



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPARTAMENTOS DE FISICA Y QUIMICA DE MATERIALES

**CATALIZADORES MASICOS A BASE DE
Ni, Mo y W PARA LA HDS DEL DBT**

Tesis que como requisito para obtener el grado de
Doctor en Ciencia de los Materiales presenta:

M.C. Rafael Huirache Acuña

Directores de Tesis:

Dr. Roberto Martínez Sánchez
CIMAV, Chihuahua

Dr. Gabriel Alonso Núñez
CIMAV, Chihuahua

Asesor Externo:

Dr. José Luis Rico Cerda
UMSNH, Michoacán

Chihuahua, Chih., México. Enero del 2007

A mi papá
"Don Rafa" (†)
(22 Enero 1943-8 Abril 2005)

Para mis amores
Day y Caro

A mi bebé

Para la familia Medina Guerra

Con amor, devoción y gratitud

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar a este momento y sin ser reincidente por regalarme la existencia.

Sería muy difícil analizar nuestra historia personal e incluir en ella a todos aquellos con los cuales hemos compartido una parte de nuestra vida. Un agradecimiento sincero y profundo a todos ustedes.

A mi gran apoyo: mi esposa, mis padres y la familia Medina Guerra.

A mis amigos y parientes, a mis maestros, y de manera muy especial a mis asesores de Tesis.

A toda la gente del CIMAV y al CONACYT

A mi pueblo Chilchota Michoacán

A mi país

México

GRACIAS

Indice

	Página
Lista de figuras.....	iii
Lista de tablas	vi
Resumen.....	1
I. Introducción	
1.1 Estado del arte del proyecto	3
1.2 El petróleo.....	6
1.3 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo.....	7
1.4 El proceso de hidrodesulfurización.....	9
1.5 Catalizadores convencionales utilizados en HDS.....	11
1.5.1 Los sulfuros de metales de transición (SMT).....	12
1.5.2 Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.....	13
1.5.3 Mecanismo de reacción de HDS en MoS ₂ promovido.....	15
1.5.4 Efecto sinérgico en la HDS.....	16
1.6 Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS.....	18
1.7 Métodos de obtención de catalizadores para HDS.....	20
1.7.1 Método de descomposición térmica de tiosales.....	21
1.7.2 Método de aleado mecánico.....	22
Hipótesis.....	24
Objetivos.....	24
II. Metodología experimental	
2.1 Catalizadores máxicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales (Serie I).....	25
2.1.1 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA) [(NH ₄) ₂ WS ₄].....	25
2.1.2 Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA) [(NH ₄) ₂ MoS ₄].....	26
2.1.3 Preparación de catalizadores.....	27
2.1.4 Activación de los catalizadores.....	28
2.2 Catalizadores máxicos preparados mediante el método de aleado mecánico (Serie II).....	29
2.2.1 Síntesis de aleaciones de Ni-Mo-W-Al.....	29
2.2.2 Lixiviación de aleaciones de Ni-Mo-W-Al.....	30
2.3 Caracterización de los catalizadores.....	32
2.3.1 Area superficial específica por el método BET.....	32
2.3.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	34
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	35

2.3.4	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	36
2.3.5	Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS del DBT.....	37
III. Resultados y Discusión		
3.1	Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales (Serie I).....	40
3.1.1	Caracterización por adsorción de nitrógeno.....	40
3.1.1.1	Área superficial específica.....	40
3.1.1.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	41
3.1.1.3	Distribución de tamaño y diámetro de poro (BJH).....	43
3.1.2	Difracción de rayos X (DRX).....	44
3.1.3	Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	46
3.1.4	Microscopia electrónica de transmisión y mapeo elemental.....	49
3.1.5	Actividad catalítica y Selectividad (HID/DSD).....	53
3.2	Catalizadores másicos preparados mediante el método de aleado mecánico (Serie II).....	57
3.2.1	Caracterización por adsorción de nitrógeno.....	57
3.2.1.1	Área superficial específica.....	57
3.2.1.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	59
3.2.1.3	Distribución de tamaño y diámetro de poro (BJH).....	58
3.2.2	Difracción de rayos X (DRX).....	61
3.2.3	Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	66
3.2.4	Microscopia electrónica de transmisión y mapeo elemental.....	64
3.2.5	Actividad catalítica y Selectividad (HID/DSD).....	73
IV.	Conclusiones.....	75
V.	Referencias.....	77
VI.	Anexos.....	89

Lista de Figuras

	Página
Introducción	3
Figura 1	3
Figura 2	4
Figura 3	5
Figura 4	6
Figura 5	7
Figura 6	8
Figura 7	9
Figura 8	10
Figura 9	13
Figura 10	14
Figura 11	14
Figura 12	15
Figura 13	17
Figura 14	18
Figura 15	21
Figura 16	22
Figura 17	23
Metodología	
Figura 18	26
Figura 19	26
Figura 20	27
Figura 21	27
Figura 22	28
Figura 23	28
Figura 24	28
Figura 25	29
Figura 26	30
Figura 27	31
Figura 28	31
Figura 29	32
Figura 30	33
Figura 31	34
Figura 32	34
Figura 33	35

Figura 34	Microscopio electrónico de barrido JEOL 5800 LV	36
Figura 35	Microscopios electrónicos: a) Transmisión (MET), y b) Alta resolución (HRTEM)	37
Figura 36	Reactor batch usado en laboratorio para la HDS del DBT	38
Figura 37	Cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500	38
Resultados		
Figura 38	Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de catalizadores de NiMoWS (antes de HDS)	42
Figura 39	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoWS (después de HDS)	42
Figura 40	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS (antes de HDS)	43
Figura 41	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS (después de HDS)	44
Figura 42	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS)	44
Figura 43	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS)	45
Figura 44	Micrografías de MEB de los catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS)	47
Figura 45	Micrografías de MEB de los catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS)	47
Figura 46	Micrografías de MET de los catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS)	49
Figura 47	Micrografías de MET de los catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS)	50
Figura 48	Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-M (antes de reacción de HDS)	51
Figura 49	Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-M (*después de reacción de HDS)	52
Figura 50	Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-PH (antes de reacción de HDS)	52
Figura 51	Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-PH (*después de reacción de HDS)	53
Figura 52	Modelo de contacto sinérgico propuesto	54
Figura 53	Modelo de "sustitución" propuesto	56
Figura 54	Selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoWS (5 horas de reacción)	56
Figura 55	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoWAI (antes de lixiviación)	58
Figura 56	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW (después de lixiviación)	58
Figura 57	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW (después de HDS)	59
Figura 58	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (antes de lixiviación)	60
Figura 59	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (después de lixiviación)	60
Figura 60	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (después de reacción)	61
Figura 61	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes tiempos de	62

	molienda	
Figura 62	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes condiciones de lixiviación	62
Figura 63	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico después de reacción de HDS	63
Figura 64	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda	64
Figura 65	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes condiciones de lixiviación	64
Figura 66	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico después de reacción	65
Figura 67	Micrografías de MET de catalizador de NiMoW(Al) a 9 h de molienda (antes de lixiviación)	66
Figura 68	Micrografías de MET de catalizador de NiMoW(Al) a 50 h de molienda (antes de lixiviación)	67
Figura 69	Micrografías de MET de catalizador de NiMoW a 9 h 1h lixiviación en frío	68
Figura 70	Micrografías de MET de catalizador de NiMoW a 50 h 1h lixiviación en frío	69
Figura 71	Micrografías de MET de catalizadores de NiMoW (después de reacción)	70
Figura 72	Mapeo elemental de catalizador a 9h de molienda (antes de lixiviación)	70
Figura 73	Mapeo elemental de catalizador 9h 2h (caliente)	71
Figura 74	Mapeo elemental de catalizador a 50h de molienda (antes de lixiviación)	71
Figura 75	Mapeo elemental de catalizador 50h 2h (caliente)	72
Figura 76	Mapeo elemental de catalizador 9h 2h (caliente) después de reacción	72
Figura 77	Selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoW (5 horas)	74

Lista de Tablas

	Página	
Tabla 1	Area superficial específica y diámetro de poro de catalizadores másicos de NiMoWS.	40
Tabla 2	Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos de NiMoWS (% atómico).	48
Tabla 3	Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) é intrínseca (mol/m ² s) y el por ciento de conversión de DBT de catalizadores de NiMoWS.	53
Tabla 4	Área superficial específica y diámetro de poro de catalizadores másicos de NiMoW(Al).	57
Tabla 5	Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos preparados por aleado mecánico (% atómico).	65
Tabla 6	Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) é intrínseca (mol/m ² s) y el por ciento de conversión de DBT de catalizadores de NiMoW.	73

RESUMEN de la tesis de **Rafael Huirache Acuña**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES. Chihuahua, Chihuahua, México. Enero del 2007.

Catalizadores másicos a base de Ni, Mo y W para la HDS del DBT

Resumen aprobado por:

Dr. Roberto Martínez Sánchez

Dr. Gabriel Alonso Núñez

Directores de Tesis

Se prepararon dos series de catalizadores basados en níquel, molibdeno y tungsteno: Serie I) Catalizadores másicos obtenidos mediante descomposición de tiosales utilizando un método de activación *ex situ*, y Serie II) Catalizadores másicos preparados usando la técnica de aleado mecánico.

Los catalizadores de la Serie I, fueron sintetizados a partir de las sales precursoras de tiomolibdato de amonio, tiotungstato de amonio y cloruro de níquel. La activación *ex situ* se desarrolló a 673 K bajo una atmósfera reductora de H₂S/H₂.

Los catalizadores de la Serie II, se producen combinando el método de aleado mecánico y un proceso de lixiviación en medio alcalino. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en un molino de bolas de alta energía, usando polvos metálicos de Ni, Mo, W y Al. Los productos fueron lixiviados en un solución alcalina de hidróxido de potasio (KOH 20% masa y pH = 12) con el objetivo de remover aluminio de la estructura.

Las dos series de catalizadores fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MEB), Análisis Químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Microscopia electrónica de transmisión (MET) y determinación del área superficial por el método BET. Se evaluó la actividad catalítica de las muestras en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Los catalizadores obtenidos muestran características morfológicas interesantes con una amplia distribución de áreas superficiales y estructuras pobremente cristalinas con la presencia de diferentes fases (descomposición de tiosales), y formación de soluciones sólidas (aleado mecánico). La muestra preparada por descomposición de tiosales y etiquetada como NiMoWS-PH presentó una actividad catalítica mejorada comparada con la observada en catalizadores de Ni(Co)Mo(W) preparados a condiciones muy similares en trabajos previos. Los catalizadores producidos por aleado mecánico muestran una marcada tendencia hacia la trayectoria de desulfurización directa. Por otro lado, fue observado un efecto hidrogenante en los catalizadores sintetizados mediante el método de descomposición de tiosales.

Palabras clave: catalizadores másicos, activación *ex situ*, aleado mecánico, descomposición de tiosales, lixiviación alcalina, hidrodesulfurización, dibenzotiofeno.

ABSTRACT of the thesis presented by **Rafael Huirache Acuña** as a partial requirement to obtain the degree of DOCTOR OF MATERIALS SCIENCE. Chihuahua, Chih., México. January 2007.

Unsupported Catalysts based on Ni, Mo and W for HDS of DBT Reaction

Two series of unsupported catalysts based on nickel, molybdenum and tungsten were prepared: Serie I) Catalysts obtained from thiosalts decomposition by using an *ex situ* activation method, and Serie II) Catalysts prepared by using the mechanical alloying technique.

The first set of catalysts were synthesized from ammonium thiomolybdate, ammonium thiotungstate and nickel chloride as precursor salts. *Ex situ* activation was performed at 673 K under a reductive atmosphere of H_2S/H_2 .

The second set of catalysts were produced by combining mechanical alloying and an alkaline leaching process. Experimental runs were performed at room temperature in a commercial high-energy ball mill by using metallic powders of Ni, Mo, W and Al as raw materials. The as-milled products were leached in an alkaline potassium hydroxide solution (KOH 20 mass % and pH = 12) in order to remove aluminum from the structure.

Catalysts obtained were characterized 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 activity of samples was evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT).

The catalysts obtained showed interesting morphological properties with a wide range of specific surface areas and poorly crystalline structures with the presence of different phases (thiosalts decomposition), and formation of solid solutions (mechanical alloying). Sample labeled as NiMoWS-PH showed an enhanced catalytic HDS activity compared to Ni(Co)Mo(W) catalysts prepared at very similar conditions. NiMoW catalysts produced by mechanical alloying show a marked tendency for the DDS pathway. On the other hand, an hydrogenative effect was observed for catalysts synthesized by using a thiosalts decomposition method.

Keywords: unsupported catalysts, *ex situ* activation, mechanical alloying, thiosalts decomposition, alkaline leaching, hydrodesulphurization, dibenzothiophene.

I. Introducción

1.1 Estado del arte del proyecto

El petróleo, después del agua, es el líquido natural más importante en nuestro planeta, ya que hoy en día no existe otra fuente energética de la que dependa tanto la humanidad. Sin embargo, el hacer mención de un recurso natural no renovable conlleva a recordar que su existencia está limitada.

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de "impurezas" (Stiefel, *et al.*, 1986; Park, *et al.*, 1997; Favennec, 2005).

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO_x , SO_x) provocando daños al medio ambiente (figura 1) (Takatsuka, *et al.*, 1997; Grange y Vanhaeren, 1997; Furimsky y Massot, 1999).



Figura 1. Contaminación atmosférica en la ciudad de México

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3) (Pinzón, *et al.*, 2001).

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles (Pinzón, *et al.*, 2001).

Por lo anteriormente descrito, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotreatmento (HDT) como lo son: la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocrackeo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales (Chianelli y Pecoraro, 1985; Lee, *et al.*, 1987; Topsøe, *et al.*, 1996, Hensen, *et al.*, 1997).

En la Unión Europea las regulaciones para el contenido de azufre en diesel y combustibles en el año 2003 fueron de 350 ppm, para el 2005 de 50 ppm y se espera que para el año 2008 sean de 10 ppm (Breyse, *et al.*, 2003). Por otro lado, en Japón la regulación se ha establecido en un contenido de azufre de menos de 10 ppm para el año 2007 (Fujikawa, *et al.*, 2006).

Dentro de éste contexto, la catálisis juega un papel importante en la industria petroquímica, debido a las propiedades de los catalizadores de: a) incrementar la velocidad de reacción (actividad), y b) favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad). Un catalizador, lo podemos definir como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. En la figura 2, podemos observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.



Figura 2. Representación de la acción de un catalizador (Tomado de Levenspiel, 1998, P. 507)

Por tal razón, es necesario mencionar la importancia en la selección de un buen catalizador para el proceso de HDT (Topsøe, *et al.*, 2005), el cual debe reunir ciertas características: actividad catalítica y selectividad, estabilidad térmica y mecánica, buena área superficial específica. Este conjunto de características dará como resultado una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes.

A pesar de los grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere (Pinzón, *et al.*, 2001). Para lograr los requerimientos en el futuro, es necesaria una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar mejores propiedades en el proceso de HDT.

Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT (figura 3). Lo anterior se logró optimizando la estructura de la "fase activa" y las propiedades del soporte de alúmina (Plantenga, *et al.*, 2001). Sin embargo, la composición difícilmente cambió (Whitehurst, *et al.*, 1998). Todos los catalizadores para HDS fueron de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDN.

En 1998, Akzo Nobel introduce los catalizadores KF 757 STARS y KF 848 STARS, los cuales presentaban un incremento en actividad comparada con la mostrada por sus predecesores: el KF 756 y KF 846 (Sonnemans, *et al.*, 1998).

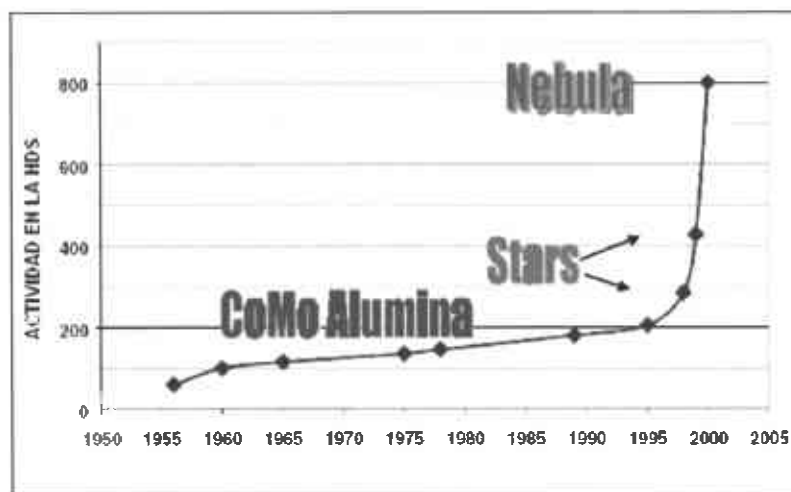


Figura 3. Desarrollo de catalizadores para HDS durante los últimos 50 años (Tomado de Plantenga, *et al.*, 2001)

La investigación en catalizadores no soportados para HDT se renovó desde la aparición del interesante trabajo de investigación reportado por Soled *et al.* Este grupo de investigadores patentó un nuevo catalizador no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en los metales de transición: Ni,

Mo y W (figura 4), el cual presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS (Soled, *et al.*, 2001).

Motivados por lo anterior, en este proyecto se desarrollan materiales másicos a base de Ni, Mo y W, utilizando dos métodos de síntesis: a) el método de descomposición térmica de tiosales, el cual ha sido utilizado en la síntesis de diferentes sistemas catalíticos no soportados (Harris y Chianelli, 1986; Zdrzil, 1988; Daage y Chianelli, 1994; Pedraza y Fuentes, 2000; Iwata, *et al.*, 2001; Nava, *et al.*, 2003; Espino, *et al.*, 2003; Alvarez, *et al.*, 2004; Alonso, *et al.*, 2004-a), y b) el método de aleado mecánico, el cual es poco utilizado en la síntesis de catalizadores para HDT.

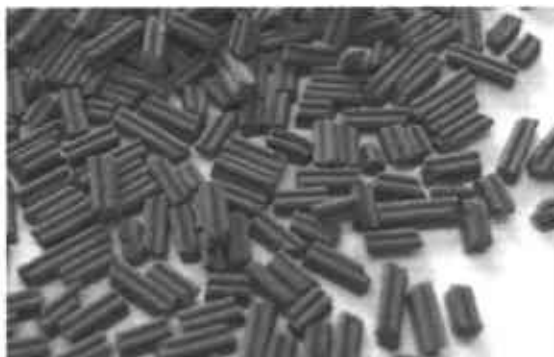


Figura 4. Apariencia física del catalizador NEBULA-1

Los conocimientos generados en este proyecto tienen gran importancia para la creación de bases científicas en la preparación de catalizadores para ser utilizados en el procesamiento de las fracciones pesadas del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y disminuyendo la contaminación ambiental.

1.2 El petróleo

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo sin refinar, un líquido viscoso de color café oscuro, se conoce como petróleo crudo (figura 5).

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo (Kabe, *et al.*, 1999).

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

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.

- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo esta situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso (Rana, *et al.*, 2004).



Figura 5. Petróleo crudo

El crudo maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México (López-Salinas, *et al.*, 2005), se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinерías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya).

1.3 Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas y temperaturas entre 300 y 700 K), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales (Figura 6). El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles (Alonso, *et al.*, 2005).

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Todas las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación (Kabe, *et al.*, 1999). El HDT consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H₂S y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.

- Hidrodesnitrogenación (HDN). Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.
- Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni+V en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas ó compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición (Ni_3S_2 , V_3S_4 y V_2S_3). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros (Topsøe, *et al.*, 1996; Gosselink, 1998).

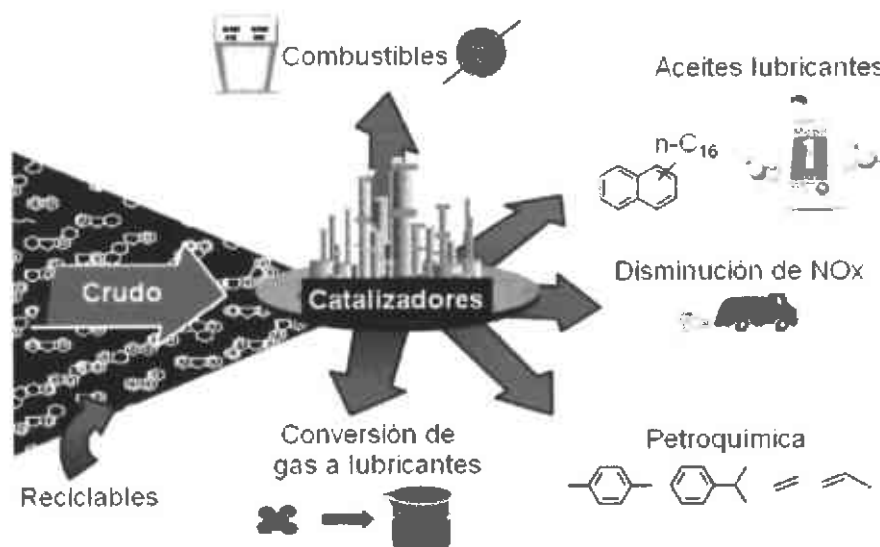


Figura 6. Refinación del petróleo

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

- No-heterocíclicos: tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).
- Heterocíclicos: compuestos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.

- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre son presentados en la figura 7.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático (Schulz, *et al.*, 1999).

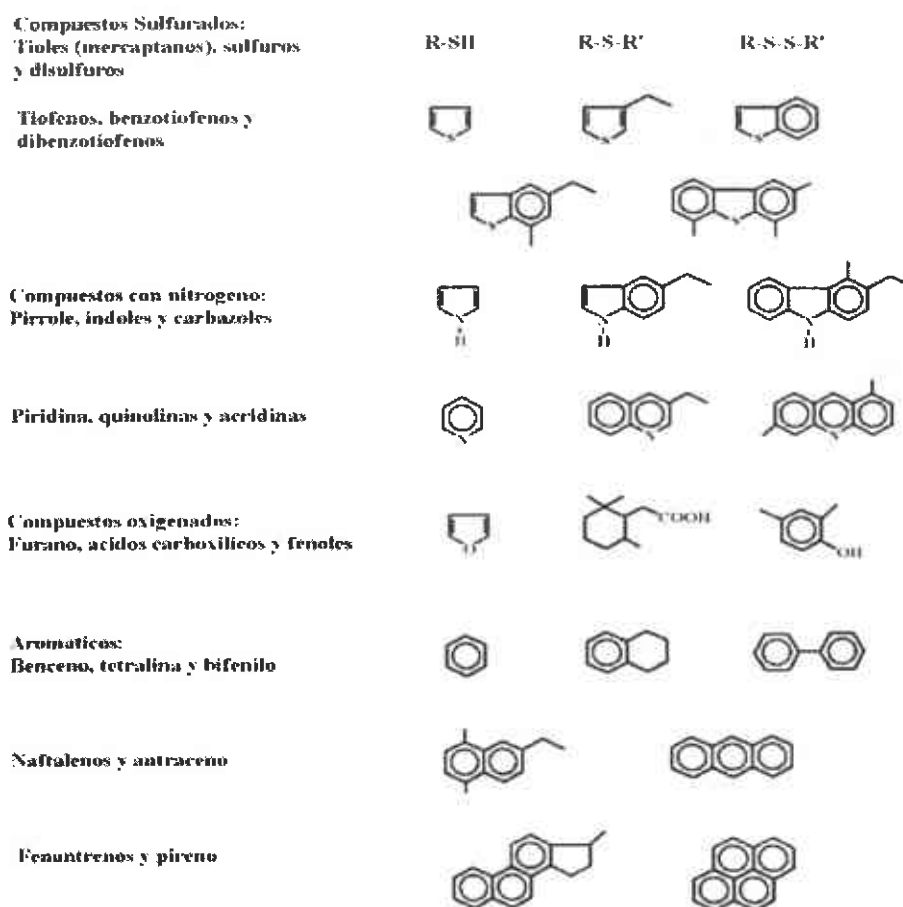


Figura 7. Compuestos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el petróleo

1.4 El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que

sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6-dimetildibenzotiofeno (Pecoraro y Chianelli, 1981; Ishihara, *et al.*, 1993; Michaud, *et al.*, 1998; Meille, *et al.*, 1999; Alonso, *et al.*, 2002). Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado (Kabe, *et al.*, 1999).

