.	Co-impregnación	35
2.2.3.	Activación de los catalizadores soportados	36
2.3.	Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción HDS del DBT	38
2.4.	Herramientas de caracterización	40
2.4.1.	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD)	40
2.4.2.	Área superficial específica BET, distribución y tamaño de poro BJH, isothermas de volumen de adsorción-desorción de nitrógeno	41
2.4.3.	Difracción de rayos X (DRX)	44
2.4.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	45
2.4.5.	Microscopía electrónica de transmisión	45
3.	Resultados y discusión	47
3.1.	Catalizadores máxicos	47
3.1.1.	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD)	47
3.1.2.	Caracterización por adsorción de nitrógeno	54
3.1.2.1.	Área superficial específica BET	54
3.1.2.2.	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	56
3.1.2.3.	Distribución y tamaño de poro por el método BJH	58
3.1.3.	Difracción de rayos X (DRX)	61
3.1.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	64
3.1.5.	Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	67
3.1.6.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	69
3.1.7.	Evaluación de Actividad y Selectividad en la reacción de HDS del DBT	73

3.2. Catalizadores soportados	78
3.2.1 Caracterización por adsorción de nitrógeno en catalizadores soportados	78
3.2.1.1. Área superficial específica BET	78
3.2.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	80
3.2.1.3. Distribución y tamaño de diámetro de poro por el método BJH	82
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	84
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	87
3.2.4. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	88
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	89
3.2.6. Evaluación de Actividad catalítica y selectividad	93
4. Conclusiones	99
5. Referencias	101

LISTA DE FIGURAS

	Página
Marco teórico	
Figura 1	Compuestos del petróleo que contienen heteroátomos [20]. 4
Figura 2	Rutas de reacción para HDS del DBT [M. Houalla <i>et al.</i> [22]] 6
Figura 3	Variación de actividad en la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [24] 7
Figura 4	Calores de formación para las actividades de HDS de los SMT [29] 9
Figura 5	Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W [37] 10
Figura 6	Modelo de "arista-borde" propuesto para un monocristal de MoS ₂ [9] 11
Figura 7	Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos [21] 15
Metodología	
Figura 8	Esquema del mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃ [69] 21
Figura 9	Ruta para la obtención de los catalizadores máxicos 33
Figura 10	Diagrama para la obtención del soporte OM5 en el laboratorio por Sol-Gel 36
Figura 11	Diagrama para la obtención de los catalizadores soportados 37
Figura 12	Reactor batch usado en la HDS del DBT en el laboratorio 38
Figura 13	Ruta de descomposición del DBT reportado por Houalla <i>et. al</i> [22] 39
Figura 14	Equipo QANTACRHOME NOVA 1000 41
Figura 15	Los seis tipos básicos de isotermas de adsorción de nitrógeno tomado de [91] 42
Catalizadores Máxicos	
Figura 16	ATG-ATD del precursor Ni/TTA en atmósfera de N ₂ 48
Figura 17	ATG-ATD del precursor Ni/TTTMA en atmósfera de N ₂ 50
Figura 18	ATG-ATD del precursor Ni/TTTPA bajo atmósfera de N ₂ 51
Figura 19	ATG-ATD del precursor Ni/TTTBA bajo atmósfera de N ₂ . 53
Figura 20	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores <i>ex situ</i> antes de reacción HDS 57
Figura 21	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores <i>ex situ</i> después de reacción HDS 57

Figura 22	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores <i>in situ</i> después de reacción	58
Figura 23	Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores máxicos activados <i>ex situ</i> antes de reacción HDS	59
Figura 24	Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores máxicos activados <i>ex situ</i> después de reacción HDS	60
Figura 25	Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores máxicos activados <i>in situ</i> después de reacción HDS	61
Figura 26	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores <i>ex situ</i> antes de reacción	63
Figura 27	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores <i>ex situ</i> después de reacción de HDS	63
Figura 28	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores <i>in situ</i> después de reacción de HDS	64
Figura 29	Micrográfias de MEB de los catalizadores <i>ex situ</i> (a) antes y (b) después de reacción.	65
Figura 30	Micrográfias de MEB de los catalizadores <i>in situ</i> después de reacción HDS	66
Figura 31	Micrográfias de MET de los catalizadores activados mediante el método <i>ex situ</i> , a) Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i> , b) y C). Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i> , d) Ni/WS ₂ <i>ex situ</i>	70
Figura 32	Micrográfias de MET de los catalizadores activados por el método <i>in situ</i>	72
Figura 33	Conversión de DBT de catalizadores activados <i>ex situ</i> a 5 horas de reacción	74
Figura 34	Conversión de DBT de los catalizadores activados <i>in situ</i> a 5 horas de reacción	74
Catalizadores soportados		
Figura 35	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores antes de reacción HDS	81
Figura 36	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores después de reacción HDS	81
Figura 37	Distribución de diámetro de poro en catalizadores soportados antes de reacción de HDS	83
Figura 38	Distribución de diámetro de poro en catalizadores soportados después de reacción HDS	83

Figura 39	Patrones de difracción de rayos X antes de reacción HDS de los catalizadores activados por sulfuración directa, * = γ -Al ₂ O ₃	85
Figura 40	Patrones de difracción después de reacción HDS de los catalizadores activados por sulfuración directa, * = γ -Al ₂ O ₃	85
Figura 41	Patrones de difracción antes de reacción HDS de los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, * = γ -Al ₂ O ₃	86
Figura 42	Patrones de difracción de rayos X después de reacción HDS de los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, * = γ -Al ₂ O ₃	87
Figura 43	Micrografías de MEB de los catalizadores soportados antes de la reacción HDS	88
Figura 44	Micrografías de MET para los catalizadores soportados, a) WS ₂ /OM5a, b) Ni/WS ₂ /OM5a, c) Ni-WS ₂ /OM5a, d) Ni/WS ₂ /OM5b y e) Ni-WS ₂ /OM5b	90
Figura 45	Conversión de DBT a 5 horas reacción de HDS	93

LISTA DE TABLAS

		Página
	Catalizadores máxicos	
Tabla 1.	Nomenclatura de los precursores y catalizadores máxicos.	33
Tabla 2.	Nomenclatura de los catalizadores soportados de acuerdo al método de activación.	37
Tabla 3.	Tabla resumen de las temperaturas de transición del Ni/TTA por ATG-ATD.	49
Tabla 4.	Resumen de la descomposición térmica del precursor Ni/TTTMA por ATG-ATD.	50
Tabla 5.	Resumen de ATG-ATD de la descomposición del precursor Ni/TTTPA.	52
Tabla 6.	Resumen de descomposición del precursor Ni/TTTBA por ATG-ATD.	53
Tabla 7.	Áreas superficiales específicas de los catalizadores máxicos, antes y después de la reacción de HDS.	55
Tabla 8.	Relaciones atómicas de los catalizadores <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> determinadas por EDS.	68
Tabla 9.	Productos de reacción y selectividad de HDS de DBT calculados a 30 % de conversión de DBT.	75
Tabla 10.	Actividad catalítica de los catalizadores preparados por el método <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> en la reacción HDS del DBT.	77
	Catalizadores Soportados	
Tabla 11.	Áreas superficiales de los catalizadores antes y después de reacción HDS. a) activación por sulfuración directa, b) oxidación/sulfuración.	80
Tabla 12.	Relaciones atómicas de los catalizadores soportados determinadas por análisis químico por EDS.	89
Tabla 13.	Productos de reacción y selectividad (HYD/DSD) calculados a 30% de conversión del DBT, excepto los catalizadores no promovidos.	94
Tabla 14.	Constante de actividad catalítica de los catalizadores soportados.	95

Lista de Acrónimos

HDS	Hidrodesulfurización
DBT	Dibenzotiofeno
ATG	Análisis termogravimétrico
ATD	Análisis térmico diferencial
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopia electrónica de transmisión
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
MET	Microscopia electrónica de transmisión
BET	Método para determinar el área superficial propuesto por Brunauer, Emmett y Teller
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDA	Hidrodesaromatización
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalización
HCK	Hidrocraqueo
TTA	Tiotungstato de amonio
BT	Benzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
BF	Bifenilo
DSD	Desulfuración directa
CHB	Ciclohexilbenceno
HYD	Hidrogenación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
SMT	Sulfuros de metales de transición
FCC	Fluido para craqueo catalítico
BJH	Método para determinar la distribución de tamaño de poro propuesto por Barret, Joyner y Halenda
TTTMA	Tiotungstato de tetrametil amonio
TTTPA	Tiotungstato de tetrapropil amonio
TTTBA	Tiotungstato de tetrabutil amonio
OM5	Oxido mixto calcinado a 500 °C

RESUMEN de la tesis de **Jaime Espino Valencia**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES. Chihuahua, Chihuahua México. 10 de Octubre de 2003.

CATALIZADORES Ni/WS₂ MÁSICOS Y SOPORTADOS EN UN ÓXIDO MIXTO DE ALUMINIO-TITANIO, PARA PROBARLOS EN HDS DEL DBT.

Resumen aprobado por:



Dr. Gabriel Alonso Núñez
Director de Tesis

En el presente proyecto de investigación, se prepararon dos series de catalizadores bimetalicos a base de tungsteno y promovidos con níquel: a). Catalizadores másicos, en los que se realizó un estudio comparativo mediante descomposición de tiosales *ex situ* e *in situ*, y b). Catalizadores soportados en un óxido mixto al 10 % en peso de titanía en alúmina.

Los catalizadores másicos se prepararon a partir de tiosales precursoras de tungstato de amonio, tetrametil amonio, tetrapropil amonio y tetrabutyl amonio. La activación *ex situ* fue llevada a cabo bajo flujo de H₂S/H₂, mientras que la activación *in situ* consistió en la descomposición directa de la tiosal en presencia de un hidrocarburo como solvente durante la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Los catalizadores soportados fueron preparados a partir de tiotungstato de amonio (18 % en peso de tungsteno) y nitrato de níquel mediante impregnación secuencial y co-impregnación sobre el soporte de alúmina-titanía calcinado a 500 °C. Una parte de los catalizadores soportados fueron activados con un flujo de H₂S/H₂ y otra parte fue tratada térmicamente con una corriente de aire antes de su activación. Ambas series de catalizadores contienen una fracción atómica de metales $R = Ni/(W+Ni) = 0.5$.

Los precursores fueron caracterizados por análisis termogravimétrico y los catalizadores por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y determinación del área superficial por el método BET. Se midió la actividad catalítica de estas muestras en la reacción de HDS del DBT durante 5 horas.

Los resultados muestran que dependiendo de la naturaleza del precursor y el procedimiento de activación de los catalizadores másicos, se observó diferente morfología y estructuras cristalinas, incluyendo segregación del sulfuro de níquel. El catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ* presenta el área superficial más baja y la más alta actividad catalítica por unidad de área, lo cual es interesante. El método de activación *in situ* conduce a catalizadores con mayores áreas superficiales que los activados *ex situ*. Esto demuestra que es importante el precursor y las condiciones de preparación en la síntesis del catalizador.

En los catalizadores soportados, el tungsteno y el níquel se encuentran muy bien distribuidos en el soporte. La actividad es mayor cuando los catalizadores son tratados con flujo de aire antes de su activación, además presentan buena estabilidad antes y después de la reacción de HDS.

Palabras clave: catalizadores máxicos, catalizadores soportados, precursores, tungsteno, níquel, activación *ex situ*, activación *in situ*, hidrodesulfuración.

ABSTRACT of the thesis presented by **Jaime Espino Valencia** as a partial requirement to obtain the degree of DOCTOR OF MATERIALS SCIENCE. Chihuahua, Chih. México. October 10, 2003.

Ni/WS₂ CATALYSTS UNSUPPORTED AND SUPPORTED OVER A MIXED OXIDE OF ALUMINA-TITANIA, FOR HDS OF DBT REACTION

Two series of bimetallic catalysts based on tungsten and nickel were prepared: a) Unsupported catalysts obtained from decomposition of thiosalts by the *ex situ* and *in situ* procedures, and b) Supported catalysts prepared by impregnation of thiosalts over a titanium-aluminum mixed oxide (10 wt % of titania).

Unsupported catalysts were prepared from ammonium thiotungstate, tetramethylammonium, tetrapropylammonium and tetrabutylammonium as precursors. *Ex situ* activation was performed under H₂S/H₂ flow, whereas the *in situ* activation consists in the direct decomposition of the thiosalt in presence of a hydrocarbon solvent and during the hydrodesulphurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT).

Supported catalysts (18 wt % of tungsten) were obtained by sequential impregnation and co-impregnation of the titanium-aluminum oxide (calcined at 500°C), with ammonium thiotungstate and nickel nitrate. A portion of sample was activated under H₂S/H₂ and the other treated thermally under air before activation. Both series of catalysts have an atomic ratio $R = Ni/(W+Ni) = 0.5$.

The precursors were characterized by thermogravimetric analysis and the final catalysts by X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and by specific surface area measurements (BET). The catalytic activities of samples were evaluated through to HDS reaction of the DBT.

The results show that for unsupported catalysts different morphology and crystalline structures, including nickel sulfide segregation, were observed, depending upon the nature of the precursor and its activation procedure. The Ni/C₃-WS₂ *ex situ* catalyst presents the lowest specific surface area and the highest catalytic activity per unit area, which is interesting. In general, the *in situ* method yields catalysts with larger specific surface areas than those obtained by the *ex situ* method. This demonstrates the importance of precursor and preparation conditions in the synthesis of catalysts.

Tungsten and nickel are very well dispersed on the support. The activity is higher when catalysts are treated with air before activation. The samples show good stability before and after the HDS reaction.

Keywords: unsupported and supported catalysts, precursors, tungsten, nickel, *ex situ* and *in situ* activation, hydrodesulphurization

Introducción

En la actualidad, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxidos de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O₃) [1].

Ante la exigencia y gravedad del problema, la industria petrolera ha incrementado su interés por explotar los yacimientos de petróleo conocidos y reducir el contenido de contaminantes como azufre, nitrógeno y aromáticos de yacimientos de petróleo pesado que cada vez son más comunes, esto mediante la refinación de sus fracciones para obtener combustibles de mayor valor agregado, para ello hace uso de procesos de hidrotratamiento (HDT) como lo son la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK) [2-5].

Pero para lograr el objetivo no solo un buen proceso es necesario, si no también la selección de un buen catalizador que reúna las características necesarias como lo son: la actividad, estabilidad térmica, estabilidad mecánica, buena área superficial, y selectividad,

que todo en conjunto dará como resultado una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de hetero-átomos contaminantes.

En los últimos años, se ha incrementado sustancialmente la investigación básica de HDT en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos [6]. A pesar de los grandes avances de las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere. Con el objeto de cumplir los requerimientos para el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, la cual debe presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, ésta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan a la industria petrolera [1].

Debido a su excepcional resistencia a venenos y su buena actividad, los sulfuros de metales de transición como los del grupo VIB y del grupo VIIB, son de un amplio interés para remover hetero-átomos en los procesos de hidrotratamiento. Generalmente, entre los catalizadores industriales más utilizados se encuentran los disulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel o cobalto [7-12].

El soporte más empleado para estos catalizadores es la alúmina por poseer alta área superficial para dispersión de la fase activa y promotores. Existen muchos tipos de alúmina con variación en sus áreas superficiales, distribución en tamaño de poro, propiedades ácidas superficiales y estructuras cristalinas, estas propiedades dependen de su preparación, pureza e historia térmica [13]. Las altas áreas superficiales se obtienen por tratamiento térmico o calcinación en aire, típicamente cerca de los 500 °C, donde una red de partículas es formada con tamaño de poro de 20-50 Å.

Por otro lado, el número de estudios reportados sobre catalizadores de Ni-W es relativamente pequeño comparado con la extensa bibliografía dedicada a los catalizadores

Co-Mo y Ni-Mo. Sin embargo, hay que señalar que estos sistemas catalíticos son muy similares entre sí, por tanto, en el sistema Co-Mo y Ni-Mo, así como en Ni-W aparece un efecto de sinergia y una relación óptima de promotor.

Muchos grupos de investigación han tratado de mejorar los catalizadores industriales usados actualmente en los procesos de hidrotratamiento, para ello se ha hecho estudios de diferentes soportes como Titania, Silica, Zeolitas, Zirconia, Carbón o combinaciones de soportes como la obtención de óxidos mixtos de alúmina-silica, titania-zirconia, alúmina-titania y se ha puesto mayor atención en mezclas con titania [14, 15], en donde las propiedades del óxido mixto dependen principalmente del método de preparación.

Los catalizadores de sulfuros de W promovidos por níquel soportados en alúmina, generalmente se han empleado en las reacciones de hidrocrqueo [16, 17] y se ha tratado de encontrar las combinaciones adecuadas de metales así como las condiciones de preparación para usarlos en las reacciones de HDS.

De acuerdo a lo anterior y a las exigencias actuales, la finalidad de este proyecto es desarrollar nuevos materiales de tungsteno másicos y soportados en un óxido mixto de aluminio-titanio preparado mediante el método Sol-Gel. En los catalizadores másicos se ha estudiado la influencia del método de activación (*ex situ* e *in situ*) así como la influencia del precursor inicial, a partir de tiosales orgánicas $[(R_4N)WS_4]$ donde R = H, metil (C₁), propil (C₃), butil (C₄). Mientras que en los catalizadores soportados se ha estudiado la influencia de la incorporación de la fase activa y el promotor así como su tratamiento térmico y activación antes de la reacción de HDS del DBT.

Objetivos

General

Debido a las exigencias ambientales de reducir el contenido de azufre en los combustibles (gasolinas) de hasta 30 ppm para el año 2005 y a la necesidad de procesar crudos cada vez más pesados en la industria petroquímica, es necesario desarrollar nuevos catalizadores en los procesos de hidrotratamientos.

Este proyecto tiene como finalidad el desarrollar catalizadores máxicos (no soportados) a base de tungsteno promovidos por níquel, a partir de diferentes tiosales precursoras estudiando en ellos la influencia del método de activación, así como preparar catalizadores soportados (en alúmina-titania) obtenido mediante el método Sol-Gel.

Específicos

- Preparar catalizadores máxicos Ni/WS₂, para estudiar en ellos el efecto que produce el incremento en la cadena alquílica de los precursores [(R₄N)WS₄ donde R = H, C₁, C₃, C₄] y la influencia del método de activación (*ex situ* e *in situ*) sobre la actividad catalítica.
- Preparar un nuevo soporte de óxido mixto a base de titania-alúmina para ser usado como soporte de los catalizadores de WS₂ promovidos con Ni, mediante impregnación secuencial y co-impregnación a partir de tiotungstato de amonio (TTA) y nitrato de níquel, así como estudiar el efecto que produce el método de activación sobre la actividad catalítica.
- Caracterizar los precursores por ATG-ATD y los catalizadores por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Análisis químico (EDS), Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Área superficial específica (BET).

1. Marco Teórico

El petróleo ha sido y es el energético más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo. Aunque se conoce de su existencia y utilización desde épocas milenarias, la historia del petróleo como elemento vital y factor estratégico de desarrollo es relativamente reciente, de menos de 200 años.

En 1850 Samuel Kier, un botánico de Pittsburg, Pensylvania (EE.UU), lo comercializó por primera vez bajo el nombre de “aceite de roca” o “petróleo”. A partir de entonces se puede decir que comenzó el desarrollo de la industria del petróleo y el verdadero aprovechamiento de un recurso no renovable, que indudablemente ha contribuido a la formación y desarrollo del mundo actual.

Son miles de compuestos químicos que constituyen al petróleo, principalmente hidrocarburos, y entre otras muchas propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición), pero de acuerdo a su origen pueden contener moderadamente grandes cantidades de heteroátomos. En el ámbito mundial, el petróleo es clasificado de acuerdo a su calidad y contenido de impurezas en densidad en grados API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo) como se muestra a continuación [18, 19].

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Superligero	< 0.83	> 39
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Extrapesado	>1.0	10.0

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

- a) **Crudo Olmeca.** Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.
- b) **Crudo Istmo.** Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- c) **Crudo Maya.** Este tipo de crudo esta situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de 3.3 % en peso.

De estos, el **crudo maya** representó el 43 % de las reservas totales de aceite crudo de México, estimadas en 41 mil millones de barriles al 1 de enero de 2000. El crudo maya se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales y asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación [19]. Los retos derivados de la refinación de mezclas de crudo pesado se hacen más complejos, debido a la creciente demanda de combustibles ligeros (gasolina y diesel) con especificaciones cada vez más estrictas para proteger el ambiente contra la contaminación por emisiones de SO_x y NO_x.

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotreamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas y temperaturas entre 300 y 700 K), con el fin de prepararla para una conversión posterior y mejorar su calidad.

A este respecto, la **catálisis** juega un papel importante en las industrias ambiental, química y petroquímica debido a su habilidad para a) incrementar la velocidad de reacción y b)

dirigir reacciones hacia productos específicos. Esto lo logra haciendo uso de catalizadores. Se define este como una sustancia que acelera una reacción química en la que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos, el cual a su vez interactúa con los demás reactivos para formar los productos deseados y finalmente regenerar al catalizador.

1.1. Reacciones de Hidrotratamiento (HDT)

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (Azufre, metales o metaloides como níquel o vanadio, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefinicos (HID) y las reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK).

La tecnología de hidroprocesamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para la hidrogenación de gas y sus derivados. En este momento ha llegado a ser uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria del petróleo, en términos de consumo de catalizadores [1].

Los crudos pesados y residuos tienen mucho menor relación H/C que los productos destilados deseados, a causa de esto diferentes estrategias son usadas en las refinerías para incrementar esa relación. Las fracciones pesadas virtualmente contienen todo el Ni, V y cerca de la mitad del total de compuestos de azufre y nitrógeno presentes en el crudo. Es por ello que la HDS y HDN son los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles con menor contenido de impurezas [1, 21].

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son clasificados generalmente en dos tipos: no-heterocíclicos o heterocíclicos. Dentro de los no

heterocíclicos encontramos tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR), los heterocíclicos son principalmente compuestos de varios tiofenos compuestos con uno o varios anillos y sus sustitutos alquil o aril, algunos ejemplos son mostrados en la Figura 1.

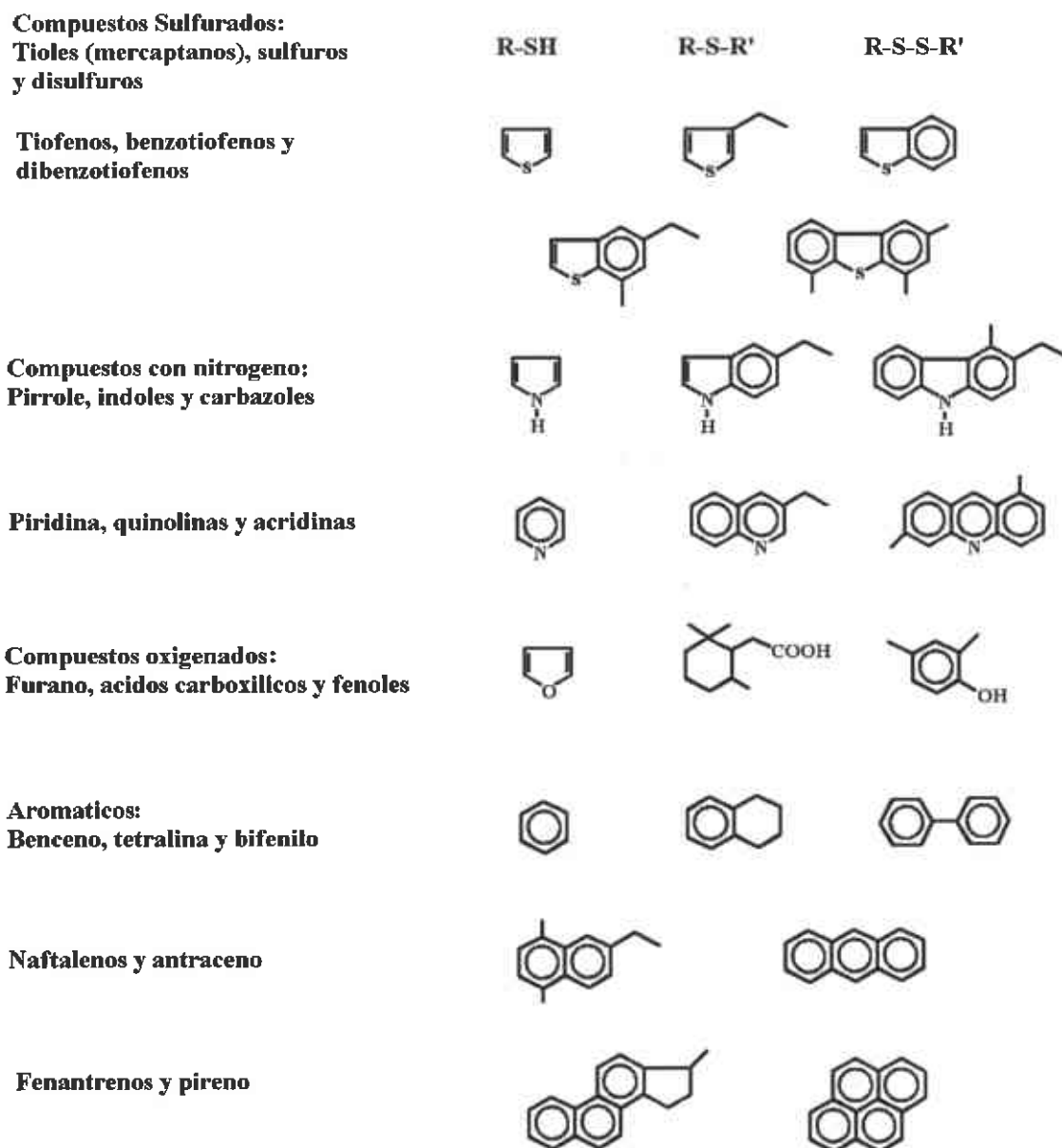


Figura 1. Compuestos del petróleo que contienen heteroátomos [20].

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos, entre los no heterocíclicos se encuentran los compuestos derivados de la anilina, los heterocíclicos están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

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

1.2. Proceso de HDS

Para tener una idea más certera del proceso de hidrodeshulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios de la HDS sobre varios compuestos modelo representativos de las fracciones del petróleo, tales como tiofeno, benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT) y algunos otros como el 4,6-dimetildibenzotiofeno. La reactividad de los compuestos en HDS puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción y catalizadores en uso, así como del grado de complejidad de la molécula.

En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos sulfurados menos reactivos en las fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT es disponible comercialmente, este compuesto es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de los compuestos sulfurados heterocíclicos. La reacción de HDS generalmente se lleva a cabo por dos rutas paralelas: Una es la hidrogenólisis directa de los tiofenos en donde el azufre es retirado directamente, sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta la llamamos desulfuración directa (DSD). La otra ruta, es la hidrodeshulfuración (HDS) indirecta (Figura 4), en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno y el cual posteriormente de eliminar el azufre dará

ciclohexilbenceno (CHB) como producto [21], a esta ruta la llamaremos ruta de hidrogenación (HYD). Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis pero no para la hidrogenación (en muchos casos), además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso.

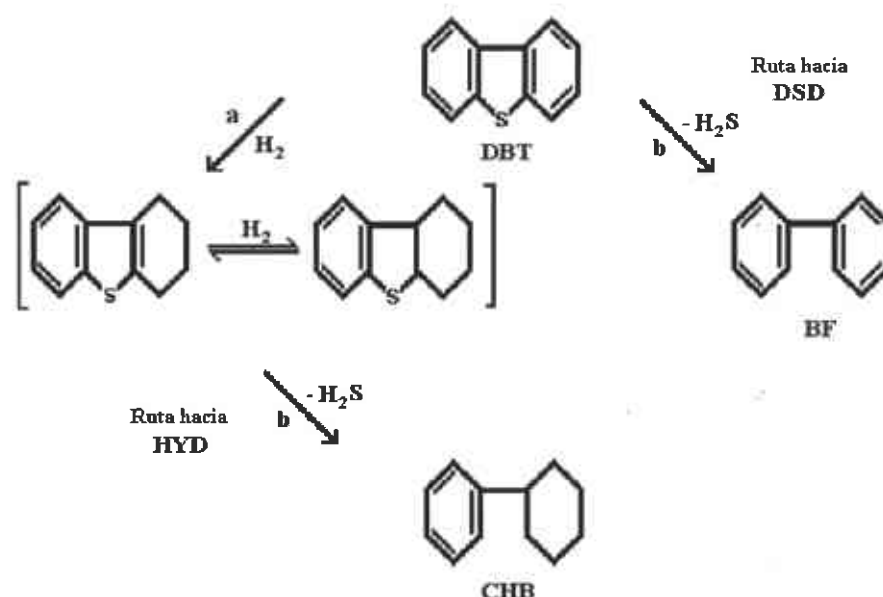


Figura 2. Rutas de reacción propuesta para HDS de DBT [M. Houalla *et al.* [22]].

1.3. Catalizadores usados en HDS

Los sulfuros de metales de transición (SMT) son catalizadores únicos para las reacciones de hidrotratamiento. Los sulfuros de los metales del grupo VIII son ampliamente conocidos para presentar una actividad intrínseca muy alta para la hidrodesulfuración (HDS) de sulfuros orgánicos [23, 24], sin embargo, a causa de los altos costos de los metales nobles, los sulfuros de molibdeno promovido por cobalto o níquel, son generalmente preferidos para aplicaciones industriales [20].

1.3.1. Comportamiento de los Sulfuros de Metales de Transición (SMT)

Pecoraro y Chianelli [24] realizaron un estudio sistemático de la actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, 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 volcan” como se muestra en la Figura 3. 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 VIII₁. 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.

En resumen el orden observado fue el siguiente:

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

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

Un comportamiento similar ha sido observado para la HDS del tiofeno con SMT [26, 27].

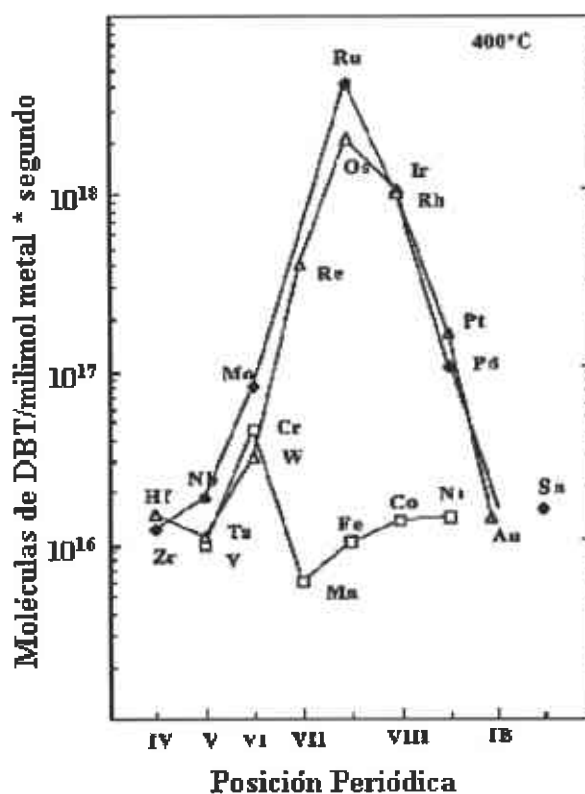


Figura 3. Variación de actividad en la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [24].

A partir de tal estudio [24], algunos grupos han tratado de dilucidar la influencia que ejerce el soporte sobre los SMT y algunos de ellos han reportado que los catalizadores soportados en Alúmina muestran diferente comportamiento en la actividad de HDS, comparados con los catalizadores no soportados [27, 28], este efecto es observado en los resultados de HYD y puede ser debido a la interacción del metal con el soporte.

Basados en los resultados de actividad de HDS y en la fuerza de enlace metal-azufre medida mediante la energía de formación, Pecoraro y Chianelli [29] propusieron una hipótesis, en la cual primeramente fundamentaron que el calor de formación de los sulfuros puede ser proporcional al calor de adsorción del azufre, como lo había propuesto con anterioridad Benard *et al.* [30]. Pecoraro y Chianelli explican con esto, que la actividad óptima fue obtenida para catalizadores con un calor moderado de adsorción de sustratos orgánicos (DBT) y posteriormente por un calor de formación de sulfuros intermedio. Un calor de formación en el rango de 29-55 Kcal/mol (ver Figura 4), corresponde con las más altas actividades intrínsecas HDS (actividad/gramo de metal) y además esta relacionado con una fuerza óptima del enlace metal-azufre. Esto es consistente con la idea de que los sitios activos superficiales son vacancias aniónicas o sitios coordinativamente no saturados, como fue demostrado por Tanaka *et al.* [31] y Wambeke *et al.* [32].