En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, además de que aproximadamente el 95% de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 8):

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

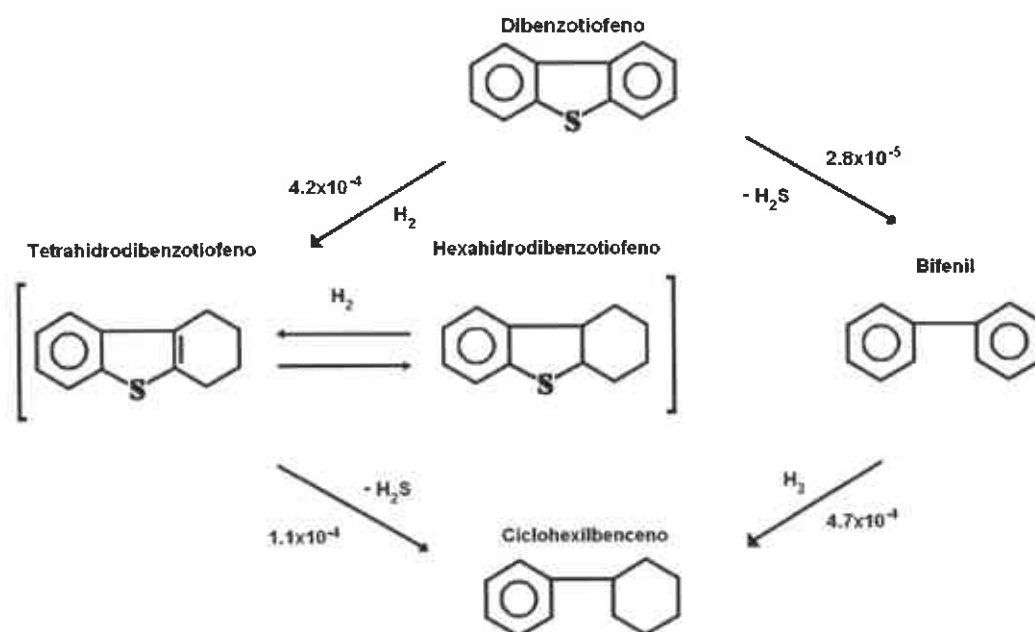


Figura 8. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT

- La hidrogenación: la HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno

(THDBT) ó en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB); a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID) (Houalla, *et al.*, 1978).

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso (Kabe, *et al.*, 1999).

1.5 Catalizadores convencionales utilizados en HDS

Antes de abordar el tema, es importante mencionar los componentes básicos de los catalizadores y los diferentes tipos que existen.

Componentes de un catalizador

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna).
- Promotor. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores. Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para las propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en 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.

Tipos de catalizadores

- Catalizadores másicos (no soportados). Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas, como es el caso de los catalizadores sintetizados en el presente proyecto de investigación. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo, sin embargo, como se mencionó anteriormente el catalizador másico NEBULA es el más activo hasta el momento para la reacción de HDS.
- Catalizadores soportados. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- Catalizadores homogéneos. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

Los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina. Posteriormente el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica (Pinzón, *et al.*, 2001).

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO₃. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, *et al.*, 1999).

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrogeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser y Landa, 1973). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

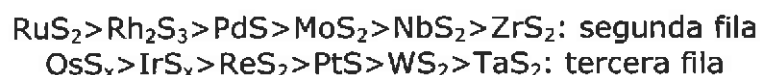
1.5.1. Los Sulfuros de Metales de Transición (SMT)

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática (Pecoraro y Chianelli, 1981; Chianelli, *et al.*, 2002), como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 673 K y altas presiones, obteniendo una curva "tipo volcán" como se muestra en la figura 9.

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 presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT (Ledoux, *et al.*, 1986).

En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:



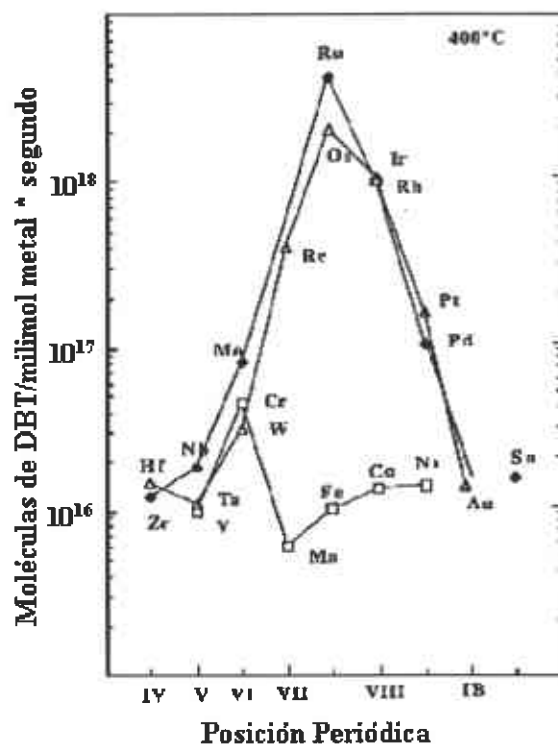


Figura 9. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli, 1981)

1.5.2. Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno

El MoS_2 y WS_2 pertenecen 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 10), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals (Kabe, *et al.*, 1999). Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

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

Para n capas de sulfuro de metal, en el modelo ellos sugieren que existen dos tipos de sitios:

- "Sitios arista": situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la

figura 11, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).

- "Sitios borde": situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos básales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

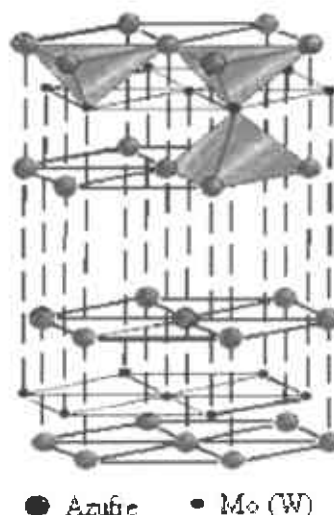


Figura 10. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de Mo(W)S_2 en la dirección $[001]$.



Figura 11. Modelo "arista-borde" para sulfuros de metales de transición no promovidos (Tomado de Daage y Chianelli, 1994)

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura (Olivas, *et al.*, 2000).

1.5.3. Mecanismo de reacción de HDS en MoS_2 promovido

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, *et al.*, (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia (figura 12).

En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.

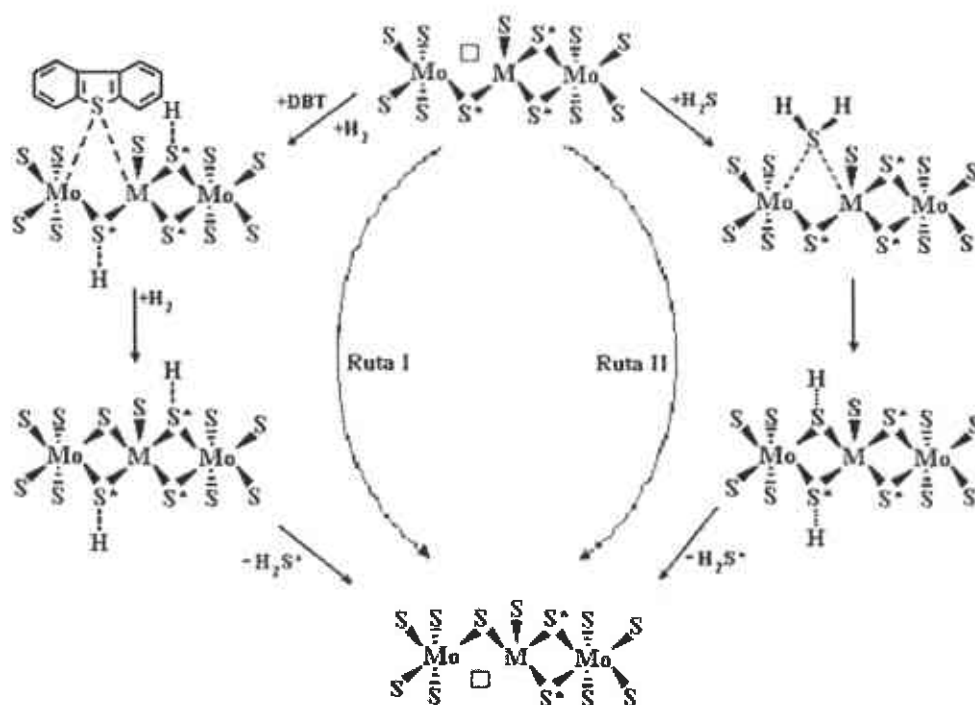


Figura 12. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Tomado de Qian, *et al.*, 1997)

Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H_2S pudiera siempre tener lugar en la presencia de H_2S bajo condiciones de hidrotreamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

1.5.4. Efecto sinérgico en la HDS

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

Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador $CoMo/Al_2O_3$ fue el modelo de la "monocapa" desarrollado por Schuit, *et al.*, (1973). 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 cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo^{6+} son compensados por una capa superficial de iones de O^{2-} en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co^{2+}), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando iones Al^{3+} . Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del reemplazó de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (figura 13).

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S^{2-}) reemplazan a iones oxígeno (O^{2-}) en la capa superficial hasta su sulfuración, y debido a que los iones azufre son más grandes que los de oxígeno, puede ser incorporado en un máximo solo un ión azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de S^{2-} resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a Mo^{3+} . Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) (Voorhoeve, *et al.*, 1971). Las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) tipo sandwich entre dos planos

empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones $\text{Co}(\text{Ni})$ están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2) en los bordes del cristal (figura 13).

Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon, *et al.*, (1979), se basa en molibdeno en forma de MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases 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 , en la que el sinérgismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica (figura 13). Posteriormente, Karroua, *et al.*, (1993) 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 . Se sugiere que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS .

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

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollado por Topsøe, *et al.*, (1996); 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 CoMoS probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de MoS_2 .

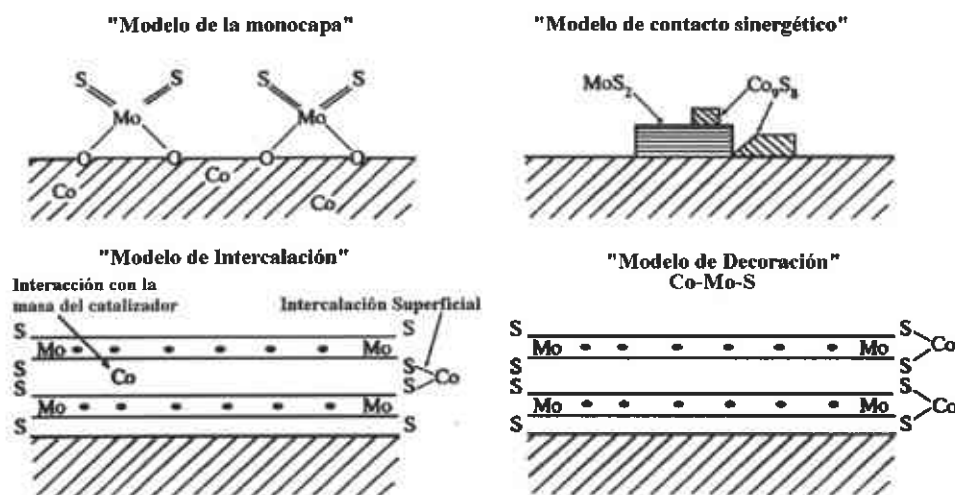


Figura 13. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos [tomado de Kabe, *et al.*, 1999].

1.6 Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Cómo se mencionó anteriormente, los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina son utilizados convencionalmente en procesos de hidrotratamiento como la HDS del petróleo.

Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte limpios, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades. Lo anterior se realiza simulando el proceso de HDS y realizando investigación a nivel laboratorio. En el caso de presentar propiedades atractivas para el proceso de HDS, los catalizadores pueden ser escalados y probados a nivel industrial (figura 14).

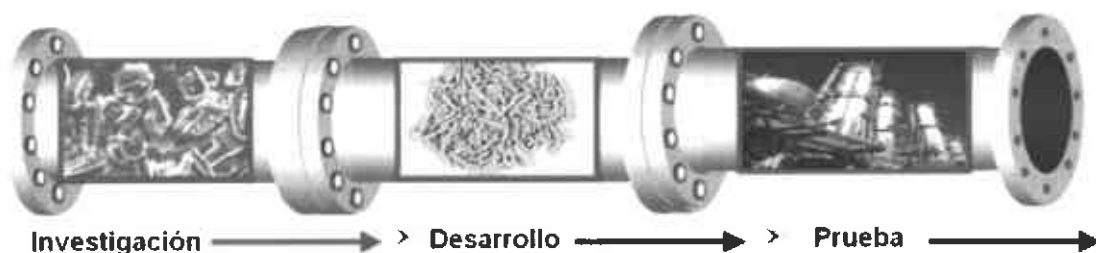


Figura 14. Desarrollo de un catalizador

En la bibliografía, podemos encontrar una gran variedad de nuevos catalizadores para HDS (másicos y soportados), en los cuales, se utilizan como metales base molibdeno y/o tungsteno, además de Ni, Co y algunos metales nobles como promotores. A continuación se presentan algunos ejemplos de este tipo de materiales catalíticos.

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

El soporte de alúmina tiene muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado en diferentes trabajos (Houalla, *et al.*, 1978; Vrinat, M.L., 1983; Topsøe y Clausen, 1986; Vrinat, *et al.*, 1994; Suvanto, *et al.*, 1999; López Cordero y López Agudo, 2000; Sakashita, *et al.*, 2001; Glasson, *et al.*, 2002; Shimada, H., 2003; Okamoto, *et al.*, 2004; Thomazeau, *et al.*, 2005; Andonova, *et al.*, 2006). Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es muy importante estudiar otros tipos de soportes. Catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en carbón han mostrado actividad catalítica mejorada comparada con la presentada por catalizadores soportados en alúmina (Ledoux, *et al.*, 1986; Breyse, *et al.*, 1991; Pawelec, *et al.*, 2001; Kouzu, *et al.*, 2004). El soporte de óxido de titanio no es adecuado para aplicaciones industriales por sus relativamente valores bajos de área superficial y la poca estabilidad térmica de la fase activa anatasa (Kabe, *et al.*, 1999). Por esta razón, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos de TiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) con el objetivo de mejorar las propiedades de este soporte (Pophal, *et al.*, 1997; Wei, *et al.*, 1998; Grzechowiak, *et al.*, 2003; Rana, *et al.*, 2003 y 2005).

Otros tipos de soportes han sido estudiados:

- ZrO_2 (Sotiropoulou, *et al.*, 1999; Afanasiev, *et al.*, 2002; Okamoto, *et al.*, 2002)
- SiO_2 y $SiO_2-Al_2O_3$ (Okamoto, *et al.*, 2002; Venezia, *et al.*, 2002; Rivera Muñoz, *et al.*, 2004; Massoth, *et al.*, 1984) SiO_2-ZrO_2 y $Al_2O_3-ZrO_2$ (Damyanova, *et al.*, 2002, 2003)
- MCM-41 (Song y Reddy, 1999)
- SBA-15 y SBA-16- TiO_2 (Vradman, *et al.*, 2003; Amezcua, *et al.*, 2005)
- Zeolitas (Sarbak, 2001; Kunisada, *et al.*, 2004)

El uso de aditivos tales como el fósforo, boro, fluorina, y galio es utilizado también para modificar la actividad de los catalizadores convencionales de Ni(Co)Mo(W)/alúmina (Atanasova, *et al.*, 1988; Fierro, *et al.*, 1989; Lewis, *et al.*, 1989; Sarbak, 1997; Flego y Parker, 1999; Altamirano, *et al.*, 2005). Además, existen reportes de la incorporación de aditivos en catalizadores base molibdeno y tungsteno soportados en diferentes tipos de soportes (Mizutani, *et al.*, 2005).

Un interesante intento por mejorar la actividad de los catalizadores de Co(Ni)Mo/ Al_2O_3 ha sido desarrollado agregando tungsteno como segundo promotor. En estos trabajos se concluye que al adicionar tungsteno en pequeñas cantidades, la actividad catalítica se ve incrementada en este tipo de materiales (Lee, *et al.*, 1996; Park, *et al.*, 1997; Vakros y Kordulis, 2001).

La investigación y desarrollo de nuevos catalizadores másicos ha estado generalmente enfocada en la búsqueda de métodos de síntesis y componentes que produzcan mejores fases activas.

Cómo se mencionó anteriormente, los catalizadores para HDS generalmente están formados de fases activas de sulfuros de metales de transición, sin embargo se han reportado trabajos de investigación referentes a carburos y nitruros, en los cuales se observa que estos materiales también presentan características atractivas para la reacción de HDS (Zhang, *et al.*, 1999, Furimsky, 2003; Alonso, *et al.*, 2005).

La investigación en catalizadores másicos se ha caracterizado por reportes de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico (Iwata, *et al.*, 1998; Pedraza y Fuentes, 2000, Alonso, *et al.*, 2002; Nava, *et al.*, 2003; Espino, *et al.*, 2003; Alonso y Chianelli, 2004; Alvarez, *et al.*, 2004; Alonso, *et al.*, 2004-a). Sin embargo, la aparición de un nuevo y atractivo catalizador trimetálico de Ni-Mo-W desarrollado por un equipo de investigadores de Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nipon Ketjen, vino a revolucionar la síntesis de catalizadores no soportados. Este catalizador es activo en su forma sulfurada, consecuentemente necesita sulfurarse antes de usarse ya que se encuentra comercialmente en forma de óxido. En este aspecto es completamente similar a los catalizadores actualmente utilizados en hidrotratamiento (Plantenga, *et al.*, 2001).

Recientemente, Olivas, *et al.*, (2005), Nava, *et al.*, (2005), y Huirache-Acuña, *et al.*, (2006-a, b, d), han reportado la síntesis de catalizadores a base de sulfuros de Ni(Co)-Mo-W, los cuales presentan propiedades morfológicas y estructurales interesantes, además de un incremento en actividad catalítica en la HDS de DBT comparado con sistemas bimetálicos sintetizados a condiciones similares y con catalizadores comerciales de NiMo/Al₂O₃.

1.7 Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Comúnmente, los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación (Zdrazil, 1988; Wei, *et al.*, 1998; Brito, *et al.*, 1998).

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

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

Diferentes autores (Livage, 1998; Minato, *et al.*, 2001; Rivera Muñoz, *et al.*, 2004) han reportado como una alternativa para la preparación de catalizadores el método sol-gel, el cual permite la introducción de varios componentes en una sola etapa.

Una gran variedad de métodos se han utilizando para la síntesis de catalizadores máxicos: comaceración, precipitación homogénea de sulfuros, y descomposición térmica de tiosales (Hagenbach, *et al.*, 1973; Candia, *et al.*, 1982; Zdrazil, 1988). Recientemente, varios autores han reportado la preparación de catalizadores máxicos para HDS utilizando el método de aleado mecánico (Sosa, *et al.*, 2003; Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-c, e). Las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos dependen en gran medida de las condiciones utilizadas en la síntesis, el tipo de elementos y la composición del catalizador.

Los catalizadores máxicos pueden también ser sintetizados siguiendo el método convencional de conversión de óxidos de metales de transición a sus respectivos sulfuros en una atmósfera reductora de H₂S (Zdrazil, 1988). Sin embargo, la sulfuración de los óxidos es difícil y no se realiza de manera regular (Wilkinson, *et al.*, 1997).

En este trabajo se utilizan los métodos de aleado mecánico y descomposición térmica de tiosales, por tal razón, a continuación se mencionará brevemente en que consiste cada uno de ellos.

1.7.1. Método de descomposición térmica de tiosales

La descomposición térmica de tiosales es un método de preparación interesante y reproducible para obtener materiales catalíticos con estequiometría controlada.

Las tiosales son un grupo de materiales en el que los átomos del metal y el azufre desde un inicio están unidos en una coordinación tetraédrica, en donde después de la descomposición de la tiosal, el eje "c" del sulfuro permanece igual que en el precursor (Zdrzil, 1988).

Durante la descomposición térmica de las tiosales se produce la activación de los catalizadores. Esta activación puede ser de dos tipos:

- Ex situ. Generalmente se realiza calentando las tiosales precursoras en un horno tubular (Figura 15), con flujo constante de helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de H_2S/H_2 (Liang y Chianelli, 1986; Iwata, *et al.*, 1998; Boone y Ekerdt, 2000; Pawelec, *et al.*, 2001; Tsyganenko, *et al.*, 2004). Las sustancias volátiles de la tiosal se desprenden por efecto de la energía térmica suministrada durante este proceso.
- In situ. Se realiza en solución y durante la reacción de HDS (Alonso, *et al.*, 1998; 2002; 2004-a, b).

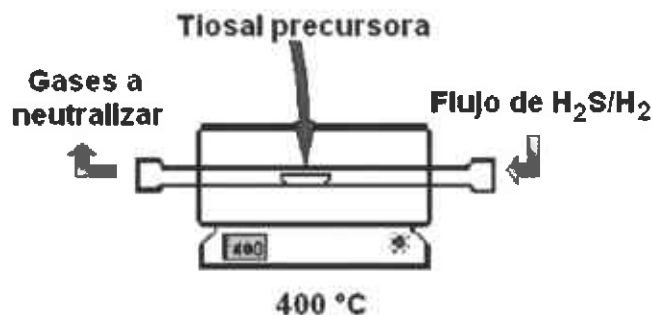


Figura 15. Equipo utilizado en la descomposición térmica de tiosales (activación ex situ)

Del estudio de los ambientes controlados usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiométrico (Berhault, *et al.*, 2002). Por otro lado, la descomposición en atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido; por esta razón, para obtener una estequiometría adecuada se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno (Zdrzil, 1988).

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre 473 y 773 K, y más recomendable entre 623-673 K (Alonso, *et al.*, 2002; Rivera Muñoz, *et al.*, 2004). El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados dependiendo de las condiciones de descomposición (Ramanathan, 1985).

1.7.2. Método de aleado mecánico

El aleado mecánico (AM), es una molienda en seco de elementos puros o compuestos, con algunas ventajas con respecto a otros métodos; se obtienen materiales nanométricos (microestructura fina), sencillez del proceso al trabajar a temperatura ambiente, y producción de materiales que no se pueden obtener utilizando métodos convencionales.

Este método se lleva a cabo en el estado sólido, mediante la aplicación de deformaciones plásticas repetidas (soldadura y fractura) de una mezcla de dos o más elementos puros ó compuestos mediante el uso de bolas de molienda (Cocco, *et al.*, 1992; Benjamín, 1992).

El principio del AM es la repetición de fractura y soldadura en frío de las partículas de polvo mediante colisiones de bolas mecánicamente activadas como se observa en la figura 16. Durante este proceso ocurre una reacción en estado sólido entre la superficie de los reactivos a temperatura ambiente (Sherif El-Skandarany, 2001).

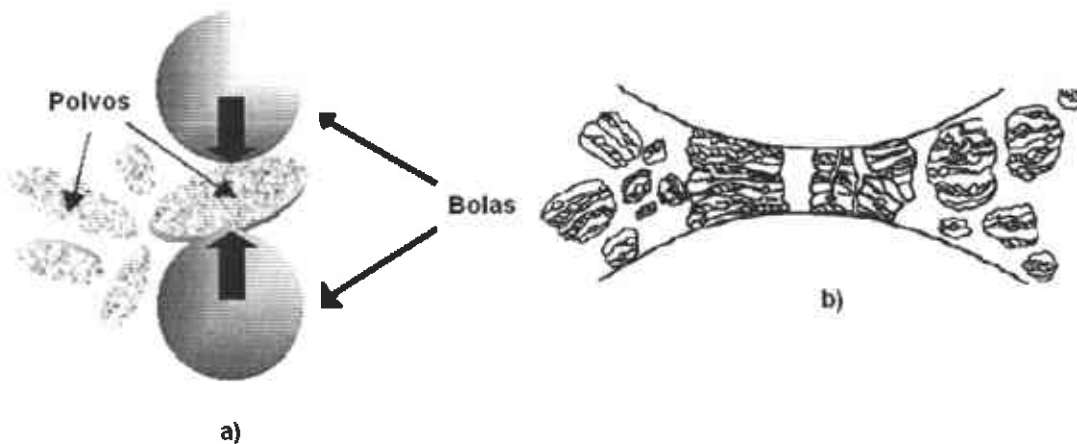


Figura 16. a) Colisión bola-polvo-bola durante el aleado mecánico, b) Fractura y soldadura de polvos.