La actividad más alta en HDS, es exhibida por catalizadores que tienen buenas velocidades de sulfuración-desulfuración, este caso corresponde a los catalizadores que tienen una fuerza de enlace medio, ni muy fuerte ni muy débil, lo que ha sugerido que un buen par sinérgico para catalizadores promovidos es formado por la combinación de un sulfuro con calor de formación pequeño con otro que posee un alto calor de formación, el sulfuro resultante es llamado un “sulfuro pseudo-binario” exhibiendo un calor de formación promedio [33].

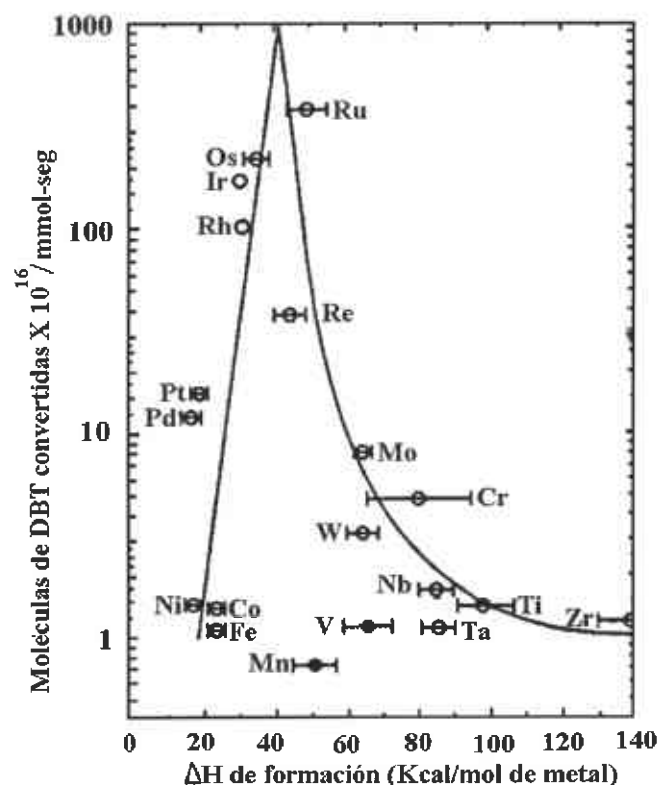


Figura 4. Calores de formación para las actividades de HDS de los SMT [29].

1.3.2. Estructura de los sulfuros de Mo y W

El MoS_2 y WS_2 pertenece a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina esta compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 5), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo de Van der Waals [21, 34-36]. Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal esta rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es tipo hexagonal o rómbico (ver Figura 5) y los defectos estructurales son comunes [37].

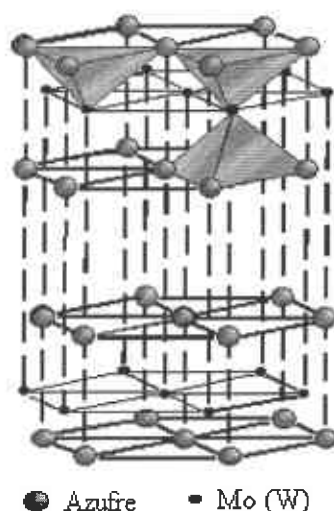


Figura 5. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W [37].

En acuerdo al modelo anterior, la superficie mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales están fuertemente unidos, las fuerzas que gobiernan entre las placas de átomos de azufre son de Van der Waals con una distancia entre láminas de WS_2 de 6.15 \AA [38]. Chianelli *et al.* [39] propusieron un modelo llamado “arista-borde” para n capas de sulfuro de metal, en el cual ellos sugieren que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS y que además existen dos tipos de sitios reactivos: los “sitios arista”, los cuales están situados en las capas exteriores adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante, como se muestra en la Figura 6, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HYD) y la desulfuración directa (DSD). Los segundos sitios son los llamados “sitios borde” que están situados entre los “sitios arista”, los cuales no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no dependen del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tanto, este modelo esta muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de WS_2 en la dirección (002). Una característica importante de la

estructura de los SMT para la HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura.

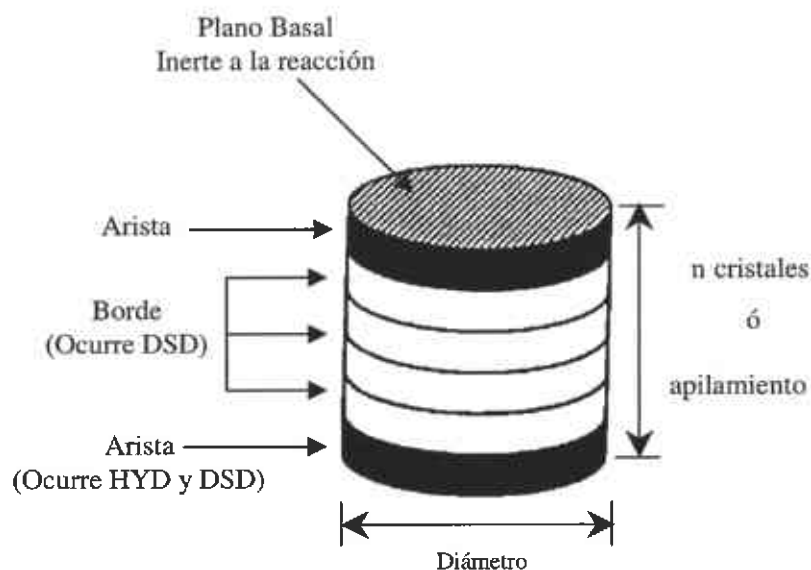


Figura 6. Modelo de "arista-borde" propuesto para un monocristal de MoS_2 [9].

1.3.3. Efecto de promoción en los SMT

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos HDT, esta compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica, dispersos sobre un soporte de alta área superficial.

La combinación más común de elementos activos en catalizadores de hidrotratamiento son las familias Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W. La concentración en peso de metales es usualmente 1-4% para Co y Ni, 8-16% Mo y 12-25% para W. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, los cuales constituyen, el paso de su forma oxidada a la reducida durante la activación.

A este respecto se han realizado investigaciones para determinar cuales son las concentraciones óptimas de fase activa y promotor. Generalmente, con un incremento en la concentración del promotor, la actividad puede incrementar significativamente y típicamente pasa por un máximo a una relación molar definida de acuerdo a algunos estudios realizados para sistemas Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-W [40-44]; por ejemplo la actividad para un catalizador Co-Mo en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT incrementó con la cantidad de cobalto adicionado hasta relaciones menores de Co/Mo de 0.5. A más altas relaciones molares la actividad de DBT incrementó ligeramente, mientras que para 4,6-DMDBT ocurrió una disminución, por tanto el máximo efecto de promoción ocurrió cuando la relación fue de 0.5 [45].

El efecto benéfico de la promoción, es que la asociación de los sulfuros individuales en los catalizadores HDT aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales [46, 47], este efecto se denomina *sinergia catalítica*. Para explicar el fenómeno de la sinergia es necesaria una investigación profunda de los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie, entre otros aspectos. La cooperación entre dos fases sulfuradas diferentes, ha sido demostrada con sulfuros Mo (W) y sulfuros de cobalto, níquel y hierro.

1.4. Efecto sinérgico en la hidrosulfuración

En los sulfuros usados industrialmente Co-Mo-S, Ni-Mo-S y Ni-W-S y también del sistema relacionado Co-W-S presentan mayor efecto sinérgico, mejorando la actividad en la hidrosulfuración. El catalizador mixto es muchas veces más activo que los componentes individuales, el efecto es observable en los sistemas soportados y no soportados, independientemente del método de preparación y el procedimiento usado para la evaluación de actividad [33]. Sin embargo, en los sistemas a base de tungsteno que han sido estudiados, se ha encontrado que el sinergismo es mucho menor que en los catalizadores que contienen molibdeno [48].

En consideración al mecanismo del efecto sinérgico, es importante distinguir dos tipos de sinergismo: el sinergismo textural y el químico. El *sinergismo textural* es caracterizado por un incremento en el número de sitios activos mayor que la mezcla de sulfuros individuales; un catalizador mixto, sin embargo, contiene sitios de la misma naturaleza y fuerza como los sulfuros individuales y la reacción es catalizada en una forma paralela e independiente para ambos sitios. El *sinergismo químico* significa que el catalizador mixto contiene sitios de un nuevo tipo, los cuales no están presentes en los componentes individuales o que los sitios originales de ambos componentes cooperan y contribuyen especialmente en una etapa en particular (o etapas) de todo el ciclo catalítico [33].

Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han permanecido estáticas por mucho tiempo, concentrándose en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de correlación entre características estructurales y actividad. Tales tipos de investigaciones han conducido a la formulación de varios modelos estructurales de los catalizadores entre los que destacan: el “modelo de la monocapa”, el “modelo de pseudo-intercalación”, el “modelo de contacto sinérgico” y el “modelo de pseudo fase Co-Mo-S”o también conocido como “modelo de decoración”. Los mismos modelos aplican para los catalizadores de WS₂, ya que su comportamiento es similar.

1.4.1. Modelo de la Monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al₂O₃ fue el modelo de la “*monocapa*” desarrollado por Schuit *et al.* [49]. En el estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se creyó que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo⁶⁺ son compensados por una capa superficial de iones de O²⁻ en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co²⁺), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, remplazando iones Al³⁺. Se sugirió que el efecto promocional del

cobalto resultó en un incremento en la estabilidad de las monocapas del molibdeno causada por la presencia del reemplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa, como se muestra en la Figura 7.

De acuerdo a este modelo, los iones sulfuro (S^{2-}) reemplazan a los iones oxígeno (O^{2-}) en la capa superficial hasta su sulfuración y debido a que los iones azufre son más grandes que los iones oxígeno, solo puede ser incorporado como máximo un ión azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de S^{2-} resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a Mo^{3+} . Debido a esta remoción de iones de azufre, se confió que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS. También ha sido propuesto que el modelo de la monocapa describe las etapas iniciales de un catalizador durante la sulfuración y la intercalación estructural que puede estar involucrada [20].

1.4.2. Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), que tienen un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo (W) [34, 50]. En este tipo de modelo se cree que los iones Co (Ni) están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2) y en los bordes del cristal (ver Figura 7).

1.4.3. Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon *et al.* [51] ha sido basado en MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, ellos estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 , se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que

ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 y que en la interfase ocurre una transferencia electrónica (ver Figura 7). Posteriormente, Delmon *et al.* [52-54] propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co_9S_8 , y no entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Fue sugerido que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS .

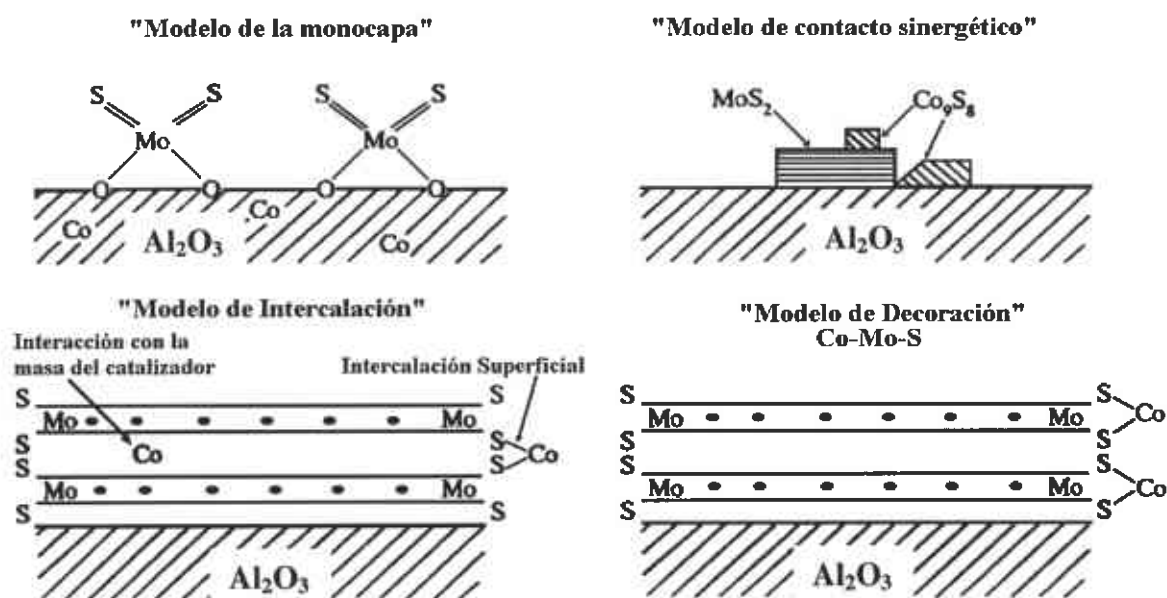


Figura 7. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos [21].

1.4.4. Modelo de decoración o Modelo "Co-Mo-S"

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopía Mössbauer, espectroscopía de absorción de rayos X y estudios de espectroscopía de infrarrojo desarrollado por Topsøe *et al.* [55, 56], en catalizadores soportados y no soportados, se sugirió que en catalizadores soportados la fase CoMoS esta presente como una capa de S-Mo-S , en donde el Co se encuentra más probablemente en sitios de Mo . En catalizadores no soportados, la fase Co-Mo-S probablemente consiste de varias capas con estructuras de MoS_2 en su volumen.

1.5. Manufactura de catalizadores de sulfuros de metales de transición

Los catalizadores industriales son manufacturados por una variedad de métodos involucrando una o más etapas de proceso, tales como: precipitación, lavado, secado, calcinación, impregnación, lixiviación, formación por fusión térmica y activación.

1.5.1. Constituyentes de un catalizador

En la preparación de catalizadores industriales se usa una amplia variedad de materiales. Estos materiales son divididos en tres principales constituyentes: el agente catalítico activo, el soporte y los promotores.

Agente activo del catalizador: Este es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este puede incluir metales, semiconductores y aislantes. El tipo de conductividad eléctrica (principalmente por conveniencia) permite clasificar a los componentes activos. Ambas propiedades, la conductividad eléctrica y la actividad catalítica dependen de las configuraciones atómicas y electrónicas, una en el sólido y la otra en la superficie. Para los catalizadores que requieren soporte, el agente activo se deposita sobre el soporte por medio de rocío o inmersión, seguido de una etapa de secado, calcinación y en caso necesario, de reactivación por métodos de reducción u oxidación.

Soporte: Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial total alta (externa e interna), que proporciona una alta área superficial para el componente activo. El soporte también da al catalizador el cuerpo y resistencia mecánica y en algunas instancias, puede influenciar la actividad catalítica.

Promotor: Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores. Aunque los promotores son adicionados en cantidades relativamente pequeñas, su elección es frecuentemente decisiva para las propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en el catalizador en

alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

1.5.2. Preparación de catalizadores

Los procesos usados para la manufactura del catalizador dependen de muchos factores, tales como la química de los componentes del catalizador y los posibles precursores, la concentración de los componentes requeridos, la resistencia física requerida y las condiciones de reacción del catalizador en uso [13]. Los catalizadores para HDS pueden ser preparados por varios métodos, entre ellos por comaceración [57], precipitación homogénea de sulfuros [58] para catalizadores bimetálicos, o mediante la impregnación de una fase activa en el soporte preformado, este último el más usado.

La preparación de catalizadores de HDS por impregnación puede llevarse a cabo por varios caminos, por ejemplo: a) mediante llenado de poro (por humidificación o mojado incipiente), b) por adsorción de los metales mediante inundación del soporte en soluciones que contengan uno o más de los metales activos y c) mediante mezclado por extrusión. Los metales pueden ser introducidos al soporte mediante impregnación secuencial o co-impregnación [21]. Los parámetros más importantes en la preparación de catalizadores por impregnación incluyen, el procedimiento de impregnación, la cantidad de metal, la calcinación, las condiciones de sulfuración, etc., además la estructura de los catalizadores sulfurados, depende esencialmente de los óxidos precursores y del procedimiento de activación.

1.5.3. Activación de los catalizadores

La descomposición térmica de los SMT a partir de tiometalatos precursores ha sido realizada en varios ambientes, tales como vacío, en helio, en nitrógeno, en una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, en sulfuro de hidrógeno o bajo condiciones de reacción. Se han realizado estudios de la temperatura de activación adecuada, obteniendo que el rango

optimo es entre 200 y 500 °C y más recomendable utilizar la temperatura de 350-400°C. De los ambientes de gases usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiometrico, por otro lado la descomposición en una atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido, por lo tanto, la descomposición más adecuada se obtiene con una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno para conservar la estequiometría constante [33]. El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados dependiendo de las condiciones de descomposición [59, 60].

La descomposición de tiosales precursoras $[(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$ o $(\text{NH}_4)\text{M}^*\text{MS}_4$, $\text{M}=\text{Mo}$, W , $\text{M}^*=\text{Ni}$, Co] o activación *ex situ*, se realiza calentando las tiosales a 400 °C en un horno tubular en presencia de hidrógeno como gas reductor o una mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y en atmósfera libre de oxígeno [61]. La descomposición se da principalmente en 3 etapas.

- a) Eliminación de disulfuro de amonio. Esta etapa es ligeramente endotérmica, se forma MS_3 , liberando amoníaco (NH_3) y ácido sulfhídrico (H_2S) en fase gaseosa, en el rango de temperatura de 200-300 °C.
- b) Eliminación de azufre. Esta segunda etapa es notablemente exotérmica, y ocurre entre 350 y 450 °C, obteniendo un disulfuro (MS_2) altamente desordenado (pobremente cristalino) por la eliminación de azufre (o H_2S , si existe exceso de hidrógeno).
- c) Acomodo y ordenación de cristales. Esta etapa ocurre a temperaturas mayores de 500 °C, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de MS_2 .

Recientemente, se han obtenido catalizadores no soportados de sulfuro de molibdeno y tungsteno con grandes áreas superficiales usando tiosales como precursores [46, 61]. En estos catalizadores el área superficial, cristalinidad y las propiedades catalíticas dependen fuertemente de la atmósfera y de las condiciones experimentales usadas durante el proceso de activación.

Alonso *et al.* [62-65], realizaron activación *in situ* de tiosales orgánicas de molibdeno, reportando que la descomposición directa del precursor no soportado bajo condiciones de HDS, conduce a obtener grandes áreas superficiales de los catalizadores; en otro estudio [66] reportaron que los catalizadores activados *ex situ* (H_2S/H_2) conduce a sistemas con muy baja área superficial.

1.5.4. Parámetros para mejorar las propiedades de los catalizadores de HDT

Dentro de los parámetros para obtener catalizadores más activos y selectivos en las reacciones de HDT, se encuentran:

1. Modificación de la fase activa con aditivos. Se han estudiado diferentes modificadores y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores Ni-Mo. La línea de investigación con modificadores de acidez tales como fluoruro no ha continuado. Los modificadores más investigados en estudios recientes son los óxidos de titanio y zirconio, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies [67] y sobre la fuerza con la cual los cristalitas de la fase activa se ligan a la superficie del soporte.
2. Modificación o cambio del soporte. La modificación o reemplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos tales como: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Co (Ni) útil del catalizador y reducir la desactivación por la formación de coque. Entre otros soportes destacan el carbón, soportes basados en óxidos de titanio y de circonio, titanio-alúmina, sílice- alúmina, zeolitas y arcillas.
3. Uso de metales nobles. El uso de metales nobles o combinación de tales metales justo como se hizo hace algunos años con el conocido catalizador Co(Ni)-Mo(W) es una de las líneas más prometedoras de investigación. La elección de los metales nobles esta basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli [24] quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno esta relacionada con

la posición del metal en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del MoS_2 .

1.6. Mecanismo de reacción HDS en catalizadores de Mo promovidos

Una mayor parte de las investigaciones de hidrotratamiento, han sido enfocadas hacia obtener ideas sobre la génesis de los sitios activos y el mecanismo de reacción para el desarrollo de nuevos catalizadores para reacciones de HDS [21].

T. Kabe *et al.* [68] compararon la inhibición que ocasiona el H_2S en la HDS entre catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante un método de análisis cinético usando las moléculas de DBT, 4,6-DMDBT y H_2S . Los calores de adsorción sobre el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ incrementaron en el orden siguiente $\text{DBT} < 4,6\text{-DMDBT} < \text{H}_2\text{S}$ y en el catalizador $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron inversas, esto a causa de la adición de cobalto. Por otro lado, se encontró que el azufre en los catalizadores puede ser intercambiado por el azufre del H_2S , esta porción de azufre representa la cantidad total de azufre intercambiado en las condiciones de reacción.

Comparando las cantidades de azufre inestable y las constantes de velocidad del intercambio de azufre en reacciones de HDS, con los intercambios de azufre con el H_2S , sugiere que la transformación entre azufre inestable y las vacancias sobre la superficie del catalizador, procede predominantemente a través del intercambio de azufre del H_2S en las reacciones HDS. También se encontró que la adición de H_2S inhibe la reacción HDS del DBT, mientras que se incrementó la velocidad de intercambio de azufre.

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo HDS, fue discutido por W Qian *et al.* [69]. Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en la forma de especies de sulfuros bimetálicos, fases "CoMoS", es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia. La primera ruta, sucede cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado y

el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia, como lo muestra la Figura 8. En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador. Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H_2S pudiera siempre tomar lugar en la presencia de H_2S bajo condiciones de hidrotreamiento típicas, conduciendo a una rápida ínter conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción no serán fijas, sino móviles.

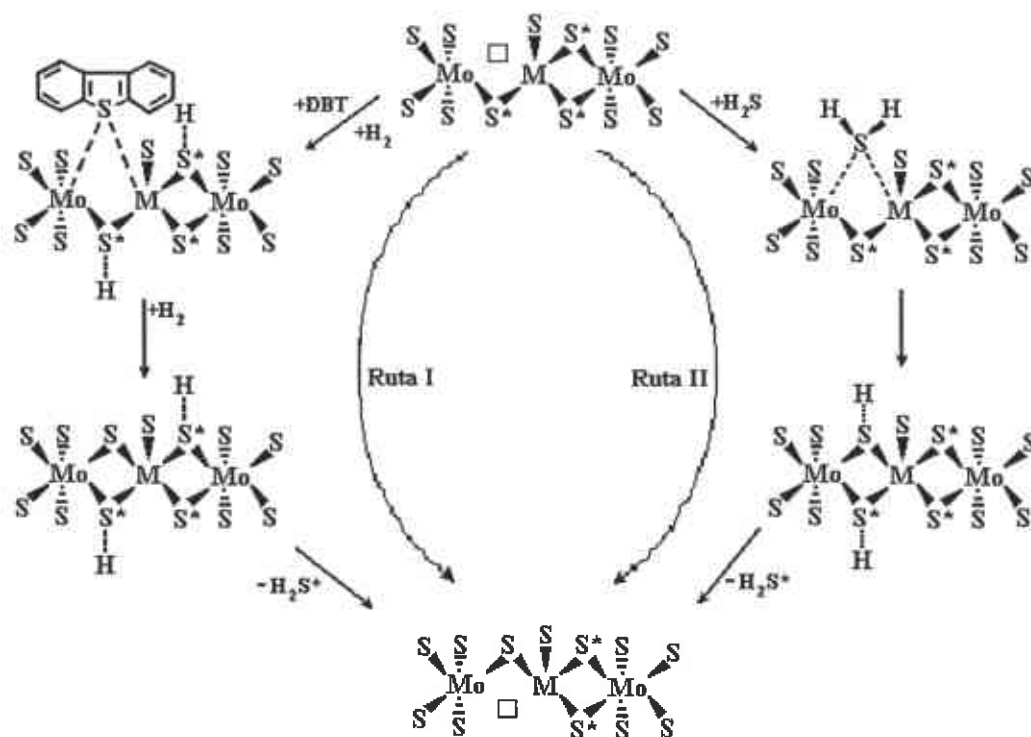


Figura 8. Esquema del mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ [69].

1.7. Desactivación de los catalizadores

Para una aplicación específica de hidrotratamiento con una alimentación dada y productos específicos, la elección del catalizador está raramente relacionada únicamente a la actividad catalítica. Muchas otras características influyen como: la vida del catalizador, la actividad hacia otras reacciones (deseables e indeseables), la facilidad de activación, la regeneración y el precio [20].

Dependiendo de los procesos en uso el ciclo de vida de un catalizador puede variar desde unos pocos segundos, como en el caso de un fluido para craqueo catalítico (FCC), en cambio para el proceso de HDS es mucho más lenta dependiendo de la alimentación, y la desactivación sucede en el orden de meses o un año. El tiempo de desactivación se refiere al tiempo después del cual un catalizador ha perdido mucha de su actividad inicial y que debe ser regenerado o remplazado. Frecuentemente la regeneración es posible, pero hay un límite.

La desactivación es un fenómeno complejo. Las moléculas alimentadas podrían envenenar sitios activos, el catalizador podría producir intermediarios y productos que son venenos letales para el catalizador, el catalizador podría no conservarse a una temperatura de operación alta, etc.

Las cinco principales causas de desactivación son envenenamiento, coquización, degradación térmica (sinterización, evaporación) frecuentemente por la alta temperatura, daño mecánico y corrosión/lixiviación por la mezcla de reacción [70].

1. Desactivación por envenenamiento

El envenenamiento es definido como desactivación por una adsorción fuerte, que usualmente se debe a impurezas en la alimentación, también a reactivos y productos adsorbidos en la superficie del catalizador. Los componentes más fuertemente adsorbidos

impiden la adsorción de los componentes menos fuertemente adsorbidos. La distinción entre venenos temporales y permanentes, no siempre es claro, es decir, en algunas ocasiones venenos que son fuertemente adsorbidos a bajas temperaturas son menos nocivos en procesos a altas temperaturas.

El envenenamiento por compuestos de azufre, tales como H_2S se da en muchos procesos de gran escala tales como metanación, reformación con vapor, hidrogenaciones y hasta en HDS cuando son usados catalizadores metálicos. Un buen ejemplo es el envenenamiento por azufre en procesos catalíticos en la refinación del petróleo.

2. Desactivación por ensuciamiento

El ensuciamiento tiene efecto cuando una superficie es cubierta con un depósito, un ejemplo es la presencia de partículas coloidales en la alimentación, las cuales conducen a depósitos sobre el catalizador, por ejemplo, el depósito de asfaltenos en procesamiento de fracciones pesadas del petróleo. En procesos a alta temperatura, grandes moléculas pueden ser formadas por mecanismos de radicales libres y subsecuentemente se depositan en las partículas catalíticas.

Es aun mayor la preocupación en el procesamiento del petróleo, en muchos de los procesos en la refinación del petróleo el ensuciamiento por el depósito de carbón juega un rol importante. Dependiendo de las condiciones (temperatura, presión parcial de vapor, hidrógeno, composición de la fase líquida, etc.) varias reacciones pueden ocurrir, las cuales pueden conducir a la formación de carbón o en algunos casos a materiales carbonáceos. A altas temperaturas compuestos poliaromáticos o grafiticos pueden ser formados desactivando el catalizador. En la hidropurificación de fracciones pesadas del petróleo, además del carbón, algunos sulfuros metálicos son también depositados, los más importantes son los sulfuros de níquel, vanadio e hierro.

3. Desactivación por degradación térmica

La degradación térmica es un proceso físico que conduce a la desactivación del catalizador, debido a sinterización, transformaciones químicas, evaporación, etc. La sinterización es la pérdida de superficie activa del catalizador a causa del crecimiento cristalino de cualquiera de los materiales, como el soporte o la fase activa. La desactivación por degradación térmica puede ocurrir en todas las etapas del ciclo de vida del catalizador. Este puede ocurrir a causa de un calentamiento local durante la preparación (calcinación), la reducción (catalizador fresco o pasivado), la reacción (mala distribución), o la regeneración (quemado de carbón).

4. Desactivación mecánica

La resistencia mecánica en el catalizador es importante contra el aplastamiento, por ejemplo durante el transporte y carga del catalizador al reactor. Un lecho empacado de partículas del catalizador, experimentará fuertes esfuerzos en su ciclo de vida. El catalizador es castigado durante el proceso por varios caminos, como calentamiento, expansión y contracción del reactor lo cual afectará la resistencia mecánica del catalizador.

La forma de las partículas del catalizador influencia la resistencia mecánica, por ejemplo una forma esférica es más favorable. La resistencia mecánica, también está relacionada a la porosidad, por ejemplo, los macroporos provocarán que el catalizador sea menos resistente.

5. Corrosión/Lixiviación

El medio de reacción puede ser muy corrosivo. Considerando que la alúmina a pH alto arriba de 12 y un pH bajo (<3) podría disolverse, no es sorprendente que la lixiviación pueda ocurrir. Para un pH alto o bajo deberá ser considerado el carbón no la alúmina como soporte. Otro buen ejemplo es la sulfuración de óxidos cuando el H₂S está presente en el medio de reacción. El cambio de azufre por oxígeno tendrá lugar, conduciendo a una fase sulfurada, por ejemplo en la hidropurificación de las fracciones del petróleo una fase de óxido de molibdeno será transformada a una fase de sulfuro de molibdeno.

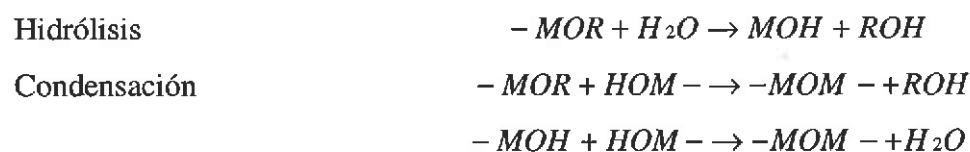
En resumen, la desactivación catalítica puede ser causada por: a) una disminución del número de sitios activos, b) una disminución de la calidad de los sitios activos y c) una degradación en la accesibilidad del espacio del poro.

1.8. Proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es una síntesis química de óxidos que involucra alcóxidos hidrolizables que experimentan una transición de un sol a gel. Este proceso ha sido usado para preparar cristales y cerámicos, además de que recientemente este método ha recibido mucha atención para preparar materiales con propiedades interesantes en el área de la catálisis. Los materiales resultantes de esta preparación pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de parámetros como: la composición, los precursores y los tratamientos térmicos [71].

La preparación Sol-Gel, comprende la hidrólisis de un sol, seguido por la formación de un gel. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido y estos experimentan reacciones de hidrólisis y condensación, incrementando el peso molecular de las especies oxidadas, que pueden llegar a unirse en una red tridimensional y un *gel* es una sustancia que contiene un esqueleto sólido, que encapsula una fase líquida. Típicamente se utilizan dispersiones coloidales o precursores inorgánicos, pero además la síntesis por Sol-Gel puede ser hecha con una gran variedad de precursores orgánicos [72-74].

La química sol-gel puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones utilizando un alcóxido, como un precursor $(M(OR)_n)$ [73, 74].



La hidrólisis ocurre cuando reacciona un alcóxido metálico (MO-R) con agua (H₂O), ocurriendo que un ion hidroxilo (-OH) ataca al átomo metálico (-M) formando un hidroximetal (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 [74].

El gel obtenido necesita ser secado para remover el solvente, el tiempo entre la formación del gel y el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento y pueden seguir ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre la sinéresis, que es la expulsión del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos también pueden afectar a las propiedades químicas y estructurales del gel. Otro parámetro que afecta un producto Sol-Gel, son las condiciones de secado.

El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor y el poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un **Xerogel** o **Aerogel** en la mayoría de los casos, pero también pueden obtenerse otros productos dependiendo de las condiciones para extraer el solvente tales como Sonogeles (por ultrasonido), Vapogeles y Criogeles.

Aerogeles: Son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), generalmente son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico.

Xerogeles: Este tipo de materiales se obtiene por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, generalmente mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel se colapsa.

1.9. Óxidos Mixtos

Muchos métodos convencionales de preparación de catalizadores involucran varias etapas, debido a que los catalizadores más activos contienen más de un componente. Por ejemplo, la preparación de metales soportados u óxidos consiste primero en obtener el soporte, seguido por la introducción de un precursor. La preparación Sol-Gel permite la introducción de varios componentes en una sola etapa. En sistemas de dos componentes, el componente secundario puede participar directamente en la química Sol-Gel, en cuyo caso hay un efecto sobre la homogeneidad estructural y composicional del producto; o puede o no participar, y es simplemente encapsulado en la cadena del gel por el mayor componente. La preparación de óxidos mixtos sintetizados por Sol-Gel, ofrece excelente control de mezclado a causa de su capacidad para alterar la reactividad relativa del precursor. En una manera cualitativa, se espera un buen mezclado cuando las reactividades de los dos precursores son similares y un mal mezclado cuando no son semejantes. Sin embargo, éstas se pueden igualar mediante las siguientes cuatro estrategias [72, 73, 75].

- i. Usando un precursor que contenga un grupo alcoxi diferente.
- ii. Dar al precursor menos reactivo un comienzo por pre-reacción con agua. Esto también es conocido como pre-hidrólisis.
- iii. Bajar la reactividad del precursor mediante el reemplazo de algunos de los grupos alcoxi con diferentes ligandos en un método conocido como modificación química. El ácido acético y la acetilacetona son dos modificadores comunes.
- iv. Realizar la preparación a temperatura diferente.

En la preparación de los catalizadores, los óxidos soportados son típicamente obtenidos mediante calcinación de las sales depositadas por impregnación a temperaturas cerca de 500 °C, esta temperatura podría causar reacciones indeseables entre los óxidos soportados y el soporte o podría dañar el soporte. A causa de esta complicación, varios estudios recientes han aplicado el proceso de sulfuración directa sin calcinar, encontrando que por este procedimiento se obtienen buenos catalizadores. Sin embargo, aun no es muy claro el comportamiento en catalizadores de tungsteno debido a su dificultad para sulfurar

comparados con los catalizadores de molibdeno. Es por ello que se ha realizado un extenso estudio sobre los parámetros de calcinación y sulfuración de catalizadores Ni-W soportados [76-79] y se ha llegado a la conclusión de que muy altas temperaturas de calcinación retardan la formación de fases de WS_2 y que este efecto puede ser compensado mediante un incremento suficiente de la temperatura de sulfuración.

2. Metodología

En este proyecto de investigación se han preparado catalizadores de sulfuro de tungsteno, no promovidos y promovidos con níquel y cobalto. A causa de los bajos valores de actividad catalítica de los catalizadores no promovidos y poco efecto sinérgico de los catalizadores promovidos por cobalto [80-82] y en acuerdo a resultados reportados previamente para sistemas Co-WS₂ por Niemantsverdrite *et al.* [83, 84], en esta tesis se reportan resultados de catalizadores promovidos por Níquel.

En esta sección se describirá la preparación de los precursores, catalizadores, prueba de actividad catalítica y caracterización de los mismos. Los materiales preparados los clasificaremos en dos series:

2.1. Catalizadores máxicos: en esta serie se estudio el efecto del precursor y el método de activación *ex situ* e *in situ*. Los precursores empleados fueron los siguientes:

- a) Tiotungstato de amonio (TTA),
- b) Tiotungstato de tetrametilamonio (TTTMA),
- c) Tiotungstato de tetrapropilamonio (TTTPA),
- d) Tiotungstato de tetrabutilamonio (TTTBA).

2.2. Catalizadores soportados: En estos materiales se estudió el efecto de incorporación de la fase activa y promotor (Impregnación secuencial y co-impregnación) en el soporte calcinado a 500 °C, así como la influencia de la activación directa con H₂S/H₂ y el tratamiento con aire antes de su activación.

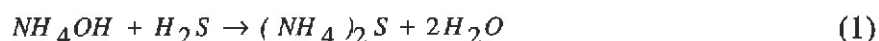
Los catalizadores másicos fueron preparados a partir de diferentes tiosales sintetizadas en el laboratorio y promovidos con níquel. Los metales se encuentran en una fracción atómica de $R = Ni/W+Ni = 0.5$; mientras que los catalizadores soportados tienen 18% en peso de tungsteno a partir de TTA y fueron promovidos por níquel, a igual fracción atómica que los másicos.

2.1. Catalizadores Másicos

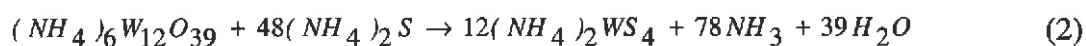
Los reactivos usados para la síntesis de los precursores de tetraalquilamonio fueron: el TTA $(NH_4)_2WS_4$ obtenido en el laboratorio, $(CH_3)_4NBr$, $(C_3H_7)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NBr$ adquiridos de Aldrich al 98, 98 y 99 % respectivamente. El NaOH y el $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron adquiridos de J. T. Baker.

2.1.1. Síntesis de Tiotungstato de Amonio TTA, $(NH_4)_2WS_4$.

El tiotungstato de amonio fue obtenido en el laboratorio mediante burbujeo de H_2S en una solución de hidróxido de amonio (70 mL), agua (100 mL) y metatungstato de amonio hidratado $[(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O]$ (20 gr), el burbujeo se realizó a temperatura de 60 °C y con tiempo necesario (aproximadamente 6 horas) para permitir la precipitación de los cristales de la tiosal $[(NH_4)_2WS_4]$ de color naranja [60, 85, 86]. La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el NH_4OH reacciona con el H_2S de acuerdo a la reacción 1.



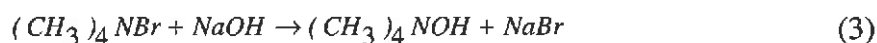
En la segunda etapa el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio como se muestra en la ecuación 2.



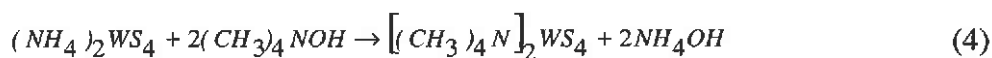
Se obtiene un rendimiento de cerca del 50 % de los cristales de $(NH_4)_2WS_4$.

2.1.2. Síntesis de Tiotungstato de Tetrametil Amonio TTTMA, $[(CH_3)_4N]_2WS_4$

Fue preparado de acuerdo a un método reportado por Alonso *et al.* [87], de la siguiente manera: el TTA (3 g) fue disuelto en agua (20 mL) a 60 °C, por separado se disuelve el $(CH_3)_4NBr$ (2.7 g) y el NaOH (0.7 g) en agua (10 mL), estos fueron adicionados a la solución acuosa de TTA, se mantuvo la agitación durante 10 minutos. Esta reacción se da en dos etapas, en la primera $(CH_3)_4NBr$ reacciona con la cantidad estequiométrica de NaOH de acuerdo a la reacción 3.



En la segunda etapa, esta solución es adicionada al TTA, llevándose a cabo la siguiente reacción 4.

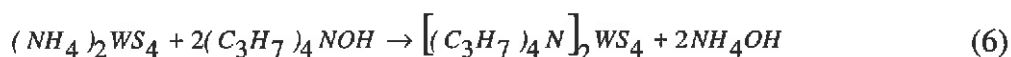
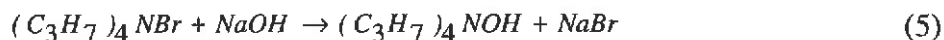


La mezcla se dejó reposar y cristales amarillos de $[(CH_3)_4N]_2WS_4$ en forma de agujas fueron obtenidos, estos fueron filtrados y secados.

2.1.3. Síntesis de Tiotungstato de Tetrapropil Amonio TTTPA, $[(C_3H_7)_4N]_2WS_4$

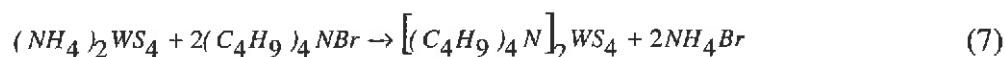
Este fue preparado de manera similar al TTTMA [88], el TTA (2 g) se disolvió en agua (15 mL), por separado el $(C_3H_7)_4NBr$ (3.1 g) y NaOH (0.5 g) fueron disueltos en agua (10 mL) y adicionados al TTA a 60 °C con agitación durante 10 minutos, posteriormente se dejó en reposo y se obtuvieron cristales amarillos de $[(C_3H_7)_4N]_2WS_4$, los cuales fueron filtrados y secados.

La síntesis ocurre también en dos etapas y las reacciones involucradas son mostradas en las ecuaciones 5 y 6.



2.1.4. Síntesis de Tiotungstato de Tetrabutil Amonio TTTBA, $[(C_4H_9)_4N]_2WS_4$.

En este caso el $(C_4H_9)_4NBr$ (3.7 g) fue disuelto en agua (10 mL) y adicionado a una solución con TTA (2 g) en agua (15 mL) a $60^\circ C$ [87], formando un precipitado compacto de color amarillo oscuro de $[(C_4H_9)_4N]_2WS_4$, mediante la reacción 7.



2.1.5. Preparación de Catalizadores Másicos

Se realizaron pruebas de impregnación en agua para cada tiosal en turno (TTA, TTTMA, TTTPA, TTTBA), de tal manera que fuera la cantidad necesaria para humedecerla, esta cantidad de agua fue usada para disolver el nitrato de níquel. La solución fue adicionada por goteo sobre cada una de las tiosales de manera similar a una impregnación, mezclando muy bien para permitir la incorporación del níquel, la mezcla resultante fue una pasta suave de color oscuro, la mezcla se secó a $120^\circ C$ por dos horas y el precursor obtenido fue dividido en dos porciones para su posterior activación *ex situ* e *in situ*.

2.1.6. Activación de los catalizadores

Catalizadores activados *ex situ*:

Los catalizadores *ex situ* fueron activados en atmósfera de H_2S/H_2 (15 % v/v) a $400^\circ C$ durante 4 horas y con velocidad de calentamiento de $4^\circ C/\text{minuto}$, posterior a esto, se llevó el sistema a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno para evitar la oxidación, los catalizadores fueron almacenados bajo nitrógeno para su posterior prueba catalítica y caracterización.

Catalizadores activados *in situ*:

Los catalizadores *in situ* fueron formados por la descomposición térmica de los precursores en fase líquida durante la reacción de HDS del DBT.

La Tabla 1, muestra el nombre de los precursores, así como también el nombre de los catalizadores preparados (*ex situ* e *in situ*) con níquel.

Precursor	Catalizador	
	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>
Ni/TTA	Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i>	Ni/H-WS ₂ <i>in situ</i>
Ni/TTTMA	Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i>	Ni/C ₁ -WS ₂ <i>in situ</i>
Ni/TTTPA	Ni/C ₃ -WS ₂ <i>ex situ</i>	Ni/C ₃ -WS ₂ <i>in situ</i>
Ni/TTTBA	Ni/C ₄ -WS ₂ <i>ex situ</i>	Ni/C ₄ -WS ₂ <i>in situ</i>

Tabla 1. Nomenclatura de los precursores y catalizadores másicos.

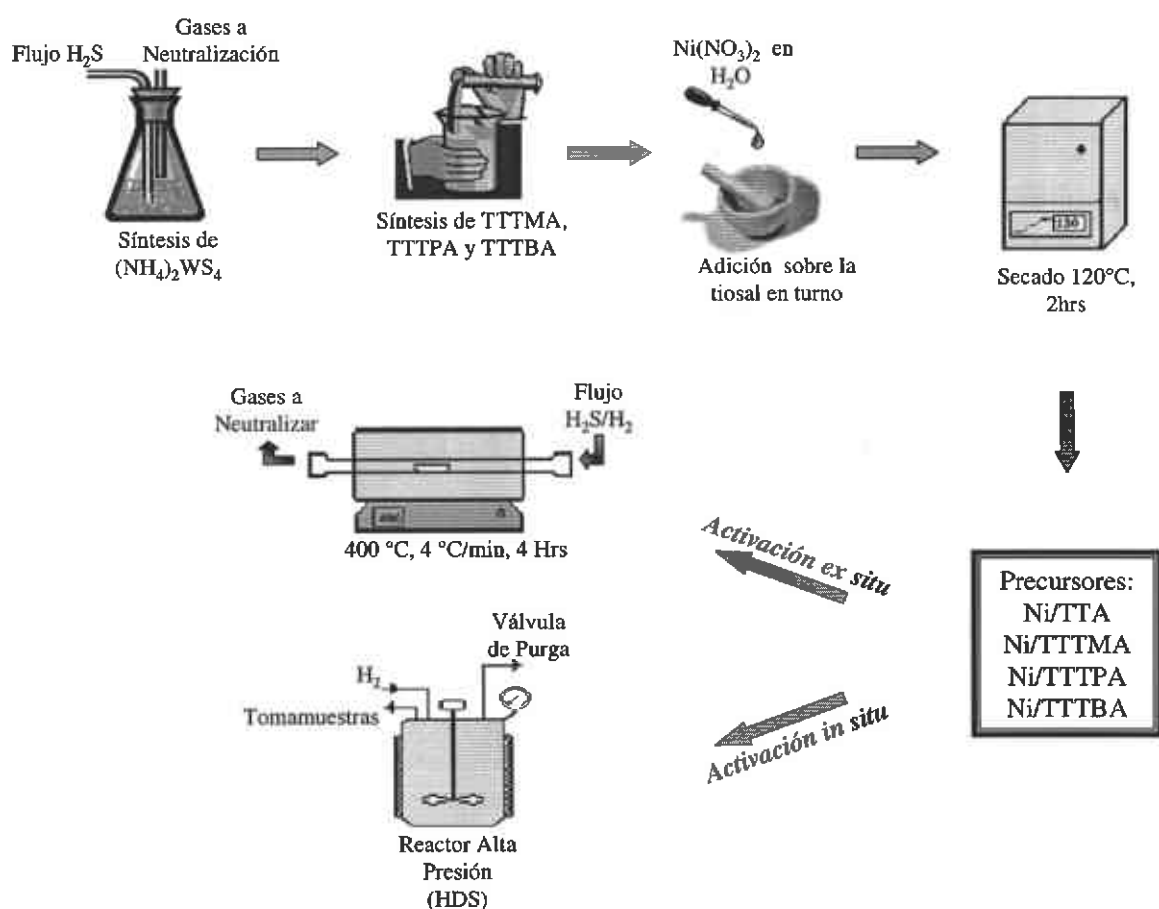


Figura 9. Ruta para la obtención de los catalizadores másicos.

2.2. Catalizadores Soportados

2.2.1. Preparación del Soporte Óxido Mixto Al_2O_3 - TiO_2 (OM5)

Este soporte fue preparado a partir de alcóxidos orgánicos de trisecbutóxido de aluminio y butóxido de titanio IV, con relación en peso original de 10% de titania (TiO_2) en alúmina (Al_2O_3) [89], el cual se obtuvo de la manera siguiente:

- a). En un vaso de precipitados se adicionaron 150 ml de isopropanol como solvente, con calentamiento a 60 °C y con agitación mecánica constante.
- b). Alcanzada la temperatura se adicionó el butóxido de titanio IV (2.2 mL) y tri-sec-butóxido de aluminio (23.2 mL), manteniendo la temperatura constante (60 °C) con agitación mecánica durante una hora.
- c). Posteriormente, se enfrió el sistema hasta temperatura de 3 °C, cuando el sistema alcanzó la temperatura adecuada (3 °C), se adicionó una solución de hidrólisis (4.1 mL) preparada con agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado en una relación: 26:16:10:1 (mL). Esta solución fue adicionada por goteo manteniendo la temperatura de 3 °C, con agitación mecánica constante. La cantidad de solución fue la necesaria para formar un gel.
- d). Formado el gel, la agitación se suspendió y éste fue envejecido en un congelador por 24 horas a una temperatura de -6 °C, en esta etapa aun siguen ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación.
- e). Posteriormente, el gel fue secado a temperatura ambiente, exponiendo el material en un vidrio de reloj para permitir la evaporación lenta del solvente y agua, esta etapa dura de 2 a 3 días y debido a estas condiciones, estos materiales son llamados **xerogeles**.
- f). El material seco, fue calcinado a 500 °C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 10 °C/min con flujo de aire, este tratamiento es con la finalidad de obtener el óxido mixto, remover materia o residuos que quedaron durante la preparación final y también para dar estabilidad al soporte.

g). El soporte obtenido fue tamizado con mallas 25/45, para obtener uniformidad en el tamaño de grano. En la Figura 10, se encuentra representado un diagrama general de la preparación del soporte OM5.

2.2.2. Preparación de Catalizadores Soportados

El tungsteno (18 % peso) y níquel (5.75 % peso) fue adicionado por: a) impregnación secuencial y b) co-impregnación en solución acuosa sobre el soporte (76.25 % peso).

2.2.2.1. Impregnación secuencial

Primeramente el TTA fue disuelto en agua y adicionado por impregnación a humidificación del soporte, la impregnación se realizó en 4 etapas, después de cada etapa se dio un secado a 120 °C. Depositado el tungsteno, el nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ disuelto en agua se adicionó en una sola etapa y el material se secó nuevamente a 120 °C. De esta manera se obtuvieron los precursores TTA/OM5 y Ni/TTA/OM5.

2.2.2.2. Co-impregnación

El TTA fue disuelto en agua, por separado se disolvió nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, se mezclaron las dos soluciones formando una solución oscura (precipitado). La impregnación se realizó en 4 etapas. Después de cada etapa de impregnación, se realizó un secado a 120°C durante 2 horas. Obteniendo el precursor Ni-TTA/OM5.

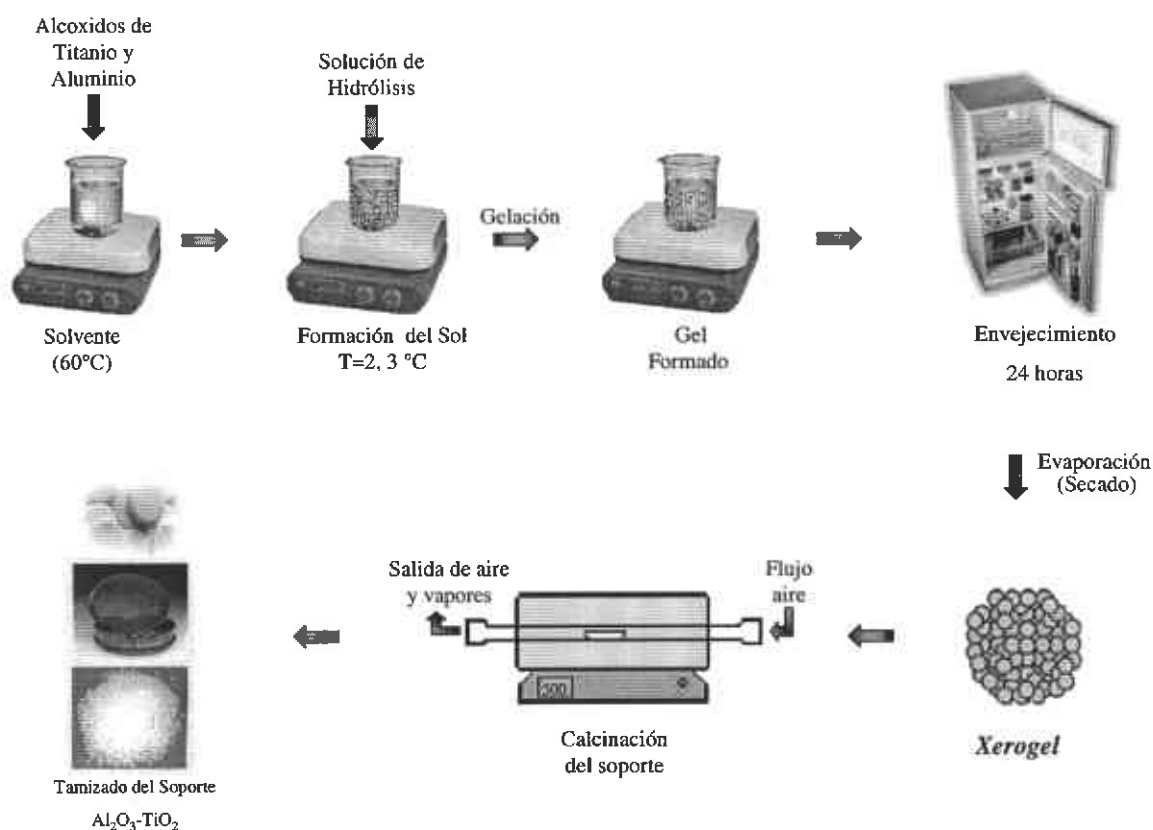


Figura 10. Diagrama para la obtención del soporte OM5 en el laboratorio por Sol-Gel.

2.2.3. Activación de los catalizadores soportados

Una vez impregnado el soporte con el precursor bimetalico de W y Ni, las muestras fueron divididas en dos partes, una de ellas se usó para su activación directa mediante sulfuración y la otra parte se usó para ser activada mediante oxidación/sulfuración. En ambos procedimientos los catalizadores fueron activados *ex situ*.

a) Sulfuración directa: Los precursores son tratados con una corriente de H_2S/H_2 (15 % v/v) de temperatura ambiente a 400 °C con velocidad de calentamiento de 4 °C/minuto durante 4 horas. Posteriormente se llevó el sistema a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno, las muestras fueron almacenadas bajo atmósfera de nitrógeno para su uso posterior e impedir oxidación.

b) Tratamiento por oxidación/sulfuración: Los materiales fueron calcinados a 450 °C por 4 horas a velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, bajo flujo de aire. Terminado este tratamiento, se realizó la reducción y activación de los catalizadores a 400 °C con velocidad de calentamiento de 4 °C/minuto en una mezcla de gases H₂S/H₂ (15% v/v) durante 4 horas, posteriormente, los materiales se enfriaron a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno para evitar oxidación, las muestras fueron almacenadas bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior prueba catalítica y caracterización.

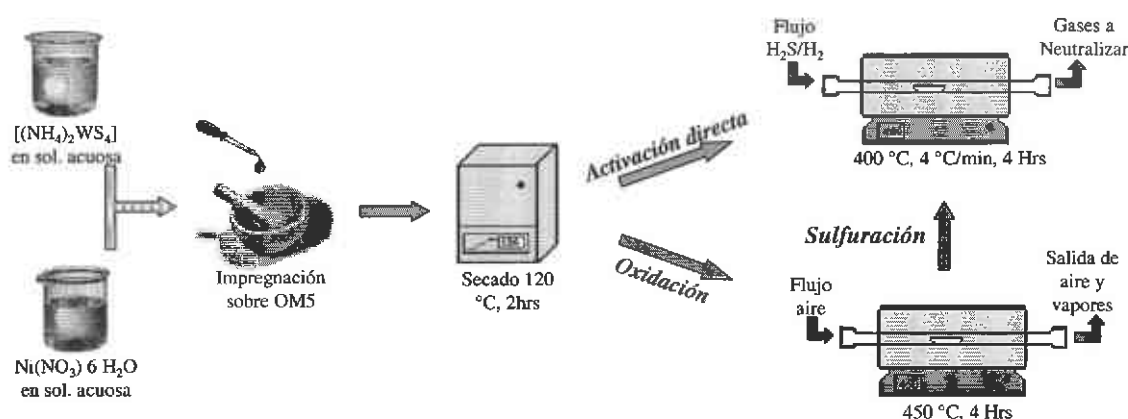


Figura 11. Diagrama para la obtención de catalizadores soportados.

De acuerdo al método de activación, los catalizadores obtenidos fueron nombrados como se muestra en la Tabla 2.

Método de Activación	Catalizador	
	Impregnado	Co-impregnado
Sulfuración directa (a)	WS ₂ /OM5a	-
	Ni/WS ₂ /OM5a	Ni-WS ₂ /OM5a
Oxidación/sulfuración (b)	WS ₂ /OM5b	-
	Ni/WS ₂ /OM5b	Ni-WS ₂ /OM5b

Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores soportados de acuerdo al método de activación.

2.3. Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción HDS del DBT

La prueba de actividad catalítica, se realizó a través de la reacción de HDS del DBT en un reactor batch de alta presión modelo 4520 (Figura 12) de un litro, en el cual se colocó un gramo de catalizador en el caso de los catalizadores *ex situ* y para los catalizadores *in situ*, la cantidad necesaria de precursor para obtener 1 g de catalizador al final de la reacción. Fue adicionado al reactor como mezcla reactivo, una solución (150 mL) al 5 % de DBT (6.6 g) en decalina, después fue presurizado con hidrógeno (160 psi) y el sistema fue calentado de temperatura ambiente a 350 °C con velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, con agitación mecánica de 600 rpm alcanzando la presión de 490 psi. Alcanzada la temperatura de 350 °C, la reacción fue monitoreada por 5 horas, con toma de muestras cada media hora. Las muestras fueron analizadas 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 de pulgada de diámetro. El detector usado fue de ionización de flama.



Figura 12. Reactor batch usado en la HDS del DBT en el laboratorio.

Los principales productos de reacción de la HDS del DBT son: bifenilo (BF), obtenido por la ruta de desulfuración directa (DSD) debido a la ruptura del enlace C-S y ciclohexilbenceno (CHB) por la ruta de hidrogenación (HYD). En la Figura 13, se presenta la reacción de HDS del DBT donde se muestran las dos rutas. Durante el transcurso de la reacción, se obtuvo un producto de hidrogenación intermedio el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), esta concentración es baja para algunos casos. La selectividad HYD/DSD esta basada en la relación de la concentración de los productos (THDBT+CHB/BF). En nuestro caso, la reacción es de orden cero y esta acuerdo a los resultados reportados por Pecoraro y Chianelli [24] para varios sulfuros de metales de transición en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son muy cercanos a la linealidad. Debido a esto la constante de velocidad de reacción esta expresada en $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Después de la reacción el catalizador fue separado de la mezcla de reacción, filtrando y lavando con isopropanol para remover los hidrocarburos residuales. Los catalizadores *ex situ* fueron caracterizados antes y después de la reacción catalítica y los *in situ* únicamente después de reacción.

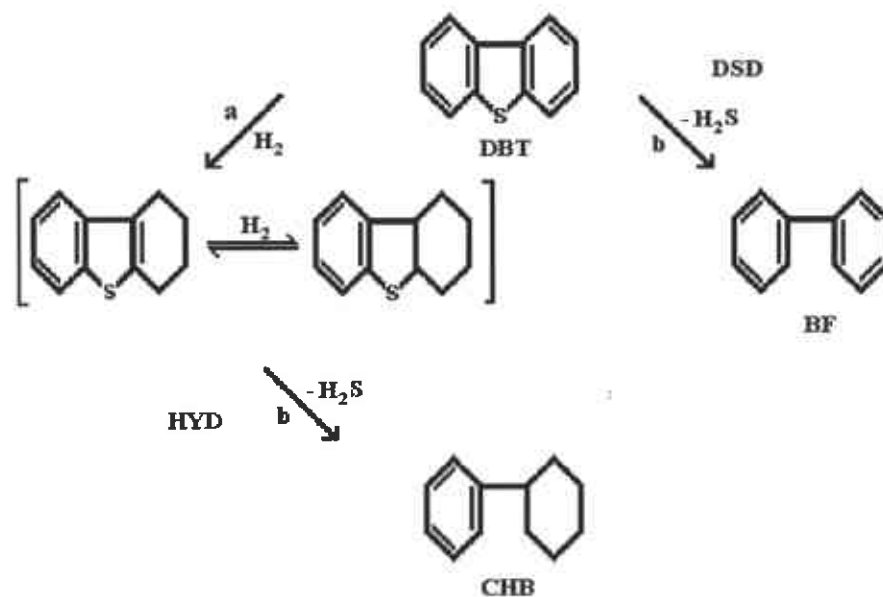


Figura 13. Rutas de descomposición del dibenzotiofeno reportado por Houalla *et al.* [22].

2.4. Herramientas de Caracterización

Se hizo uso de algunas técnicas de caracterización para determinar las propiedades y cambios estructurales y físico-químicos de las muestras.

2.4.1. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD).

El uso de análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos es frecuentemente como una herramienta para investigar los cambios de superficie y/o reactividad del volumen de la muestra bajo la atmósfera a la cual esta en contacto [90]. La elección de un intervalo de temperatura adecuado para un sólido es importante debido a que éste experimentará transformaciones de fase características.

La temperatura característica a la que un cambio térmico ocurrirá para una muestra dada dependerá de: 1) la naturaleza del sistema en estudio como la composición de la muestra y la atmósfera a la cual esta sometida y 2) algunos factores cinéticos, que están relacionados a las condiciones experimentales usadas para el análisis térmico, las que incluyen la velocidad de flujo de los reactivos gaseosos y el programa de temperatura usado. Otros factores están relacionados a la muestra, como tamaño de partícula, estructura porosa, estado de dispersión de un material inerte, presencia de trazas de impurezas y cristalinidad. De acuerdo a estos factores el análisis térmico puede ser utilizado como: a) una herramienta para análisis cualitativo y cuantitativo y b) una alternativa para evaluar la influencia de varios factores en la reactividad de una sustancia dada.

A los precursores catalíticos se les realizó análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD), los cuales fueron obtenidos simultáneamente en un TA instruments SDT 2960 DTA-TGA. El análisis se realizó de temperatura ambiente a 550 °C para los precursores másicos a una velocidad de 4 °C/minuto en atmósfera de nitrógeno.

2.4.2. Área Superficial Especifica por BET, distribución y tamaño de poro e isotermas de volumen de adsorción-desorción de nitrógeno

La composición química no es solamente el factor determinante de la actividad de un catalizador. En muchos casos, las características físicas de los catalizadores tales como el área superficial, la porosidad de la partícula, el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro influyen significativamente la actividad y selectividad para una reacción específica.

En la evaluación de catalizadores industriales, la velocidad de conversión total por unidad del volumen del reactor es de importancia. Sin limitaciones de transferencia de masa y de calor esta velocidad es proporcional al área superficial activa expuesta al fluido por unidad de volumen o peso del catalizador.

Los poros encontrados en catalizadores industriales son divididos en tres grupos [91]:

- a) Macroporos (diámetro > 50 nm, 500 \AA)
- b) Mesoporos (diámetro entre 2 nm y 50 nm, 20 \AA y 500 \AA)
- d) Microporos (diámetro < 2 nm, 20 \AA).

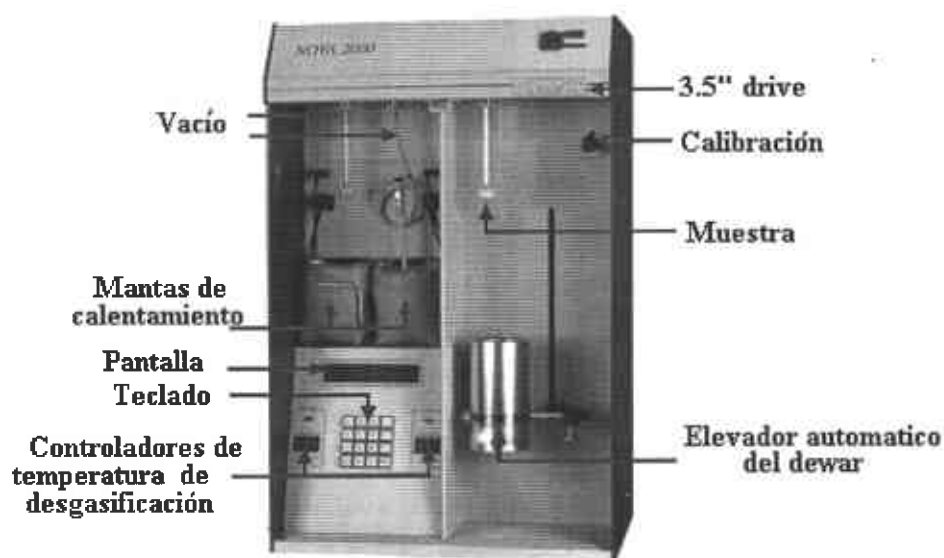


Figura 14. Equipo QANTACHROME NOVA 1000.

Las áreas superficiales específicas de los catalizadores fueron medidas con un QANTACHROME NOVA 1000 por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por dos horas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de la adsorción de nitrógeno. También fue posible obtener distribución y tamaño de poros, así como las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno.

La adsorción de un gas sobre un sólido y en espacios porosos es un fenómeno complejo que involucra interacción de masa y energía y cambios de fase. La adsorción física de gases por sólidos incrementa con la disminución de la temperatura y con el incremento de la presión. La cinética y termodinámica de adsorción ha sido extensamente estudiada, pero cuando el área superficial y la estructura del poro son el objeto de interés, el procedimiento de investigación conduce a establecer lo que es una isoterma de adsorción (o desorción). La isoterma de adsorción (o desorción) es una medición de la cantidad molar de gas n (o volumen estándar V_a) adsorbido, o liberado a temperatura constante por la superficie del sólido inicialmente limpia como una función de la presión del gas. Frecuentemente el análisis es realizado a una temperatura criogénica, usualmente nitrógeno líquido a su punto de ebullición ($196\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica). Por regla se ha establecido que la cantidad de gas adsorbido esta expresado como su volumen a condiciones estándar de temperatura y presión ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 760 torr), mientras que la presión es expresada como una presión relativa la cual es la presión actual del gas P dividida por la presión de vapor P_0 del gas adsorbido a la temperatura a la cual el análisis es realizado [91].

Las isotermas de adsorción siguen generalmente una de los 6 tipos mostrados en la Figura 15, los cuales están asociadas a las características de los poros de los materiales. El tipo 1 corresponde a materiales que tienen poros extremadamente pequeños. Los tipos 2 y 4 son indicativos de materiales no porosos o a materiales que tienen poros relativamente grandes (en el rango de los mesoporosos) y los tipos 3 y 5 es para los casos en los que las moléculas adsorbidas, tienen gran afinidad entre ellas y no por el sólido en análisis. La isoterma de tipo 6, es indicativa de un sólido no poroso, con una superficie casi completamente uniforme [91].