Como resultado del proceso se tienen dislocaciones, cantidades considerables de defectos puntuales, altas velocidades de difusión provocadas por bajas energías de activación (Kedzierzawsky, *et al.*, 2000) y desorden en la red y fronteras de grano. Tiempos de molienda largos producen severos desarreglos y la formación de nuevas fases metaestables (Suryanarayana, 2001). El refinamiento excesivo de la microestructura y la acumulación de la tensión puede generar una gran área superficial al límite de grano, existiendo un gran exceso de energía libre.

Para establecer un balance adecuado entre los eventos de fractura y de unión en frío durante el proceso de AM, es necesario seleccionar los parámetros de operación de acuerdo con los componentes que se someten al proceso. Una forma radica en modificar la superficie de las partículas con la adición de agentes de control de proceso (ACP), ya que al agregarlos a la mezcla inicial se

impide la unión excesiva de los polvos (aglomerados), la incrustación de los polvos en las bolas y las paredes del molino. Los agentes pueden ser sólidos, líquidos ó gaseosos. La segunda forma se relaciona con los modos de deformación y fractura imperantes en las partículas de polvos. Es bien conocido que las propiedades de los polvos molidos del producto final, tales como la distribución de tamaño de partícula, el grado de desorden ó amorfización, y la estequiometría final dependen de las condiciones de molienda (Sherif El-Skandarany, 2001). Los factores que afectan en la fabricación de materiales en el AM (figura 17) pueden enlistarse como sigue:



Figura 17. Factores que afectan el producto final en el AM (Tomado de Sherif El-Skandarany, 2001)

- Tipos de molinos (alta ó baja energía).
- Tipo de material de las herramientas de molienda (cerámicos, acero inoxidable y carburo de tungsteno).
- Tipos de medios de molienda (bolas ó rodillos).
- Atmósfera de molienda (aire, nitrógeno, gas inerte).
- Ambiente de molienda (seco ó húmedo).
- Relación peso del medio de molienda-peso de los polvos.
- Temperatura de molienda.
- Tiempo de molienda.

Como materiales de partida se pueden emplear materiales dúctiles y/o frágiles. Los materiales dúctiles son los mayormente usados y pueden ser Al, Cu, Fe, Ni, entre otros; en el caso de los materiales frágiles está el Cr, Mo, etc. Sin embargo, es importante hacer mención que la atmósfera de molienda es una fuente potencial de contaminación de la muestra durante el proceso de AM. Debido a que en presencia del oxígeno la contaminación puede ser severa para los metales reactivos. Así que el recipiente con los polvos metálicos debe mantenerse en presencia de un gas inerte. Por esta razón es común cargar los polvos en una caja de guantes de atmósfera controlada.

Hipótesis

El utilizar los métodos de síntesis de: a) descomposición térmica de tiosales, y b) aleado mecánico de polvos metálicos, dará lugar a la obtención de catalizadores másicos trimetálicos de Ni-Mo-W con actividad catalítica mejorada con relación a un catalizador industrial bimetálico NiMo en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Soporte de la hipótesis

Los catalizadores trimetálicos de Ni-Mo-W presentan mayor sinergia que los catalizadores bimetálicos de NiMo, ya que el níquel dona densidad electrónica tanto al Mo como al W, mostrando mayor comportamiento metálico donde se lleva a cabo la adsorción de hidrógeno y azufre.

Objetivos

General

Este proyecto tiene como finalidad preparar catalizadores másicos trimetálicos a base de Ni, Mo y W, mediante nuevas técnicas de síntesis con mayor actividad catalítica que los comercialmente usados en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Específicos

- Preparar catalizadores másicos a base de Ni-Mo-W utilizando el método de descomposición térmica de tiosales (ex situ) y la técnica de aleado mecánico.
- Estudiar la influencia del método de preparación en las propiedades de estos materiales.
- Caracterizar los materiales mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y área superficial específica (BET), para evaluar las propiedades de los catalizadores.
- Determinar la actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT por un tiempo de 5 horas.

II. Metodología experimental

A continuación se describirá la manera de preparar los catalizadores que se estudian en este proyecto de investigación, las técnicas utilizadas para su caracterización y la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

Los catalizadores másicos los clasificaremos en dos series de acuerdo al método de obtención utilizado:

Serie I.

- Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales. En esta serie se estudió el efecto de las diferentes rutas de síntesis utilizadas.

Serie II.

- Catalizadores másicos preparados mediante el método de aleado mecánico. En esta serie se observa la influencia del tiempo de molienda y las condiciones de lixiviación.

2.1 Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales (Serie I).

Esta serie de catalizadores se desarrolló a partir de diferentes tiosales precursoras sintetizadas en el laboratorio. Los reactivos usados para la síntesis de los precursores de estos catalizadores fueron el tiotungstato de amonio (TTA) $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$ y el tiomolibdato de amonio (TMA) $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ previamente sintetizados y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adquirido de Alfa Aesar. Los metales se encuentran en una relación atómica de Ni:Mo:W = 2:1:1, basada en la actividad más alta presentada por el catalizador trimetálico NEBULA (Soled, *et al.*, 2001). Se eligen como tiosales precursoras el TTA y TMA, de acuerdo a experimentación previa (Anexos).

2.1.1 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA) $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$

El tiotungstato de amonio fue obtenido en el laboratorio siguiendo el método reportado por Ramanathan y Weller, (1985), y Alonso, *et al.*, (2004-a), mediante burbujeo de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en una solución de 70 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) (J.T. Baker, 28% pureza), 100 mL de agua desionizada, y 20 g de metatungstato de amonio hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich). El burbujeo se realizó a temperatura de 333 K y con un tiempo de 6 h. Posteriormente la solución se enfría para permitir la precipitación de los cristales de la tiosal $[(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4]$ de color naranja (Figura 18) con un rendimiento de cerca del 50 %. La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el NH_4OH reacciona con el H_2S de acuerdo a la siguiente reacción:



En la segunda etapa el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio como sigue:

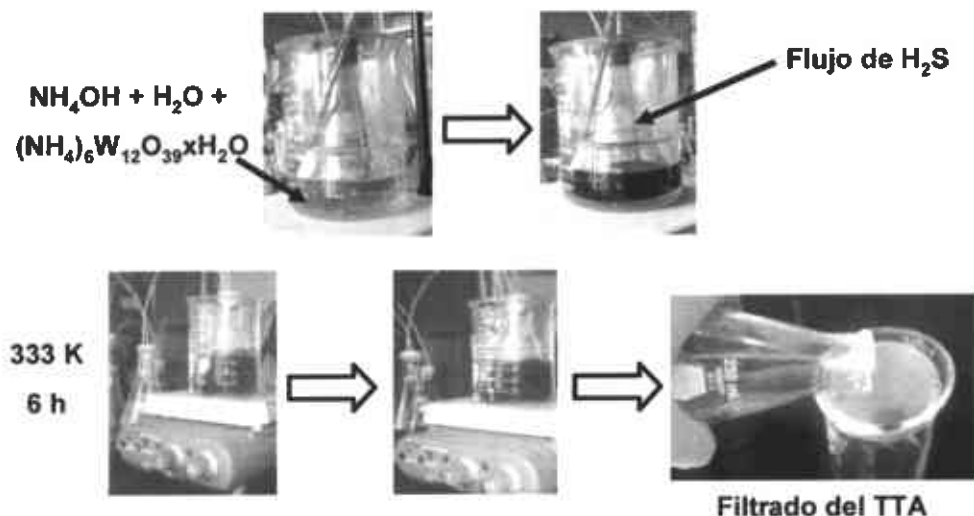


Figura 18. Síntesis del tiosulfato de amonio (TTA)

2.1.2 Síntesis de tiosulfato de amonio (TMA) $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$

Inicialmente, una cantidad de 7.63 g de heptamolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker) se disuelve en 38 mL de agua. A continuación, a temperatura ambiente, se adiciona un exceso de solución acuosa de sulfuro de amonio (20 % en peso), equivalente a 25.95 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich), a la solución de molibdato de amonio (Figura 19a). La solución se torna inmediatamente rojo-oscura y se calienta moderadamente a 333 K (Figuras 19b-c). Después de 30 minutos, la solución se enfría en el refrigerador sin agitar y se mantiene a esta temperatura por 3 horas dándose la precipitación de cristales rojos de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Posteriormente, los cristales se filtran y se lavan varias veces con acetona, seguido de secado a 343 K. El rendimiento promedio es de alrededor del 90% en el contenido de Mo.

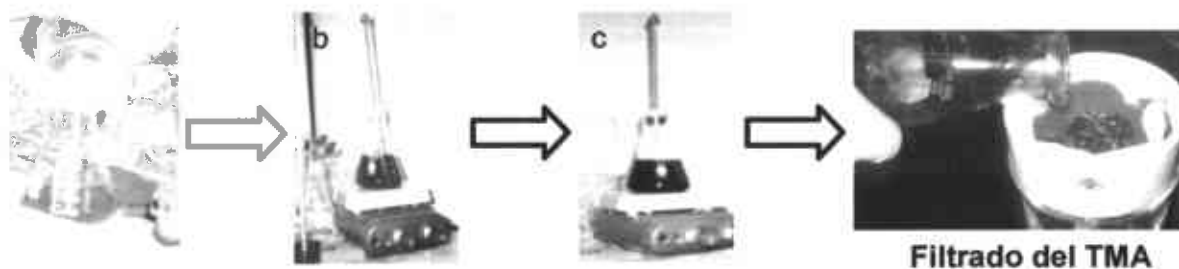
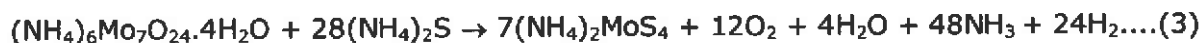


Figura 19. Síntesis del tiosulfato de amonio (TMA)

La reacción que ocurre en la síntesis del TMA es la siguiente:



2.1.3 Preparación de catalizadores

Para preparar este tipo de catalizadores se utilizaron diferentes rutas de síntesis, las cuales se describen a continuación:

- **Mezcla mecánica**

Se pusieron en contacto las tiosales de tungsteno (TTA) y molibdeno (TMA) y se muelen en un mortero de ágata por un tiempo de 30 minutos, la mezcla toma un color rojizo (Huirache-Acuña, R., 2001). Posteriormente, se adicionó el cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se continuó moliendo durante un tiempo similar, en esta parte la mezcla presenta una tonalidad café (figura 20).

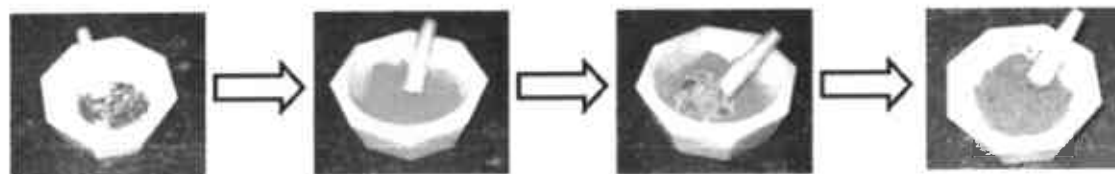


Figura 20. Mezcla mecánica

- **Impregnación**

Se impregnó la tiosal de tungsteno (TTA) con la tiosal de molibdeno (TMA), previamente disuelta en la mínima cantidad de agua (figura 21). La "pasta" formada fue secada a 373 K por 1 h. Finalmente, se impregna la sal de cloruro de níquel sobre la pasta anterior y se seca a la misma temperatura durante 2 h (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-a).

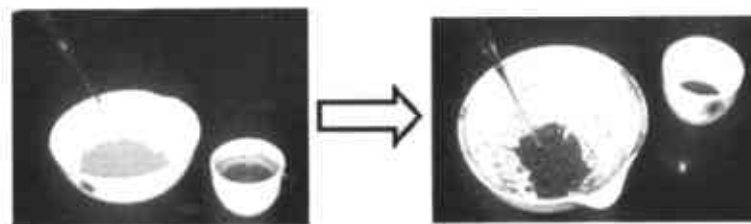


Figura 21. Impregnación

- **Precipitación**

Se disolvieron las tiosales de tungsteno (TTA) y molibdeno (TMA) en la mínima cantidad de agua desionizada (figura 22a-b). La solución se mantiene en agitación el tiempo necesario a una temperatura de 323 K. Finalmente se agregó una solución con cloruro de níquel formandose un precipitado oscuro (figura 22c).

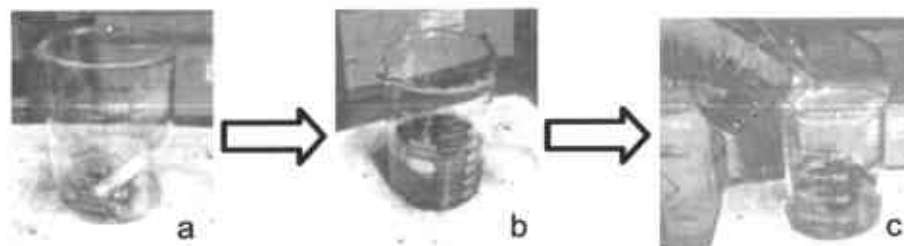


Figura 22. Precipitación

- **Precipitación-hidrotérmico**

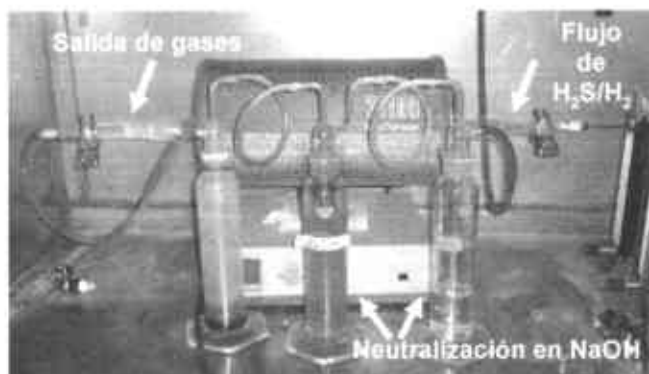
Es similar a la síntesis anterior, la diferencia estriba en el hecho de que antes de la activación *ex situ* el precursor se somete a un pretratamiento hidrotérmico. Para lo anteriormente descrito, se utiliza un recipiente Parr 4744 (figura 23), en donde se depositan 4 g del precursor en 4 mL de agua desionizada bajo atmósfera de argón. El recipiente se calienta a una temperatura de 523 K durante 2 h (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-b).



Figura 23. Recipiente Parr modelo 4744

2.1.4 Activación de los catalizadores

Los catalizadores fueron activados de manera *ex situ* en un horno tubular (figura 24) en atmósfera de una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % v/v), con velocidad de calentamiento de 4 K/minuto (Huirache-Acuña, R., 2001; 2003) desde temperatura ambiente hasta 673 K, manteniendo esta temperatura durante 2 horas, posteriormente se llevó el sistema a temperatura ambiente. Los catalizadores fueron almacenados en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidación y realizar su caracterización y prueba catalítica (HDS de DBT).

Figura 24. Activación *ex situ* de los catalizadores en horno tubular

Los catalizadores obtenidos fueron nombrados de la siguiente manera:

Ruta de síntesis	Catalizador
Mezcla mecánica	NiMoWS-M
Impregnación	NiMoWS-I
Precipitación	NiMoWS-P
Precipitación-hidrotérmico	NiMoWS-PH

2.2 Catalizadores másicos preparados mediante el método del aleado mecánico (Serie II).

Esta serie de catalizadores se desarrolló utilizando como precursores polvos cristalinos metálicos de níquel (99.8% pureza, -300 mesh), molibdeno (99.9% pureza, -200 mesh), tungsteno (99.9% pureza, -325 mesh), y aluminio (99.5% pureza, -325 mesh), adquiridos de Alfa-Aesar (figura 25). La composición nominal en % atómico que se utilizó en todos los experimentos fué de $(Ni_{50}Mo_{25}W_{25})_{50}Al_{50}$. La relación peso de las bolas-peso de los polvos se eligió de 5:1 (Sosa, *et al.*, 2003).



Figura 25. Polvos metálicos (precursores)

2.2.1 Síntesis de aleaciones de Ni-Mo-W-Al

Para obtener este tipo de catalizadores se utilizó un molino de alta energía SPEX 8000 con un motor de operación de 1600 rpm. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, depositando los polvos metálicos en el recipiente de acero inoxidable y cinco bolas de acero endurecido recubiertas de cromo (Figura 26). Posteriormente se adiciona 1 mL de metanol como agente de control de proceso (ACP). El recipiente fue sellado en atmósfera inerte para evitar la contaminación por oxígeno, esto se realizó en la caja de guantes purgada con gas argón (Ar). Cada muestra fue procesada durante 30 minutos de molienda y 30 minutos de reposo para evitar el calentamiento del

especímen y del equipo. Las moliendas se realizaron a diferentes tiempos de proceso (9 y 50 h), basados en experimentación previa (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-c, Anexos). Para tener una muestra base y poder evaluar las características del inicio, se efectuó la misma operación antes descrita solo que aquí la mezcla se realizó por 30 minutos sin introducir bolas en el recipiente. Al concluir el tiempo de molienda los materiales obtenidos se someten a una pasivación en la cual el recipiente se abre y cierra lentamente para evitar que la muestra se encienda al reaccionar el aluminio con el oxígeno presente en la atmósfera.

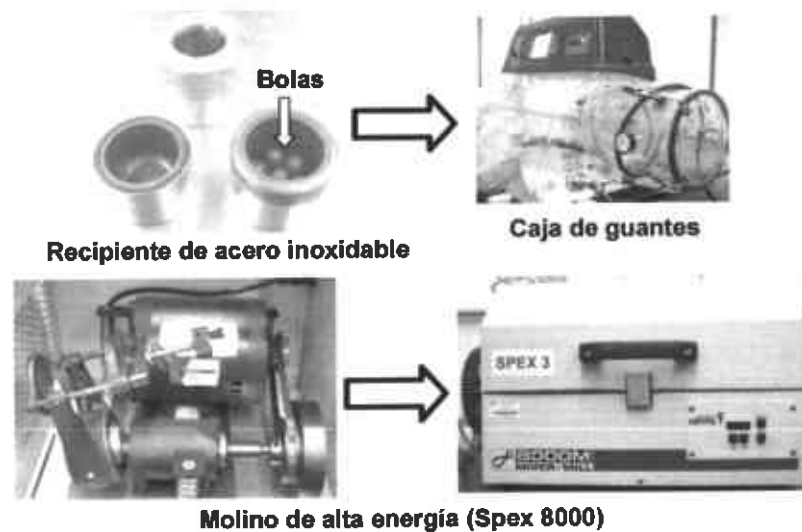


Figura 26. Equipo utilizado en el aleado mecánico

2.2.2 Lixiviación de aleaciones de Ni-Mo-W-Al

Este proceso está basado en la síntesis de catalizadores patentados por Murray Raney (1925). En este método los catalizadores base níquel (Ni) se obtienen por remoción/disolución del aluminio de aleaciones tipo Ni-Al en presencia de una solución alcalina (Wainwright, M.S., 1997). Este proceso no remueve tan solo el aluminio, si no que también genera gas hidrógeno que sirve para activar el catalizador de acuerdo a la siguiente reacción (Fouilloux, 1983; Devred, *et al.*, 2003).



Siguiendo este proceso se realizó un tratamiento químico de lixiviación en las aleaciones obtenidas de Ni-Mo-W-Al, con el objetivo de remover el aluminio presente en la estructura y en su lugar generar una gran cantidad de poros e incrementar el área superficial específica.

La lixiviación se efectuó utilizando 50 mL de una solución de KOH (20% masa y pH = 12) a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de lixiviación:

- Temperatura ambiente y tiempo de 1 hora (Figura 27).
- Temperatura de ebullición y tiempo de 2 horas (Figura 28).



Figura 27. Lixiviación a temperatura ambiente (en frío): a) Antes de lixiviación, b) Adición de solución de KOH, y c) Lixiviación de aleación de Ni-Mo-W-Al durante 1 hora.

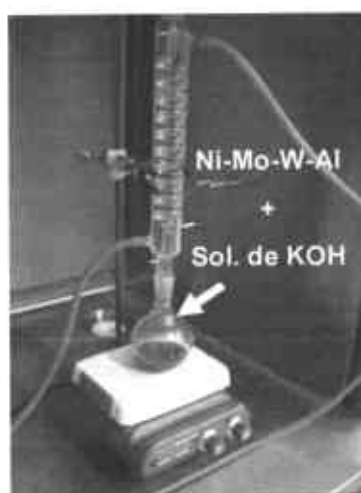


Figura 28. Lixiviación a temperatura de ebullición (en caliente) durante 2 h.

Al finalizar el proceso de lixiviación los catalizadores se filtran y se lavan con agua desionizada. Posteriormente se secan y se guardan en recipientes con nitrógeno. Los catalizadores obtenidos fueron etiquetados de la siguiente manera:

Condiciones	Catalizador
9 h de molienda 1 h lixiviación temperatura ambiente	9h 1h (frío)
9 h de molienda 2 h lixiviación temperatura de ebullición (sol. de KOH)	9h 2h (caliente)
50 h de molienda 1 h lixiviación temperatura ambiente.	50h 1h (frío)
50 h de molienda 2 h lixiviación temperatura de ebullición (sol. de KOH)	50h 2h (caliente)

2.3 Caracterización de los catalizadores

Se utilizaron diferentes técnica analíticas de caracterización para determinar las propiedades, cambios estructurales y fisicoquímicos de las muestras obtenidas.

2.3.1 Área superficial específica por el método BET

La composición química no es solamente el factor determinante de la actividad de un catalizador. En muchos casos, algunas características físicas como el área superficial, porosidad, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro influyen en gran medida en la actividad y selectividad de un catalizador. En los catalizadores comerciales, la velocidad de conversión total por unidad de volumen del reactor es de gran importancia; sin limitaciones de transferencia de masa y energía, la velocidad es proporcional al área superficial activa expuesta al fluido por unidad de volumen o masa del catalizador.

Es muy complicado clasificar a los sólidos porosos debido a las diferentes y complicadas geometrías que éstos pueden presentar. Sin embargo los sólidos porosos han sido clasificados morfológicamente como corpusculares y esponjosos. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y aplicada), ha recomendado la siguiente clasificación de poros, de acuerdo a su diámetro:

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

El método BET se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como el N_2 (Figura 29), sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente).

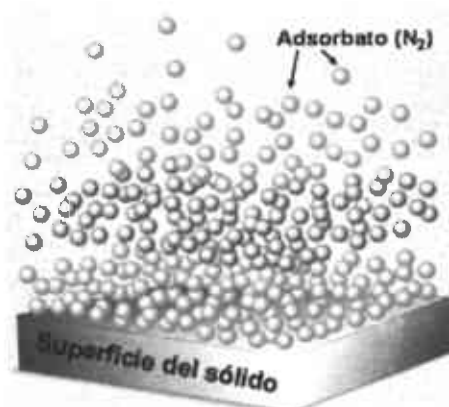


Figura 29. Adsorción física de nitrógeno

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

El estudio detallado de la isoterma es una tarea fundamental para comprender las propiedades texturales del material en análisis. No todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento y es por ello que reflejan diferentes formas de isothermas de adsorción, las cuales se pueden observar en la figura 30.

El tipo 1 corresponde a materiales que tienen poros extremadamente pequeños (microporos). El tipo 2 pertenece a materiales no porosos ó sólidos que tienen poros relativamente grandes y los tipos 3 y 5 reflejan los casos en los que las moléculas adsorbidas, tienen gran afinidad entre ellas y no necesariamente por el sólido en análisis. La isoterma tipo 4 se relaciona con sólidos mesoporosos ya que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presiones relativas. La isoterma de tipo 6, es indicativa de un sólido no poroso, con una superficie casi completamente uniforme, este tipo de isoterma es poco común (Webb and Orr, 1997).