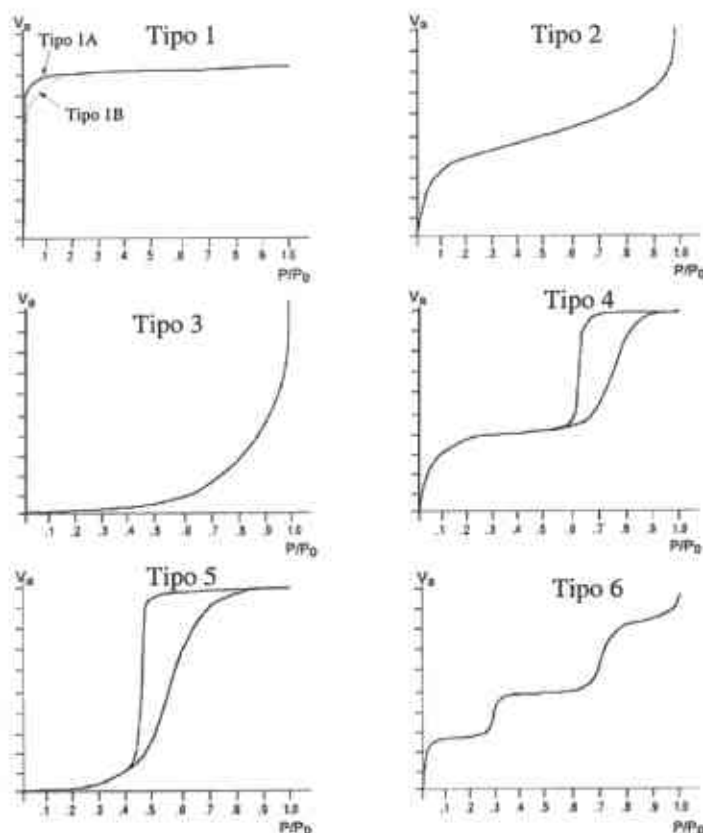


Figura 15. Los seis tipos básicos de isothermas de adsorción de nitrógeno [91].

Una isoterma de adsorción hipotética para materiales no porosos, como la isoterma del tipo 2, incrementa rápidamente a bajas presiones relativas, muy moderadamente a presiones relativas intermedias y después incrementa rápidamente a presiones relativas cercanas a la unidad. El incremento inicial en la curva es a causa de que las moléculas adsorbidas interactúan primero con las regiones más energéticas de la superficie del sólido y después con las regiones menos energéticas. En los puntos intermedios de la curva, moléculas de gas adicionales son adsorbidas sobre sitios ya ocupados, por ejemplo capas adicionales son formadas. El fuerte incremento al final de la curva es a causa de que el gas adsorbido está siendo condensado a un líquido. Para las isothermas como la del tipo 4, ocurre de manera similar a la anterior, excepto que ésta incrementa rápidamente en las zonas intermedias y

muestra una amplia histéresis en lugar de una regresión cercana a la curva de adsorción [91].

2.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) fue realizada en un Philips X Pert MPD diffractometer con monocromador de grafito, usando radiación de Cu K α , a las condiciones siguientes: barrido de 0 a 80 ° en un ángulo de 2 θ con longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, corriente de 40 Kv e intensidad de 30 mA.

La técnica de Difracción de Rayos X sirve para determinar las distancias interplanares. Los rayos X con una longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{ Sen } \theta$$

Donde λ es la longitud de onda conocida, θ es el ángulo de difracción y d_{hkl} es la distancia interplanar. Si se fija la longitud de onda, los átomos de una familia de planos en particular ocasionan que los rayos X se difracten en un ángulo específico.

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0.5 a 2 \AA , sobre la muestra. El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción 2 θ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del material. Un espectro de difracción de rayos X consiste en la representación de pares de valores intensidad-ángulo de difracción y es característico de cada material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada

especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas.

2.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, que captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Para la formación de imagen se usan los electrones secundarios emitidos de la superficie de la muestra y los rayos X característicos son designados para el microanálisis y de esta manera medir la composición atómica de los sólidos.

Con el objetivo de conocer y observar las características morfológicas de los catalizadores, se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV con filamento de W, analizando varios campos a diferentes magnificaciones (500, 3000 y 5000 aumentos). La composición superficial del catalizador de manera semicuantitativa, fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva (sus siglas en inglés EDS), usando el método EDAX CDU Leap Detector, se tomaron dos análisis de zonas diferentes.

2.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

De la información producida por los electrones transmitidos el MET forma una imagen de la muestra, en este caso se tomaran micrografías en MET a diferentes amplificaciones. El estudio se realizó en un microscopio Philips CM200 con filamento de LaB₆. Las muestras se prepararon por dispersión en ultrasonido usando isopropanol como solución dispersora, posteriormente las muestras fueron montadas en una microrejilla de carbón soportada sobre una rejilla de cobre.

EQUIPO UTILIZADO

1. Preparación de Muestras

- Matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Probeta de 100 mL
- Parrilla con agitador magnético
- Agitador magnético
- Vasos de precipitados de 250, 100 y 50 mL
- Termómetro (-10°C-150°C)
- Pipetas
- Estufa
- Horno tubular programable
- Soporte Universal
- Tubo de cuarzo
- Vidrios de reloj
- Varillas de vidrio
- Pinzas para crisol
- Crisoles
- Mallas número 25 y 45
- Refrigerador

2. Caracterización

- ▶ Analizador STD 2960 DTA-TGA
- ▶ Quantachrome NOVA 1000 series. (BET)
- ▶ Difractómetro Philips X Pert MPD
- ▶ Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL JSM-5800LV
- ▶ Microscopio Electrónico de Trasmisión Philips CM200 con filamento de LaB₆
- ▶ Reactor alta presión tipo batch, modelo 4520
- ▶ Cromatógrafo de Gases, Perkin Elmer Autosystem XL

REACTIVOS USADOS

Reactivo	Formula	P.M	% Pureza	Proveedor
Metatungstato de amonio	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ * xH ₂	2938.41	-	Aldrich
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	35.04	al 28 %	J.T. Baker
Tiotungstato de amonio	(NH ₄) ₂ WS ₄	348.16	-	-
Tiotungstato de tetrametil amonio	[(CH ₃) ₄ N] ₂ WS ₄	460.40	-	-
Tiotungstato de tetrapropil amonio	[(C ₃ H ₇) ₄ N] ₂ WS ₄	684.83	-	-
Tiotungstato de tetrabutil amonio	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ WS ₄	797.04	-	-
Bromuro de tetrametil amonio	(CH ₃) ₄ NBr	154.06	98	Aldrich
Bromuro de tetrapropil amonio	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	266.27	98	Aldrich
Bromuro de tetrabutil amonio	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	322.38	99	Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	40.0	98.3	J.T. Baker
Agua destilada	H ₂ O	18.0	-	-
Butóxido de titanio IV	Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	340.36	97%	Aldrich
Tri-sec-butóxido de aluminio	Al[O(CH ₃)CHC ₂ H ₅] ₃	246.33	97%	Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₇ OH	60.09	99.9	J.T. Baker
Ácido nítrico	HNO ₃	63.013	-	J.T. Baker
Alcohol etílico	C ₂ H ₅ OH	46.069	99.9	J.T. Baker
Nitrato de níquel hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	290.81		J.T. Baker
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈	184.26	99	Acros
Decahidronaftaleno, mezcla cis y trans (Decalina)	C ₁₀ H ₁₈	138.25	98	Acros

GASES USADOS: N₂, H₂S, H₂, Aire, He.

3. Resultados y Discusión

En este trabajo de investigación se muestran los resultados de dos series de catalizadores, la primera de ellas corresponde a catalizadores máxicos a partir de la descomposición de tiometalatos orgánicos y la segunda a catalizadores soportados en un óxido mixto de aluminio-titanio, preparado mediante el proceso Sol-Gel.

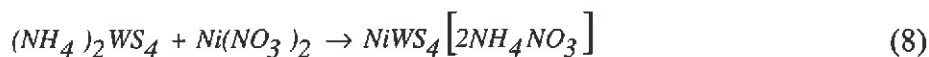
3.1. Catalizadores Máxicos

A esta serie de catalizadores se les realizó la caracterización necesaria para conocer un poco más de sus propiedades, entre los ensayos realizados están ATG-ATD, área superficial por el método BET, comportamiento de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de tamaño de poro por el método BJH (propuesto por Barrett, Joyner y Halenda), DRX, MEB, análisis químico por EDS, MET y determinación de la selectividad y actividad catalítica en la reacción HDS del DBT.

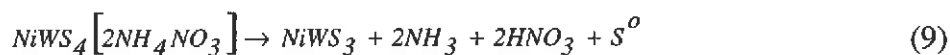
3.1.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)

El análisis ATG-ATD fue usado para caracterizar la descomposición térmica de los precursores bimetalicos: Ni/TTA, Ni/TTTMA, Ni/TTTPA y Ni/TTTBA siguiendo el método propuesto por Pedraza *et al.* [61]. Las curvas de descomposición térmica y temperaturas de transición de los precursores son reportadas en las Figuras 17-20 y en las Tablas 3-6 respectivamente. Se observaron pequeñas cantidades de pérdidas de peso a bajas temperatura para los precursores Ni/TTA (2%) y Ni/TTTMA (3%), la cual puede ser asociada a la eliminación de agua o impurezas como se reportó por Alonso *et al.* [88].

Durante la preparación del precursor Ni/ATT, el nitrato de níquel reacciona primero con el tiotungstato de amonio (TTA), como se muestra en la ecuación 8.



La descomposición térmica del precursor Ni/ATT de acuerdo a la Figura 16, ocurre en una sola etapa como lo muestra la ecuación 9.



Esta etapa de descomposición es fuertemente exotérmica y ocurre entre 77-250 °C, con una pérdida de peso de 33 % (36 % teórico). La pérdida de especies produce un pico exotérmico, el cual aparece a 177 °C.

La descomposición de precursores bimetalicos a partir de grupos alquílicos, ocurre en dos etapas. Como era de esperarse, la pérdida de peso incrementa a medida que la cadena alquílica es mayor. El mecanismo de descomposición de estos precursores es complicado, debido a que el nitrato de níquel reacciona primero con los grupos de tetraalquilamonio (metil, propil y butil) formado complejos, como se muestra en las ecuaciones 10-17.

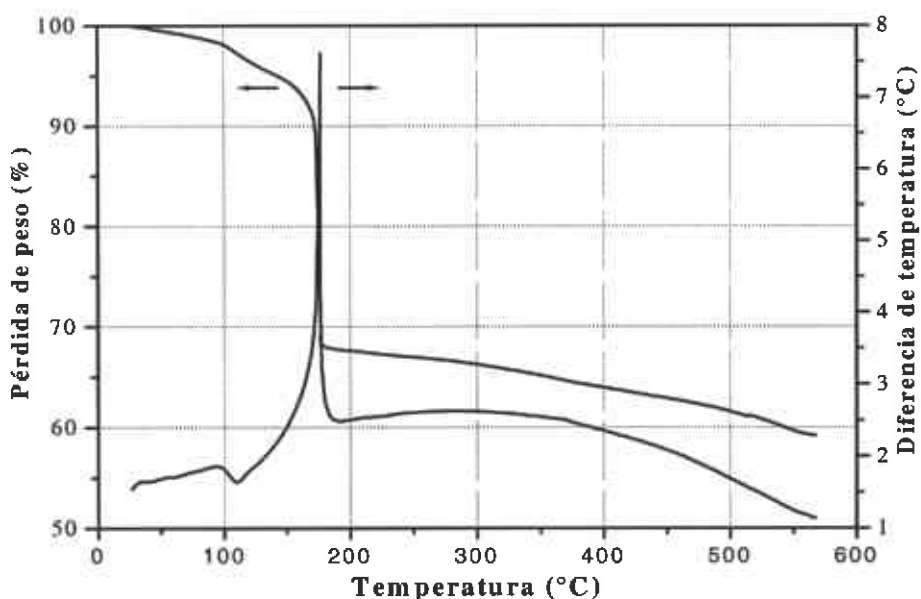


Figura 16. ATG-ATD del precursor Ni/TTA en atmósfera de N₂.

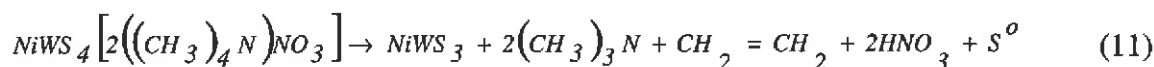
	Ni/TTA
T_{-1} (°C)	77
Δw_{-1} , % pérdida peso (experimental)	2
T_1 (°C)	77
T_2 (°C)	250
Δw_1 , % pérdida de peso (experimental)	33
Δw_1 , % pérdida de peso (teórico)	36
asumiendo pérdida como:	$2\text{NH}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{S}^0$
Residual, % peso (experimental)	67
Residual, % peso (teórico)	64
Asumiendo residuo como:	NiWS_3

Tabla 3. Tabla resumen de las temperaturas de transición del Ni/TTA por ATG-ATD.

En la ecuación 10, se presenta la síntesis del complejo bimetálico entre el TTTMA y el nitrato de níquel.



La primera etapa de descomposición ocurre en el rango de temperatura 97-330 °C como se muestra en la Figura 17, con un amplio pico exotérmico, en el cual la pérdida no es tan clara debido a que las especies orgánicas abandonan el sistema lentamente, ocurriendo una pérdida de peso de 48 % del material (47.4 % teórico), correspondiente a la eliminación de compuestos orgánicos, ácido nítrico y azufre como se muestra en la ecuación 11.



La segunda etapa de descomposición es endotérmica y termina a 430 °C. La pérdida de peso es 4.0 % (4.9 % teórico) y corresponde a la eliminación de azufre, como se presenta en la ecuación 12.



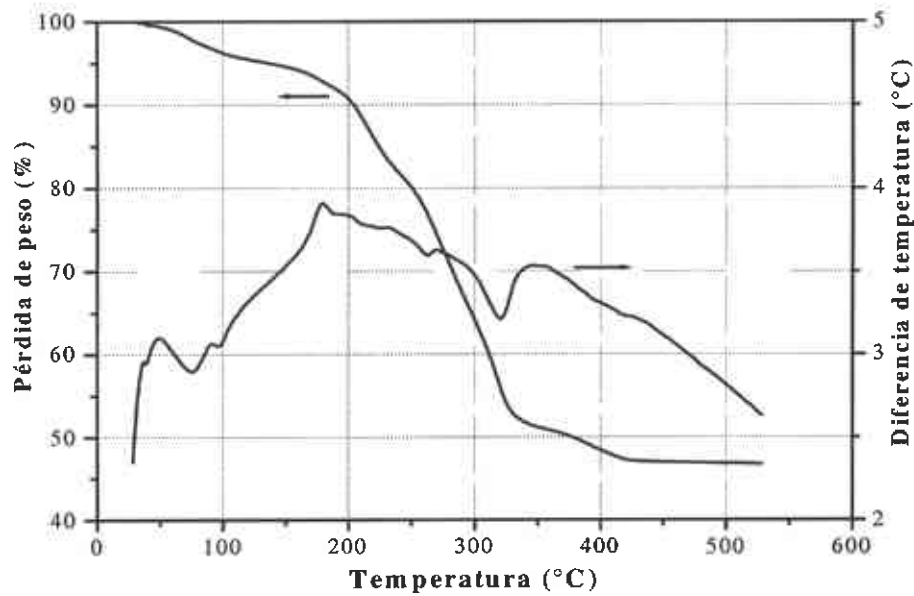
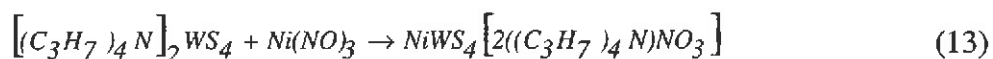


Figura 17. ATG-ATD del precursor Ni/TTTMA en atmósfera de N₂.

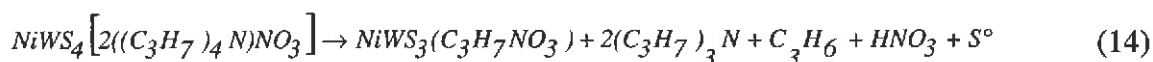
Ni/TTTMA	
T_{-1} (°C)	97
Δw_{-1} , % pérdida peso (experimental)	3
T_1 (°C)	97
T_2 (°C)	330
Δw_1 , % pérdida de peso (experimental)	48
Δw_1 , % pérdida de peso (teórico)	47.4
asumiendo pérdida como:	$2(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{S}^\circ$
T_3 (°C)	430
Δw_2 , % pérdida de peso (experimental)	4.0
Δw_2 , % pérdida de peso (teórico)	4.9
Asumiendo pérdida como:	S°
Residual, % peso (experimental)	48
Residual, % peso (teórico)	47.7
Asumiendo residuo como:	NiWS_2

Tabla 4. Resumen de la descomposición térmica del precursor Ni/TTTMA por ATG-ATD.

De igual manera, la síntesis del precursor bimetalico Ni/TTTPA, se obtiene mediante la reacción del TTTPA con el nitrato de níquel, como se presenta en la ecuación 13.



En la Figura 18 esta reportado el termograma de este precursor, en el cual, la primera etapa de descomposición muestra varios picos exotérmicos, en el rango de temperatura de 97 y 290 °C. La pérdida de peso resultante fue del 50 % (49 % teórico), correspondiente a la eliminación de compuestos de tripropil amina, propeno, ácido nítrico y azufre como lo indica la ecuación 14.



La segunda etapa es endotérmica y termina a 400 °C, con una pérdida de peso de 10.5 % (12 % teórico) y corresponde a la eliminación de propeno y ácido nítrico, dejando un residuo rico en azufre y que ocurre de acuerdo a la ecuación 15.

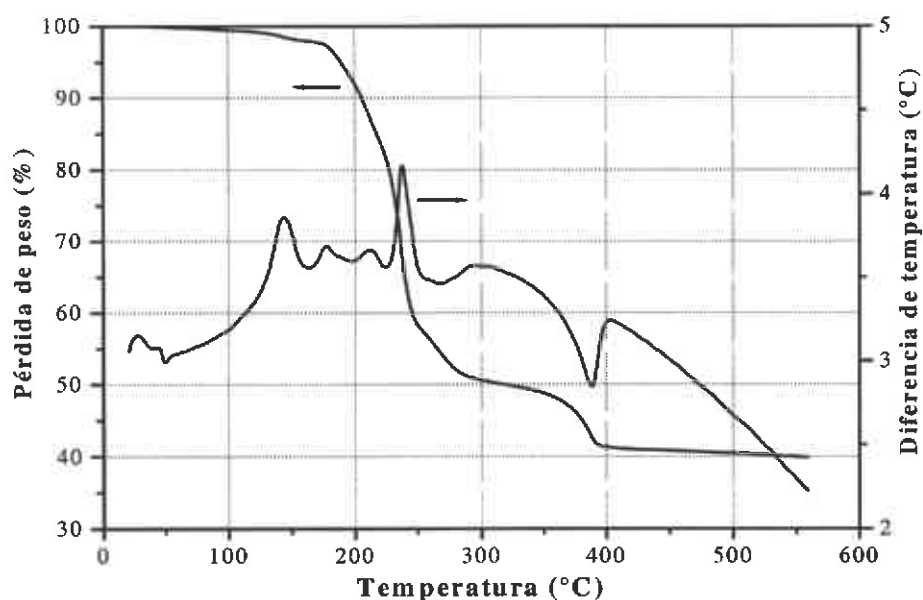
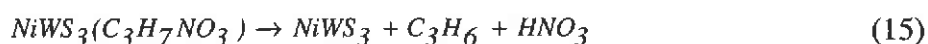
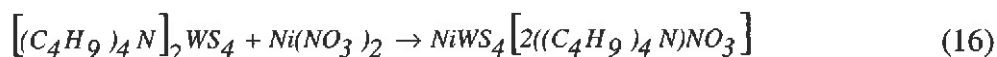


Figura 18. ATG-ATD del precursor Ni/TTTPA bajo atmósfera de N₂.

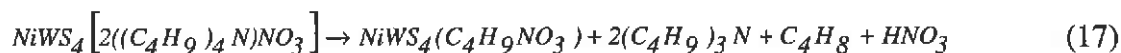
	Ni/TTTPA
T_1 (°C)	97
T_2 (°C)	290
Δw_1 , % pérdida de peso (experimental)	50
Δw_1 , % pérdida de peso (teórico)	49.0
asumiendo pérdida como:	$2(C_3H_7)_3N + C_3H_6 + HNO_3 + S^\circ$
T_3 (°C)	400
Δw_2 , % pérdida de peso (experimental)	10.5
Δw_2 , % pérdida de peso (teórico)	12.0
Asumiendo pérdida como	$C_3H_6 + HNO_3$
Residual, % peso (experimental)	39.5
Residual, % peso (teórico)	39.0
Asumiendo residuo como:	$NiWS_3$

Tabla 5. Resumen de ATG-ATD de la descomposición del precursor Ni/TTTPA.

El análisis termogravimétrico para el precursor inicial propuesto del Ni/TTTBA fue de acuerdo a la ecuación 16.



La descomposición del precursor propuesto ocurre en dos etapas como se muestra en la Figura 19. La primera etapa de descomposición es representada por la ecuación 17 y ocurre en el rango de temperatura de 100 a 300 °C, mostrando dos picos exotérmicos a 177 y 273 °C con una pérdida de peso de 52.0 % (50 % teórico), que corresponde a pérdida de grupos de butil, como lo muestra la reacción 17.



La segunda etapa termina a 400 °C, mostrando también un pico exotérmico. La pérdida de peso es de 10 % (12.0 % teórico) y corresponde a la eliminación de especies orgánicas y ácido nítrico. Es muy importante observar que de acuerdo al análisis, el azufre no fue eliminado en esta etapa y mantiene la relación S/W igual al inicial, como es mostrada en la ecuación 18.

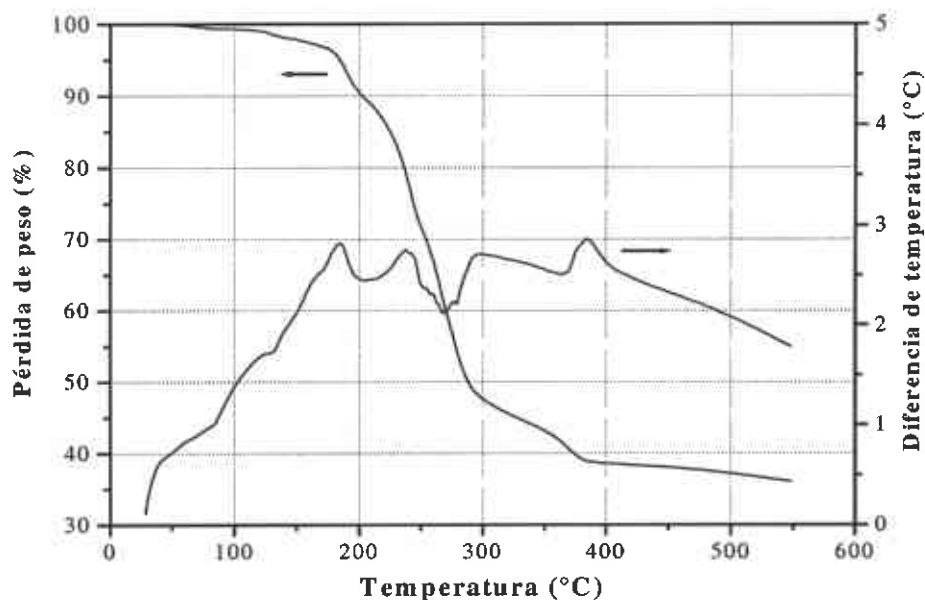
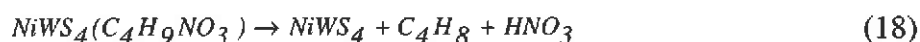


Figura 19. ATG-ATD del precursor Ni/TTTBA bajo atmósfera de N₂.

	Ni/TTTBA
T_1 (°C)	100
T_2 (°C)	300
Δw_1 , % pérdida de peso (experimental)	52.0
Δw_1 , % pérdida de peso (teórico)	50.0
Asumiendo pérdida como:	$2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{HNO}_3$
T_3 (°C)	400
Δw_2 , % pérdida de peso (experimental)	10.0
Δw_2 , % pérdida de peso (teórico)	12.0
Asumiendo pérdida como:	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HNO}_3$
Residual, % peso (experimental)	38
Residual, % peso (teórico)	38
Asumiendo residuo como:	NiWS_4

Tabla 6. Resumen de descomposición del precursor Ni/TTTBA por ATG-ATD.

Como mostraron los resultados de análisis térmico, la descomposición de los precursores nos da idea de la estructura formada o las etapas de transición durante la descomposición de los mismos en atmósfera de nitrógeno, esto puede sugerir que quizá durante la descomposición de los precursores mediante la activación *ex situ* o *in situ* esto ocurra. También se pudo apreciar que el residuo corresponde a materiales con una relación de S/W mayor o igual a 2. Es importante observar que en el precursor Ni/TTTBA no fue posible la eliminación de átomos de azufre de su estructura, esto quizá debido al complejo formado de la mezcla de nitrato de níquel y tiotungstato de tetrabutylamonio. Por otro lado, los resultados muestran que las temperaturas de descomposición de los catalizadores obtenidos a partir de grupos alquílicos son superiores en comparación con la temperatura de descomposición del catalizador obtenido a partir de TTA, en este último la descomposición en una etapa, ocurre con un fuerte pico exotérmico.

3.1.2. Caracterización por adsorción de nitrógeno

3.1.2.1. Área superficial específica BET

Las áreas superficiales para los catalizadores máxicos, son reportadas en la Tabla 7. El área superficial de los catalizadores activados *ex situ* fue determinada antes y después de la reacción de HDS, mientras que las áreas de los catalizadores *in situ* fueron medidas después de la prueba catalítica. Como era de esperarse, las diferentes condiciones experimentales usadas para ambos métodos de activación (*ex situ* o *in situ*), influyeron en las áreas superficiales específicas de los catalizadores.

El modo de activación *in situ*, generalmente conduce a obtener áreas superficiales más altas que aquellas obtenidas por la activación *ex situ*, con excepción de los catalizadores obtenidos a partir del tiotungstato de amonio (Ni/H-WS₂ *in situ* y Ni/H-WS₂ *ex situ*); sin embargo, estas áreas superficiales son relativamente bajas (4 a 34 m² g⁻¹) en comparación a las áreas superficiales reportadas por Nava *et al.* [65] para catalizadores de MoS₂ promovidos con cobalto y los catalizadores de MoS₂ no promovidos reportados por Alonso *et al.* [92], en sus estudios ellos reportaron que las áreas superficiales dependen del tamaño

del grupo alquílico, obteniendo áreas mayores a los $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando los precursores son descompuestos *in situ* durante la reacción de HDS del DBT.

Los catalizadores *ex situ* no presentan cambios significativos en sus áreas superficiales después de la reacción de HDS, por lo que se sugiere que con la activación *ex situ* se obtienen catalizadores más estables frente a las condiciones de reacción.

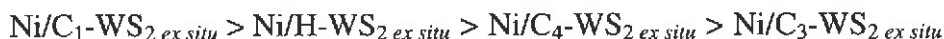
Catalizador	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	
	Antes de HDS	Después de HDS
Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i>	18	19
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i>	21	20
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>ex situ</i>	4	45
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>ex situ</i>	12	10
Ni/H-WS ₂ <i>in situ</i>	-	16
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	34
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	29
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	24

Tabla 7. Áreas superficiales específicas de los catalizadores másicos, antes y después de la reacción de HDS.

Independientemente del grupo alquílico presente en el precursor, los catalizadores preparados mediante la activación *in situ*, en general, muestran áreas superficiales mayores que aquellos catalizadores activados *ex situ* y que concuerda a los estudios realizados por Alonso *et al.* [62-65]. El método de activación (*ex situ* o *in situ*) de los catalizadores obtenidos a partir de Ni/TTA, no influyó en las áreas superficiales, ya que estos presentan áreas superficiales muy similares. El área superficial más baja corresponde al catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ*, con valores de 4.3 y $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ antes y después de reacción respectivamente.

En lo que respecta a la influencia del grupo alquílico, no se puede apreciar una tendencia clara en los catalizadores activados *ex situ* (ver Tabla 7). Sin embargo, en estos

catalizadores se puede apreciar que a medida que la cadena alquílica del precursor incrementa, el área superficial disminuye como sigue:



3.1.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

En las Figuras 20 y 21, se encuentra reportado el comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores *ex situ* antes y después de la reacción de HDS, respectivamente. En la Figura 22 se presentan las isotermas de los catalizadores *in situ* después de la reacción de HDS. La forma de la histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, está relacionada con la forma de los poros del catalizador, es decir, que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que el camino de desorción corresponderá al diámetro de entrada al poro.

Se puede apreciar que en general pertenecen a isotermas del tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos [91], ya que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presiones relativas entre 0.08-0.4, además de que con este tipo de isoterma se facilita mucho la determinación del área superficial, solo el catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ* antes y después de reacción presenta isotermas del tipo I, que corresponden a materiales con microporosidad. Generalmente, las isotermas presentan valores de presiones relativas de 0.4 para la adsorción-desorción de nitrógeno, lo cual coincide con la literatura [91, 93].

Dentro de los catalizadores preparados por el método *ex situ*, el catalizador Ni/C₁-WS₂ *ex situ* presentó el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (36 cc/g) y también pertenece a la mayor área obtenida para los catalizadores *ex situ* (Tabla 7). Además se puede apreciar, que para estos catalizadores las isotermas tienen un comportamiento similar antes y después de la reacción de HDS con un volumen de adsorción muy semejante, lo que afirma que poca reestructuración ocurrió durante la prueba catalítica y que puede verse reflejado en las áreas superficiales.

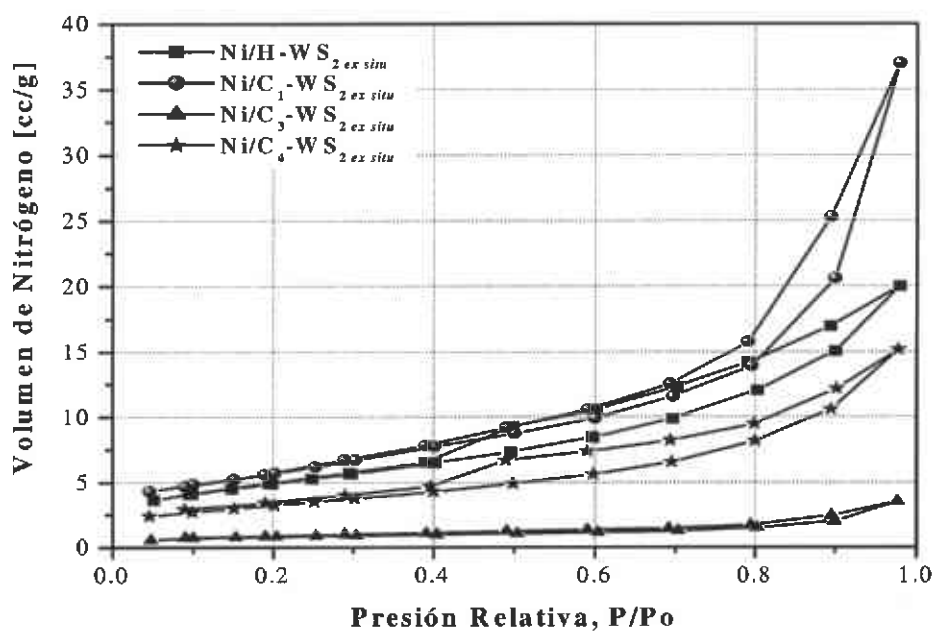


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores *ex situ* antes de reacción HDS.

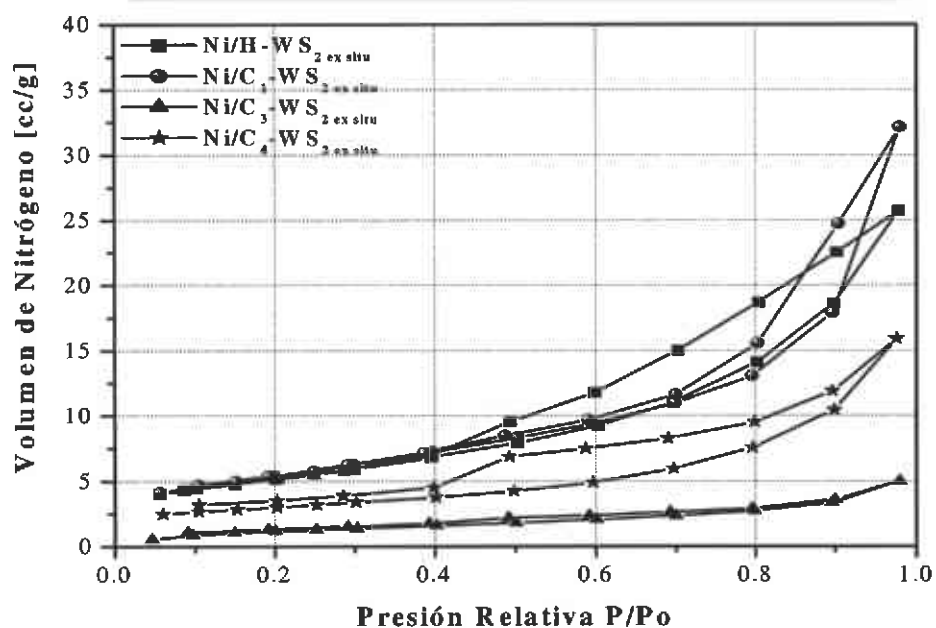


Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores *ex situ* después de reacción HDS.

Respecto a los catalizadores *in situ*, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se encuentran reportadas en la Figura 22, la cual muestra que todas las isothermas tienen un comportamiento similar y pertenecen a isothermas del tipo IV, mostrando la siguiente tendencia en volumen de adsorción: Catalizador Ni/C₁-WS₂ *in situ* (43 cc/g); Ni/C₃-WS₂ *in situ* (33 cc/g); Ni/H-WS₂ *in situ* (31 cc/g) y Ni/C₄-WS₂ *in situ* (30 cc/g).

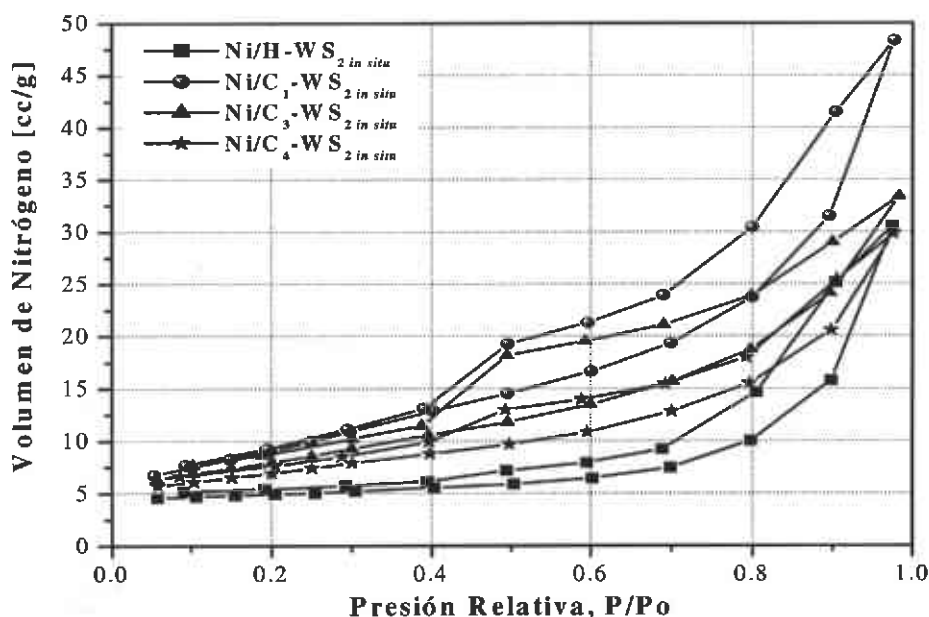


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores *in situ* después de reacción.

En general todas las isothermas (Figuras 20-22), no presentan una tendencia clara en el comportamiento de adsorción del volumen de nitrógeno, dependiente del método de activación o una influencia de la cadena alquílica.

3.1.2.3. Distribución y tamaño de poro por el método BJH

En catálisis, es muy importante determinar el diámetro de poro de los materiales, ya que todas las reacciones catalíticas ocurren en la superficie y dentro de los poros. Por lo tanto, el diámetro de entrada del cuello del poro juega un papel primordial en la difusión de los

reactantes hacia dentro del mismo. Al igual que el diámetro del cuello, el diámetro de la cavidad también tiene importancia, especialmente en las reacciones donde habrá depósito de impurezas como producto de la reacción. Mientras más grande es el diámetro de la cavidad, supone un mayor volumen de poros, por tanto habrá más espacio para las impurezas, proporcionando de esta manera una mayor vida útil al catalizador [93].

Las Figuras 23 y 24 muestran la distribución y tamaño de poro antes y después de la reacción respectivamente, de los catalizadores activados *ex situ*. Se puede apreciar que el diámetro de poro se encuentra en el rango de 20 a 45 Å y que de acuerdo a la clasificación de IUPAC [91] se encuentran dentro de los materiales mesoporosos (20-500 Å). Es importante observar que los catalizadores Ni/H-WS₂ *ex situ* y Ni/C₄-WS₂ *ex situ*, presentan un diámetro de poro definido en un máximo de 35 Å, mientras que los catalizadores Ni/C₁-WS₂ *ex situ* y Ni/C₃-WS₂ *ex situ* muestran dos rangos de diámetro de poro, los cuales son de 20-30 Å y de 30-45 Å, manteniendo su magnitud de poro después de la reacción de HDS.

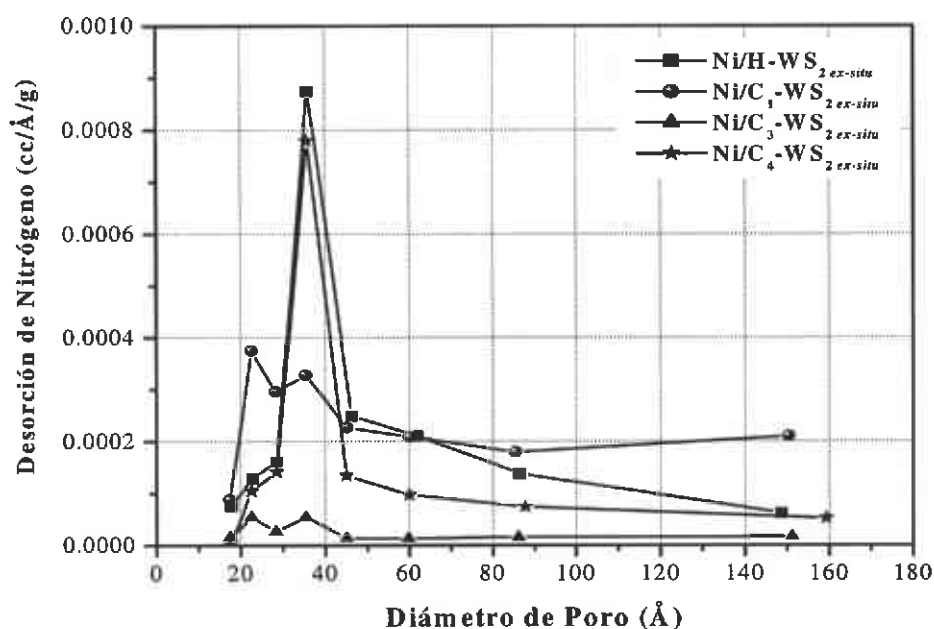


Figura 23. Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores másicos activados *ex situ* antes de reacción HDS.

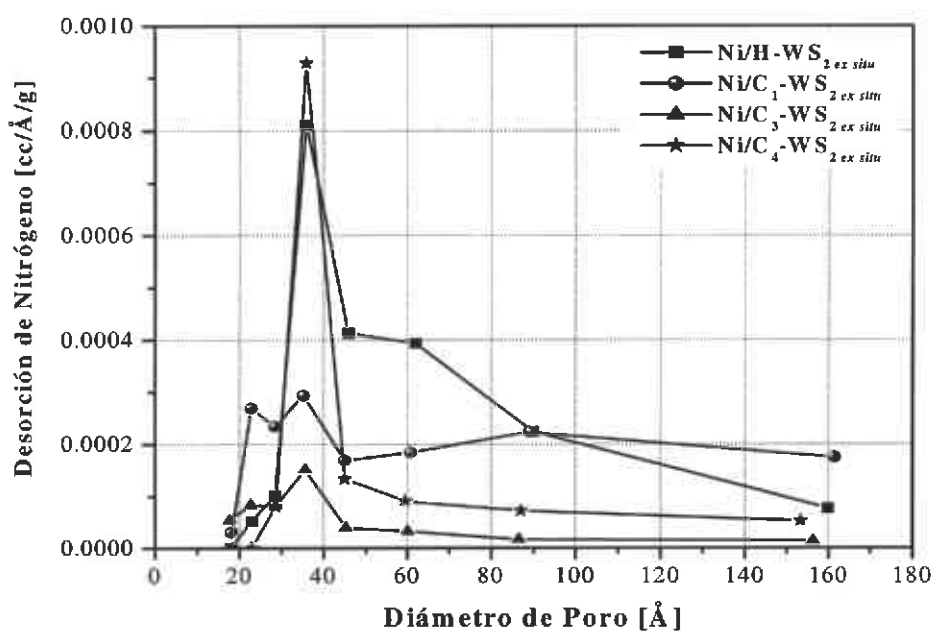


Figura 24. Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores másicos activados *ex situ* después de reacción HDS.

La Figura 25, muestra la distribución de diámetro de poro de los catalizadores activados *in situ*, éstos también se encuentran clasificados dentro de los materiales mesoporosos, mostrando un rango definido de diámetro de poro de 30 a 45 Å, que es comparable a los valores de diámetro de poro obtenidos para los catalizadores activados *ex situ*. Por lo que, el método de activación no influyó en la magnitud de diámetro de poro, pero si en la distribución

Dentro de ambos métodos de activación (*in situ* y *ex situ*), no se observa un orden o tendencia del volumen de desorción, por ejemplo para los catalizadores Ni/C₁-WS₂ *ex situ* y Ni/C₃-WS₂ *ex situ* el volumen de desorción de nitrógeno es menor comparado con los catalizadores homólogos preparados por activación *in situ* (Ni/C₁-WS₂ *in situ* y Ni/C₃-WS₂ *in situ*).

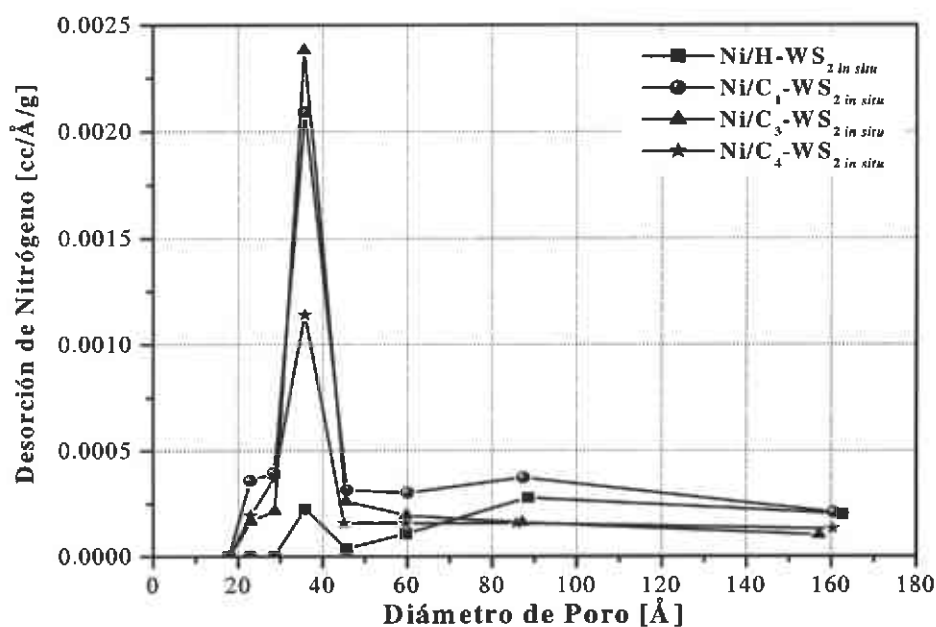


Figura 25. Distribución y tamaño de diámetro de poro de catalizadores másicos activados *in situ* después de reacción HDS.

3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los catalizadores *ex situ* antes y después de reacción se encuentran reportados en las Figuras 26 y 27, respectivamente. En la Figura 28 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores *in situ* después de la reacción de HDS. Se puede considerar que en general, todos los catalizadores presentan estructuras pobremente cristalinas, también es importante señalar que el catalizador Ni/H-WS₂ *ex situ* no presenta los picos característicos del WS₂ antes de HDS. La ausencia de cualquier pico de difracción en este catalizador está de acuerdo a lo reportado [94, 95] con la formación de una estructura amorfa de WS₃; lo cual también coincide con los resultados de ATG-ATD en los cuales la descomposición del precursor Ni/TTA pudiera conducir a la formación de la fase WS₃ con Ni, ya que la relación S/W=3. Después de la reacción de HDS este catalizador, exhibe señales débiles correspondientes a la fase de WS₂ pobremente cristalino reportado también por Chianelli [96]. Aun cuando el catalizador contiene Ni, el patrón de difracción no presenta señales correspondientes a las fases de sulfuro de níquel, indicando que el níquel

esta muy bien disperso en la matriz del catalizador, probablemente formando fuertes enlaces con el sulfuro de tungsteno, debido a que no se observó segregación de fases después de la reacción de HDS. Probablemente, este catalizador (Ni/H-WS₂ *ex situ*) esta compuesto de partículas de WS₂ promovidas por níquel, con muy pocas capas de apilamiento lo cual coincide a los estudios realizados por Chianelli [96]. Los catalizadores que provienen de precursores orgánicos (Ni/C₁-WS₂, Ni/C₃-WS₂ y Ni/C₄-WS₂), mostraron fuertes señales de difracción en la dirección (002), de hecho se podría decir que el catalizador Ni/C₁-WS₂ *ex situ*, presenta mayor apilamiento de las capas de WS₂ con respecto a los catalizadores Ni/C₃-WS₂ y Ni/C₄-WS₂. Más aún, estos catalizadores a partir de precursores alquílicos, presentan picos asignados a fases de sulfuro de níquel, cuyas intensidades disminuyen después de la reacción de HDS, lo que puede indicar que una redispersión de níquel pudo haber ocurrido durante la reacción.

La Figura 28 muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores activados *in situ*. Estos catalizadores también presentan estructuras pobremente cristalinas, con poco apilamiento de capas de WS₂ y algunos picos asignados a fases de sulfuro de níquel (Ni₉S₈, NiS_{1.03}), con excepción de la muestra Ni/H-WS₂ *in situ*, la cual no presenta segregación de fases de sulfuro níquel, lo que sugiere que ocurre una buena aceptación y dispersión del níquel en la fase activa.

En base a los resultados de DRX, se observa una influencia del método de activación, es decir, los catalizadores activados *in situ* (Figura 28), presentan señales más intensas de la fase de WS₂, en comparación a los catalizadores activados *ex situ* (Figuras 26 y 27), además en la preparación *in situ*, existe una mayor segregación de las fases de sulfuro de níquel especialmente para los catalizadores Ni/C₁-WS₂ *ex situ* y Ni/C₄-WS₂ *ex situ*. Por lo tanto, la presencia de un grupo alquílico en el precursor, condujo a la obtención de materiales catalíticos con mayor presencia en intensidad de las fases de sulfuro níquel, lo que no ocurre con los catalizadores *ex situ* e *in situ* obtenidos a partir del precursor TTA.

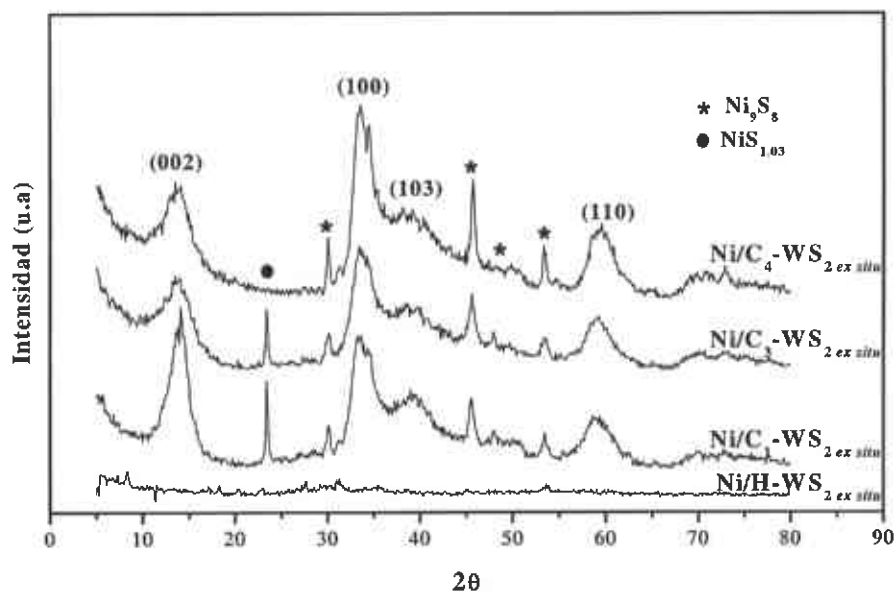


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores *ex situ* antes de reacción.

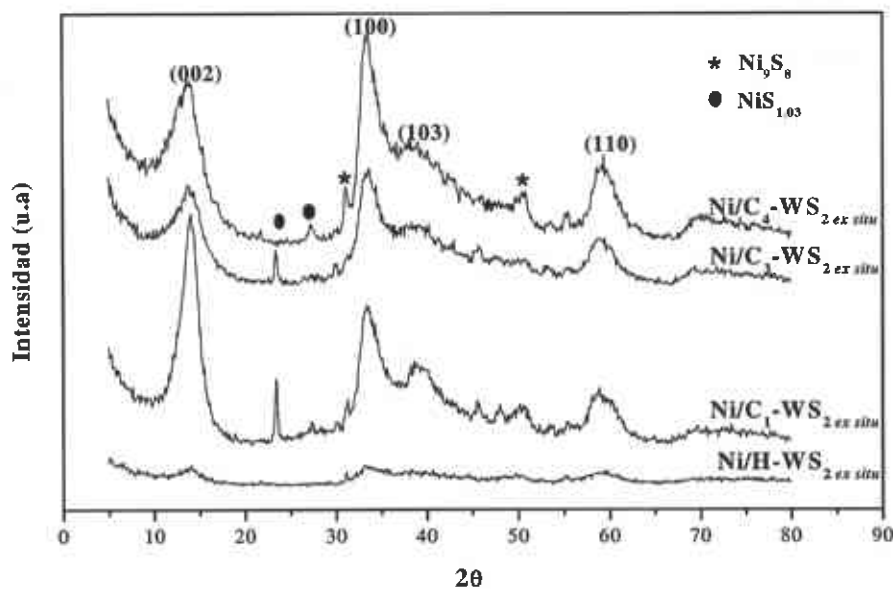


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores *ex situ* después de reacción de HDS.

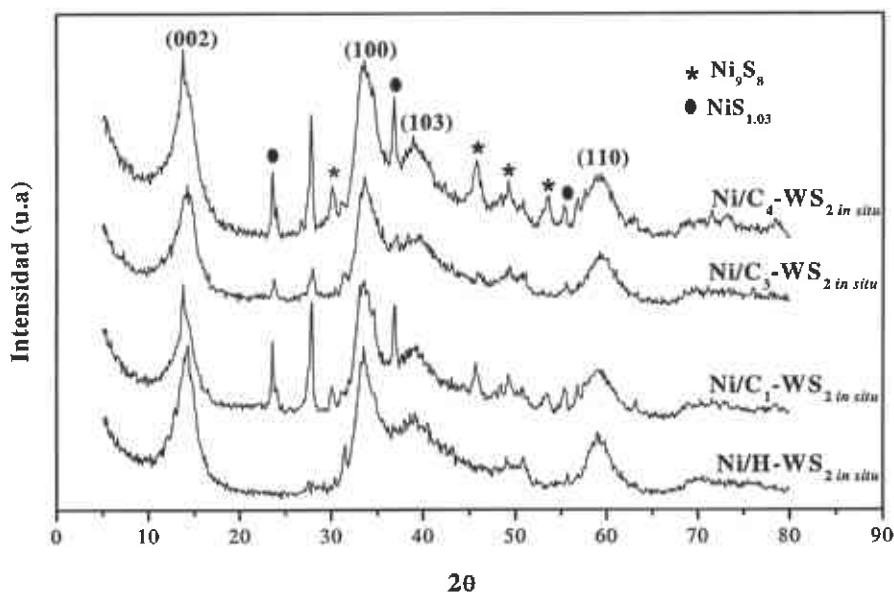


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores *in situ* después de reacción de HDS.

3.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las propiedades del WS_2 son comparables a las de los catalizadores MoS_2 no promovidos, cuando se usa un método similar de activación [36, 59, 97]. Sin embargo, algunas diferencias existen entre estos dos sistemas catalíticos (WS_2 y MoS_2), las cuales han sido atribuidas a una mayor resistencia a la sinterización y una mejor organización cristalina del WS_2 comparado con el MoS_2 [59, 98].

En la Figura 29, se encuentran reportadas las micrográficas de catalizadores activados *ex situ*, las cuales muestran una morfología de partículas aglomeradas y esponjosas con excepción del catalizador Ni/C_3-WS_2 *ex situ*, el cual presenta una morfología compacta con algunas cavidades. En general, la morfología de los catalizadores es similar antes y después de la reacción de HDS. Es interesante notar que el catalizador Ni/C_4-WS_2 *ex situ* presenta cavidades más grandes con cavidades internas antes de reacción.

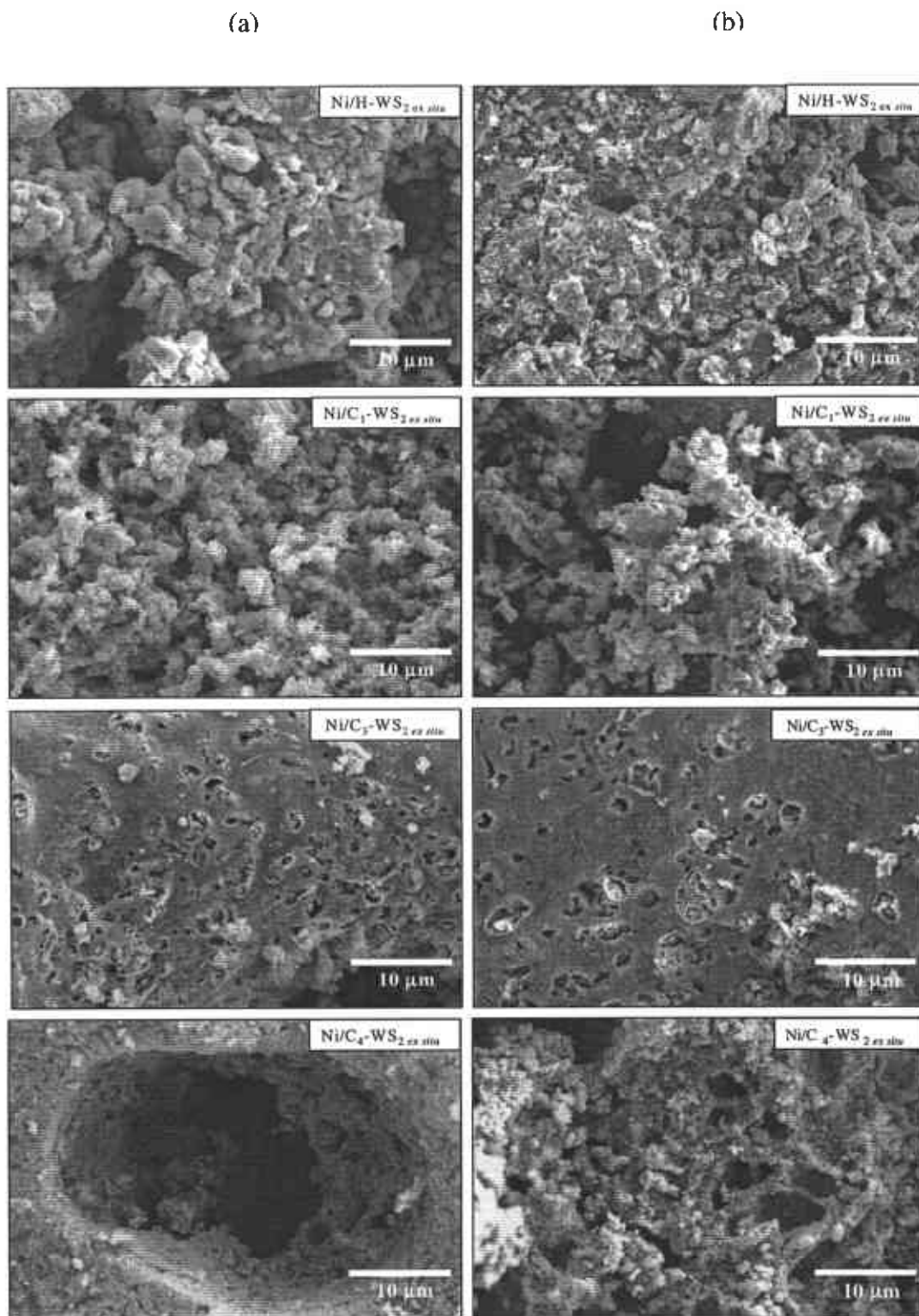


Figura 29. Micrografías de MEB de los catalizadores *ex situ* (a) antes y (b) después de reacción de HDS.

En la Figura 30 se muestran las micrografías de los catalizadores mediante la activación *in situ*, en la que se pueden apreciar estructuras de partículas aglomeradas y esponjosas, preferentemente en los catalizadores que provienen de precursores con grupos alquílicos (metil, propil y butil), esto es debido a que durante la descomposición de estos precursores, la parte orgánica sale del sistema en forma gaseosa como se menciona en el análisis termogravimétrico, dejando cavidades en las partículas de los catalizadores.

Los catalizadores obtenidos a partir del TTA ($\text{Ni}/\text{H}-\text{WS}_2$ *ex situ* y $\text{Ni}/\text{H}-\text{WS}_2$ *in situ*), no muestran gran cambio en su morfología, esto independiente del método de activación. Sin embargo, en aquellos catalizadores que han sido preparados a partir de grupos alquílicos algunos cambios morfológicos si han sido observados, los cuales dependen del método de activación y del grupo alquílico en uso.

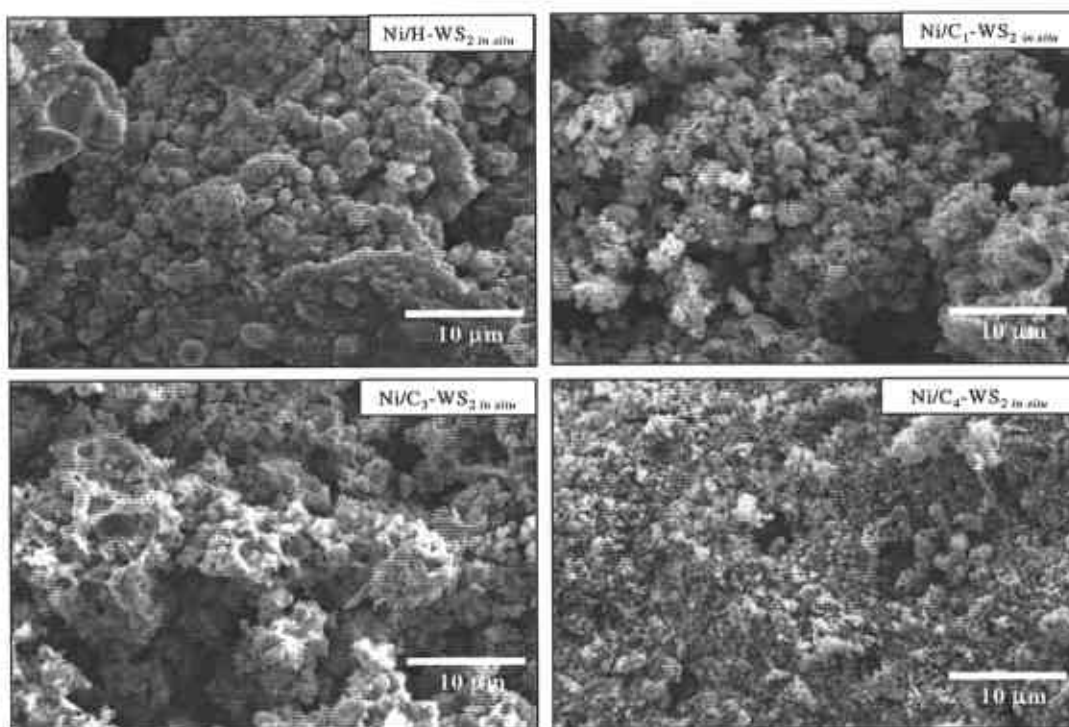


Figura 30. Micrografías de MEB de los catalizadores *in situ* después de reacción HDS.

3.1.5. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Las relaciones atómicas S/W, C/W and Ni/(Ni+W) de los catalizadores (*ex situ* o *in situ*) antes y después de la reacción de HDS son reportadas en la Tabla 8.

Los catalizadores preparados por el método *ex situ*, presentan relaciones atómicas S/W cercanos a los valores teóricos esperados ($S/W = 2$) y que corresponden con la estructura de WS_2 , esta relación se mantiene después de la reacción de HDS, con excepción del catalizador obtenido a partir de TTA que presenta una relación de $S/W=3.9$ antes de reacción y después de reacción esta relación disminuye a 2.3. Esto puede indicar que parte del azufre en exceso de este catalizador (Ni/H- WS_2 *ex situ*) fue fisisorbido durante el tratamiento de H_2S/H_2 (15 % v/v), por tanto cuando se somete a reacción de HDS este es removido fácilmente del catalizador como H_2S . Por otro lado, los demás catalizadores activados *ex situ* mantienen una relación similar de S/W después de reacción.

Referente al carbono presente en los catalizadores activados *ex situ* antes de la prueba catalítica y el carbono depositado durante la reacción de HDS, se puede observar que la relación C/W antes de la reacción de HDS es cercana a la unidad y que en general, en todos los catalizadores ocurrió un depósito de carbono después de HDS. Sin embargo, el catalizador Ni/C₃- WS_2 *ex situ* presenta la mayor relación de azufre, además de que es el más susceptible al depósito de carbono de acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 8.

Las relaciones atómicas $R = Ni/(Ni+W)$ de los catalizadores *ex situ*, resultaron muy cercanos a los valores teóricos esperados ($R = 0.5$) antes y después de la prueba catalítica; sin embargo, los catalizadores obtenidos del TTA son ligeramente más grandes que los valores esperados ($R = 0.5$).

En cuanto a los catalizadores preparados por el método *in situ*, generalmente todos los catalizadores presentan mayor contenido de azufre y carbono comparado con los preparados *ex situ*, como lo muestran los resultados reportados en la Tabla 8. La cantidad de azufre en exceso ($S/W = 2.9-5.6$) probablemente se encuentre fuera de la estructura del

WS₂, puesto que los patrones de difracción de rayos X muestran claramente la estructura del WS₂. Los catalizadores preparados a partir de un grupo alquílico, presentan segregación de fases de sulfuro de níquel que puede ser una causa de este exceso de azufre; sin embargo, el catalizador Ni/H-WS₂ *in situ* presenta la mayor cantidad de azufre (S/W = 5.6) y no presenta segregación de sulfuro de níquel, esto sugiere que probablemente el níquel se encuentre muy bien distribuido en el catalizador decorando los bordes del WS₂, o bien que el níquel se encuentre formando una estructura compleja con el WS₂, esta estructura compleja favorece fuertemente la sinergia entre Ni-W, ya que este catalizador presenta la mayor actividad catalítica por gramo de catalizador como se presentará más adelante, en el apartado de actividad y selectividad.

Por otro lado, se debe considerar que en la descomposición *in situ*, los precursores alquílicos contienen en su estructura carbono y que pudiera ser una de las causas del alto contenido de carbono en el catalizador final, afectando la actividad catalítica. Sin embargo, el catalizador Ni/H-WS₂ *in situ* no contiene carbono en su precursor, pero también presenta alto contenido de carbono que fue adquirido en el medio de reacción, este carbono pudiera estar formando fases de sulfo-carburos, puesto que en este caso el carbono no representa un veneno en la estructura del WS₂.

Catalizador	Relación Atómica					
	Antes de reacción de HDS			Después de reacción de HDS		
	S/W	C/W	Ni/(Ni+W)	S/W	C/W	Ni/(Ni+W)
Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i>	3.9	-	0.5	2.3	0.4	0.6
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i>	1.8	0.7	0.5	1.8	0.9	0.5
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>ex situ</i>	2.3	1.5	0.5	2.8	2.2	0.5
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>ex situ</i>	1.8	1.4	0.4	1.7	1.9	0.4
Ni/H-WS ₂ <i>in situ</i>	-	-	-	5.6	3.8	0.6
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	-	-	4.1	5.0	0.5
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	-	-	4.3	4.4	0.5
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>in situ</i>	-	-	-	2.9	1.6	0.6

Tabla 8. Relaciones atómicas de los catalizadores *ex situ* e *in situ* determinadas por EDS.

Respecto a la relación Ni/Ni+W se obtuvieron valores muy cercanos al teórico esperado ($R = 0.5$), por tanto, los catalizadores obtenidos presentan buena homogeneidad, con buena dispersión del promotor níquel en el volumen del catalizador WS₂.