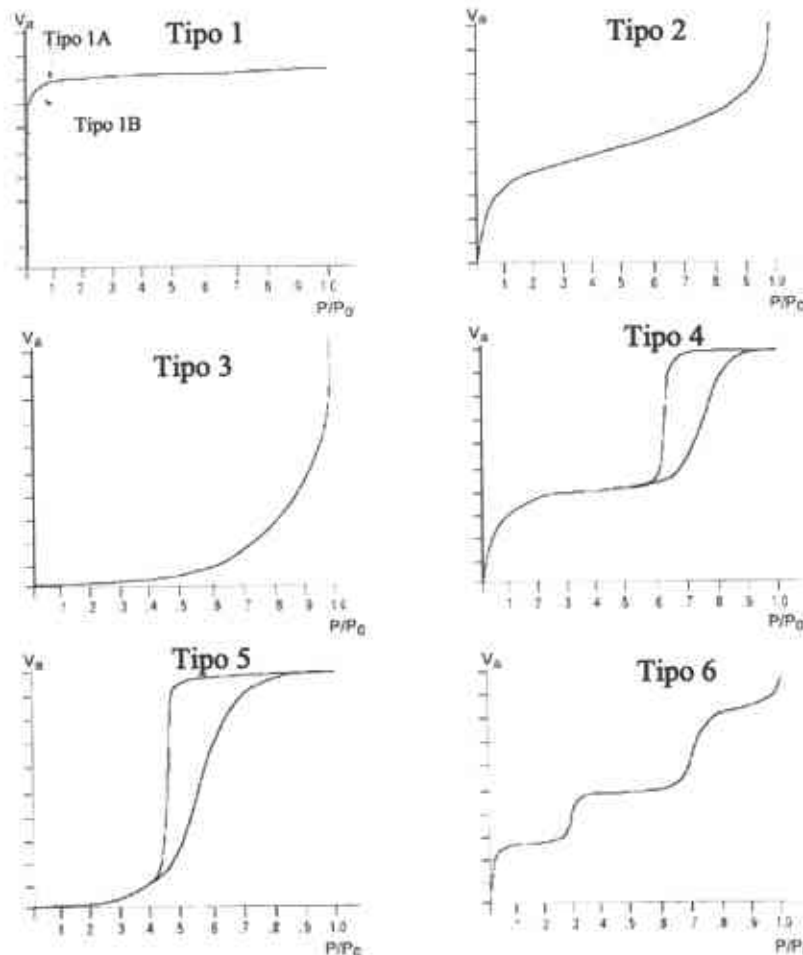


Figura 30. Tipos de isothermas de adsorción

El área superficial específica de cada catalizador fue medida con un equipo Quantachrome Nova 1000 series (Figura 31), por adsorción de nitrógeno a 77 K usando la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas en vacío a 523 K durante 2 h antes de la adsorción de nitrógeno.

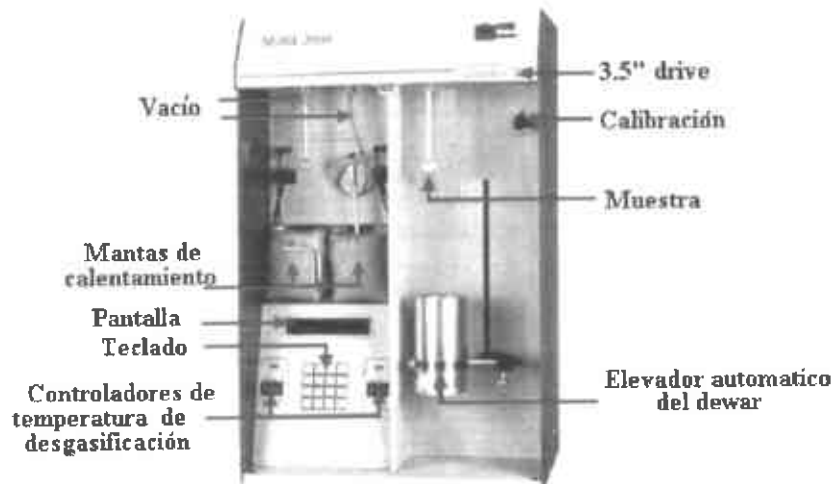


Figura 31. Equipo QUANTACHROME NOVA 1000 series.

2.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X nos ayuda a determinar las distancias interplanares y la cristalinidad de una muestra. 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 (figura 32):

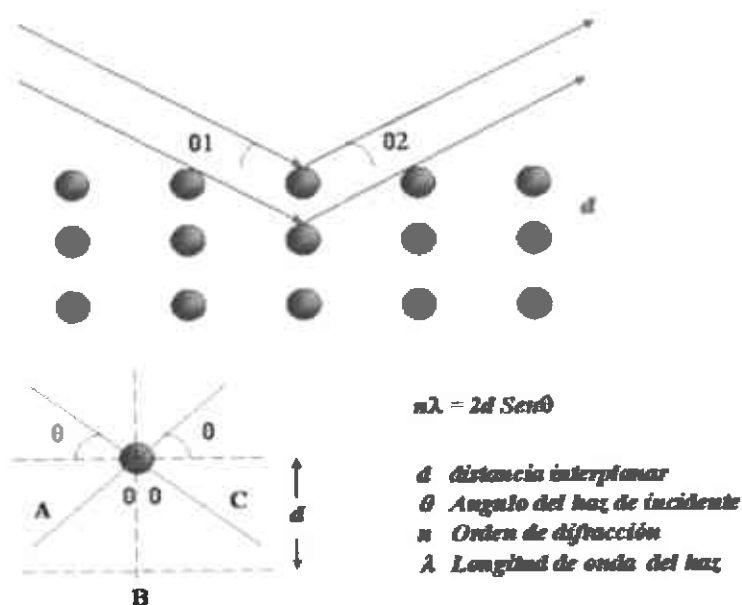


Figura 32. Esquema de la deducción de la ley de Bragg

Donde λ es la longitud de onda conocida, θ es el ángulo de difracción y (d) 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 sobre la muestra un haz de rayos X, con una longitud de onda de 0.5 a 2 Å. El rayo es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción 2θ . 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 (Reyes Rojas, 2005).

La difracción de rayos X fue realizada en un difractómetro Philips X Pert MPD con monocromador de grafito (figura 33), usando radiación de Cu K_{α} , a las condiciones siguientes: barrido de 10 a 100 ° en un ángulo de 2θ , con longitud de onda $\lambda = 1.54056$ Å, corriente de 43 Kv e intensidad de 30 mA.



Figura 33. Difractómetro Philips X Pert MPD

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

En los últimos 30 años, uno de los mejores avances en métodos instrumentales disponible en ciencia de los materiales, ha sido indudablemente el desarrollo del microscopio electrónico y técnicas microanalíticas relacionadas (Delannay, 1984).

En el microscopio electrónico de barrido, un campo magnético permite enfocar un haz de electrones y obtener una imagen tridimensional de la superficie de las muestras, permitiendo la observación y caracterización de materiales

orgánicos e inorgánicos. La muestra es colocada en un pequeño espacio (cámara de vacío) al cual se le hace vacío después de cerrada la puerta. 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 (EDS).

La preparación de muestras es en general sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son: la muestra debe de estar seca (ausencia de líquidos) y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así para otro tipo de materiales, por lo que para que la muestra sea conductora es necesario recubrirla con una capa de algún material conductor tal como el carbón ú oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

Con el objetivo de conocer y observar las características morfológicas de los catalizadores, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800 LV con filamento de W (figura 34), analizando varios campos a diferentes magnificaciones (500x, 1500x, 3000x y 5000x). La composición superficial del catalizador de manera semi-cuantitativa, fué determinada por espectroscopía de energía dispersiva (por sus siglas en inglés, EDS), se tomaron tres análisis de zonas diferentes.



Figura 34. Microscopio electrónico de barrido JEOL 5800 LV

2.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A partir de la información producida por los electrones transmitidos, el microscopio electrónico de transmisión forma una imagen del espécimen. En nuestro caso se tomaron micrografías en MET y HRTEM a diferentes amplificaciones en un microscopio Philips CM200 y Philips FEG TECNAI F20

respectivamente (figuras 35a y b). Las muestras se prepararon por dispersión en ultrasonido utilizando iso-propanol como solución dispersora, posteriormente las muestras fueron montadas en una microrejilla de carbón soportada sobre una rejilla de cobre.

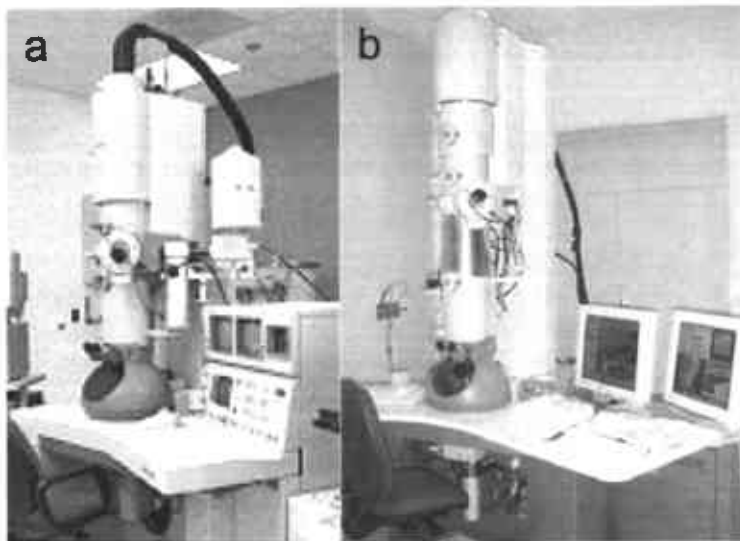


Figura 35. Microscopios electrónicos: a) Transmisión (MET), y b) Alta resolución (HRTEM)

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

La evaluación de actividad catalítica de los catalizadores, se realizó en la reacción de HDS del DBT en un reactor tipo batch de alta presión Parr modelo 4560 y controlador de temperatura 4842 (Figura 36). La metodología se menciona a continuación:

- El reactor se cargó con aproximadamente 1 g de catalizador trimetálico Ni-Mo-W y 150 ml de una solución de DBT/Decalina (Decahidronaftaleno cis + trans 98%) al 5% vol. de DBT.
- Posteriormente el reactor se purgó con H₂, presurizándolo hasta llegar a 100 psi y liberando la presión (3 veces) con la finalidad de eliminar el oxígeno y asegurar un atmósfera de hidrógeno en el sistema.
- Posteriormente se cargan 160 psi de hidrógeno iniciales y se comenzó a calentar desde temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 623 K y una presión de 490 psi. La agitación durante la reacción es de 600 rpm.

La actividad catalítica se midió en términos del % de conversión de dibenzotiofeno al ir transcurriendo el tiempo de reacción, asumiendo que la velocidad es de pseudo orden cero (Harris y Chianelli, 1986). Por lo tanto para calcular la k (constante de velocidad de reacción) se tiene:

$$d[\text{DBT}] / dt = -d[\text{DBT}]_0 \times_{\text{DBT}} / dt = [\text{DBT}]_0 k.$$

$$\text{Simplificando dá } [\text{DBT}]_0 dx_{\text{DBT}} = -kdt$$

Integrando desde $X_{\text{DBT}} = 1$ y $t = 0$, hasta X_{DBT} y t , con $[\text{DBT}]_0 = 0.03582 \text{ mol/lit}$

$$\text{Resulta entonces: } [\text{DBT}]_0(1-X_{\text{DBT}}) = kt.$$

Donde: X_{DBT} = fracción en peso de dibenzotiofeno.

Esta ecuación muestra que en una reacción de pseudo orden cero, la concentración del reactante disminuye linealmente con el tiempo. En ciertas reacciones heterogéneas donde la fase sólida actúa como catalizador, la velocidad es de orden cero, como en la reacción de HDS. Se grafican valores de $(1-X_{\text{DBT}})$ vs t y se calcula con esto la constante de velocidad. Para determinar la pendiente se tomó la parte lineal de la curva, que corresponde a la constante específica con respecto a la cantidad de catalizador utilizado para la reacción.



Figura 36. Reactor batch usado en laboratorio para la HDS del DBT

El avance de reacción se monitoreó durante 5 h en las cuales se fueron tomando muestras desde el momento de iniciar la operación del reactor, al alcanzar la temperatura de 623 K y posteriormente en intervalos de 30 minutos.



Figura 37. Cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500

Los productos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500 (Figura 37) provisto de un automuestreador y una columna empacada de 10-ft de longitud y 0.125" de diámetro, conteniendo 3% OV-17 como fase activa para la separación en Chromosorb WAW 80/100. Los productos principales de la reacción fueron el bifenil (BF) a través de la trayectoria de desulfurización directa (DSD), y el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la trayectoria de hidrogenación (HID). Puesto que las trayectorias son paralelas, la selectividad se calcula por medio de la ecuación:

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

III. Resultados y Discusión

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de dos series de catalizadores, la primera de ellas corresponde a catalizadores másicos obtenidos a partir de la descomposición de tiosales (serie I) y la segunda a catalizadores preparados mediante el método de aleado mecánico (serie II).

3.1. Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales (Serie I).

Entre las técnicas analíticas utilizadas para evaluar las propiedades de los catalizadores obtenidos se encuentran: área superficial específica por el método BET, comportamiento de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de tamaño de poro por el método BJH, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis químico por EDS, microscopía electrónica de transmisión (MET), y finalmente determinación de la actividad catalítica y la selectividad en la reacción de HDS del DBT. A continuación se reportan los resultados obtenidos por cada una de estas técnicas para los materiales de la serie I.

3.1.1 Caracterización por adsorción de nitrógeno

3.1.1.1. Área superficial específica (BET)

El área superficial de cada catalizador (antes y después de HDS) se reporta en la Tabla 1. Se observa que la ruta de síntesis influye directamente en las propiedades texturales de este tipo de materiales.

La activación *ex situ* de catalizadores másicos sin cadena alquílica en su estructura (precursor), generalmente conduce a valores de área superficial relativamente bajos (4.5-31.4 m²/g). Este comportamiento se ha reportado anteriormente para catalizadores de WS₂ (Espino, *et al.*, 2003), (Ni)WS₂ (Alonso, *et al.*, 2004-a), (Co)MoS₂ (Alvarez, *et al.*, 2004), W-Ni-Mo (Gochi, *et al.*, 2005) y NiMoW (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-a).

Tabla 1. Área superficial específica y diámetro de poro de catalizadores másicos de NiMoWS.

Catalizador	Antes de HDS		Después de HDS	
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
NiMoWS-M	6.24	18-45	16.09	18-45
NiMoWS-I	7.31	18-45	18.04	18-45
NiMoWS-P	27.7	18-45	36.34	18-45
NiMoW-PH	60.6	18-45	43.36	18-45

Como se puede ver en la Tabla 1, se obtuvieron valores muy diferentes en el área superficial específica de los catalizadores sintetizados en función de la ruta de síntesis empleada. Los catalizadores NiMoWS-M y NiMoWS-I presentan valores bajos de área superficial de 6.24 y 7.31 m²/g, respectivamente. Por otro lado, el catalizador NiMoWS-P presenta un valor mayor (27.7 m²/g) antes de la reacción de HDS.

El área se ve incrementada en el catalizador NiMoWS-PH al aplicar un tratamiento hidrotérmico previo a la activación *ex situ* (60.6 m²/g). En este proceso el agua evaporada ejerce una presión que se opone a la salida de los gases producidos durante la descomposición de la tiosal precursora, provocando la formación de una estructura mesoporosa con una gran área superficial expuesta. Este efecto fue observado por Alonso, *et al.*, (2005) y Huirache-Acuña, *et al.*, (2006-b); en catalizadores de sulfuro/carburo de molibdeno y sulfuros de Ni(Co)MoW, respectivamente.

Para el catalizador NiMoWS-PH se esperaría un gran incremento en la actividad catalítica como consecuencia de un mayor número de sitios activos expuestos por el área superficial específica, sin embargo como se verá posteriormente, los resultados muestran un incremento de menos del doble en el valor de la constante de velocidad de reacción, con respecto al catalizador NiMoWS-P como se muestra en la tabla 3, sin embargo es un incremento importante debido al tratamiento hidrotérmico. Este comportamiento es común en materiales exfoliables anisotrópicos (Alonso, *et al.*, 2002), y representa un gran reto para correlacionar actividad catalítica y área superficial específica en este tipo de materiales en trabajos subsecuentes.

Después de la reacción de HDS se observa un incremento en los valores de área superficial en los catalizadores, a excepción del catalizador NiMoWS-PH en el cual el área superficial disminuye un 28.3%. Este comportamiento podría deberse a la obstrucción de la porosidad por el carbón que se genera en la reacción. Por otro lado, el incremento en el área superficial de los otros materiales puede estar asociado a la generación de poros en el material provocado por las condiciones de alta temperatura y presión en las que se lleva a cabo la reacción de HDS (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-d).

3.1.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las Figuras 38 y 39, muestran el comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno antes y después de HDS respectivamente. La forma de la histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, esta 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 de la desorción corresponde al diámetro de entrada del poro.

En general, se puede observar que pertenecen a isotermas del tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos (Webb, P. A., y Orr, C., 1997) ya que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de

presión relativa (0.06-0.4), con este tipo de isoterma se facilita mucho la determinación del área superficial.

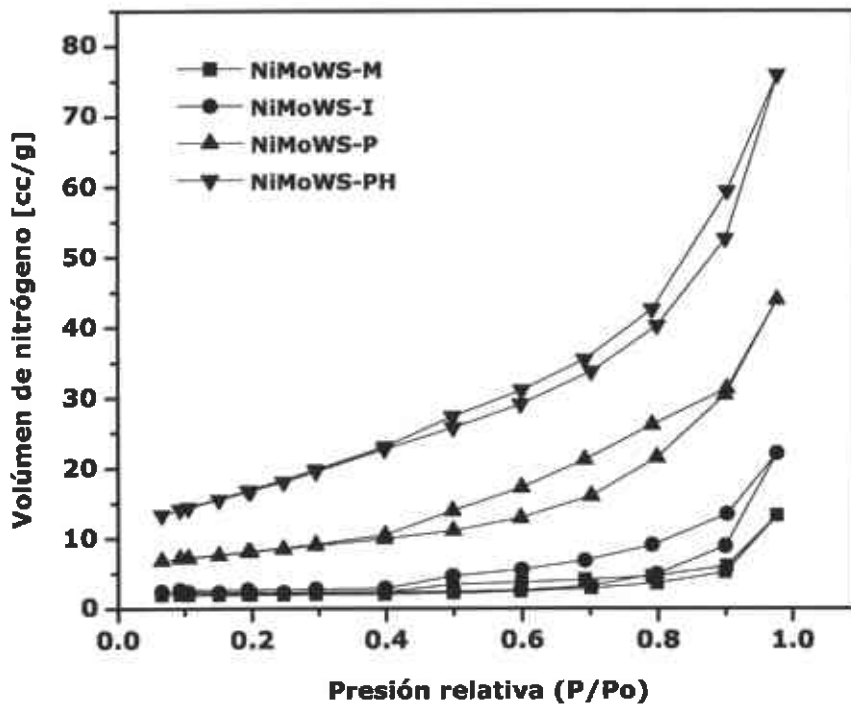


Figura 38. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoWS (antes de HDS)

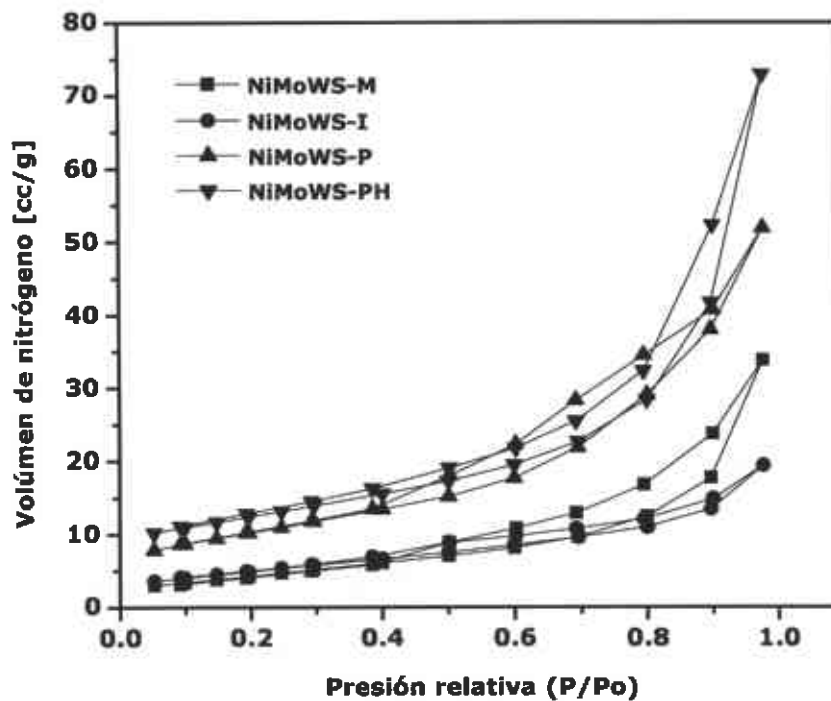


Figura 39. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoWS (después de HDS)

El catalizador NiMoWS-PH presentó el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (76 cc/g) y también pertenece a la mayor área superficial obtenida para los catalizadores (tabla 1). Además se pueden apreciar algunos cambios en las isotermas después de la reacción de HDS, lo que afirma que existe una reestructuración de los materiales durante la prueba catalítica, lo cual puede verse reflejado en el área superficial específica. Este análisis puede apoyarse con los resultados de DRX y MEB, en los cuales se observa un cambio en la estructura y la morfología de los materiales.

3.1.1.3. Distribución de tamaño y diámetro de poro (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. El diámetro de entrada del poro juega un papel primordial en la difusión de los reactantes hacia dentro y hacia afuera del mismo. De igual manera, el diámetro de la cavidad tiene mucha importancia, especialmente en las reacciones donde es posible el depósito de impurezas producto de la reacción.

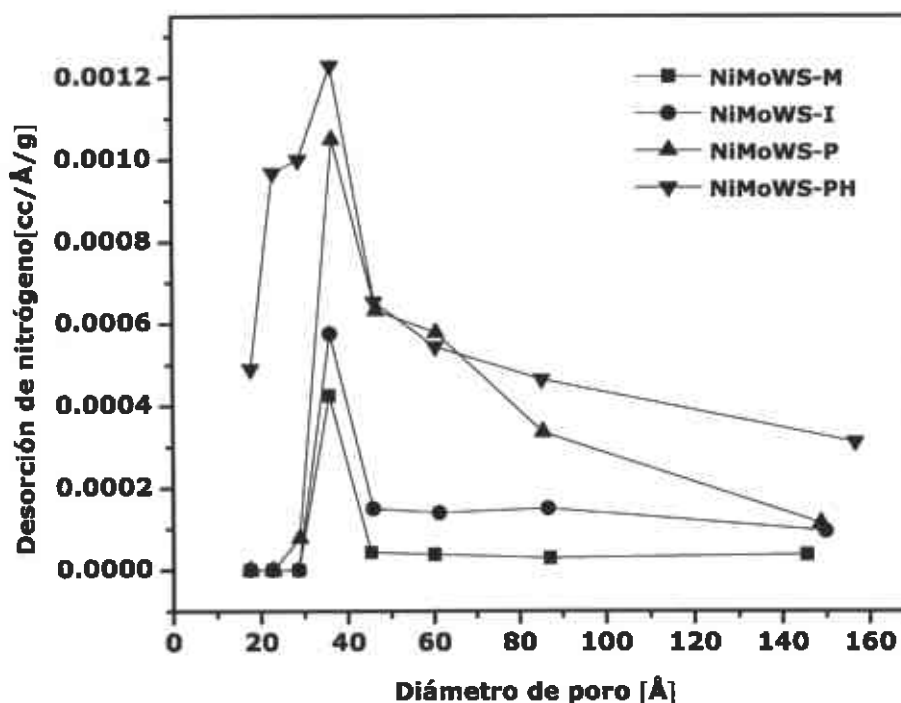


Figura 40. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS (antes de HDS)

Las figuras 40 y 41, muestran respectivamente la distribución de tamaño de poro de los catalizadores de NiMoWS antes y después de la reacción de HDS.