3.1.6. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

En las Figuras 32 y 33 se muestran las micrografías de algunos de los catalizadores obtenidos mediante activación *ex situ* e *in situ* respectivamente. Cada uno presentando estructuras diferentes e interesantes con estructuras pobremente cristalinas de WS₂, como las mostradas por Chianelli *et al.* [99].

En la Figura 31a, se muestra la micrografía del catalizador Ni/H-WS₂ *ex situ*, en la cual se observa el apilamiento de WS₂, el número de capas en promedio es de 4 a 8, las cuales se encuentran en todas direcciones. La longitud de las capas es muy variada y este efecto podría causar que la difracción de rayos X proporcione estructuras pobremente cristalinas, como se reportó en la Figura 26.

En las Figuras 32b y 32c, se muestran las micrografías de la estructura del catalizador Ni/C₁-WS₂ *ex situ*. Es interesante observar la morfología estructural general de este catalizador en la Figura 31b, en la cual se define un crecimiento preferencial del centro hacia afuera de la partícula, formando pequeños cilindros obstruidos por uno de sus extremos, estos cilindros están rodeados de 3 a 4 capas de WS₂ continuas como se muestra con más detalle en la Figura 31c, la longitud de los cilindros es en promedio de 30-35 nm con un ancho de 25-28 nm. Además dentro de estos cilindros se observa un ordenamiento definido paralelo al crecimiento de dichos cilindros, esta fase que se encuentra en el interior de los cilindros pudiera ser sulfuro de níquel.

El catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ* representado por la Figura 31d, muestra mayor apilamiento en algunas de sus zonas, además que la longitud de las capas de WS₂ son de hasta 36 nm; sin embargo, no se encuentra estructuralmente ordenado ya que las capas se presentan en forma de curvas.

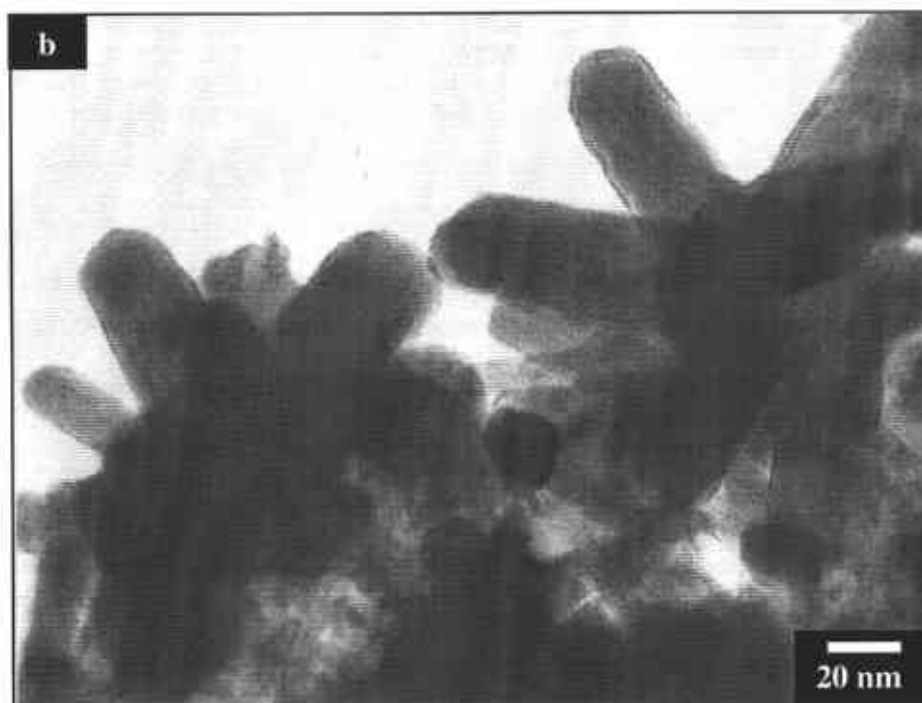
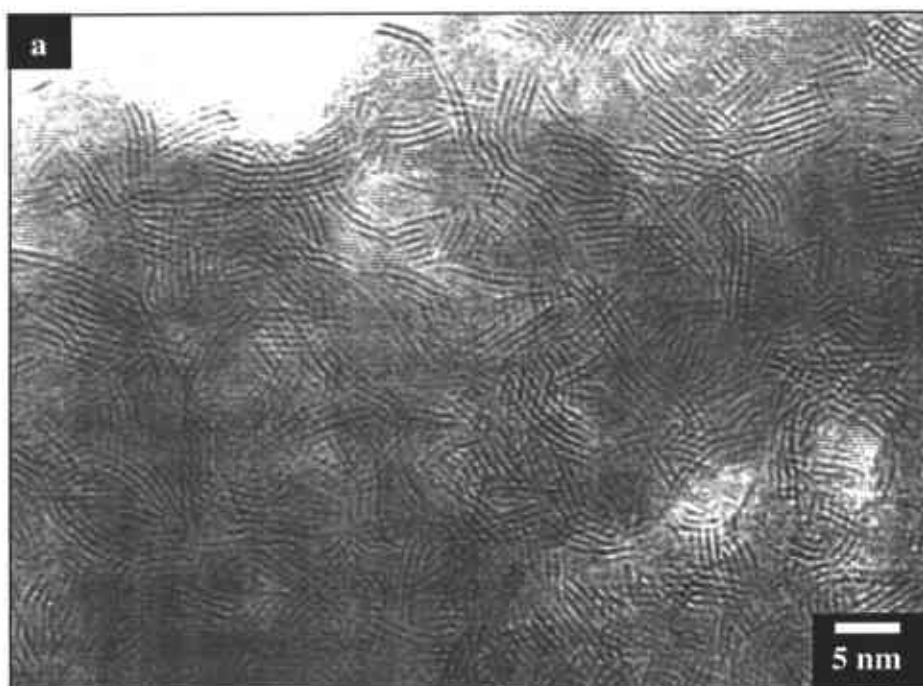


Figura 31. Micrograffas de MET de los catalizadores activados mediante el método *ex situ*, a) Ni/H-WS₂ *ex situ*, b). y c) Ni/C₁-WS₂ *ex situ*, d) Ni/C₃- WS₂ *ex situ*.

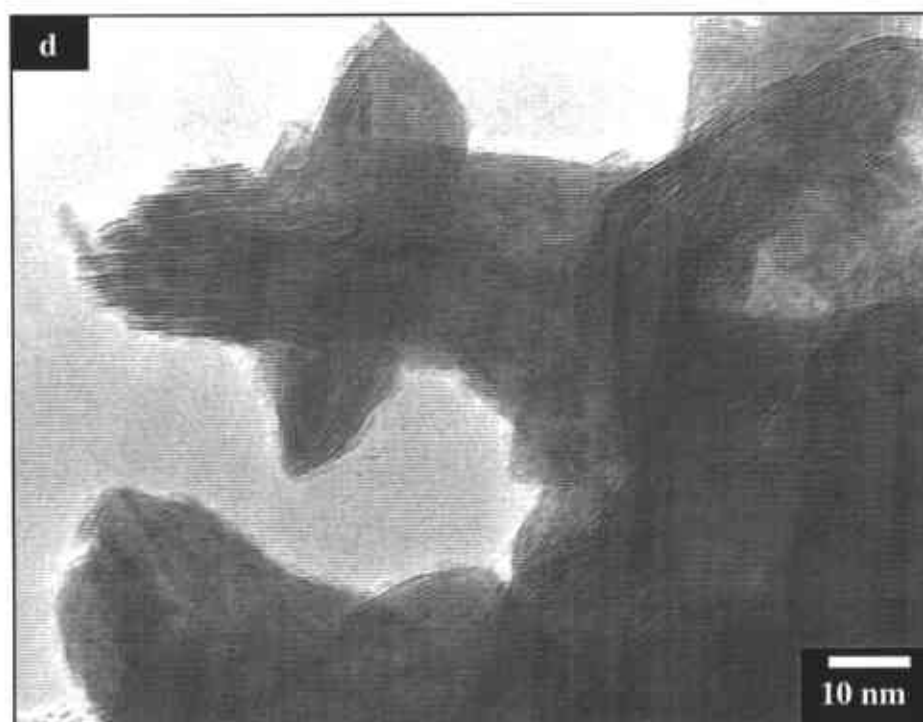
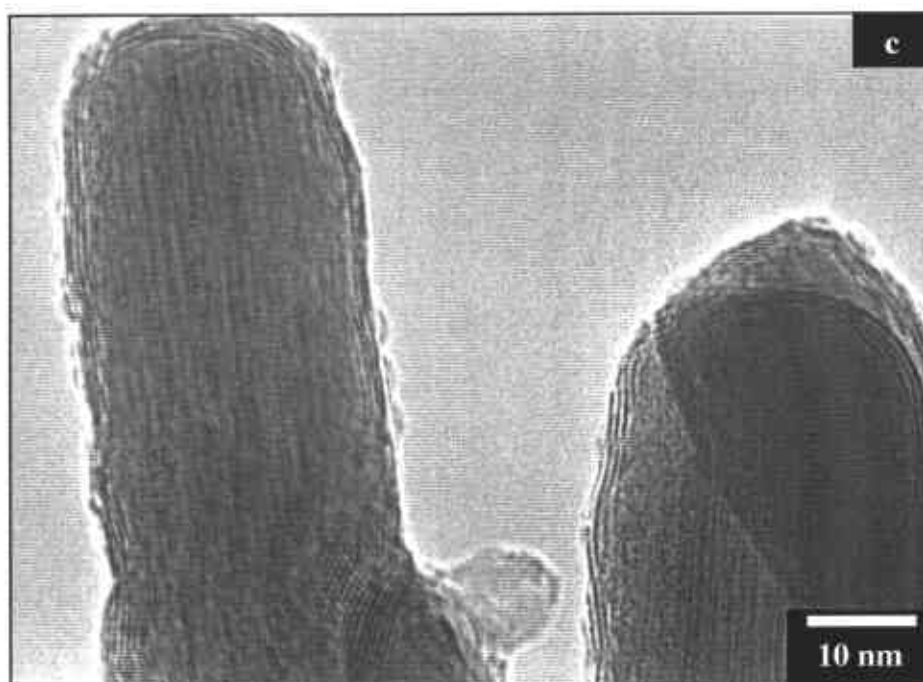


Figura 31. Micrografías de MET de los catalizadores activados mediante el método *ex situ*, a) Ni/H-WS₂ *ex situ*, b) y c) Ni/C₁-WS₂ *ex situ*, d) Ni/C₃-WS₂ *ex situ*.

La micrografía del catalizador Ni/H-WS₂ *in situ* se presenta en la Figura 32-a, este catalizador presenta una estructura desordenada semejante al catalizador activado por el método *ex situ* (Ni/H-WS₂ *ex situ*) pero con mayor número de capas de WS₂ en la dirección (002) de hasta 12. En este catalizador, no se puede definir la longitud de las capas de WS₂ puesto que la mayoría de estas son continuas, pero no lineales.

Aunque no se presenta el catalizador Ni/C₁-WS₂ *in situ*, este presenta un comportamiento semejante al catalizador activado *ex situ*, en el cual existe un crecimiento hacia fuera de la partícula de manera de pequeños cilindros, únicamente que las capas de WS₂ no rodean el cilindro sino que se presentan dentro de éste. La micrografía representada en la Figura 32-b, pertenece al catalizador Ni/C₃-WS₂ *in situ* mostrando un apilamiento desordenado de las capas de WS₂, con menor número de capas que su catalizador homólogo activado *ex situ*.



Figura 32. Micrografías de MET de los catalizadores activados por el método *in situ*, a) Ni/H-WS₂ *in situ*, b) Ni/C₃-WS₂ *in situ*.

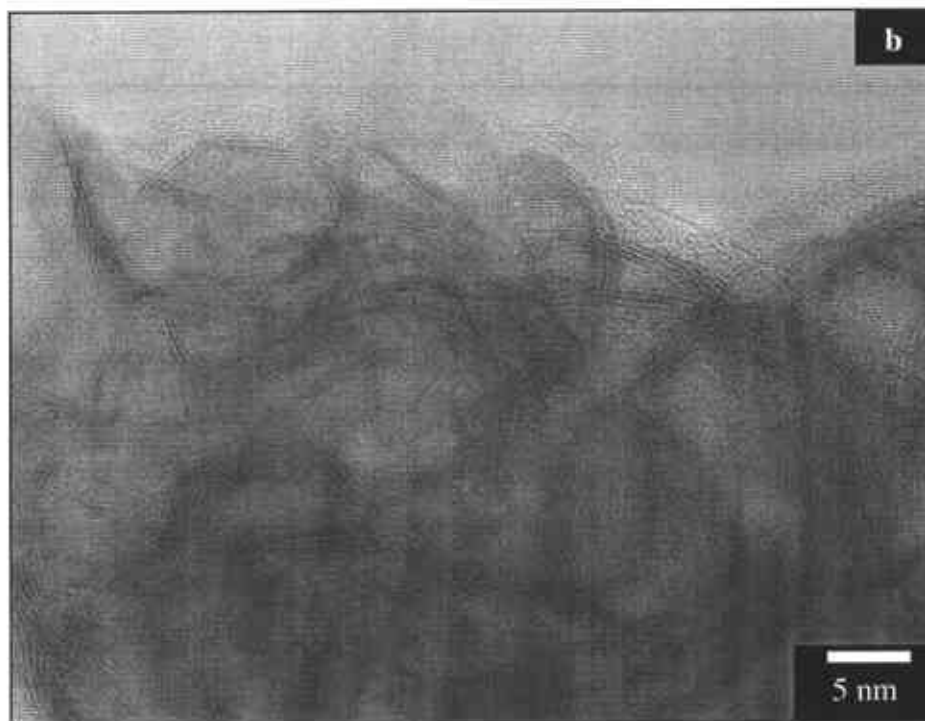


Figura 32. Micrográficas de MET de los catalizadores activados por el método *in situ*, a) Ni/H-WS₂ *in situ*, b) Ni/C₃-WS₂ *in situ*.

3.1.7. Evaluación de Actividad y Selectividad en la Reacción de HDS del DBT

En la Figura 33 y 34 se encuentra reportado el comportamiento de los catalizadores activados *ex situ* e *in situ* durante la HDS del DBT a 5 horas de reacción. A este tiempo, la máxima conversión de DBT alcanzada por los catalizadores probados fue cerca del 60 % y la mínima del 32.5 %, se puede observar que en general todos los catalizadores tienen la misma tendencia con respecto del tiempo, sin llegar a un equilibrio. En la Tabla 9, se reportan los diferentes productos de reacción: bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), así como la selectividad (HYD/DSD). Para la determinación de los productos y la selectividad se tomó como referencia al catalizador con menor conversión de DBT para ambos métodos de activación (*ex situ*/*in situ*). A un 30% de conversión de DBT de acuerdo a las Figuras 34 y 35, cada catalizador convierte a un tiempo determinado conduciendo a diferentes concentraciones en productos.

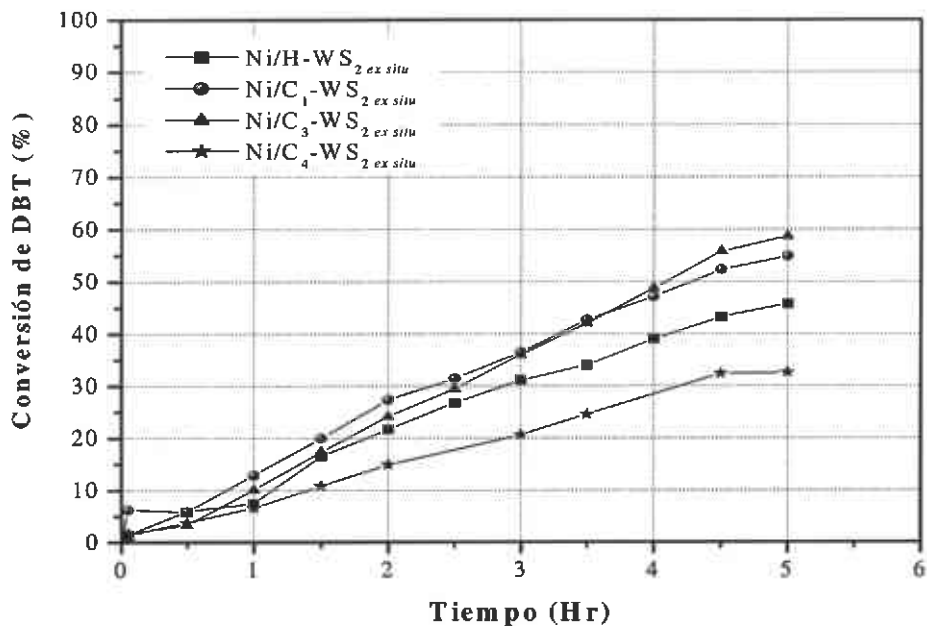


Figura 33. Conversión de DBT de catalizadores activados *ex situ* a 5 horas de reacción.

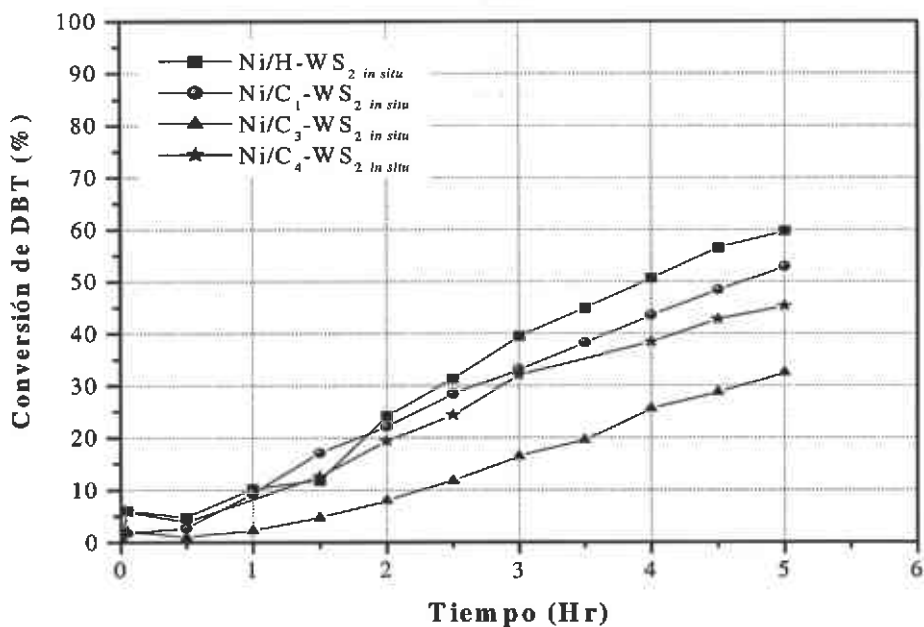


Figura 34. Conversión de DBT de los catalizadores activados *in situ* a 5 horas de reacción.

El cálculo de la selectividad reportada en la Tabla 9, fue realizado basándose en el camino seguido por la ruta de reacción HDS del DBT como se mostró en la Figura 13. El camino HYD corresponderá a los productos de hidrogenación tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB) y la desulfuración directa (DSD) del DBT para obtener bifenilo (BF), por tanto la selectividad esta expresada por la relación HYD/DSD.

Los resultados muestran claramente la dependencia del grupo alquílico y el método de activación, es decir:

- En ambos métodos de activación, a medida que se incrementa la cadena alquílica en el precursor, la selectividad se ve favorecida hacia la desulfuración directa (DSD).
- el método de activación *in situ* favorece la selectividad a través de la DSD para todos los catalizadores *in situ*, obteniendo una menor relación HYD/DSD, lo cual esta en acuerdo con resultados reportados por algunas investigaciones [22, 100-104].

Catalizador	Selectividad	Productos de reacción (%)		
	HYD/DSD	BF	CHB	THDBT
Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i>	1.1	14	11	5
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i>	1.1	14	12	4
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>ex situ</i>	0.6	18	9	3
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>ex situ</i>	0.4	21	6	3
Ni/H-WS ₂ <i>in situ</i>	0.7	18	7	5
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>in situ</i>	0.4	22	5	3
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>in situ</i>	0.3	23	5	3
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>in situ</i>	0.2	25	2	2

Tabla 9. Productos de reacción y selectividad de HDS de DBT calculados a 30 % de conversión de DBT para cada catalizador.

La actividad catalítica de los catalizadores evaluados a 5 horas de reacción, se encuentra reportada en la Tabla 10. La concentración contra tiempo de reacción, fue fijada para una expresión de velocidad de reacción de pseudo-orden cero, mostrando buena exactitud. A la vez, las constantes de velocidad de reacción (k) fueron calculadas y usadas para hacer una comparación entre los catalizadores. Aunque la misma cantidad de catalizador fue usada en todos los experimentos, los valores de k referidos al peso de catalizador no proporcionan una idea clara de la actividad de la superficie. Por lo tanto, para comparar la actividad, es conveniente reportar las constantes de velocidad de reacción como moles de DBT por segundo y por metro cuadrado (que muchas de las veces son referidas como la actividad intrínseca) tomando el área superficial final como referencia. Bajo estas bases, el mejor catalizador másico obtenido por descomposición de grupos alquílicos fue el Ni/C₃-WS₂ *ex situ*, mostrando un valor de k de 26.1 moles de DBT/s m².

Nava *et al.* [65] y Alonso *et al.* [92] han reportado que en la descomposición *in situ* de precursores orgánicos para generar catalizadores Co/MoS₂ y MoS₂ en la reacción de HDS del DBT, a medida que la cadena alquílica es más grande, se obtienen áreas superficiales más grandes y mejores actividades catalíticas, sin embargo, para nuestro sistema catalítico en estudio (Ni/WS₂) este fenómeno no ocurrió, debido a que no se observa una tendencia clara en el comportamiento con respecto del grupo alquílico y al método de activación. Se esperaría que el catalizador Ni/C₄-WS₂ por activación *ex situ* o *in situ* mostrara la más alta actividad catalítica, sin embargo este efecto no sucedió en ninguno de los casos. Algo interesante que se observa en los resultados mostrados en la Tabla 10, es que los catalizadores *ex situ* obtenidos a partir de grupos alquílicos son más activos comparados con sus homólogos cuando son activados *in situ*, con excepción de los catalizadores Ni/C₄-WS₂ *ex situ* y Ni/C₄-WS₂ *in situ*.

Catalizador	$k \cdot 10^7$ ($\text{mol s}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$)	$k \cdot 10^8$ ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
Ni/H-WS ₂ <i>ex situ</i>	9.7	5.2
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>ex situ</i>	11.4	5.8
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>ex situ</i>	12.8	26.1
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>ex situ</i>	6.9	6.4
Ni/H-WS ₂ <i>in situ</i>	13.6	8.5
Ni/C ₁ -WS ₂ <i>in situ</i>	10.8	3.2
Ni/C ₃ -WS ₂ <i>in situ</i>	7.8	2.7
Ni/C ₄ -WS ₂ <i>in situ</i>	10.1	4.1

Tabla 10. Actividad catalítica de los catalizadores preparados por el método *ex situ* e *in situ* en la reacción HDS del DBT.

Haciendo un análisis general de los resultados, se observó que las relaciones molares S/W y C/W por análisis EDS de las muestras activadas *in situ* son mucho más grandes que las obtenidas por activación *ex situ*. Esto indica que los precursores, no pudieran estar completamente descompuestos hasta el sulfuro en presencia de hidrocarburos y bajo las condiciones experimentales de HDS, quizá siguiendo un mecanismo diferente al propuesto en presencia de nitrógeno, como lo mostraron los resultados por análisis de ATG-ATD. Esta diferencia en la relación carbono y azufre podría ser la razón de las diferencias observadas con respecto a los sistemas Co-MoS₂ y Ni-MoS₂. Evidencias sobre la importancia del carbono estructural en sulfuros metálicos fueron reportados por Chianelli *et al* [24, 105]. La forma en la cual el carbono y el azufre están presentes en los catalizadores no es claro, pero Berhault *et al.* [106], reportaron para sistemas de MoS₂ que un sulfo-carburo de metal (MeSxCy) es formado cuando el catalizador es usado en HDS a alta presión y temperatura. Además, algunos otros reportes soportan la formación de tal fase [63, 64]. Similarmente, asumiendo la existencia de fases similares en el catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ*, esto no puede explicar el porque este catalizador muestra la más alta actividad en comparación a los otros catalizadores, después de esperar que entidades similares también se formarían en otros catalizadores bajo condiciones experimentales de HDS. Es importante resaltar, en adición al buen comportamiento en la actividad catalítica del catalizador Ni/C₃-

WS₂ *ex situ*, que este catalizador muestra la más pequeña área superficial, lo cual sorprende. No es claro hasta ahora porque este catalizador muestra una alta densidad de sitios coordinados no saturados disponibles para HDS.

3.2. Catalizadores Soportados

En esta serie de catalizadores se usó como soporte un óxido mixto de Aluminio-Titania, obtenido mediante el método Sol-Gel y calcinado a 500 °C por 4 horas, el cual fue llamado OM5. Sobre éste fueron depositados los metales (fase activa y promotor) mediante el método de impregnación secuencial y co-impregnación, posteriormente estos fueron activados por a) sulfuración directa y b) oxidación/sulfuración. En esta serie de catalizadores se usó como precursor inicial de la fase activa el tiotungstato de amonio. Los precursores soportados, así como los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante algunas técnicas como las que se describen a continuación.

3.2.1. Caracterización por adsorción de nitrógeno en catalizadores soportados

Las mediciones realizadas en los catalizadores soportados fueron: área superficial específica por el método BET, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro mediante el método BJH antes y después de la reacción de HDS.

3.2.1.1. Área superficial específica BET

En la Tabla 11 están reportados los resultados de área superficial de los catalizadores antes y después de la reacción HDS del DBT. El soporte OM5 (Al₂O₃-TiO₂) fue sintetizado por el método Sol-Gel, obteniendo un área superficial después de calcinado de 343 m² g⁻¹.

Al incorporar la fase activa y promotor al soporte, se presenta una disminución de área superficial del catalizador, que es causada por la obstrucción de poros por las especies depositadas, pero aún con esto son consideradas altas, las cuales están en el rango de 174-

268 m² g⁻¹. Dentro de esta serie de catalizadores, los catalizadores con áreas superficiales más altas son los no promovidos WS₂/OM5a y WS₂/OM5b, ambos con áreas de 268 m² g⁻¹. La menor área superficial, pertenece al catalizador co-impregnado activado por oxidación/sulfuración (Ni-WS₂/OM5b).

Recordando que en esta serie de catalizadores, se tenía como finalidad el estudiar el efecto que produce la forma de incorporar los metales por 1) impregnación secuencial y 2) co-impregnación, además de observar el efecto que produce el método para activarlos mediante a) sulfuración directa y b) oxidación/sulfuración. Primeramente, los resultados muestran que por el método de impregnación secuencial, se obtienen catalizadores con áreas superficiales más grandes que los obtenidos por co-impregnación. Por otro lado, el método seguido para activar los catalizadores, también influyó en el área superficial, obteniendo valores de área menores cuando son activados por oxidación/sulfuración (método b), este efecto es claro en los catalizadores promovidos. Sin embargo, en los catalizadores no promovidos las áreas superficiales obtenidas son independientes al método de activación, debido a que se obtienen áreas superficiales iguales.

Todos los catalizadores muestran una disminución de área superficial de un 4 a 21 % después de la reacción de HDS, observándose una influencia del método de incorporación de los metales y del método de activación. Ahora bien, los catalizadores preparados por co-impregnación muestran áreas superficiales menores antes de reacción comparados con los preparados por impregnación secuencial; sin embargo, las áreas superficiales de los catalizadores preparados por co-impregnación disminuyen en menor proporción, además de que el tratamiento por oxidación/sulfuración de estos catalizadores, conduce a obtener catalizadores más estables en cuanto área superficial se refiere, como se muestra en la Tabla 11.

Catalizador	Área Superficial Específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
	Antes de reacción de HDS	Después de reacción de HDS
OM5	343	-
WS ₂ /OM5a	268	232
Ni/WS ₂ /OM5a	239	189
Ni-WS ₂ /OM5a	219	189
WS ₂ /OM5b	268	242
Ni/WS ₂ /OM5b	235	161
Ni-WS ₂ /OM5b	174	168

Tabla 11. Áreas superficiales de los catalizadores antes y después de reacción HDS. a) activación por sulfuración directa, b) oxidación/sulfuración.

3.2.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

El comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se encuentra reportado en las Figuras 36 y 37 para los catalizadores antes y después de reacción de HDS respectivamente. Las isotermas de todos los catalizadores pertenecen a isotermas del tipo IV, que corresponden a materiales mesoporosos, y con una presión relativa de adsorción-desorción de aproximadamente 0.3, además de presentar un comportamiento similar en la histéresis. Podemos observar que en la curva de desorción ocurre un cambio de la pendiente en el rango de presión relativa de 0.4 a 0.5, lo cual refiere a que el diámetro de la boca del poro de catalizador es menor que el diámetro del poro interno [91, 93], por tanto los catalizadores presentan poros tipo cuello de botella. El mayor volumen de adsorción de nitrógeno lo presentaron los catalizadores no promovidos (WS₂/OM5a, WS₂/OM5b), posteriormente los catalizadores impregnados y por último los catalizadores co-impregnados como se muestra en las Figuras 36 y 37. Respecto al método de activación, no se observó una tendencia clara en la influencia de ellos sobre la adsorción de nitrógeno en los catalizadores.

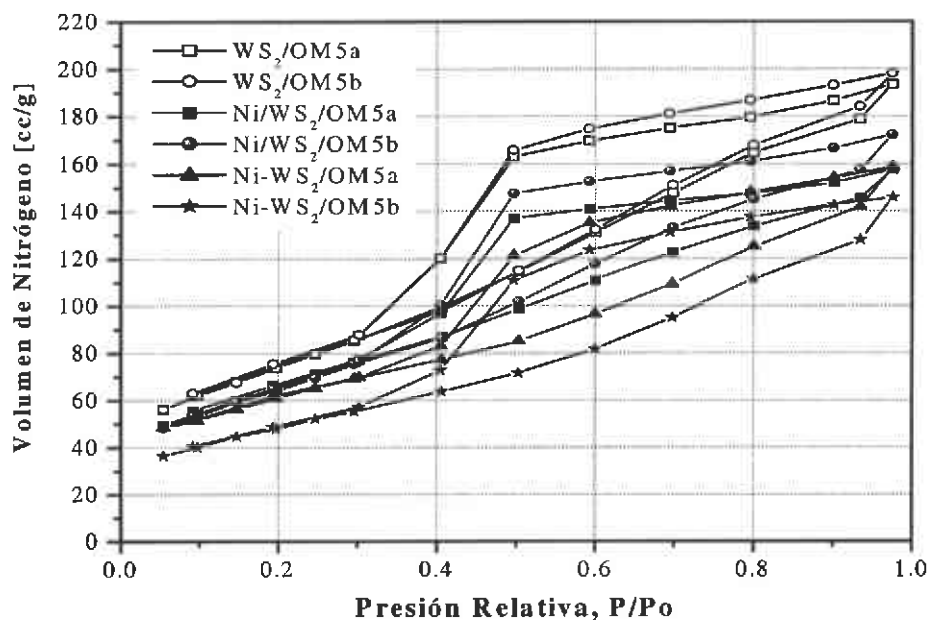


Figura 35. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores soportados antes de reacción de HDS.

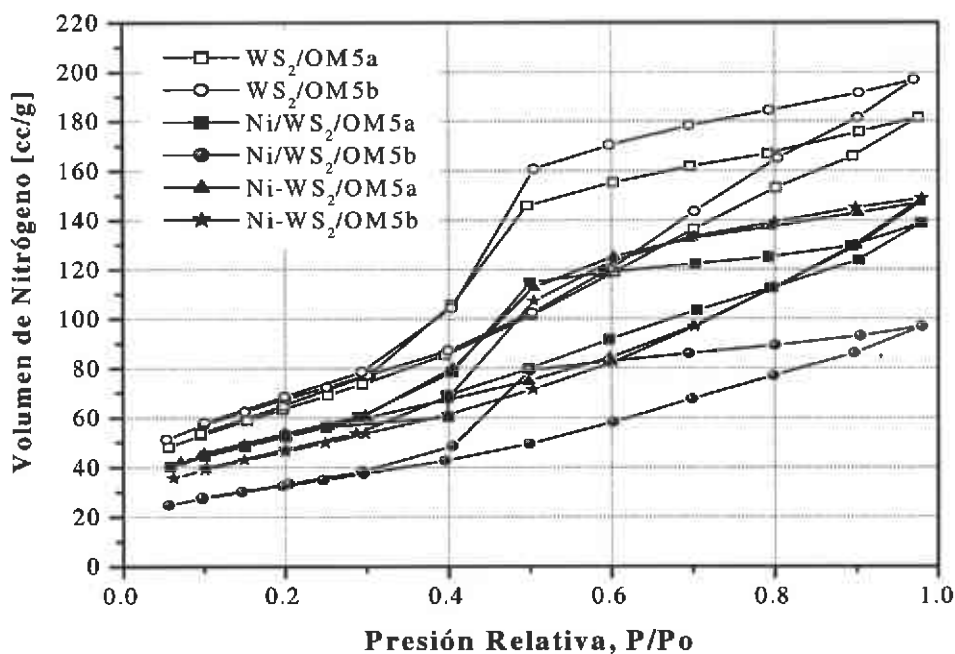


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores soportados después de reacción HDS.

Después de reacción, el volumen de adsorción de nitrógeno disminuye en algunos catalizadores como se muestra en la Figura 36 y la influencia del método de incorporación de los metales es contrario a lo sucedido antes de reacción, es decir que los catalizadores co-impregnados mantienen semejante volumen de adsorción de nitrógeno, sobre todo el catalizador Ni-WS₂/OM5b que está en acuerdo con los resultados de área superficial mostrados en la Tabla 11, en los cuales el área superficial cae en 3.5 %.

3.2.1.3. Distribución y tamaño de diámetro de poro por el método BJH

Las Figuras 37 y 38 representan la distribución de diámetro de poro para los catalizadores soportados antes y después de la reacción de HDS, respectivamente. Estas presentan diámetro de poro bien definidos en el rango de 25-50 Å, con un máximo en 35 Å. Debido a las magnitudes del diámetro de poro, estos materiales pertenecen a materiales mesoporosos al igual que las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno [91].

En la Figura 37, se puede observar que los catalizadores impregnados presentan más altos valores de desorción de nitrógeno comparados con los catalizadores co-impregnados, lo cual esta en acuerdo a los resultados de área superficial mostrados en la Tabla 11; sin embargo, no es clara la influencia del método de activación en los catalizadores promovidos.

El método de activación no influyó en el volumen de nitrógeno desorbido en los catalizadores no promovidos (WS₂/OM5a y WS₂/OM5b), debido a que el volumen de desorción es muy similar para ambos catalizadores, pero si se puede observar el efecto en la distribución de diámetro de poro que es más amplio cuando el catalizador es activado por oxidación/sulfuración (WS₂/OM5b). Por otro lado, la desorción de nitrógeno de los catalizadores promovidos cae después de la reacción de HDS, como lo muestra la Figura 38, esto puede estar relacionado con la caída de las áreas superficiales.

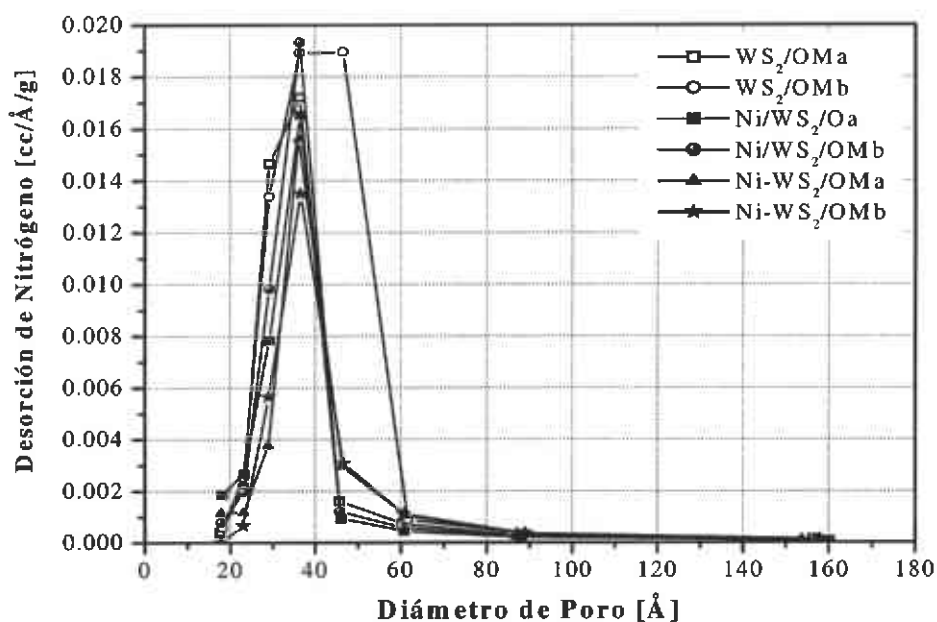


Figura 37. Distribución de diámetro de poro en catalizadores soportados antes de reacción de HDS.

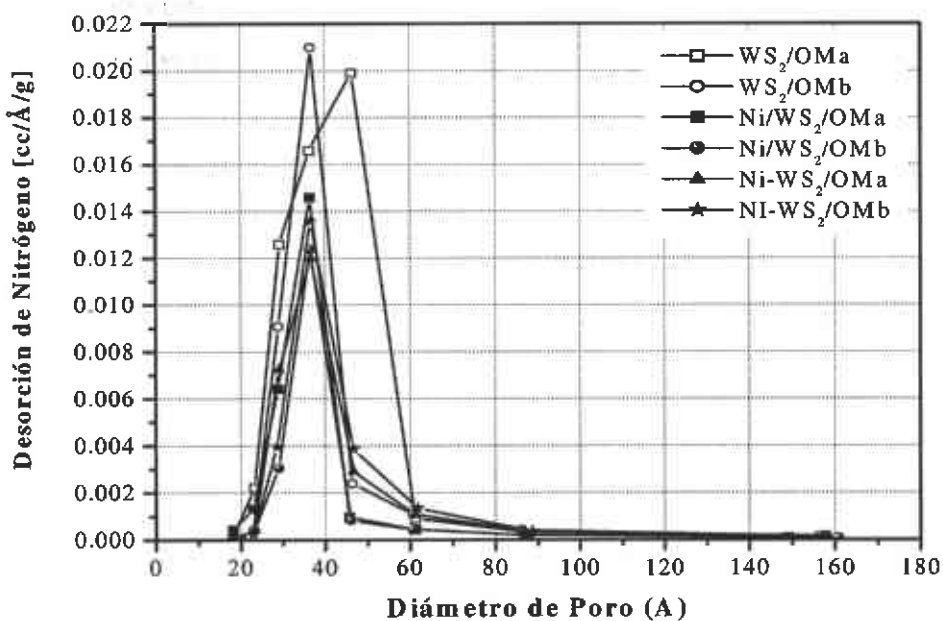


Figura 38. Distribución de diámetro de poro en catalizadores soportados después de reacción HDS.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados, se encuentran reportados en las Figuras 39-42, la caracterización se realizó antes y después de la reacción de HDS. Los patrones de difracción muestran que las estructuras de los catalizadores pertenecen a materiales pobremente cristalinos, con poco apilamiento en la dirección (002) (14° de 2θ de la fase WS_2). El apilamiento en esta dirección es uno de los factores que determinaran la selectividad de acuerdo con el modelo arista-borde propuesto por Daage y Chianelli [9] para un monocristal de MoS_2 . También se puede observar, que aun cuando los catalizadores tienen níquel no existe segregación de fases de níquel, lo que sugiere que la fase activa y promotor están altamente dispersos en el soporte (óxido mixto OM5), con esto se demuestra que el soporte (OM5) es un buen candidato para aplicaciones industriales, debido a que actualmente se estudia y se requiere un soporte que permita una buena dispersión de los metales soportados y que además presente área superficial alta para la dispersión de la especie. Todos los catalizadores presentan una señal a 66° de 2θ , la cual corresponde a la fase $\gamma-Al_2O_3$.

Las Figuras 39 y 40 corresponden a los catalizadores obtenidos mediante sulfuración directa de los precursores, antes y después de la reacción de HDS. En ellas se puede observar que la señal del pico en la dirección (002) tiende a aparecer cuando Ni es incorporado al sistema y es un poco más apreciable en el catalizador co-impregnado (Ni- $WS_2/OM5a$) lo que puede estar asociado a un mayor número de capas de WS_2 en dicha dirección. También es posible observar que la cristalinidad de los catalizadores no esta influenciada por las condiciones de reacción, debido a que los patrones de difracción son similares antes y después de la prueba catalítica.

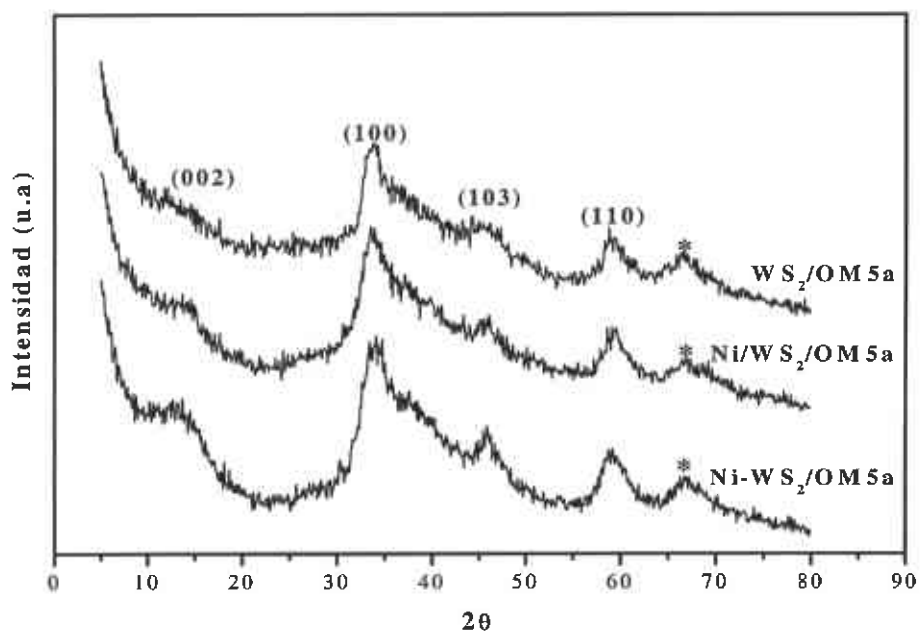


Figura 39. Patrones de difracción de rayos X antes de reacción HDS de los catalizadores activados por sulfuración directa, * = γ -Al₂O₃.

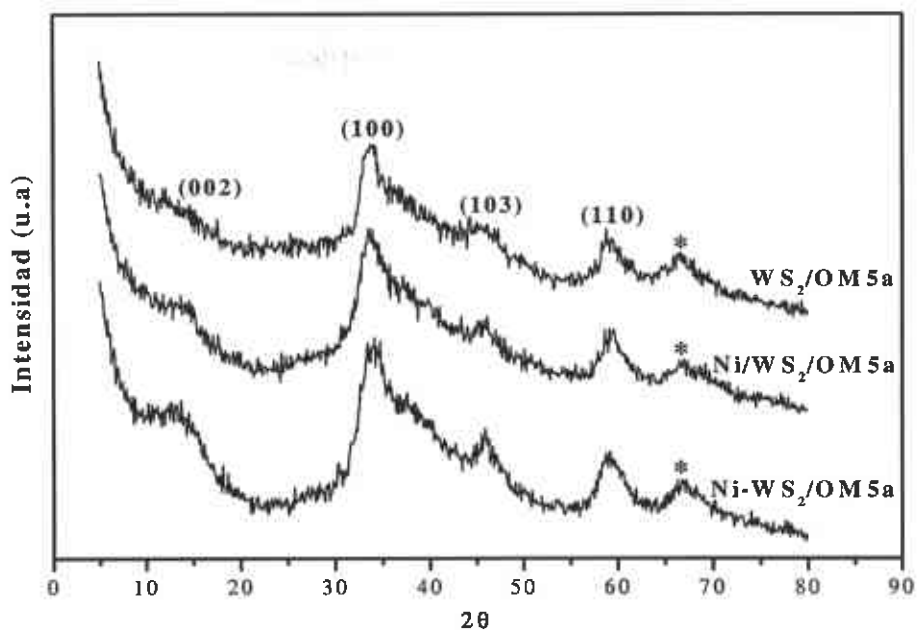


Figura 40. Patrones de difracción después de reacción HDS de los catalizadores activados por sulfuración directa, * = γ -Al₂O₃.

Los catalizadores obtenidos por oxidación/sulfuración están reportados en las Figuras 41-42 antes y después de la reacción, respectivamente. En estos materiales a diferencia de los catalizadores obtenidos por sulfuración directa, no es posible observar señal en la dirección (002) a 14° de 2θ , sin embargo, después de reacción la señal en esta dirección tiene poco incremento en el catalizador preparado por co-impregnación (Ni-WS₂/OM5b).

De las Figuras 41-42, se puede apreciar que aún cuando los picos son poco intensos y amplios, el método de activación influyó en sus propiedades cristalográficas, debido a que los patrones de difracción de los catalizadores activados por sulfuración directa son más intensos en todas las direcciones, en comparación a los catalizadores activados por oxidación/sulfuración.

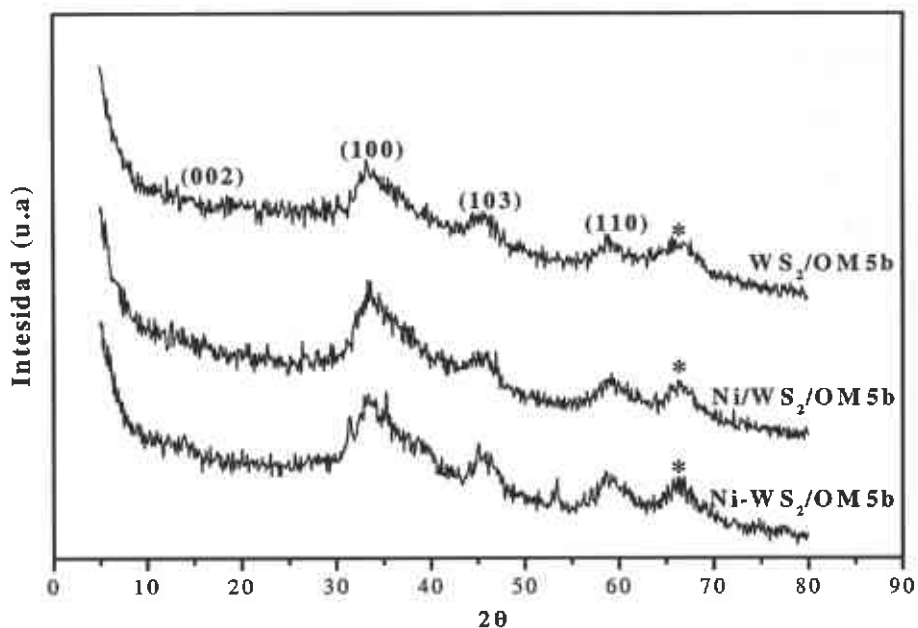


Figura 41. Patrones de difracción antes de reacción HDS de los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, * = γ -Al₂O₃.

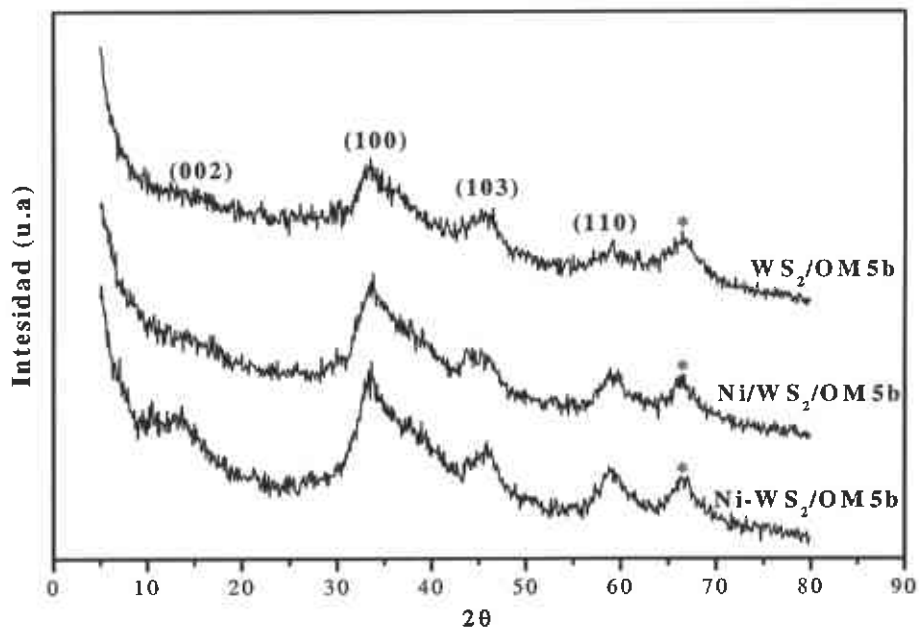


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X después de reacción HDS de los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, * = γ -Al₂O₃.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con la finalidad de obtener las propiedades morfológicas de los catalizadores soportados, se hizo uso del microscopio electrónico de barrido, obteniendo las micrografías reportadas en la Figura 43 antes de reacción HDS. Aunque la mayor parte de la morfología pertenece al óxido mixto OM5, se observa una buena homogeneidad del catalizador, en general las micrografías muestran materiales a base de partículas en forma de aglomerados esponjosos, esto sugiere que se trata de materiales con alta área superficial, lo cual es importante para estos catalizadores soportados. Semejante morfología fue observada en los catalizadores después de la reacción de HDS y por ello no se presentan.

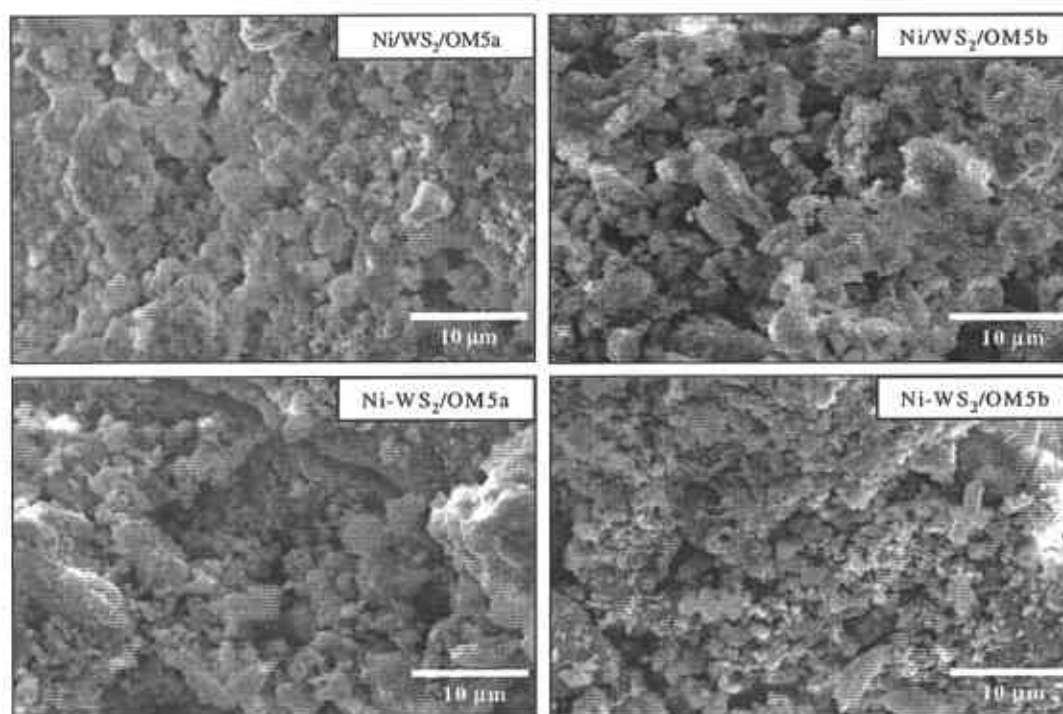


Figura 43. Micrografías de MEB de los catalizadores soportados antes de la reacción HDS.

3.2.4. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

En la Tabla 12, están reportadas las relaciones atómicas S/W, C/W y Ni/Ni+W determinadas mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés). Las relaciones atómicas S/W de los catalizadores antes de la reacción de HDS son muy cercanas al valor teórico esperado $S/W=2$, con excepción de los catalizadores no promovidos, lo que sugiere que la incorporación del promotor níquel al sistema incrementa la afinidad por el azufre y por tanto se obtiene mayor grado de sulfuración del W. También se puede apreciar que en los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, la relación S/W es un poco mayor que en los obtenidos por sulfuración directa. Después de reacción, la relación S/W disminuye en todos los catalizadores, mostrando la pérdida más fuerte de azufre los catalizadores preparados por co-impregnación (Ni-WS₂/OM5a y Ni-WS₂/OM5b) esto independiente al método de activación.

La relación C/W para los catalizadores generalmente es mayor o igual a 3, esta presencia de carbón es probable que provenga del soporte, lo cual indica que aun cuando el soporte fue calcinado a 500 °C existe carbón remanente y es retenido en mayor proporción cuando los catalizadores son activados por oxidación/sulfuración.

La fracción atómica de los metales $R = Ni/(Ni+W)$, es igual a lo teórico esperado de 0.5, lo cual indica que ambos métodos de preparación de catalizadores soportados (impregnación y co-impregnación) son efectivos para obtener sistemas homogéneos con buena distribución sobre el soporte de la fase activa y promotor, lo cual esta de acuerdo con los resultados de rayos X mostrados en las Figuras 40-43. Más aún, estas relaciones atómicas se mantienen después de reacción de HDS, lo que sugiere una buena estabilidad de las especies formadas sobre el soporte OM5.

Catalizador	Relaciones Atómicas					
	Antes de reacción de HDS			Después de reacción de HDS		
	S/W	C/W	Ni/(Ni+W)	S/W	C/W	Ni/(Ni+W)
WS ₂ /OM5a	1.2	3.5	-	1.2	3.7	-
Ni/WS ₂ /OM5a	2.3	3.6	0.5	2.1	2.9	0.5
Ni-WS ₂ /OM5a	2.8	3.0	0.5	2.0	2.9	0.5
WS ₂ /OM5b	1.3	4.5	-	1.1	4.7	-
Ni/WS ₂ /OM5b	2.6	3.9	0.5	2.4	3.6	0.5
Ni-WS ₂ /OM5b	2.9	3.3	0.5	1.9	2.6	0.5

Tabla 12. Relaciones atómicas de los catalizadores soportados determinadas por análisis químico por EDS

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Después de activar los catalizadores fueron caracterizados por MET. La microscopía electrónica es una herramienta útil para obtener evidencia de los cambios en la morfología, dispersión y homogeneidad de los sulfuros metálicos soportados. Las micrografías de los catalizadores en las Figuras 44a-e, muestran franjas típicas representativas al plano basal de

las estructuras del WS₂. En general, todos los catalizadores presentaron alta dispersión de la fase activa y promotor como era de esperarse de acuerdo a los resultados tratados previamente; sin embargo, fueron observados cambios en el apilamiento, longitud de la capa de WS₂ y población dependiendo de la manera de adición de los metales y el método de activación. En las micrografías no fue posible detectar la presencia de fases o compuestos de níquel.

El catalizador no promovido (WS₂/OM5a) presenta estructuras con apilamiento de una o dos capas de WS₂, con muy alta dispersión sobre la matriz del soporte OM5, con longitud de las capas de 5 a 10 nm. Se puede observar que este apilamiento incrementa cuando los catalizadores son promovidos, como en el catalizador Ni/WS₂/OM5b que presenta hasta 5 capas de WS₂. Los catalizadores obtenidos por impregnación secuencial presentan mayor longitud de las capas de WS₂ de hasta 12 nm (Figura 44b y 45d) comparados con los catalizadores co-impregnados (Figura 44c y 45e), los cuales presentan longitudes mas cortas de 4-6 nm.

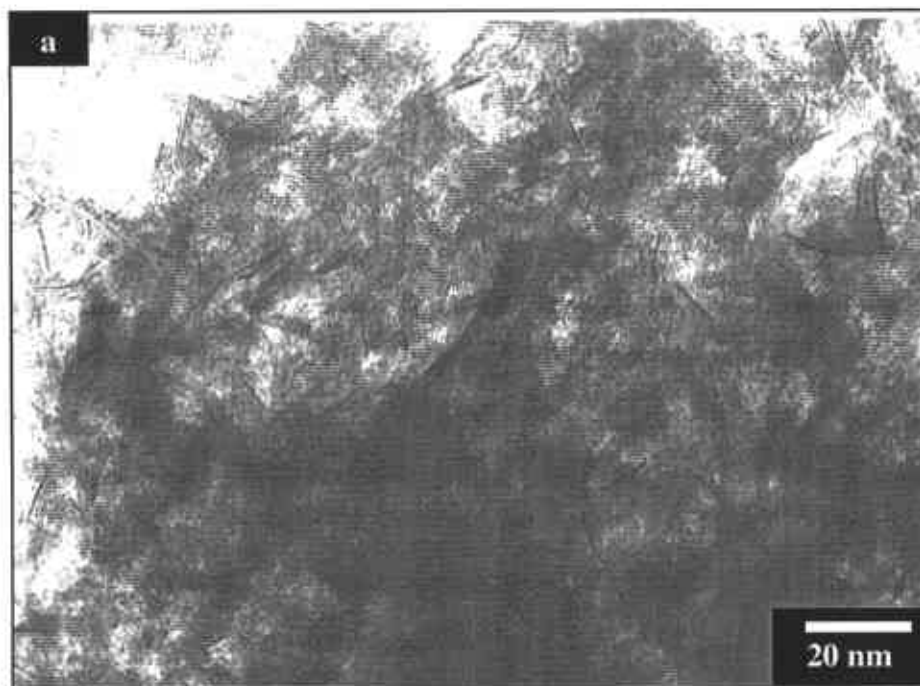


Figura 44. Micrografías de MET para los catalizadores soportados, a) WS₂/OM5a, b) Ni/WS₂/OM5a, c) Ni-WS₂/OM5a, d) Ni/WS₂/OM5b y e) Ni-WS₂/OM5b.

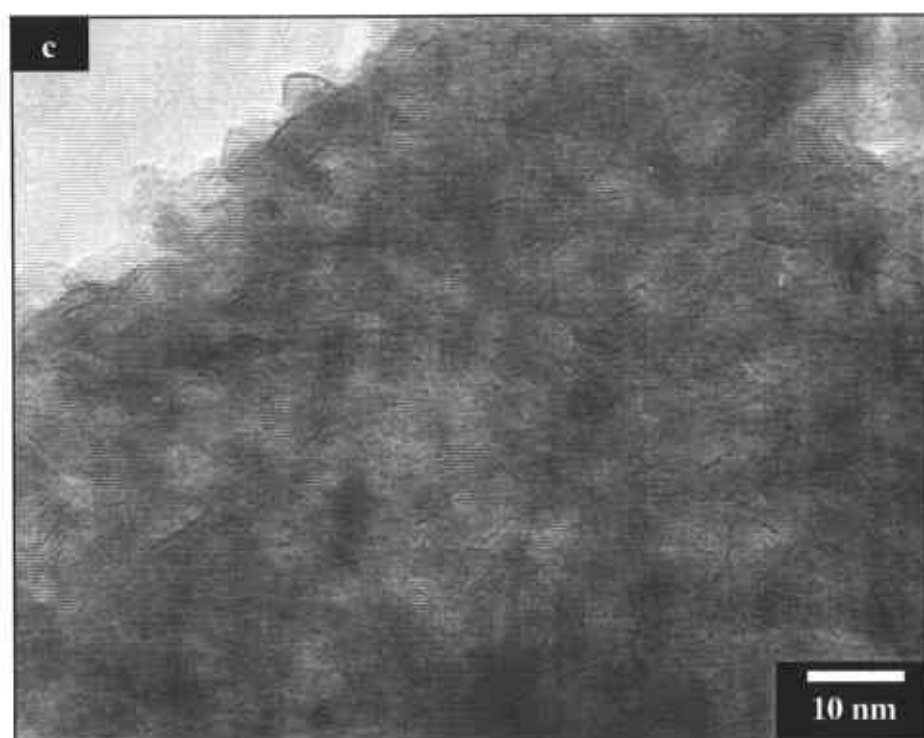
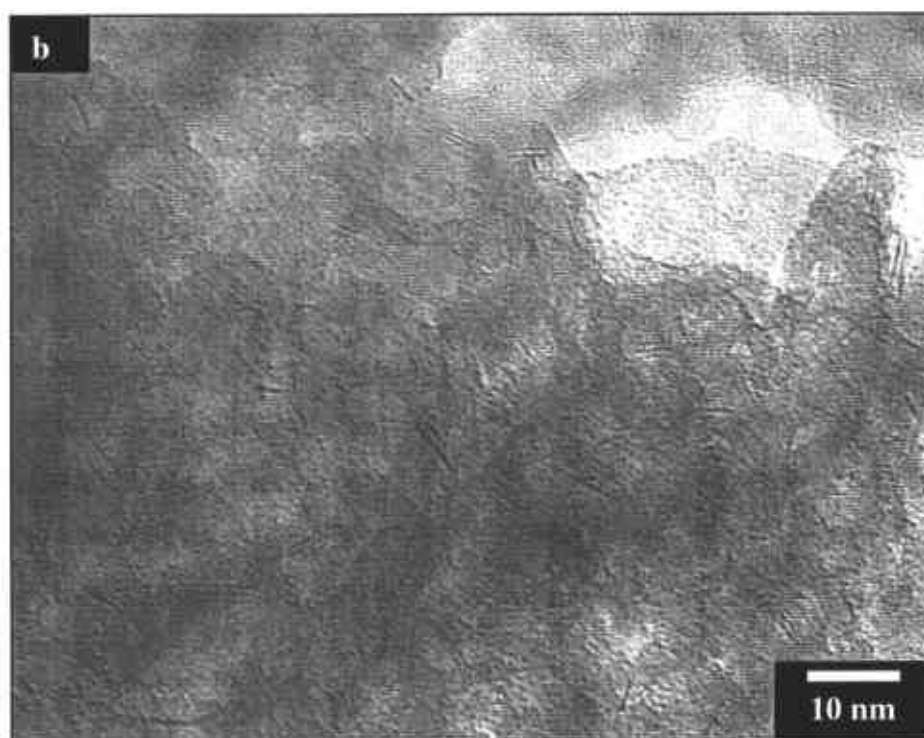


Figura 44. Micrografías de MET para los catalizadores soportados, a) $WS_2/OM5a$, b) $Ni/WS_2/OM5a$, c) $Ni-WS_2/OM5a$, d) $Ni/WS_2/OM5b$ y e) $Ni-WS_2/OM5b$.

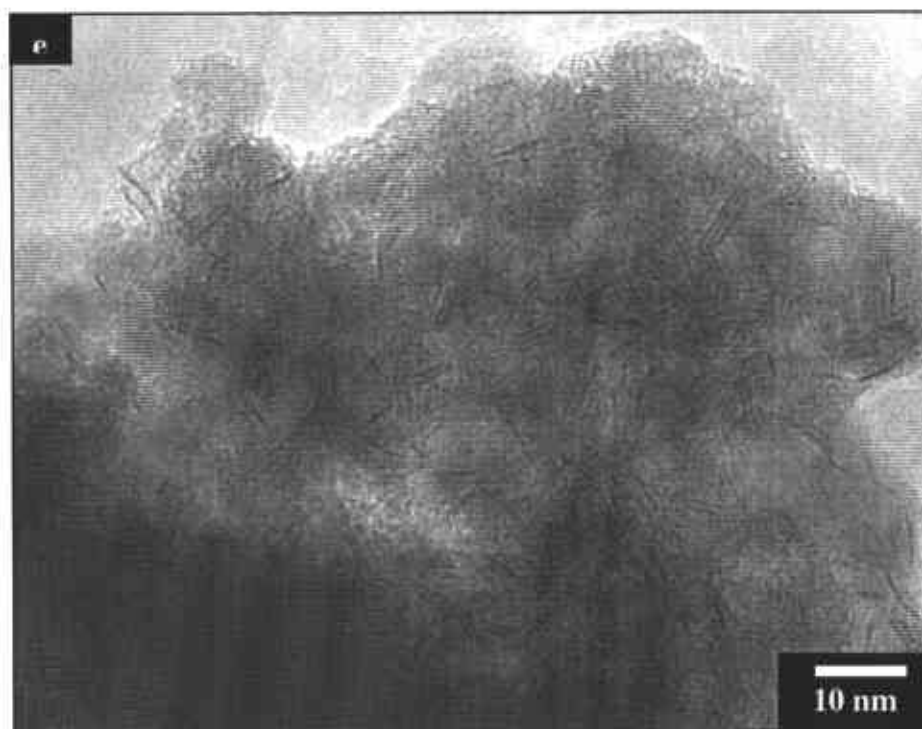
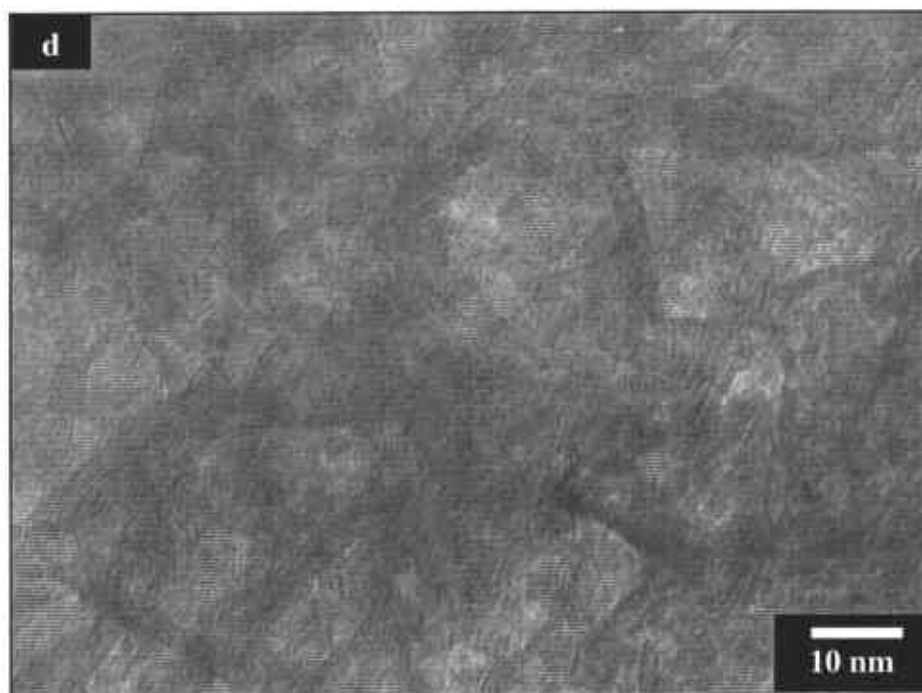


Figura 44. Micrografías de MET para los catalizadores soportados, a) $\text{WS}_2/\text{OM5a}$, b) $\text{Ni}/\text{WS}_2/\text{OM5a}$, c) $\text{Ni-WS}_2/\text{OM5a}$, d) $\text{Ni}/\text{WS}_2/\text{OM5b}$ y e) $\text{Ni-WS}_2/\text{OM5b}$.