Se puede apreciar que el diámetro de poro se encuentra en el intervalo de 18 a 45 \AA y que de acuerdo a la clasificación de IUPAC, la mayor parte de sus poros se encuentran dentro de los materiales mesoporosos (20-500 \AA). Los catalizadores presentan un diámetro de poro definido en un máximo de 35 \AA , manteniendo esta magnitud después de la reacción HDS.

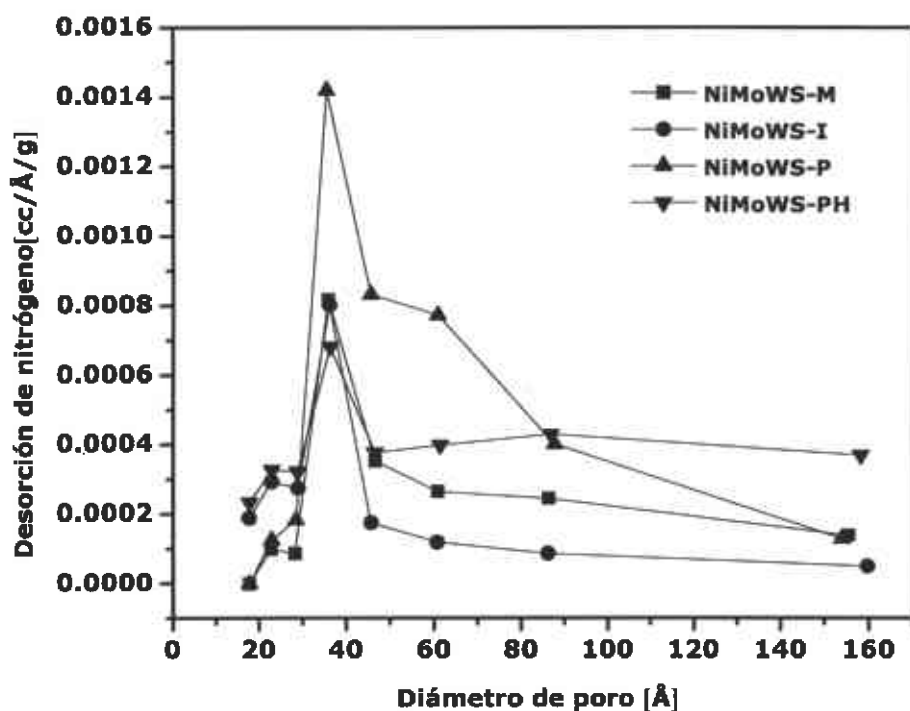


Figura 41. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS (después de HDS)

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los catalizadores antes y después de la reacción de HDS de DBT se reportan en las figuras 42 y 43, respectivamente:

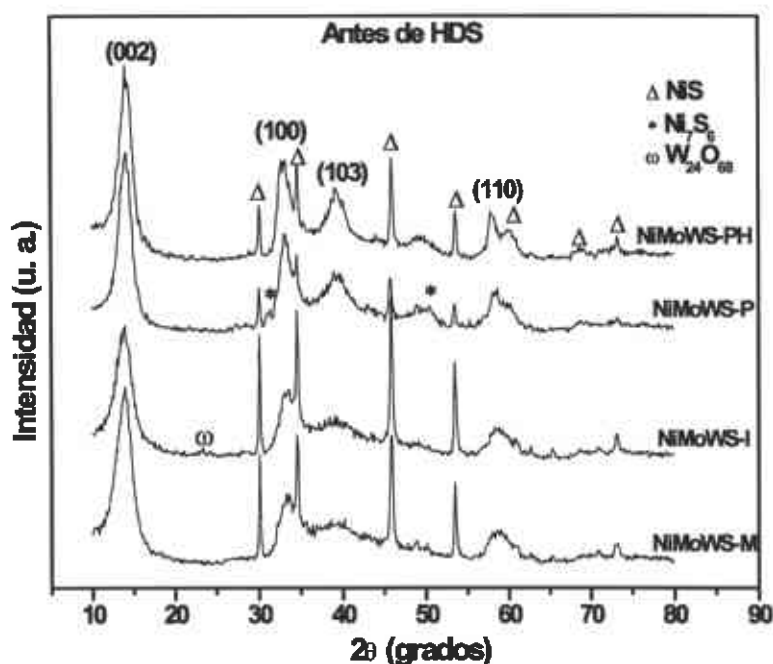


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS). Donde: (002), (100), (103) y (110) representan los planos de MoS₂ y WS₂.

Nuevamente se observa una gran influencia del método de preparación con respecto a la estructura que presentan los catalizadores obtenidos. Antes de reacción, los patrones muestran estructuras pobremente cristalinas de MoS_2 y WS_2 (Liang, *et al.*, 1986) se observan los planos característicos y representativos de estas fases: (002), (100), (103) y (110) (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-237). Este tipo de estructura es menos cristalina en el caso del catalizador NiMoWS-I. Hagenbach, *et al.*, (1973), Candia, *et al.*, (1982), Zdrzil, (1988), señalan que las propiedades de los materiales sintetizados utilizando este método dependen en gran medida de la atmósfera y las condiciones de calentamiento. Por tal razón, la estructura pobremente cristalina se forma debido a la velocidad de descomposición y al agente reductor ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) utilizado, que producen que la estructura se colapse pero que también se generen poros en el material. Por otro lado, se observan picos que corresponden a óxido de tungsteno $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ (JCPDS-ICDD 36-103) lo cual muestra dificultad para reducirse y que esta oxidación se lleva a cabo durante el tratamiento con la sal de níquel. Además se observa la segregación de fases de sulfuro de níquel como Ni_7S_6 (JCPDS-ICDD 14-364), y NiS (JCPDS-ICDD 2-1280). Los catalizadores que presentan menor segregación de fases de níquel son el NiMoWS-P y el NiMoWS-PH, lo cual podría también estar relacionado con su mayor actividad catalítica ya que las fases se encuentran dispersas más homogéneamente.

Todos los catalizadores presentan un cambio en su patrón de difracción después de la reacción de HDS. Las intensidades de las especies de sulfuro de níquel decrecen como resultado de una redistribución de níquel y la fase NiS cambia a Ni_3S_2 (JCPDS-ICDD 44-1418). En el catalizador NiMoWS-I se observa la transición de la fase $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ a WO_2 (JCPDS-ICDD 5-431).

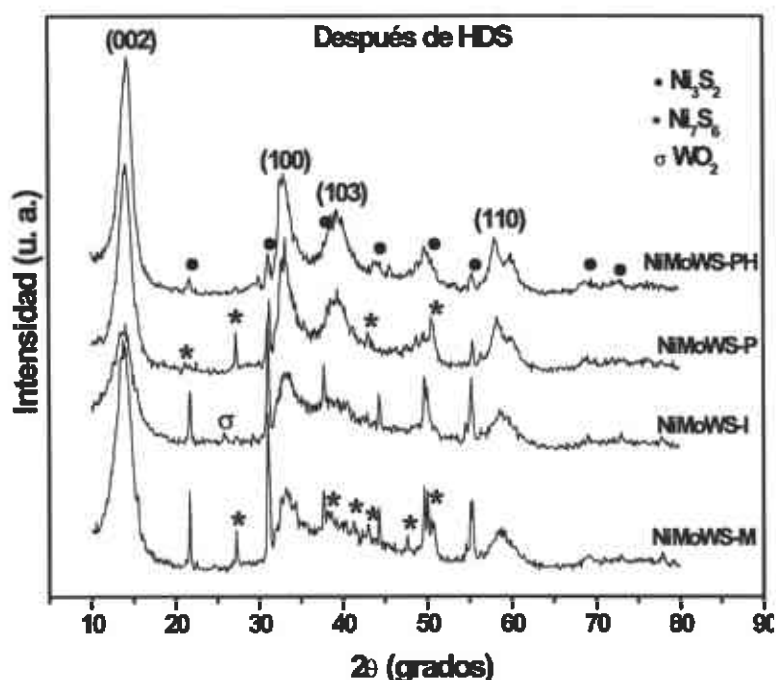


Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS). Donde: (002), (100), (103) y (110) representan los planos de MoS_2 y WS_2 .

Además, este catalizador presenta una señal más débil del pico (002) a $2\theta = 14^\circ$, comparada con la observada en los otros catalizadores. La intensidad de esta señal es representativa de la dirección de apilamiento en el eje "c" de la estructura en este tipo de materiales (Nava, *et al.*, 2004).

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Con la finalidad de obtener una idea general de las propiedades morfológicas de los catalizadores, se usó el microscopio electrónico de barrido, obteniendo las micrografías antes y después de la reacción de HDS de DBT.

Las imágenes de MEB de los catalizadores revelan morfologías diferentes antes y después de la reacción de HDS (Figuras 44a-d). Los catalizadores NiMoWS-M y NiMoWS-I presentan morfología tipo compacta y la presencia de cavidades y fracturas producidas durante el proceso de activación *ex situ*. Las cavidades y canales se forman por la acumulación y escape de gases de la estructura del precursor durante la descomposición térmica a que es sometido. Por otro lado, se observan aglomerados de partículas y poros en los catalizadores NiMoWS-P y NiMoWS-PH.

Después de la reacción de HDS la morfología de las partículas presenta cambios (Figuras 45a-d). Se observa una morfología tipo "esponja" en el caso del catalizador NiMoWS-M; mayor cantidad de huecos y aglomerados de partículas en el catalizador NiMoWS-I, pocos cambios en lo que respecta al catalizador NiMoWS-P, y morfología más compacta en el caso del NiMoWS-PH.

Con este tipo de técnica analítica solamente analizamos algunas zonas del material, sin embargo, se puede decir, en general que todo el catalizador presenta esta morfología. Por otro lado, se observan cambios de la misma después de la reacción de HDS, lo cual sugiere la inestabilidad en algunas fases de la estructura las cuales se determinan por difracción de rayos-X, sin embargo esto no puede ser un factor determinante en la desactivación de los catalizadores ya que el área superficial aumenta en la mayoría de los catalizadores después de la reacción catalítica y esto sugiere que en una segunda reacción presentarán mejores resultados de actividad en la HDS de DBT.

El análisis elemental (% atómico) para los catalizadores antes y después de reacción de HDS, se determinó utilizando un análisis EDS y los resultados se reportan en la Tabla 2.

La composición de los catalizadores varía dependiendo de la ruta utilizada para sintetizar los materiales. Todos los catalizadores presentan un valor de la relación Ni/Mo = 2, el cual corresponde al valor teórico esperado antes de la reacción de HDS, a excepción del catalizador NiMoWS-PH (Ni/Mo=1.6).

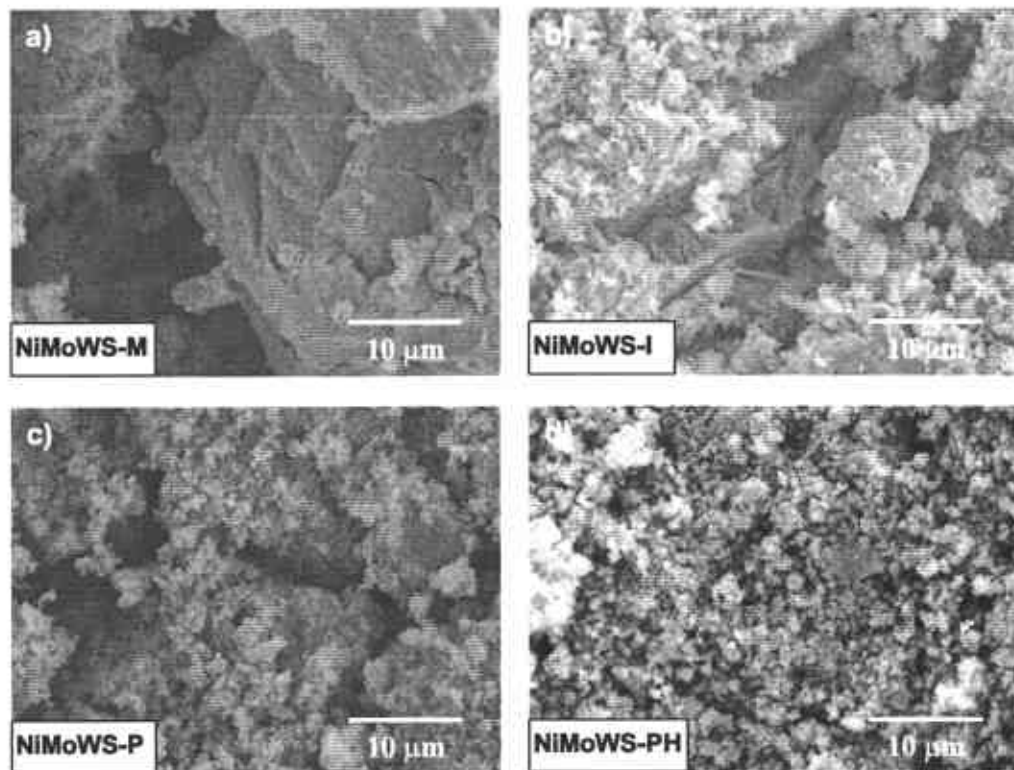


Figura 44. Micrografías de MEB de los catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS):
 a) Mezcla mecánica, b) Impregnación, c) Precipitación y d) Precipitación-hidrotérmico.

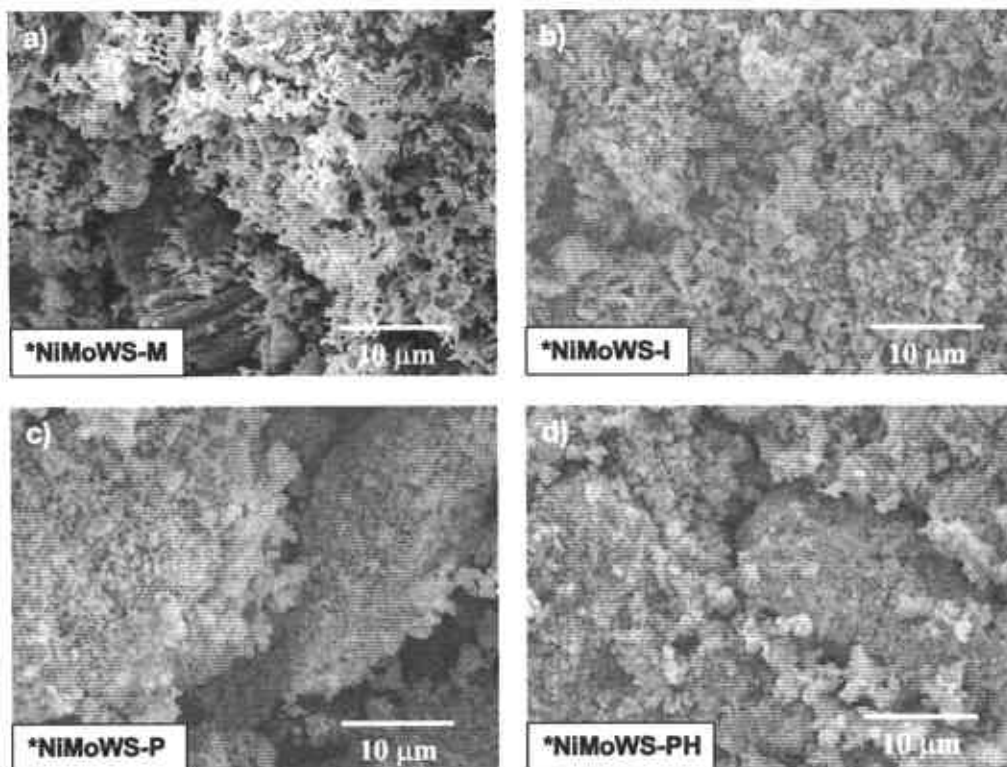


Figura 45. Micrografías de MEB de los catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS):
 a) Mezcla mecánica, b) Impregnación, c) Precipitación y d) Precipitación-hidrotérmico.

Tabla 2. Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos de NiMoWS (% atómico)

Catalizador	Composición
Antes de HDS	
NiMoWS-M	$Ni_2MoW_{1.2}S_{4.3}$
NiMoWS-I	$Ni_2MoW_{1.1}S_{3.6}$
NiMoWS-P	$Ni_2MoW_{0.9}S_{4.4}$
NiMoWS-PH	$Ni_{1.6}MoW_{0.9}S_4$
Después de HDS	
NiMoWS-M	$Ni_{2.1}MoW_{1.3}S_{4.5}C_{1.6}O_{0.2}$
NiMoWS-I	$Ni_{1.9}MoWS_{3.7}C_{1.2}O_{0.4}$
NiMoWS-P	$Ni_{2.3}MoW_{1.3}S_{3.7}C_{1.3}O_{0.5}$
NiMoWS-PH	$Ni_{1.4}MoW_{0.8}S_{3.3}C_2$

La composición de los catalizadores varía dependiendo de la ruta utilizada para sintetizar los materiales. Todos los catalizadores presentan un valor de la relación Ni/Mo = 2, el cual corresponde al valor teórico esperado antes de la reacción de HDS, a excepción del catalizador NiMoWS-PH (Ni/Mo=1.6). Por otro lado, observamos un ligero incremento en ésta relación para los catalizadores NiMoWS-M (Ni/Mo= 2.1) y NiMoWS-P (Ni/Mo=2.3) después de reacción. Efecto contrario en los catalizadores NiMoWS-I y NiMoWS-PH, en ambos casos el valor de la relación disminuye ligeramente después de la reacción de HDS. Estos cambios pueden ser provocados por un reacomodo estructural de las especies presentes en el catalizador por efecto de las condiciones experimentales utilizadas en la reacción de HDS de DBT.

Es importante señalar que los valores obtenidos por EDX son semicuantitativos y durante el análisis pudieran ser detectadas algunas fases aglomeradas que cambian ligeramente la cuantificación de los resultados esperados como se muestra en los mapeos de los catalizadores que se muestran en las figuras 48-51.

La relación W/Mo es muy cercana al valor teórico esperado (W/Mo=1) en todos los casos y no sufre cambios significativos después de la prueba catalítica. La cantidad de azufre se modifica después de la HDS de DBT, además se observa la presencia de carbón, el cual proviene de los compuestos orgánicos presentes durante reacción, puesto que los precursores utilizados no contienen este elemento en su estructura (cadena alquílica).

Finalmente, podemos mencionar la ligera presencia de oxígeno en la mayoría de los catalizadores, como resultado de la oxidación por efecto del oxígeno presente en la atmósfera.

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión y mapeo elemental.

Utilizando el microscopio electrónico de transmisión se observa la presencia de "franjas" (figuras 46a-d) típicas de fases de MoS_2 (0.615 nm) y WS_2 (0.618 nm), con una distancia interplanar de aproximadamente 0.62 nm.

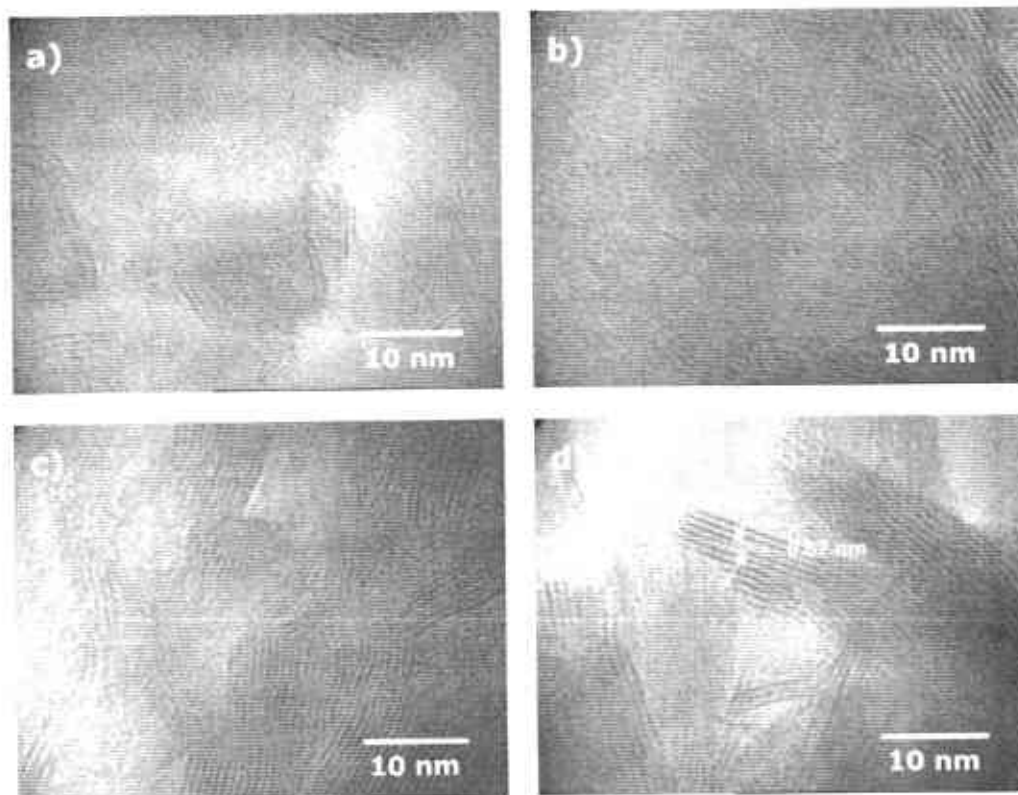


Figura 46. Micrografías de MET de los catalizadores de NiMoWS (antes de reacción de HDS): a) Mezcla mecánica, b) Impregnación, c) Precipitación y d) Precipitación-hidrotérmico.

La altura del apilamiento de las "franjas" en los catalizadores se encuentra en el intervalo de 2 a 10 nm, y la longitud de las capas desde 5 hasta 30 nm (aproximadamente). Los catalizadores NiMoWS-P y NiMoWS-PH presentan la apariencia de una mejor organización y un buen apilamiento a lo largo del eje "c" (figuras 46-47 c y d). Este resultado puede corroborarse con los obtenidos por difracción de rayos X, en los que se observa una gran intensidad en el pico (002) para estos catalizadores.

Como se mencionó anteriormente la señal del pico (002) corresponde al apilamiento en el eje "c", en este tipo de materiales. Este efecto debería ser contrario a la actividad catalítica con respecto a los catalizadores menos activos, puesto que de acuerdo al modelo arista-borde publicado por Daage y Chianelli, (1994); a mayor cantidad de apilamiento menor es la actividad del catalizador, ya que en una estructura más cristalina (mayor apilamiento) disminuyen los sitios bordes y aristas donde se lleva a cabo la reacción de HDS, sin embargo este modelo es para MoS_2 o WS_2 puro. En este caso se sugiere una sustitución de los metales ya sea Mo en la celda de WS_2 ó W en la

celda del MoS_2 de tal manera que el níquel pueda donar densidad electrónica en ambos metales (Mo y W) y producir mayor sinergismo independientemente del apilamiento de las capas.

En el caso del catalizador NiMoWS-I se observa la presencia de un apilamiento no homogéneo ó desordenado en esta misma dirección con una variedad de longitud de capas, este comportamiento es típico de una estructura pobremente cristalina de Mo(W)S_2 (Alonso, *et al.*, 2004-a).

En la figura 46a, se muestra la micrografía del catalizador NiMoWS-M; es interesante observar la morfología estructural de esta zona del material, en la cual se observan capas de Mo(W)S_2 rodeando a un ordenamiento definido, esta fase que se encuentra en el interior pudiera ser sulfuro de níquel.