3.2.6. Evaluación de actividad catalítica y selectividad

El comportamiento de la conversión de DBT respecto del tiempo de reacción a 5 horas, se encuentra reportado en la Figura 45. Como era de esperarse los catalizadores no promovidos $WS_2/OM5a$ y $WS_2/OM5b$, presentan conversión de DBT considerablemente más baja en comparación con los catalizadores promovidos. He aquí la importancia del efecto promotor o efecto sinérgico dentro de los sistemas catalíticos para HDS. En la Figura 45, también se puede apreciar que los catalizadores siguen un comportamiento similar llegando a un máximo en conversión de DBT, al concluir la reacción a 5 horas, 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 Ni- $WS_2/OM5b$, con una conversión de 58 %, la menor conversión de los catalizadores promovidos pertenece al catalizador Ni/ $WS_2/OM5a$. Los catalizadores Ni/ $WS_2/OM5b$ y Ni- $WS_2/OM5a$ presentan un comportamiento muy estrecho, llegando a conversiones de DBT de 51 y 50 % respectivamente.

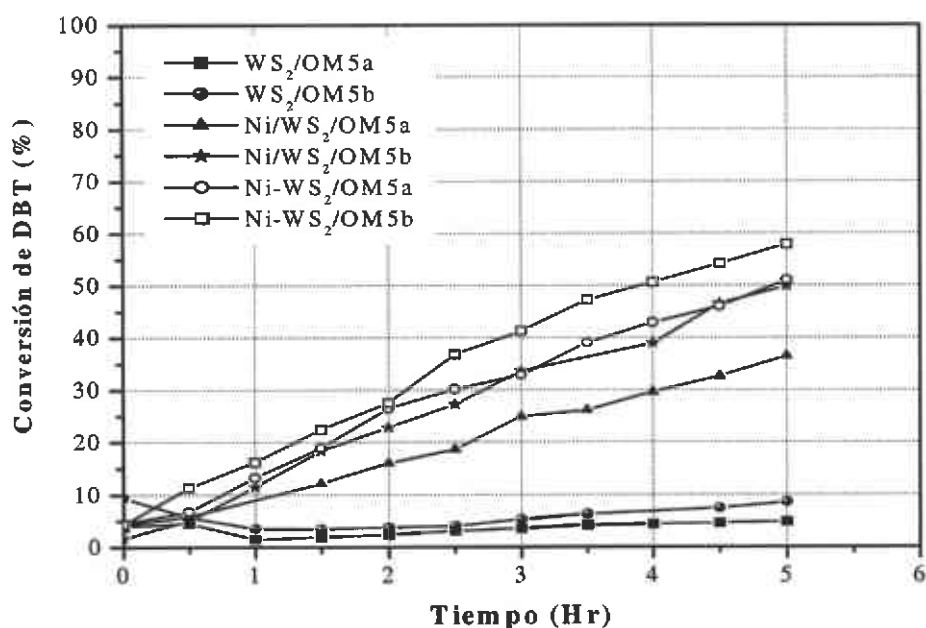


Figura 45. Conversión de DBT a 5 horas reacción de HDS de los catalizadores soportados.

En la Tabla 13 se encuentran reportados los productos de reacción, así como la selectividad de los catalizadores. Los resultados fueron determinados tomando como referencia el catalizador que presentó la menor conversión de DBT (Ni/WS₂/OM5a), por tanto, se tomó la conversión de DBT al 30% como fija para todos los catalizadores y a esta se determinó la conversión hacia los productos. Los catalizadores que menos DBT convierten son los no promovidos, estos no son usados en estos cálculos debido a sus bajos valores de conversión como se muestra en la grafica 46.

Catalizador	Productos de reacción de HDS (%)			
	BF	CHB	THDBT	HYD/DSD
WS ₂ /OM5a	7	2	2	0.6
Ni/WS ₂ /OM5a	24	4	2	0.3
Ni-WS ₂ /OM5a	24	4	2	0.3
WS ₂ /OM5b	5	1	3	0.8
Ni/WS ₂ /OM5b	26	2	1	0.1
Ni-WS ₂ /OM5b	27	2	2	0.1

Tabla 13. Productos de reacción y selectividad (HYD/DSD) calculados a 30% de conversión del DBT, excepto los catalizadores no promovidos.

Los resultados de selectividad obtenidos, muestran que todos los catalizadores tienen preferencia hacia la DSD, es decir hacia BF y este efecto se ve más marcado en los catalizadores promovidos. Con respecto a la influencia del método de activación, la selectividad se ve aún más favorecida hacia la DSD cuando estos catalizadores son activados por oxidación/sulfuración (método b).

Con respecto a la actividad catalítica, los valores obtenidos de la constante de actividad *k* están reportados en la Tabla 14. La actividad incrementa considerablemente en los catalizadores promovidos hasta en nueve veces con respecto a los catalizadores no promovidos.

De los catalizadores activados por sulfuración directa, el catalizador Ni-WS₂/OM5a presentó la mayor constante de velocidad de reacción k, en cerca de 50 % con respecto al catalizador Ni/WS₂/OM5a. Ahora bien, si lo representamos por unidad de área superficial efectiva, este catalizador conserva la efectividad y lo podemos representar en el siguiente orden de actividad: Ni-WS₂/OM5a > Ni/WS₂/OM5a > WS₂/OM5a.

La misma tendencia de la actividad catalítica resultó para los catalizadores activados por oxidación/sulfuración, es decir Ni-WS₂/OM5b > Ni/WS₂/OM5b > WS₂/OM5b. Lo que hay que resaltar, es que tanto las actividades por gramo de catalizador, así como las actividades por unidad de área superficial efectiva son mayores que las obtenidas por sulfuración directa. Este incremento en la actividad, puede ser atribuido a que durante la oxidación previa a la sulfuración ocurre una estabilización y dispersión de las especies, para posteriormente reducir el óxido de tungsteno de W⁶⁺ a W⁴⁺.

Si comparamos la manera de incorporar los metales, es decir por impregnación secuencial o co-impregnación, se observa que es mejor la preparación de catalizadores por co-impregnación de metales que da lugar a los catalizadores Ni-WS₂/OMa y Ni-WS₂/OMb, esto quizá debido a que la fase que se soporta es un compuesto bimetalico de Ni-W y por tanto ocurre un mayor efecto sinérgico.

Catalizador	$k \cdot 10^7$ (mol s ⁻¹ g cat ⁻¹)	$k \cdot 10^{10}$ (mol s ⁻¹ m ⁻²)
WS ₂ /OM5a	1.0	3.7
Ni/WS ₂ /OM5a	6.8	28.4
Ni-WS ₂ /OM5a	9.5	43.3
WS ₂ /OM5b	1.4	5.2
Ni/WS ₂ /OM5b	9.7	41.3
Ni-WS ₂ /OM5b	12.2	70.1

Tabla 14. Constante de actividad catalítica de los catalizadores soportados.

De los resultados mostrados en esta sección, correspondiente a los catalizadores soportados se puede observar que la forma de incorporar los metales al soporte, así como el método de activación influyen en las propiedades finales de los mismos. Esto sin dejar a un lado la importancia del soporte, debido a que algunos estudios realizados en catalizadores con titanía como soporte, han concluido que un mayor grado de sulfuración del W es obtenido debido a la débil interacción con el TiO_2 [107-109], además las condiciones de calcinación y sulfuración son más bajas en comparación a cuando se usa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; sin embargo, una desventaja podría ser que las partículas de WS_2 son móviles y susceptibles a sinterizarse. A causa de estos efectos benéficos, en años recientes la preparación y caracterización de óxidos mixtos que contengan titanía ha atraído atención considerable como soporte para catalizadores de hidrotratamiento [110-113]. De hecho, la combinación $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduce a ser un soporte muy prometedor, superando las desventajas de la baja área superficial, la baja estabilidad térmica de la titanía. También la relativamente poca sulfuración de los catalizadores soportados en alúmina [110, 114]. Este óxido mixto ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), presenta buena área superficial dependiendo del método de preparación y contenido de titanía en el soporte [108, 109, 115], además se ha sugerido que incrementa la acidez de Lewis favoreciendo la dispersión de Mo o W.

De acuerdo a los resultados de XRD, en general todos los catalizadores presentan estructuras pobremente cristalinas con poco apilamiento de WS_2 en la dirección (002) como lo muestran los resultados de TEM, además de que no existe una fuerte interacción entre los metales y el soporte, debido a que no se presentan fases cristalinas ajenas al WS_2 , con una mayor dispersión de la fase activa y promotor sobre el soporte. Es posible observar también que la presencia del promotor en la estructura del catalizador es benéfica, debido a que se obtienen actividades catalíticas mayores comparadas con los no promovidos, además de que se obtienen materiales con mayor relación S/W, lo que puede indicar que el tungsteno alcanzó un grado de sulfuración mayor en acuerdo a los resultados obtenidos por Prins *et al.* [116, 117] para sistemas NiW soportados en alúmina a partir de una tiosal precursora. Los catalizadores no promovidos presentan una relación S/W menor al teórico esperado ($\text{S/W}=2$), mostrando simple apilamiento de WS_2 como lo mostraron los resultados de TEM. También se puede decir que la presencia del promotor Ni influye en el grado de

apilamiento y estabilización de los pequeños cristales de WS_2 [118], lo que puede sugerir que el Ni se encuentra decorando los bordes de las capas de WS_2 .

En cuanto a los resultados de área superficial, se puede observar que los catalizadores obtenidos por impregnación secuencial presentan mayores áreas superficiales en comparación con los preparados por co-impregnación. Sin embargo, las áreas superficiales disminuyen después de la reacción de HDS, probablemente a causa del depósito de algunas especies y/o la transformación de la superficie bajo las condiciones experimentales de HDS. Es interesante observar que los catalizadores activados por oxidación/sulfuración muestran actividades catalíticas más altas que los catalizadores activados por sulfuración directa. Este fenómeno quizá es a causa de la formación de partículas más pequeñas de sulfuro de tungsteno como lo mostraron las micrografías de TEM y por tanto tienen mayor contacto con el reactivo modelo a desulfurar (DBT). El efecto sinérgico es más pronunciado en los catalizadores co-impregnados que en los obtenidos por impregnación secuencial. Los catalizadores activados por oxidación/sulfuración conducen a la desulfuración directa, es decir hacia la producción de bifenilo, independientemente de la forma de incorporación de los metales (impregnación secuencial o co-impregnación). Otro aspecto importante es que no existe gran número de reportes de la preparación de catalizadores a partir de tiosales de tungsteno soportadas y que generalmente la sal soportada es un óxido de tungsteno como el metatungstato de amonio que hace aún más difícil la sulfuración obteniendo catalizadores con menores actividades [116, 119]. En resumen, el mejor catalizador con mayor actividad, mayor selectividad, con buena estabilidad térmica, estructura pobremente cristalina y buena homogeneidad en la dispersión de las fases fue el catalizador Ni-W/OM5b preparado por co-impregnación de los metales y activado por oxidación/sulfuración.

Ambas series de catalizadores (másicos y soportados) muestran propiedades interesantes para HDS, algunos de ellos superando la actividad de los catalizadores industriales actualmente usados.

Algunas de las sugerencias aportadas a este trabajo:

- a) Encontrar las condiciones adecuadas para llegar a la descomposición completa de los precursores y así obtener la estequiometría de la fase más activa de los catalizadores.
- b) Continuar con la parte experimental para mejorar la actividad del catalizador más activo Ni/H-WS₂ *in situ* mediante la adición de Molibdeno para generar catalizadores tipo NEBULA [120].
- c) Adicionar un aditivo como fósforo o fluor sobre el catalizador soportado más activo Ni-WS₂/OM5b para mejorar las propiedades catalíticas en HDS.

4. Conclusiones

Con relación a los catalizadores no soportados, la activación de los precursores de tiotungstato de tetraalquil amonio tienen una influencia negativa en el comportamiento de HDS del DBT cuando son activados *in situ*, mientras que una moderada ganancia es observada en los catalizadores homólogos activados *ex situ*. La presencia de hidrocarburos provenientes de los precursores de tetraalquil amonio o hidrocarburos presentes en el solvente para la activación *in situ*, acelera la velocidad de cristalización de los catalizadores de WS_2 conduciendo a estructuras de WS_2 bien organizadas pero con bajas áreas superficiales. El incremento en la cristalinidad de la fase WS_2 inducida por la presencia de carbón, parece ser la mejor causa para explicar la pérdida de actividad a causa del uso de precursores de tiotungstato de tetraalquilamonio. Realmente el efecto del carbón impide el acomodo del Ni en los bordes de WS_2 y conduce a una segregación de fases de sulfuro de níquel reduciendo así el sinergismo. Una redispersión parcial de especies de níquel para los catalizadores activados *ex situ* durante la HDS reduce el impacto negativo de una velocidad de cristalización rápida, cuando se usan precursores de tiotungstato de tetraalquilamonio. Por otro lado, los catalizadores obtenidos a partir de TTA no muestran segregación de fases de sulfuro de níquel, lo que sugiere que existe una buena dispersión del Ni. La activación *in situ* del catalizador a partir de TTA conduce a obtener una mayor actividad catalítica, así como una mejor selectividad hacia la desulfuración directa, comparado con su homólogo activado *ex situ*, este efecto pudiera estar relacionado con una estructura compleja entre el WS_2 y el Ni, favoreciendo fuertemente la sinergia entre el Ni-W.

Aunque los catalizadores preparados por activación *in situ* presentan mayor área superficial que los preparados *ex situ*, todos los catalizadores presentan áreas superficiales

relativamente bajas ($4-28.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La longitud de la cadena alquílica en el precursor no muestra tendencia alguna sobre las áreas superficiales.

Todos los catalizadores muestran una composición química similar de Ni/(Ni+W) que concuerda con la composición teórica; sin embargo, el comportamiento catalítico difiere fuertemente, por ejemplo, el catalizador Ni/C₃-WS₂ *ex situ* con el área superficial más baja, presenta mayor actividad catalítica por unidad de área, esto demuestra la importancia del precursor y las condiciones de preparación en la síntesis del catalizador.

Los catalizadores soportados activados por oxidación/sulfuración, muestran mayores actividades catalíticas comparados con los catalizadores que fueron activados con sulfuración directa, lo cual sugiere un mayor grado de sulfuración de W, con poca interacción con el soporte.

Los catalizadores preparados por co-impregnación muestran menor área superficial, pero mayor estabilidad en sus áreas después de reacción de HDS comparados con los catalizadores preparados por impregnación secuencial.

Todos los catalizadores muestran estructuras pobremente cristalinas con poco apilamiento en la dirección (002), esto sugiere que el soporte OM5 es un excelente candidato para aplicaciones industriales de HDS debido a que los metales se encuentran altamente dispersos.

El mejor catalizador soportado con mayor actividad, mayor selectividad, con buena estabilidad térmica, estructura pobremente cristalina y buena homogeneidad en la dispersión de las fases fue el catalizador Ni-WS₂/OM5b preparado por co-impregnación de los metales y activado por oxidación/sulfuración, mientras que el mejor catalizador no soportado fue el catalizador Ni/H-WS₂ *in situ*.

Referencias

1. M. H. Pinzón, A. Centeno, S. A. Giraldo, Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo, Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia. (2001). (WWW.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A3-103.html), Junio 2003.
2. Russell R. Chianelli, Theresa A. Pecoraro. U.S. Patent 4508847, Abril 1985.
3. Teh C. Ho, Wie-Hin Pan. U.S. Patent 4514517, Abril 1985.
4. Theresa A. Pecoraro, Russell R. Chianelli, U.S. Patent 4528089, Julio 1985.
5. Edward I. Stiefel, Wie-Hin Pan, Russell R. Chianelli, Teh C. Ho, U.S. Patent 4581125, Abril 1986.
6. B. Delmon, *Catalysis Letters* **22** (1993) 1.
7. Hamdy Farag, D.D. Whitehurst, Kinya Sakanishi, Isao Mochida, Symposium on Catalysis in Fuel Processing and Environmental Protection, 214th National Meeting, American Chemical Society, September 7-11, 1997.
8. T. C. Ho, J. E. Sobel, *Journal of Catalysis* **128** (1991) 581-584.
9. R. R. Chianelli and M. Daage, *Advances in Catalysis*, Volume **40** (1994).
10. Allan J. Jacobson, Russell R. Chianelli, Theresa A. Pecoraro, U.S. Patent 1987.
11. M. Yamada, *Catal. Surveys from Japan* **3** (1999) 3.
12. D. S. Thakur, B. Delmon, *J. Catal.* **91** (1985) 308.
13. Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control", Van Nostrand Reinhold 1995.
14. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, Teruo Suzuca. *Applied Catalysis B: Environmental* **18** (1998) 325.
15. M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, *Applied Catalysis* **10** (1999) 53.

16. O. Weisser and S. Landa, Sulphide Catalysts, Their properties and Application. Permonon Press. Oxford (1973).
17. P. B. Kwant and W. C. van Zijll Langhout, *Proces Technology* **10** (1986) 11
18. www.geosities.com/maf140369/geografia/elpetroleo1.htm, Junio 2003.
19. www.imp.com.mx, Julio 2003.
20. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
21. T. Kabe, A. Ishihara, Weihua Qian, "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", *Chemistry and Engineering*, Kodansha, 1999.
22. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderik, B. C. Gates, *AIChE J* **24** (1978) 1019.
23. R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A*: **227** (2002) 83-96.
24. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **67** (1981) 430.
25. J. P. R. Vissers, C. K Groot, E.M. van Oers, V. H. J. de Beer, R. Prins, *Bull Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 813.
26. M. J. Ledoux, O. Mihraux, G. Agostini, P. Pannisod, *J. Catal* **102** (1986) 275.
27. M. M .R. de Agudelo, L. G. Reyes, N. Do Campo, *Appl. Catal.* **31** (1987) 1.
28. J. Shaptai, N. K. Nag, F. E. Massot, *J. Catal.* **104** (1987) 413.
29. R. R. Chianelli, T. Pecoraro, *Catal. Rev-Sci. Eng.* **26** (1984) 36.
30. Benard, J. Oudar, N. Barbooth, E. Margot, Y. Bethier, *Surf. Sci.* **88** (1979) L35.
31. K. Tanaka, *Adv. Catal.* **33** (1985) 99.
32. A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.* **109** (1988) 20.
33. M. Zdrzil, Recent advances in catalysis over sulphides, Institute of ChemicalProcess Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences, 165 02 Prague-Schdol, Czechoslovakia, (1988).
34. A. L. Farragher and P. Cosseein: *Proceedings, 5th International Congress on Catalysis*, Palm Beach, 1972 (J. W. Hightower ed.), p. 1301, North-Holland, Amsterdam (1973).
35. B. Scheffer, P. Molhoek and J. A. Moulijn, *Appl. Catal.* **76** (1982) 241.
36. R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiver, *J. Catal.* **23** (1971) 243.
37. M. R. Hilton, P. D. Fleischamer, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 406.
38. D. H. Galvan, G. Alonso, R. Rangel, M. Del Valle, E. Adem, S. Fuentes, *J. Catal.* **189** (2000) 263.
39. R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv.Catal.* **40** (1984) 77.

40. E. Furimsky, Amberg Ch (1977) Symp Role of Solid State Chemistry in Catalysis, ACS, New Orleans, P. 517.
41. K. C. Pratt, J. V. Sanders, N. J. Tamp, J. Catal. **66** (1980) 82.
42. Y. Okamoto, H. Tomioka, T. Imanaka, S. Teranishi, JCS Chem. Comm. **47** (1978).
43. V. H. J. de Beer, T. H. M. van Sint Fiet, J. F. Engelen, A. C. van Handel, M. W. J. Wolfs, C. H. Amberg, G. C. A. Schuit, J. Catal. **27** (1972) 357.
44. G. Delvaux, P. Grange, B. Delmon, Bull Soc Chim France **12** (1979) I-1.
45. Q. Zhang, W. Qian, S. Oshima, A. Ishihara, T. Kabe, J. Jpn., Petrol. Inst. **40** (5), (1997) 408.
46. M. Zdrzil, Catalysis Today **3** (1998) 269.
47. M. Vrinat, M. Lacroix, M. Breyse, L. Mosoni, M. Roubin, Catal. Lett. **3** (1989) 405.
48. R. Peter and M. Zdrzil, Collect. Czech. Chem. Commun. **51** (1986) 327.
49. G. C. A Schuit, B. C. Gates, AIChE Journal **19** (1973) 417.
50. R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiiver, Journal of Catalysis **23** (1971) 228.
51. B. Delmon, ACS. Div. Pet. Chem. Prepr. **22** (1977) 503.
52. M. Karroua, H. K. Matralis, P. Grange, B. Delmon, J. Catal. **139** (1993) 371.
53. Y. W. Li, B. Delmon, Stud. Surf. Sci. Catal. **112** (1997) 349.
54. Y. W. Li, B. Delmon, J. Mol. Catal. A: **127** (1997) 163.
55. H. Topsøe, R. Candia, Topsøe N-Y, B. S. Clausen (1984) Bull Soc. Chim. Belg. **93**:783.
56. H. Topsøe, B. S. Clausen, N-Y Topsøe and P. Zeuthen, Stud. Surf. Sci. Catal. **53** (1989) 77.
57. G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, J. Catal. **31** (1973) 264.
58. R. Candia, B. Clausen, H. Topsøe, J. Catal. **77** (1982) 564.
59. R. Frety, M. Breyse, M. Lacroix, M. Vrinat, Bull. Chem. Soc. Belg. **93** (1984) 663.
60. K. Ramanathan and S. Weller, J. Catal **95** (1985) 249.
61. F. Pedraza and S. Fuentes, Catal. Lett. **65** (2000) 107.
62. G. Alonso, M. del Valle, J. Cruz, A. Licea-Claverie, V. Petranovskii and S. Fuentes, Catal. Lett. **52** (1998) 55.
63. G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, A. Licea-Claverie, V. Petranovskii and S. Fuentes, Catal. Today **43** (1998) 117.
64. G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea-Claverie and S. Fuentes, Appl. Catal. A: General **197** (2000) 87.

65. H. Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso, *Catal. Lett.* **86** (2003) 257.
66. G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes and S. Fuentes, in: *Surfaces, Vacuum and their Applications*, Am. Inst. Phys. Proceedings, eds. I. Hernandez-Calderon and R. Asomoza (Springer-Verlag, New York, 1996), vol. 378, p. 552.
67. (Rev) M. Breysse, D. Hammon, M. Lacroix, M. Vrinat, Proc. JECAT91 (J. Hiraishi, Chairman; A. Nishijima et. Al), JITA and RITE, Tokyo, 1991.
68. T. Kabe, W. Qian and I. Ishihara, *Catal. Today* **39** (1997) 3.
69. W. Qian, A. Ishihara, G. Wang, T. Tsuzuki, M. Godo, T. Kabe, *J. Catal.* **170** (1997) 286-291.
70. J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, *Applied Catalysis A. general* **212** (2001) 3-16.
71. Lisa C. Klein, Ceramics Department, Rutgers, The State University Of New Jersey, "Sol-Gel Process", (1992).
72. T. Klimova, Y. Huerta, M. L. Rojas Cervantes, R. M. Martín Aranda, J. Ramírez, *Preparation of Catalysts VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts*, (1995) 411.
73. David A. Ward, Edmond I. Ko. *Ind. Eng. Chem Res.* **34** (1995) 421-433.
74. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic: New York (1990).
75. J. B. Miller, S. E. Rankin, Edmond I. Ko. *Journal of Catalysis* **148** (1994) 673-682.
76. H. R. Reinhoudt, A. D. van Langeveld, R. Mariscal, B. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, J. A. Moulijn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **106** (1997) 263.
77. H. R. Reinhoudt, A. D. van Langeveld, P. J. Kooyman, R. M. Stockman, R. Prints, H. W. Zandbergen, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **179** (1998) 443.
78. H. R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, *Fuel. Proc. Technol.* **61** (1999) 43.
79. H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, J. A. Moulijn, *Journal of Catalysis* **203** (2001) 509.
80. J. Espino, L. Alvarez, G. Alonso, J. L. Rico. VIII Congreso Mexicano de Catálisis, Vol. 5. No. 1. Noviembre 2001.
81. J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J. L. Rico, S. Fuentes, G. Alonso. XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Por la Mar Isla Margarita, Venezuela, 15-21 Septiembre 2002.

82. J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J. L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso. *Catalysis Letters* **90** (2003) 71-80.
83. G. Kishan, L. Coulier, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriete, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5897.
84. G. Kishan, L. Coulier, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriete, *J. Catal.* **200** (2001) 194.
85. E. Corleis, *Ann. Chem* **232** (1886) 244.
86. K. Imanura, R. Prins, *J. Catal.* **147** (1994) 515.
87. G. Alonso, G. Aguirre, I. A. Rivero, S. Fuentes. *Inorganica Chimica Acta* **274** (1998) 108-110.
88. G. Alonso, G. Berhault, R. R. Chianelli, *Inorganica Chimica Acta* **316** (2001) 105-109.
89. J. Espino, *Memorias de Tesis de Maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, Mayo 2000.
90. Francis Delannay, "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Marcel dkker, INC, New York, 1984.
91. Paul A. Webb and Clyde Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, micromeritics Instrument Corporation, 1997.
92. G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R. R. Chianelli. *J. Catal.* **208** (2002) 359-369.
93. *Memorias de la primera escuela Iberoamericana de preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Septiembre de 2002, Porlamar Isla de Margarita, Venezuela.
94. S. J. Hibble, M. R. Feaviour, M. J. Almond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 935.
95. C. H. Chang, S. S. Chan, *J. Catal.* **72** (1981) 139.
96. R. R. Chianelli. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2** (1982) 127.
97. K. Pavlova, B. Panteeva, E. Deyagina, I. Kalechits. *Kinet. Katal.* **6** (1965) 493.
98. M. del Valle, M. Yáñez, M. Avalos, S. Fuentes. *Chemical Industry Series*, eds. M. Ocelli and R. R. Chianelli (Marcel Dekker, New York, 1996), vol. 67, p.47.
99. R. R. Chianelli, E. B. Pretidge, T. A. Pecoraro, J. P. Deneufville, *Science* **203** (1979) 1105.
100. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang. *Appl. Catal. A: General* **197** (1993) L1.
101. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *J. Catal.* **170** (1997) 29.

102. F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.* **191** (2000) 409.
103. M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Pérot. *Catal. Today* **66** (2001) 15.
104. S. Kasztelan, US Patent 6,242,378 (2001).
105. R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, US Patent 4,288,422 (1981)
106. G. Berhault, a. Metha, A. C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M. J. Yacaman, L. Cota, A. Duarte, R. R. Chianelli. *J. Catal.* **198** (2001) 9.
107. M. J. Vissenberg, Y. van der Meer, E. J. M. Neceen, V. H. J. de Ver, A. M. van der Kraan, R. A. van santen, J. A. R. van Veen. *J. Catal.* **198** (2001) 151-163.
108. J. Ramírez, A. Gutierrez-Alejandre, *J. Catal.* **170** (1997) 108.
109. J. Ramírez, A. Gutierrez-Alejandre, *Catal. Today* **43** (1998) 123.
110. J. Ramírez, I. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, m. Breysse. *Appl. Catal.* **93** (1993) 163.
111. S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova. *Appl. Catal. A* **125** (1997) 257.
112. C. Martín, I. Martín, V. Rives, S. Damyanova, A. Spojakina. *React. Kinet. Catal. Lett.* **54** (1995) 203
113. H. Tanaka, M. Boulinguez, M. Vrinat, *Catal. Today* **29** (1996) 209.
114. Z. B. Wei, Q. Xin, G. Xiong, *Catal. Lett.* **15** (1992) 255.
115. M. P. Boruqe, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez. *Appl. Catal. A: General* **180** (1999) 53-61.
116. M. Sun, T. Bürgi, R. Cattaneo, R. Prins, *J. Catal.* **197** (2001) 172.
117. M. Sun, M. E. Bussell, R. Prins. *Appl. Catal. A: General* **216** (2001) 103.
118. M. Sun. P. J. Kooyman, R. Prins. *J. Catal.* **206** (2002) 368-375.
119. K. Wilkinson, M. D. Merchán, P. T. Vasudevan. *J. Catal.* **171** (1997) 325-328.
120. Stuart L. Soled, Sabato Miseo, Roman Krycak, Hilda Vroman, Teh C Ho, Kenneth L. Riley, U. S. Patent 6,299,760, Marzo 2000.

Chihuahua, Chih., 1 de Octubre de 2003.

Dr. Erasmo Orrantía Borunda
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
P R E S E N T E .

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "*Catalizadores de Ni / WS₂ Mésicos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT*", que para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de Materiales, presenta el **M.C. Jaime Espino Valencia**, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que se presente su Defensa de Examen el día 10 de Octubre del presente, a las 10:00 a.m.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE


Dr. Alfredo Aguilar Elguézabal

Chihuahua, Chih., 1 de Octubre de 2003.

Dr. Erasmo Orrantia Borunda
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
PRESENTE.

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "*Catalizadores de Ni / WS₂ Mésicos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT*", que para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de Materiales, presenta el **M.C. Jaime Espino Valencia**, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que se presente su Defensa de Examen el día 10 de Octubre del presente, a las 10:00 a.m.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE


Dr. Alejandro López Ortiz


Chihuahua, Chih., 1 de Octubre de 2003.

Dr. Erasmo Orrantía Borunda
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
PRESENTE.

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "*Catalizadores de Ni / WS₂ Méricos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT*", que para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de Materiales, presenta el **M.C. Jaime Espino Valencia**, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que se presente su Defensa de Examen el día 10 de Octubre del presente, a las 10:00 a.m.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE



Dr. Sergio Fuentes Moyado

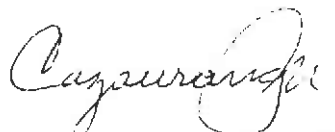
Chihuahua, Chih., 1 de Octubre de 2003.

Dr. Erasmo Orrantia Borunda
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
P R E S E N T E .

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "*Catalizadores de Ni / WS₂ Mésicos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT*", que para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de Materiales, presenta el **M.C. Jaime Espino Valencia**, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que se presente su Defensa de Examen el día 10 de Octubre del presente, a las 10:00 a.m.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E



Dra. Noemi Cazaurang Martínez

Chihuahua, Chih., 1 de Octubre de 2003.

Dr. Erasmo Orrantia Borunda
Jefe de la División de Estudios de Posgrado
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
PRESENTE.

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "*Catalizadores de Ni / WS₂ Mésicos y Soportados en un Óxido Mixto de Aluminio-Titanio, para Probarlos en HDS del DBT*", que para obtener el grado de Doctorado en Ciencia de Materiales, presenta el **M.C. Jaime Espino Valencia**, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que se presente su Defensa de Examen el día 10 de Octubre del presente, a las 10:00 a.m.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE



Dr. Francisco Paraguay Delgado