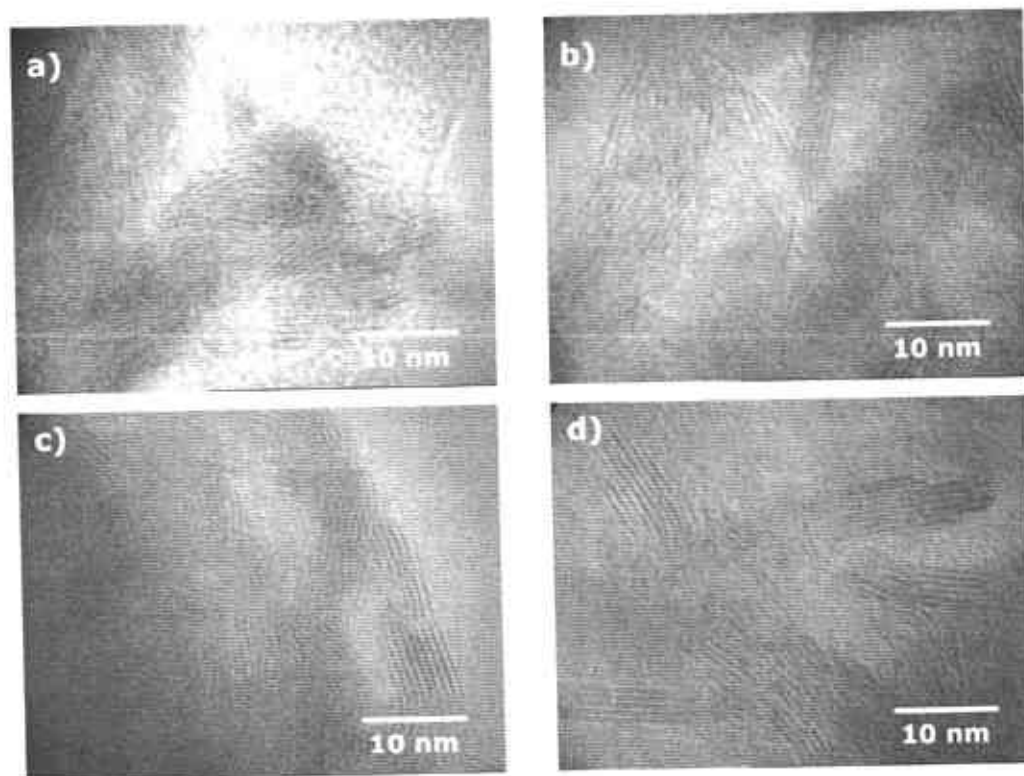


Figura 47. Micrografías de MET de los catalizadores de NiMoWS (después de reacción de HDS): a) Mezcla mecánica, b) Impregnación, c) Precipitación y d) Precipitación-hidrotérmico.

Este comportamiento ha sido observado por Pedraza y Fuentes, (2000); en catalizadores de sulfuro de NiMo(W) preparados por descomposición de tiometalatos. El fenómeno es atribuido a la reactividad química de los bordes de los planos de MoS_2 , que reaccionan preferencialmente con estructuras de NiS y WO_2 , induciendo un crecimiento epitaxial del MoS_2 encima de ellos.

En las figuras 48-51 se presentan algunas imágenes del mapeo elemental realizado a los catalizadores de NiMoWS. La primera micrografía representa la zona en donde se llevó a cabo el mapeo que aparece en las imágenes subsiguientes.

En general, no se observa una buena dispersión elemental en los catalizadores antes de la reacción de HDS de DBT, por el contrario, los metales como el níquel (Ni), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) se concentran en diferentes zonas, observándose mayor homogeneidad en el caso del azufre (S). Por otro lado, se observa una mejor dispersión de los metales después de la reacción de HDS (figuras 49 y 51).

Como se mencionó anteriormente, la redispersión de los elementos puede ser producto de los cambios en la estructura de los catalizadores durante la prueba catalítica. Además, se pueden apreciar señales de oxígeno producto de la oxidación y de carbono depositado en la superficie del material, lo cual corrobora los resultados presentados en la Tabla 2.

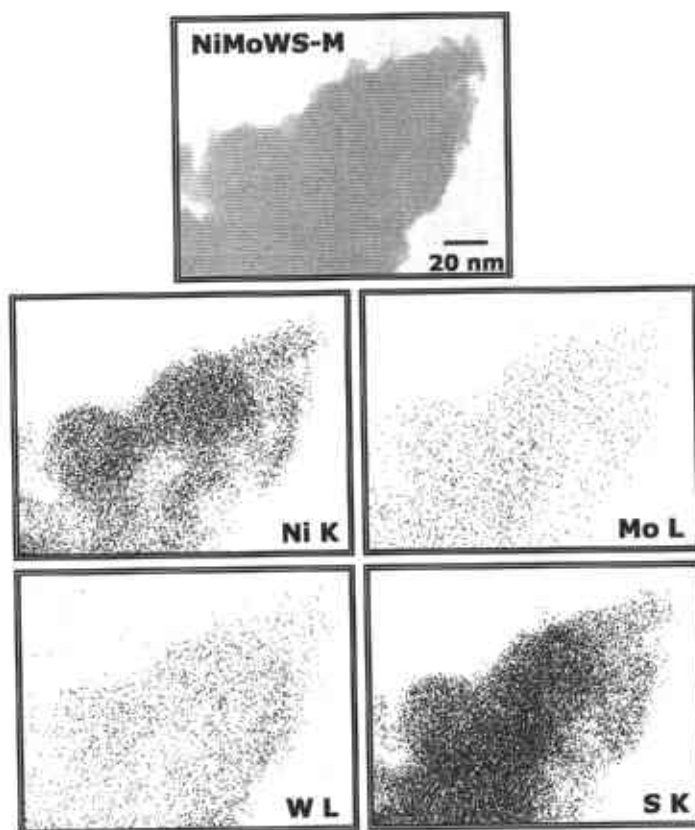


Figura 48. Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-M (antes de reacción de HDS)

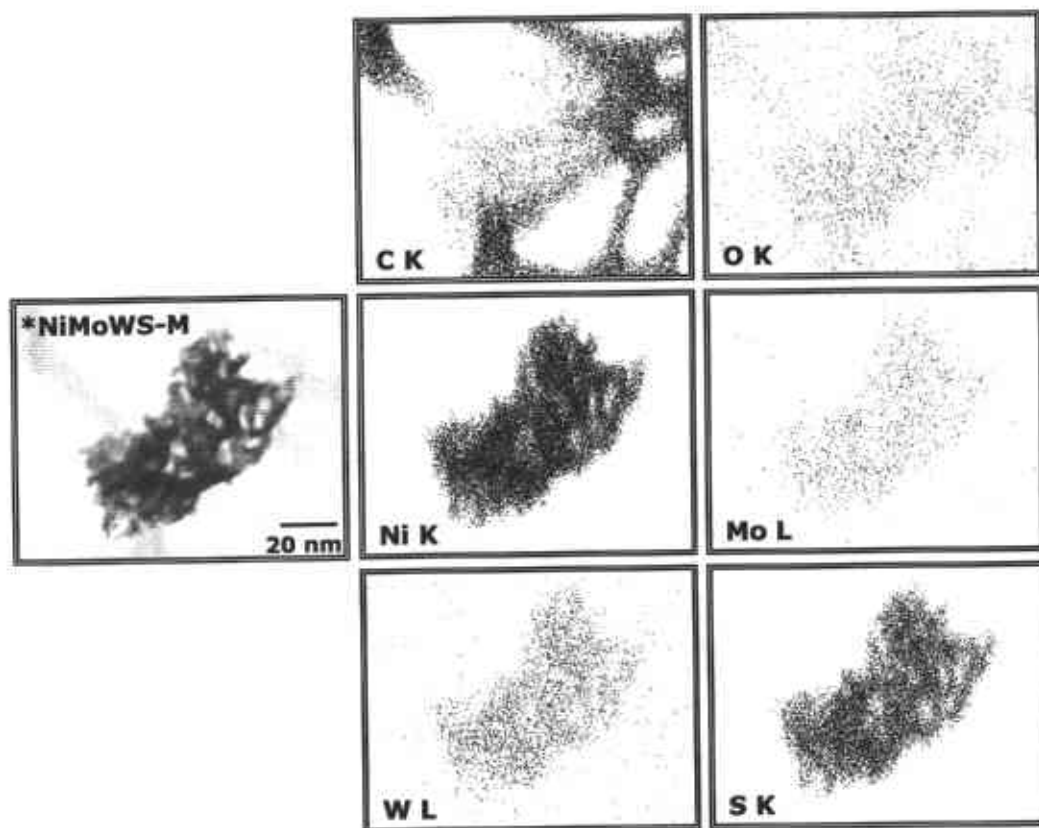


Figura 49. Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-M (*después de reacción de HDS)

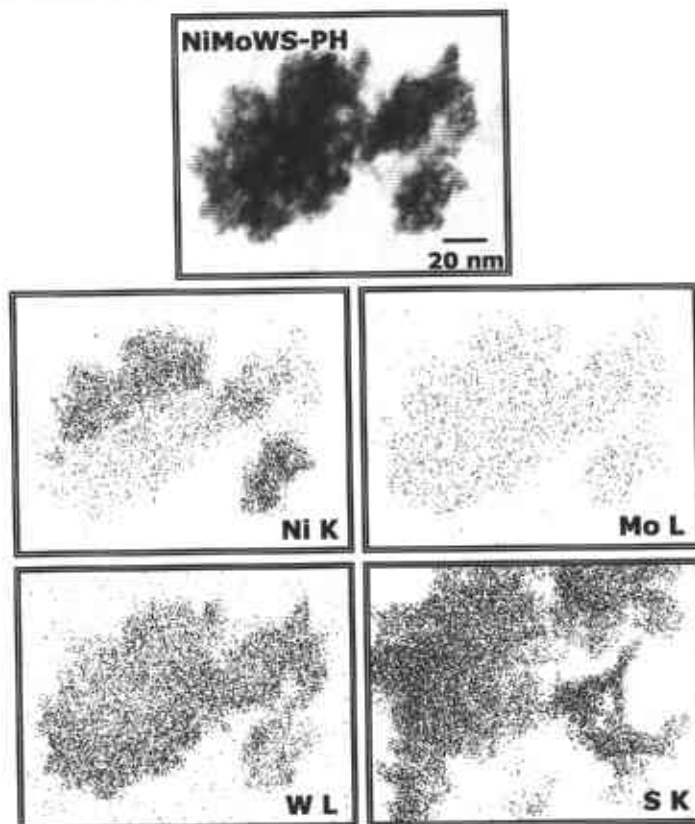


Figura 50. Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-PH (antes de reacción de HDS)

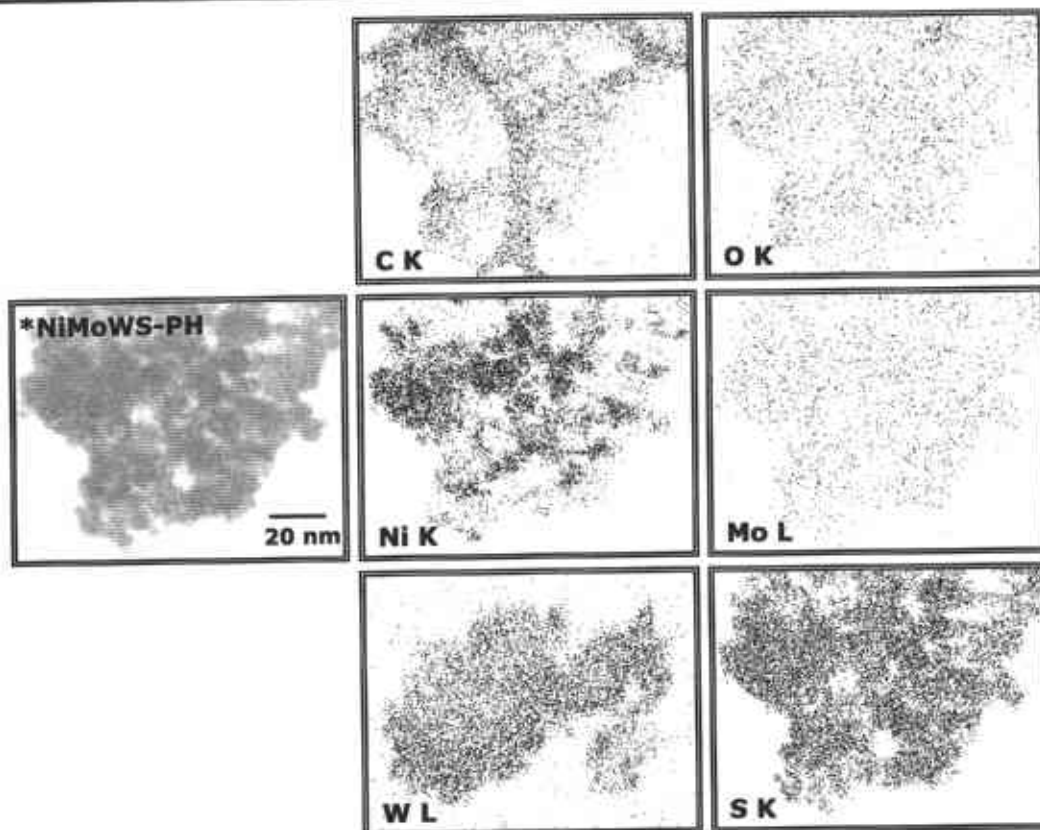


Figura 51. Mapeo elemental de catalizador NiMoWS-PH (*después de reacción de HDS)

3.1.5 Actividad catalítica y Selectividad (HID/DSD)

La actividad catalítica y el por ciento de conversión de DBT a 5 h de reacción para los catalizadores de la serie I, se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) é intrínseca ($\text{mol/m}^2 \text{s}$) y el por ciento de conversión de DBT de catalizadores de NiMoWS.

Catalizador	k (mol/g s)	k ($\text{mol/m}^2 \text{s}$)	% Conversión de DBT
NiMoWS-M	6.6×10^{-7}	1.05×10^{-7}	33.86
NiMoWS-I	9.3×10^{-7}	1.27×10^{-7}	42.86
NiMoWS-P	15×10^{-7}	0.54×10^{-7}	75.35
NiMoWS-PH	25.4×10^{-7}	0.42×10^{-7}	91.71

Nota: Para calcular (k) intrínseca se toma como referencia el área superficial antes de la reacción de HDS.

Las rutas de síntesis de mezcla mecánica (NiMoWS-M) e impregnación (NiMoWS-I) producen materiales que presentan la menor actividad catalítica en la HDS de DBT ($k = 6.6$ y 9.3×10^{-7} mol/g s, respectivamente). Se observa un incremento en la actividad cuando el catalizador fue sintetizado por precipitación (NiMoWS-P). El efecto más marcado del método de síntesis sobre

la actividad catalítica se observa en el catalizador NiMoW-PH, el cual muestra la mayor actividad catalítica con una $k = 25.4 \times 10^{-7} \text{ mol/g s}$. Los análisis realizados nos permiten establecer una relación entre las propiedades estructurales, morfológicas y texturales con las propiedades catalíticas.

En los sulfuros de molibdeno ó tungsteno puros (anisotrópicos) es difícil correlacionar actividad catalítica y área superficial específica. Sin embargo, en este caso (catalizadores trimetálicos) es evidente una relación entre el área superficial de los catalizadores y su actividad en la HDS de DBT. La actividad catalítica de todos los materiales se incrementa conforme aumenta el área superficial, aunque no de manera directa. Es posible que a mayor área superficial, se encuentren expuestos una mayor cantidad de sitios activos.

Para ayudarnos a explicar la actividad catalítica es importante recordar el fenómeno de la *sinergia*. Se propone que este sistema catalítico sigue un modelo de contacto sinérgico; en el que las fases activas de MoS_2 , WS_2 y NiS interaccionan en la interfase de las mismas (Figura 52).

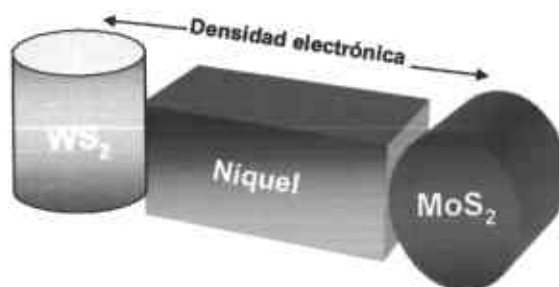


Figura 52. Modelo de contacto sinérgico propuesto

Puede suponerse que el níquel (Ni) dona densidad electrónica al molibdeno (Mo) y al tungsteno (W) y por tal razón se genera un ambiente más metálico que podría ser la causa de la alta actividad en la adsorción del hidrogeno (H_2) y azufre (S). Incluso el hidrógeno disociado podría activar las especies presentes. La cooperación entre dos fases sulfuradas diferentes, ha sido demostrada con sulfuros de Mo (W) y sulfuros de cobalto, níquel y hierro (Zdrzil, 1988; Vrinat, *et al.*, 1989).

De acuerdo a los resultados de DRX, observamos segregación de fases de níquel lo cual podría provocar la disminución de un efecto sinérgico al "bloquearse" la interacción entre las fases de Ni y de Mo(W)S_2 . Los catalizadores que presentan menor segregación de fases de níquel son el NiMoWS-P y el NiMoWS-PH, lo cual podría también estar relacionado con su mayor actividad catalítica.

Por otro lado, adicionalmente al modelo de contacto sinérgico se propone que el tungsteno podría ocupar parcialmente posiciones del molibdeno en la

estructura del material (ó viceversa) y el níquel estar ligado al Mo ó al W ó incluso a ambos (Figura 53), lo anterior provocaría un efecto favorable en la actividad catalítica.

Catalizador	Fases	k (mol/g s)	Referencia	Año
NiMo/Al ₂ O ₃ (comercial)	NiMoS MoS ₂	12x10 ⁻⁷	Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.	2005
NiMoW-H	Ni ₃ S ₂ Ni ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	13.4 x10 ⁻⁷	Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. Applied Catalysis A: General 304: 124-130.	2006
NEB _{H₂S} (2)	NiS MoS ₂ WS ₂	17.11x10 ⁻⁷	Gochi, Y, Ornelas, C., Paraguay, F., Fuentes, S., Alvarez, L., Rico, J. L., Alonso-Núñez, G. Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT. Catalysis Today 107-108: 531-536.	2005
NiMoW-H	NiS MoS ₂ WS ₂	17.2x10 ⁻⁷	Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysts prepared by <i>in situ</i> activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. Catalysis Letters 99 Nos. 1-2 65-71.	2005
CoMoW-H	CoS _{1.097} MoS ₂ WS ₂	20x10 ⁻⁷	Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by ex-situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. Applied Catalysis A: General 308: 134-142.	2006
Ni(Mo-W)S ₂	NiS MoS ₂ WS ₂	22.5x10 ⁻⁷	Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005.	2005

El catalizador más activo de esta serie (NiMoWS-PH) presenta actividad catalítica mejorada con respecto a los sistemas trimetálicos mencionados en la página anterior (sin cadena alquílica). Utilizando consideraciones geométricas el modelo de "arista-borde" desarrollado por Daage y Chianelli, (1994), provee una relación directa entre la altura del apilamiento de las capas y los cambios en la selectividad para la HDS de DBT. En este caso, los resultados obtenidos no siguen este modelo, el cual fue desarrollado para catalizadores no soportados de MoS₂ no-promovidos.

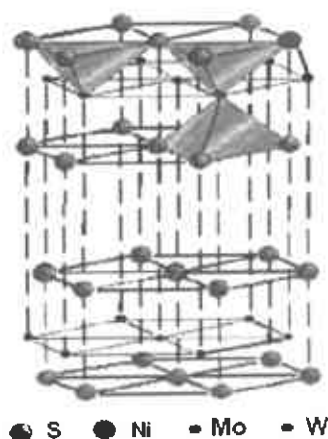


Figura 53. Modelo de "sustitución" propuesto

La selectividad se ve favorecida hacia la trayectoria de hidrogenación (HID) con excepción del catalizador sintetizado por impregnación (figura 54). Este comportamiento ya se ha observado en varios sistemas promovidos con níquel (Nava, *et al.*, 2005, Olivas, *et al.*, 2005, Changlong, *et al.*, 2005).

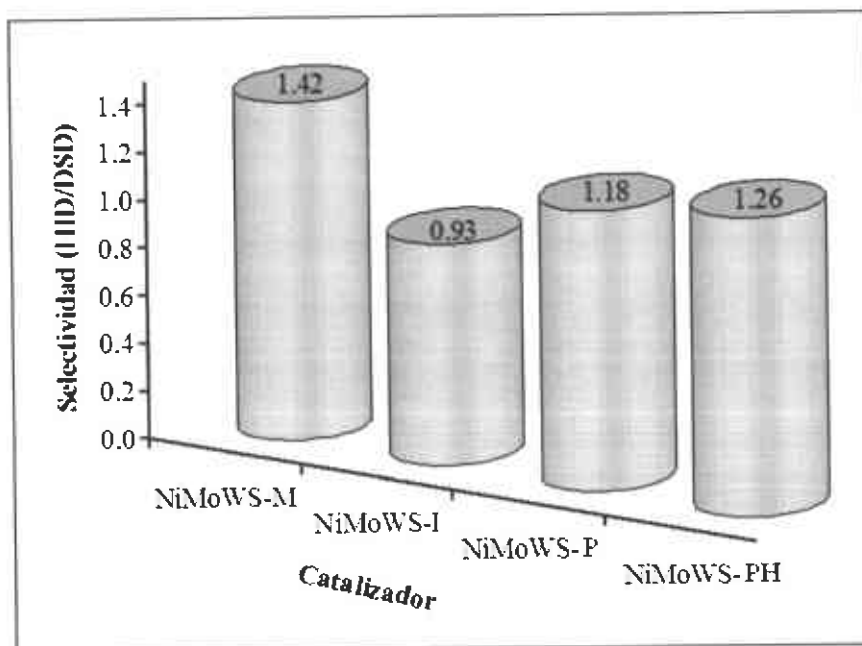


Figura 54. Selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoWS (5 horas de reacción)

3.2. Catalizadores Másicos preparados mediante el método de aleado mecánico (Serie II).

3.2.1 Caracterización por adsorción de nitrógeno

3.2.1.1. Área superficial específica BET

El área superficial de los catalizadores de la serie II, se reporta en la Tabla 4, la cual fue determinada antes y después del tratamiento químico de lixiviación y después de la reacción de HDS de DBT. Se observa la influencia del tiempo de molienda y las condiciones de lixiviación en los resultados obtenidos. Antes del tratamiento químico de lixiviación, las aleaciones a 9 y 50 h de molienda presentan valores de área superficial bajos (11.5 y 0.8 m²/g, respectivamente), como fue reportado por Schulz, *et al.*, (1994), en aleaciones de NiMo. El área superficial se incrementa al aplicarse el proceso de lixiviación como resultado de la remoción de aluminio en la estructura de los materiales. Sin embargo, estas áreas superficiales son relativamente bajas (47.0-55.6 m²/g) en comparación a las áreas superficiales reportadas por Sosa, *et al.*, (2003), para catalizadores de NiMo sintetizados por aleado mecánico (36.8-100.5 m²/g). Los catalizadores presentan cambios significativos en su valor de área superficial después de reacción de HDS, por lo que se puede decir que no se obtienen catalizadores estables antes de las condiciones de reacción. En todos los casos se observa un decremento en los valores de área superficial, a excepción del catalizador 50h 1h (frío) en el cual el área superficial se incrementa un 57.95%. El decremento en el área superficial puede estar relacionado con la formación de nuevas fases cristalinas y con el bloqueo de poros por diferentes especies de azufre y carbón durante la reacción de HDS de DBT.

Tabla 4. Área superficial específica y diámetro de poro de catalizadores másicos de NiMoW(Al)

Catalizador	Después de lixiviación (Antes de HDS)		Después de HDS	
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
9h (antes de lix.)	11.5	18-60	-	-
9h 1h (frío)	51.8	18-60	28.2	18-45
9h 2h (caliente)	55.6	18-45	30.4	18-45
50 h (antes de lix.)	0.8	18-45	-	-
50h 1h (frío)	5.2	18-45	8.3	18-45
50h 2h (caliente)	47.0	18-45	15.0	18-45

*Recordar

Lixiviación (frío): Temperatura ambiente

Lixiviación (caliente): Temperatura de ebullición de solución De KOH al 20%

3.2.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

En las figuras 55-57, se presenta el comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores antes y después de lixiviación y después de HDS.

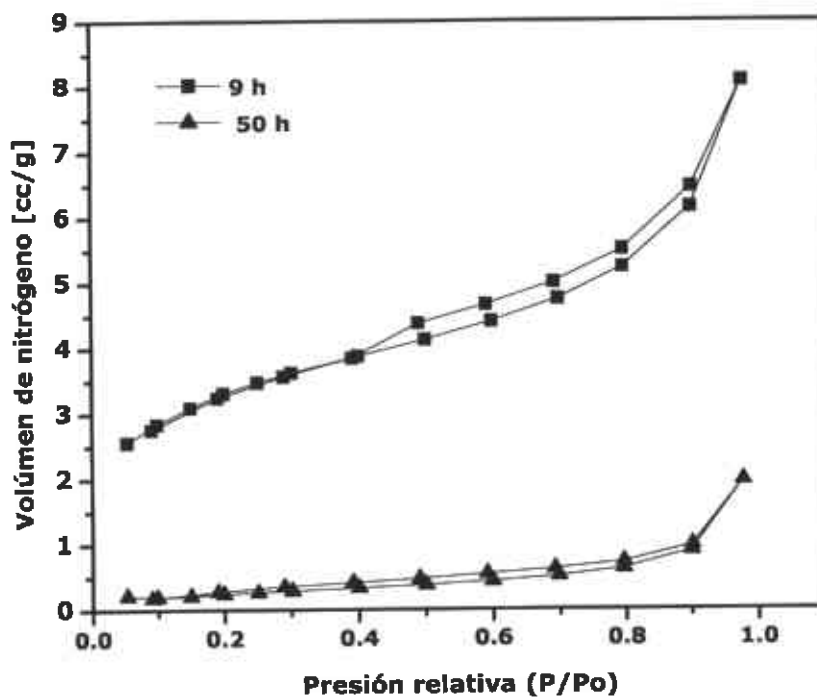


Figura 55. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoWAl (antes de lixiviación)

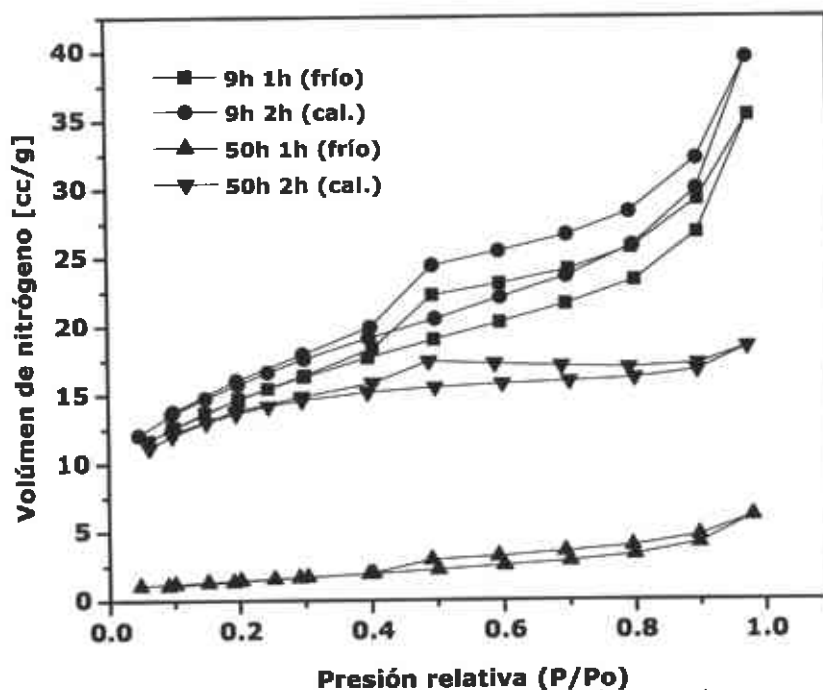


Figura 56. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW (después de lixiviación)

En general, se puede observar que pertenecen a isothermas del tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos (Webb, P. A., y Orr, C., 1997) con un paso de desorción a un valor de presión relativa de 0.4.

El catalizador 9h 2h (caliente) presentó el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (39.6 cc/g) y la mayor área superficial obtenida (55.6 m²/g).

Además se pueden apreciar algunos cambios en las isothermas después de la reacción de HDS, lo que afirma que existe una reestructuración durante la prueba catalítica, como se observa en los valores del área superficial específica.

Este análisis puede apoyarse con los resultados de DRX, MEB y MET en los cuales se observa un cambio en la estructura y la morfología de los materiales.

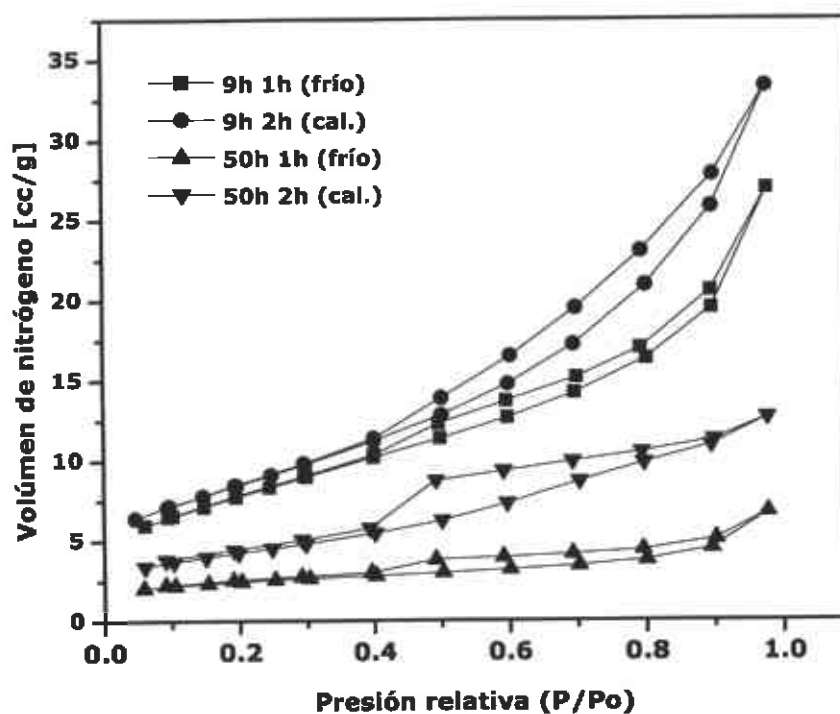


Figura 57. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW (después de HDS)

3.2.1.3. Distribución de tamaño y diámetro de poro (BJH)

En las figuras 58-60, se puede observar la distribución de tamaño de poro de los catalizadores de NiMoW antes y después de la reacción de HDS.

El diámetro de poro se encuentra en el intervalo de 18 a 60 Å antes del tratamiento de lixiviación. Después de la lixiviación y la reacción de HDS, los valores cambian a un intervalo de 18 a 45 Å, que de acuerdo a la clasificación de IUPAC, la mayor parte de sus poros se encuentran dentro de los materiales mesoporosos (20-500 Å). Los catalizadores presentan un diámetro de poro

definido en un máximo de 35 Å antes y después de lixiviación e incluso después de reacción.

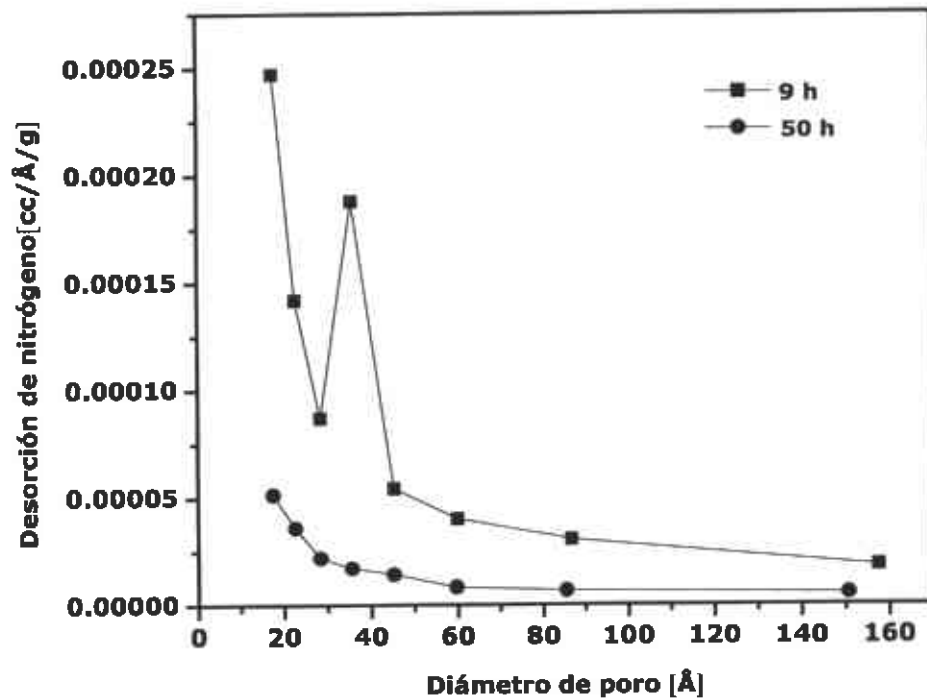


Figura 58. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (antes de lixiviación)

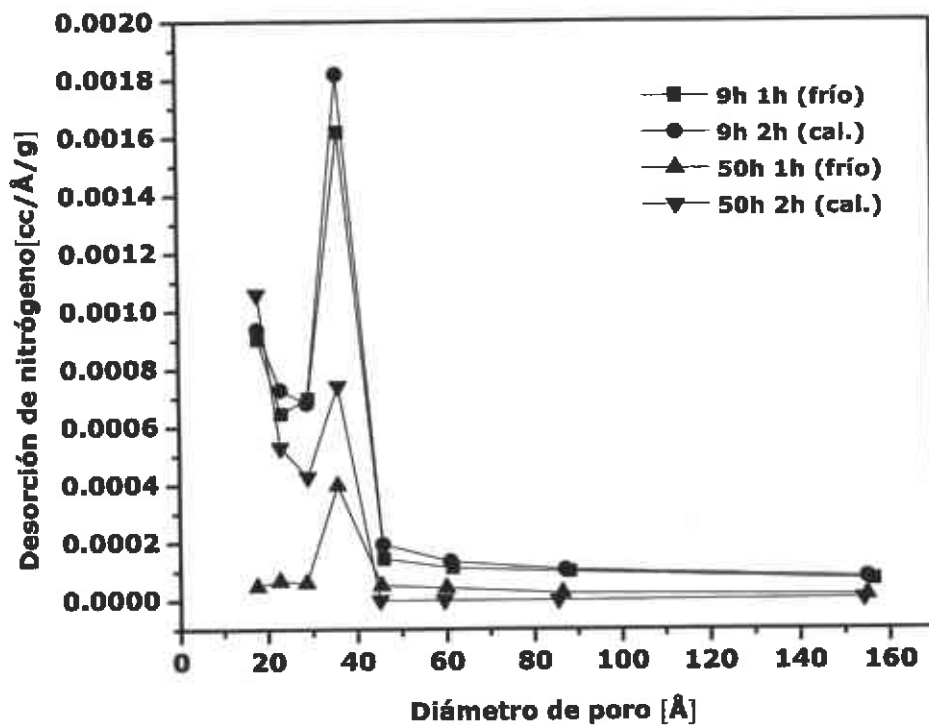


Figura 59. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (después de lixiviación)

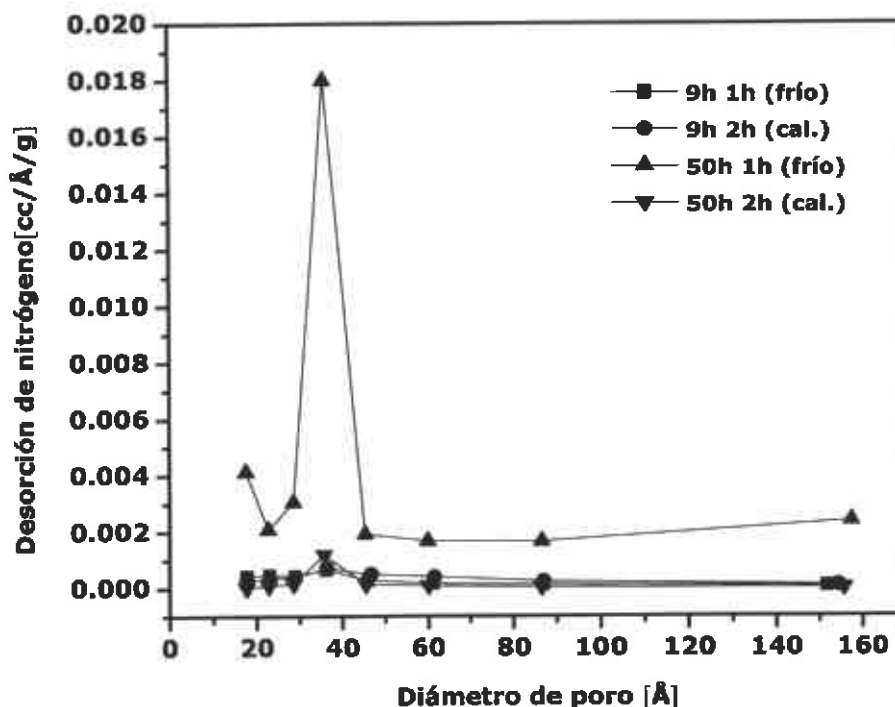


Figura 60. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW (después de reacción)

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 61, se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras a 0, 9 y 50 horas de molienda. A 0 h de molienda se puede observar que las reflexiones características de los elementos iniciales (Ni, Mo, W y Al) se presentan estrechas, afiladas y con altos valores de intensidad. La mayor intensidad se aprecia en los picos (111) a $2\theta = 38.473$ correspondiente al aluminio (Al) (JCPDS-ICDD 4-787), (110) a $2\theta = 40.265$ del tungsteno (W) (JCPDS-ICDD 4-806), (110) a $2\theta = 40.516$ del molibdeno (Mo) (JCPDS-ICDD 42-1120), y (111) a $2\theta = 44.508$ del níquel (Ni) (JCPDS-ICDD 4-850). Conforme transcurre el tiempo de molienda se observa que los picos van desapareciendo y se van haciendo más anchos y cortos indicando la presencia de estructura nanocrystalina (Sosa, *et al.*, 2003). Un ligero desplazamiento de los principales picos de difracción del níquel, aluminio, molibdeno y tungsteno a valores de 2θ más bajos se presenta a 9 y 50 horas de molienda. Aparentemente casi todo el aluminio ha sido disuelto en la matriz de níquel, molibdeno y tungsteno y no hay evidencia de formación de una nueva fase durante el proceso de molienda. Por lo tanto se puede asumir la formación de una solución sólida (Estrada-Guel, *et al.*, 2004-a).

Para el molibdeno (Mo) y tungsteno (W), se observa un efecto de cristalización a 9 horas de molienda. Este comportamiento puede estar relacionado con un proceso llamado "cristalización mecánicamente inducida", puesto que se ha reportado por Aoki, *et al.*, (1998) que la deformación mecánica severa, puede

inducir cristalización en algunas aleaciones. Después del tratamiento químico de lixiviación no hay evidencia de cambio en la estructura cristalina por difracción de rayos X (Ivanov, *et al.*, 1992). El níquel (Ni), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) mantienen sus estructuras tipo FCC y BCC, puesto que la lixiviación es selectiva para el aluminio (Estrada-Guel, *et al.*, 2004-b).

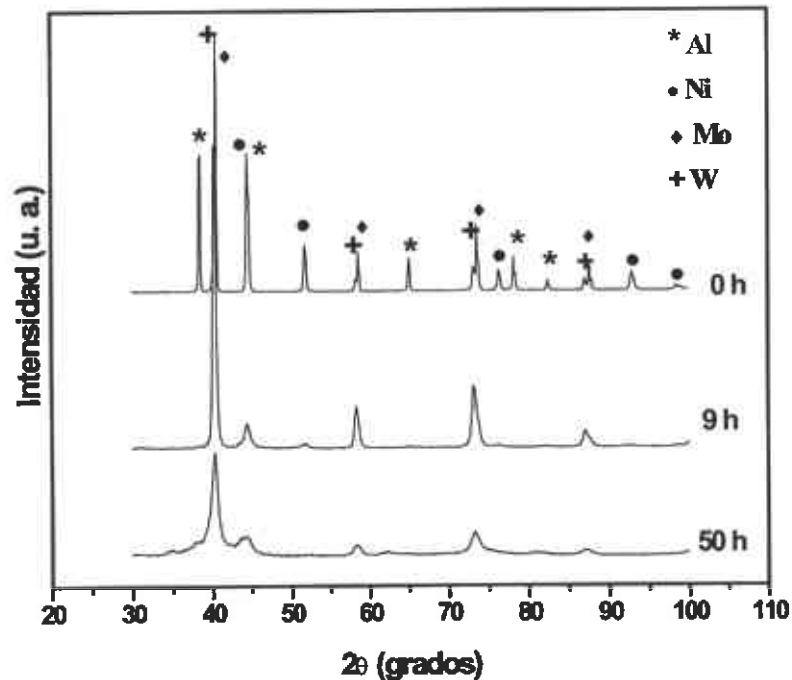


Figura 61. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda.

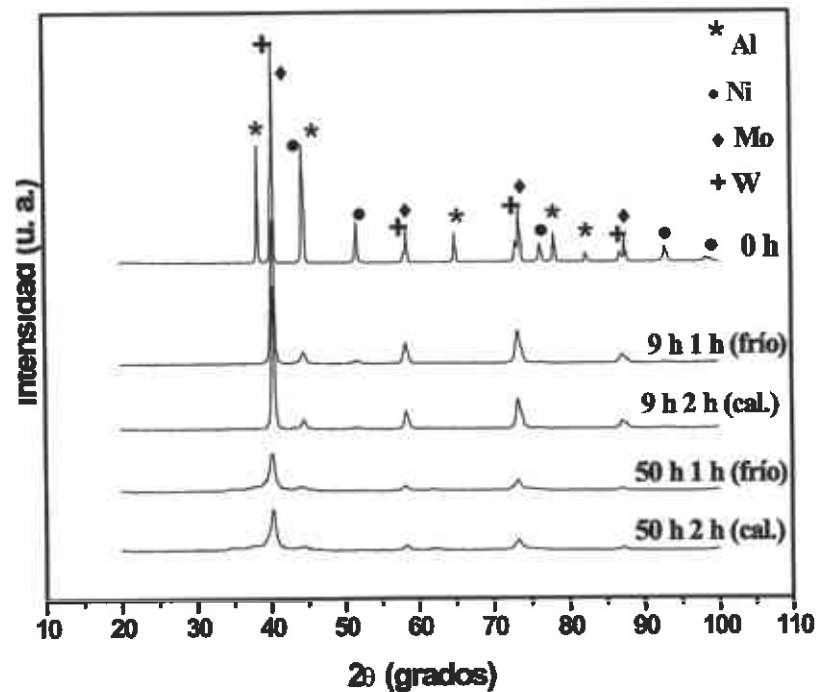


Figura 62. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes condiciones de lixiviación.

Los difractogramas a diferentes condiciones de lixiviación (figura 62) revelan la remoción de aluminio durante el tratamiento, sin embargo como se verá posteriormente un análisis por EDS confirma que el aluminio no fue removido completamente de la estructura y se encuentra todavía en solución.

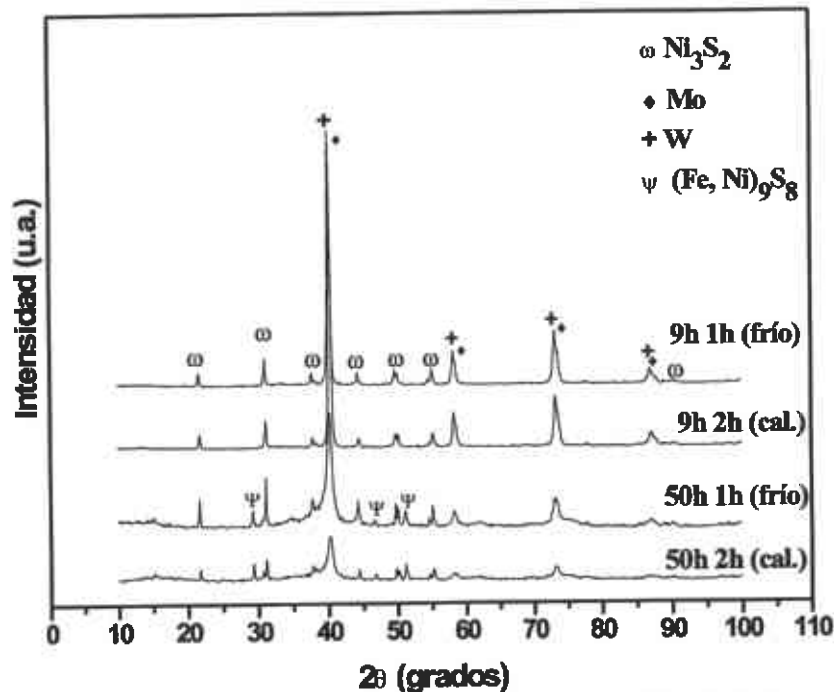


Figura 63. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico después de reacción de HDS.

Después de la reacción de HDS (figura 63), se observa la aparición de la fase de Ni_3S_2 en todos los catalizadores y de la fase $(Fe, Ni)_9S_8$ a 50 h de molienda. La formación de estas fases puede asociarse a la interacción entre el Ni y Fe presente en la estructura de los catalizadores con el azufre removido durante la reacción de HDS de DBT. El elemento hierro (Fe) se detecta como resultado del desgaste de las bolas de molienda (50 h de molienda) y posiblemente como contaminación del reactor durante la reacción de HDS de DBT.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) antes de lixiviación, revelan partículas pequeñas formando aglomerados con morfología irregular típica de este tipo de materiales (figura 64). Conforme se incrementa el tiempo de molienda, las partículas se rompen y son más pequeñas mostrando una forma más uniforme. El análisis por EDS (Tabla 5) revela la presencia de oxígeno en la estructura de los materiales como producto de la oxidación durante la etapa de pasivación y manipulación de los materiales. Es probable que el oxígeno se encuentre en forma de óxido de aluminio (Al_2O_3), sin embargo por DRX no se encontró evidencia de la formación de esta fase, la cual podría encontrarse de manera superficial. La presencia del Al_2O_3 puede

bloquear los sitios activos y disminuir la actividad catalítica del material (Devred, *et al.*, 2003). Por otro lado, el níquel y aluminio presentan valores cercanos a los esperados (25 y 50 % atómico teórico), mientras que en el molibdeno y tungsteno se revela un valor menor del teórico esperado.

Después del tratamiento químico de lixiviación es evidente el cambio de morfología que puede sugerir un aumento de la porosidad como resultado de la remoción de aluminio (figura 65). Se observan cavidades en el intervalo de 1-3 μm aproximadamente y el tamaño y forma de las partículas permanece casi sin alterarse después de la lixiviación.

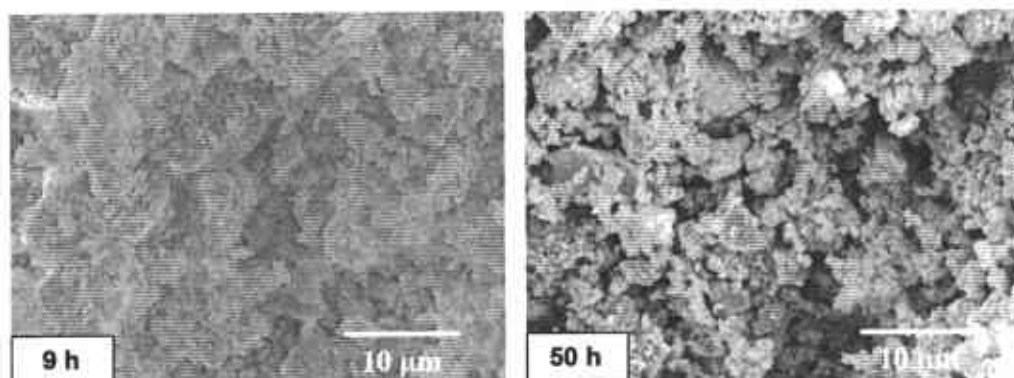


Figura 64. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda.

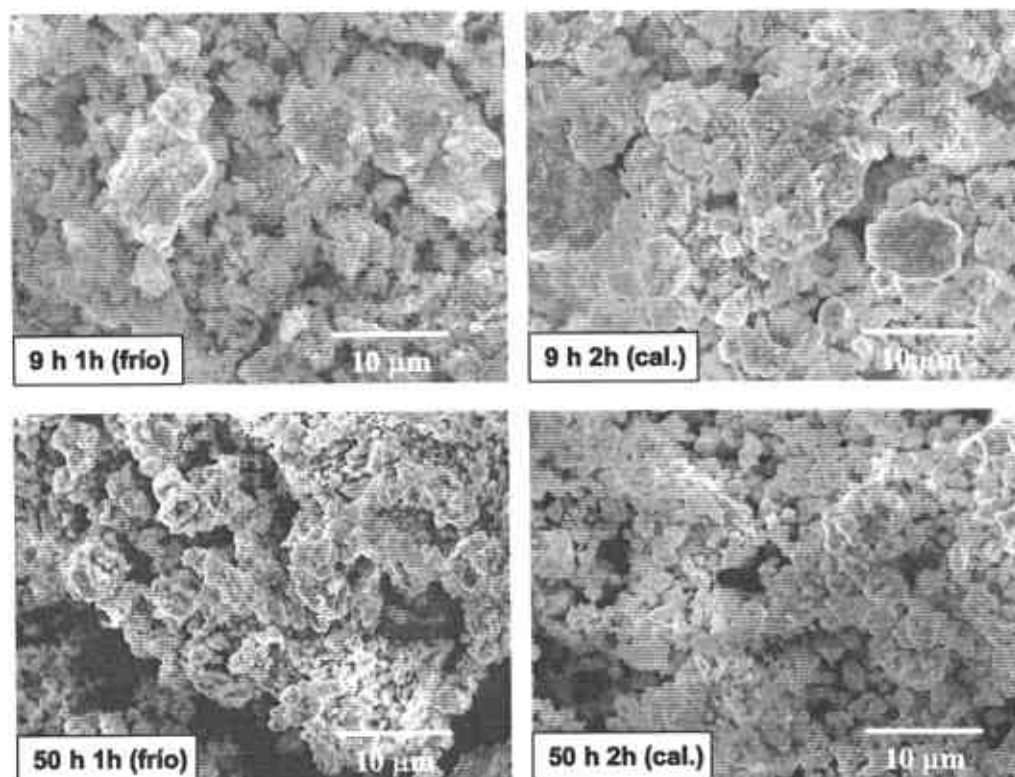


Figura 65. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico a diferentes condiciones de lixiviación.

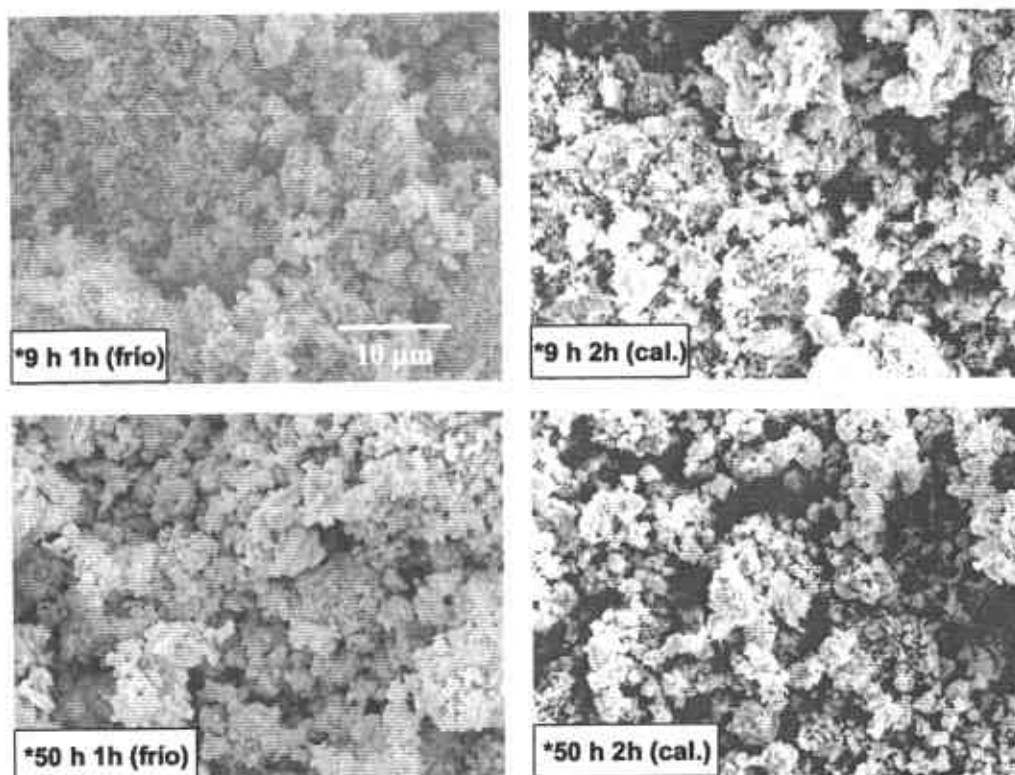


Figura 66. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores de NiMoW preparados por aleado mecánico después de reacción.

Es importante señalar que al incrementar el tiempo de molienda es más difícil remover el aluminio presente en la estructura como se puede observar en el análisis por EDS (Tabla 5). La muestra 9h 2h (cal.) presenta un contenido de aluminio de 4.63% y en la muestra 50h 2h (cal.) se observa un valor de 14.56%. Puede suponerse que el aluminio se encuentra más fuertemente unido en la aleación a 50 h y por lo tanto es más difícil de remover. Después de la reacción de HDS (figura 66) se observan partículas amorfas con una menor cantidad de cavidades, los cuales pueden haber sido bloqueados durante la reacción de HDS por especies de carbón como se verá en el mapeo elemental, aunado a la formación de nuevas fases lo cual modificó la morfología de los materiales. En las micrografías se revela la formación de aglomerados de partículas y el desgaste de algunas de ellas como resultado de las condiciones de temperatura y presión utilizadas en la reacción de HDS.

Tabla 5. Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos preparados por aleado mecánico (% atómico)

Catalizador	O	Ni	Mo	W	Al	Fe	Cr	K
9 h	27.2	24.44	7.26	3.6	37.5	-	-	-
50 h	5.37	25.02	8.58	12.72	39.11	8.27	0.94	-
9h 1h (frío)	35.03	39.26	11.90	6.65	7.00	-	-	0.16
9h 2h (cal.)	14.53	55.45	16.3	8.61	4.63	-	-	0.48
50h 1h (frío)	28.79	25.35	7.13	15.44	14.16	7.48	0.81	0.84
50h 2h (cal.)	29.44	29.21	7.26	14.92	10.13	9.04	-	-

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión y mapeo elemental.

En las imágenes de MET se observa la influencia del tiempo de molienda y del proceso de lixiviación en la morfología y estructura de esta serie de materiales.

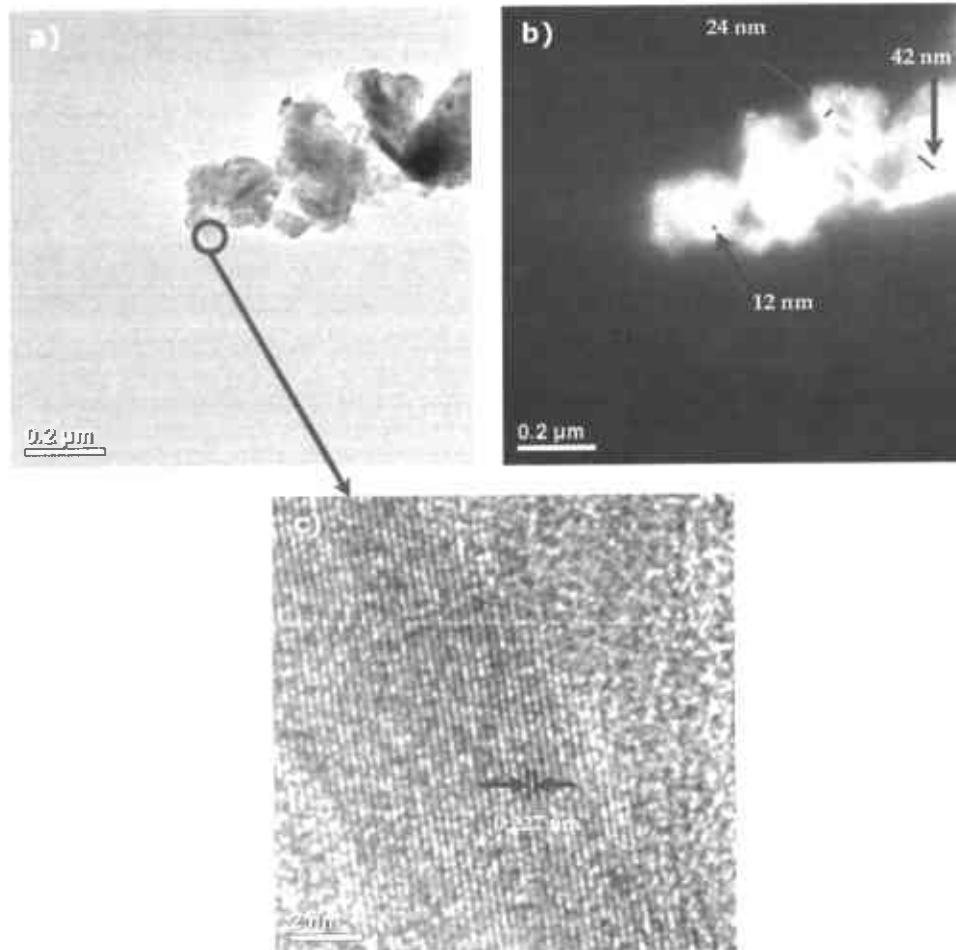


Figura 67. Micrografías de MET de catalizador de NiMoW(Al) a 9 h de molienda (antes de lixiviación): a) Imagen de campo claro, b) Imagen de campo oscuro, c) Imagen de alta resolución.

En las figuras 67 y 68, se pueden observar imágenes de campo claro y campo oscuro de los catalizadores preparados a 9 y 50 h de molienda (antes de lixiviación). Los catalizadores presentan partículas con tamaño de cristal de 10-50 nm (9 h) y de 10-30 nm (50 h) aproximadamente (figuras 67-68b). En esta parte se observa que al incrementar el tiempo de molienda se producen partículas con cristales más pequeños. Este resultado se puede corroborar con los observados en DRX, en los que se revela que a 50 h de molienda los picos de difracción se vuelven más cortos y anchos, lo cual es un indicio de la disminución en el tamaño de cristal. Un análisis por microscopía electrónica de alta resolución nos revela una distancia interplanar de 0.227 nm para el caso del catalizador preparado a 9 h, la cual se aproxima al valor de 0.223 nm correspondiente a los planos (110) de la estructura bcc del molibdeno (Mo) (figura 67c). Además se observa una zona cristalina con la presencia de pocos

defectos. Por otro lado, en la imagen del catalizador a 50 h de molienda (figura 68c) la distancia interplanar es de 0.232 nm aproximadamente, la cual es muy cercana a la distancia que presenta el aluminio (Al) en los planos (111) de su estructura fcc (0.233 nm). En este catalizador claramente se observa la presencia de defectos en la estructura del material.

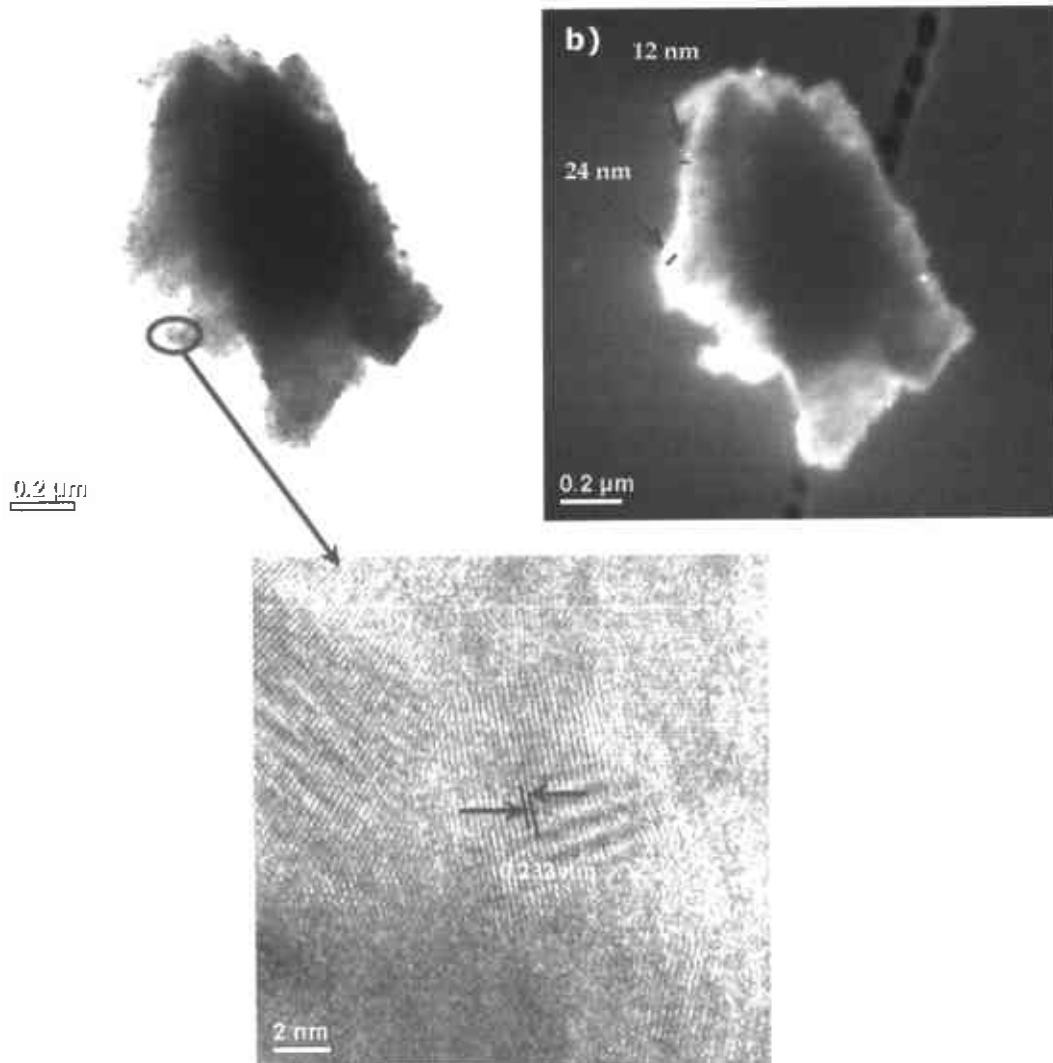


Figura 68. Micrografías de MET de catalizador de NiMoW(Al) a 50 h de molienda (antes de lixiviación): a) Imagen de campo claro, b) Imagen de campo oscuro, c) Imagen de alta resolución.

Un mapeo elemental a 9 h (figura 72) revela que los elementos Ni, Mo, W y Al, no se encuentran dispersos de manera totalmente homogénea. Por ejemplo, el níquel y el molibdeno se concentran en mayor proporción en diferentes zonas del material. Por otro lado, a 50 h de molienda se presenta una mejor distribución de los elementos presentes (figura 74). En ambos casos se detecta la presencia de oxígeno, el cual se encuentra probablemente en forma de un óxido superficial.

Después del proceso de lixiviación se observa un cambio en la morfología de los catalizadores. La diferencia es fácilmente observable (figura 69a): la

morfoloía inicial es transferida en un aglomerado de partículas de tipo "esponja" la cual es típica de catalizadores tipo Raney (Devred, *et al.*, 2003). Por otro lado, en la figura 69b se observan partículas con tamaño de cristal de 30-60 nm, y más pequeñas (9-20 nm) en el caso de la muestra sintetizada a 50 h de molienda (figura 70b). En esta imagen se observa también la presencia de huecos producto de la disolución química del aluminio. A pesar del tratamiento químico de lixiviación a diferentes condiciones, no fue posible extraer totalmente el aluminio presente en la estructura como lo demuestra el mapeo elemental (figuras 73 y 75).

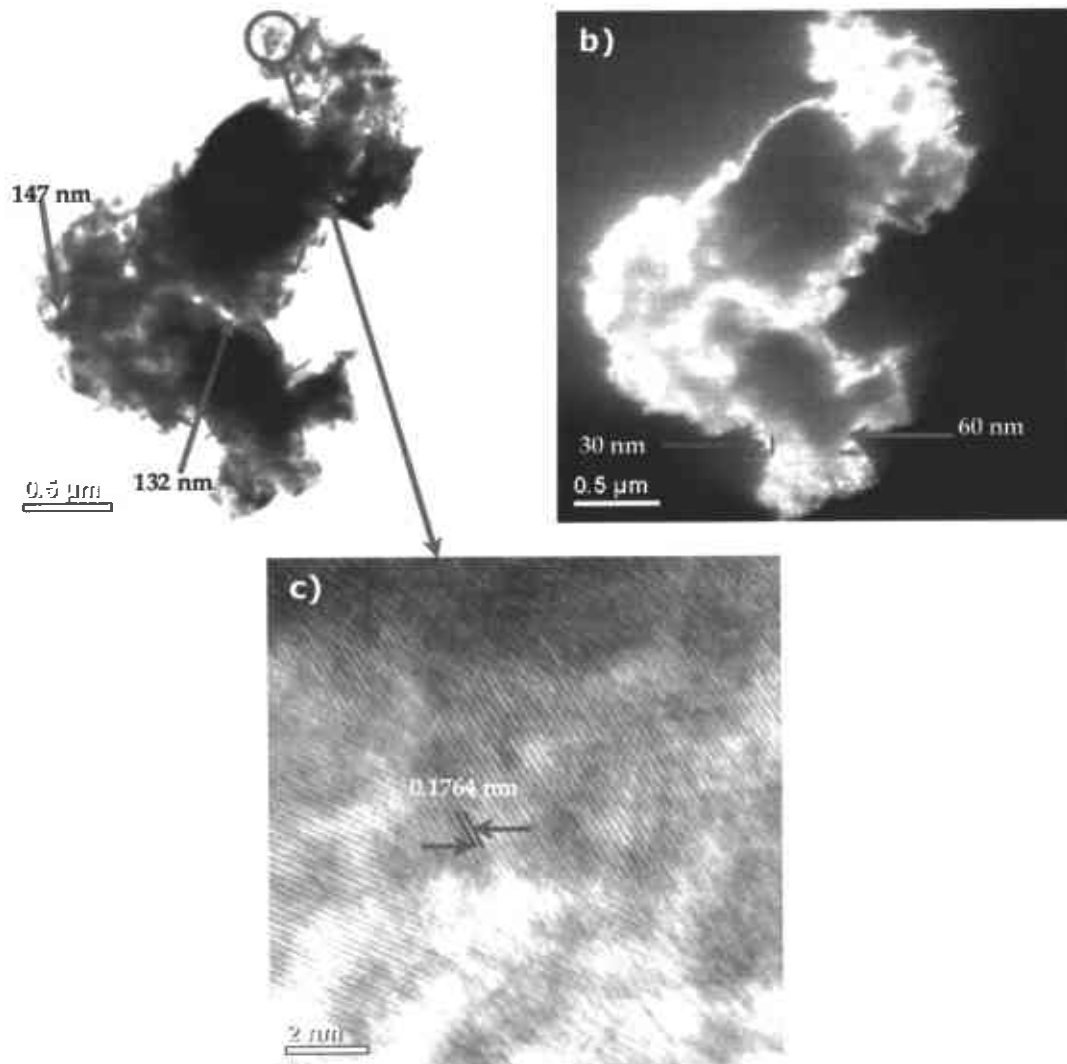


Figura 69. Micrografías de MET de catalizador de NiMoW a 9 h 1h lixiviación en frío:
a) Imagen de campo claro, b) Imagen de campo oscuro, c) Imagen de alta resolución.

Las imágenes de alta resolución (figuras 69c y 70c) de los materiales lixiviados revelan una estructura diferente: estructura cristalina para la muestra a 9 h de molienda con una distancia interplanar medida de 0.1764 nm, la cual puede corresponder a la distancia interatómica de los planos (200) del níquel (0.1762 nm).

Por otro lado, a 50 h se revela la presencia de una gran cantidad de defectos en el material como resultado del método de síntesis utilizado. En el cristal analizado se midió una distancia interplanar de 0.208 nm, la cual se aproxima a la distancia del níquel en los planos (111) (JCPDS-ICDD 4-850).

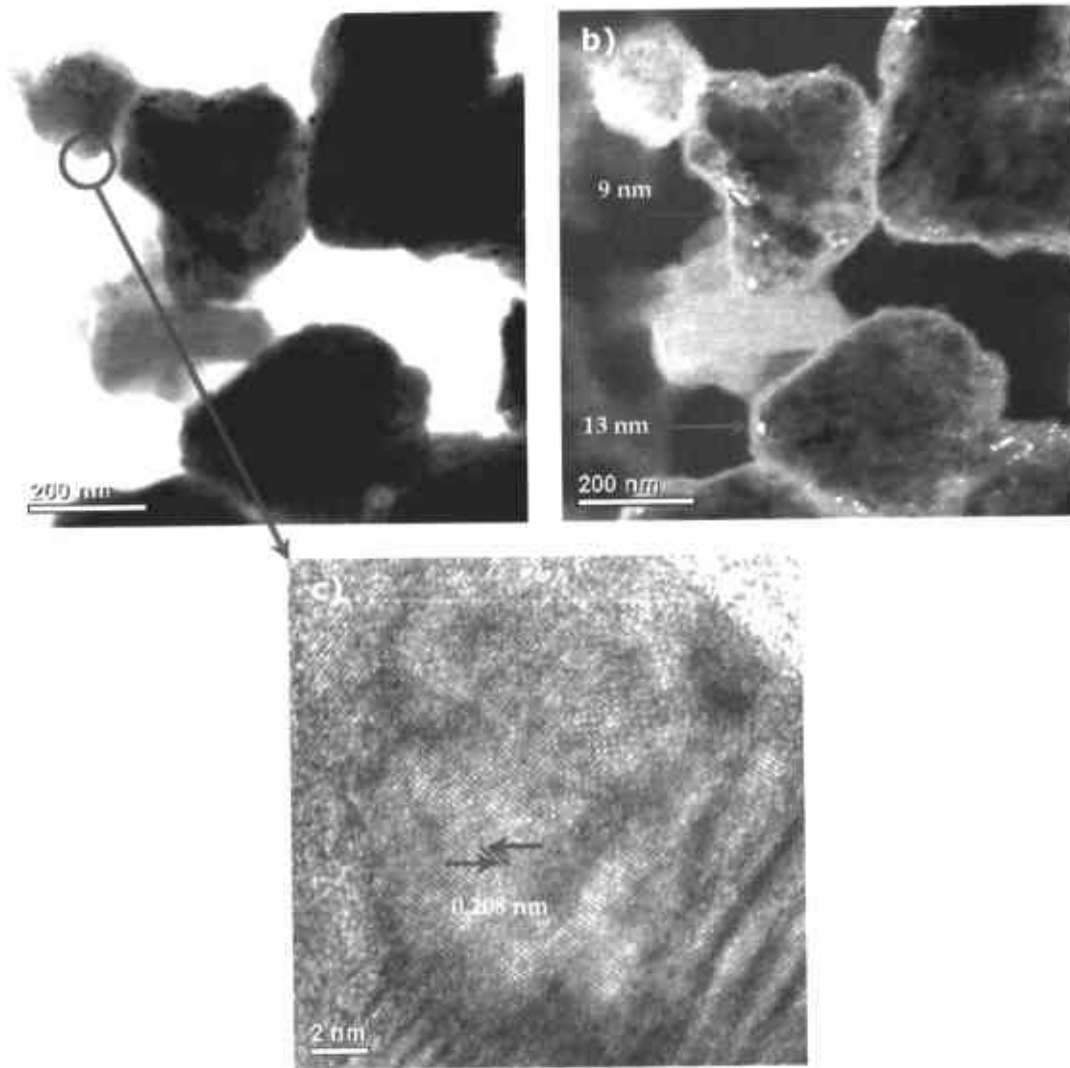


Figura 70. Micrografías de MET de catalizador de NiMoW a 50 h 1h lixiviación en frío: a) Imagen de campo claro, b) Imagen de campo oscuro, c) Imagen de alta resolución.

En las figuras 71a-d, se presentan las micrografías de los materiales después de la prueba catalítica. Se observa la presencia de "franjas" típicas de los sulfuros de metales de transición. Las figuras 72-76 presentan los mapeos elementales realizados a los diferentes catalizadores. En algún caso aislado se detectó la presencia de azufre y carbón (figura 76). El azufre forma fases con los metales de transición y el carbón podría depositarse en la superficie bloqueando los poros y disminuyendo la vida útil del catalizador.

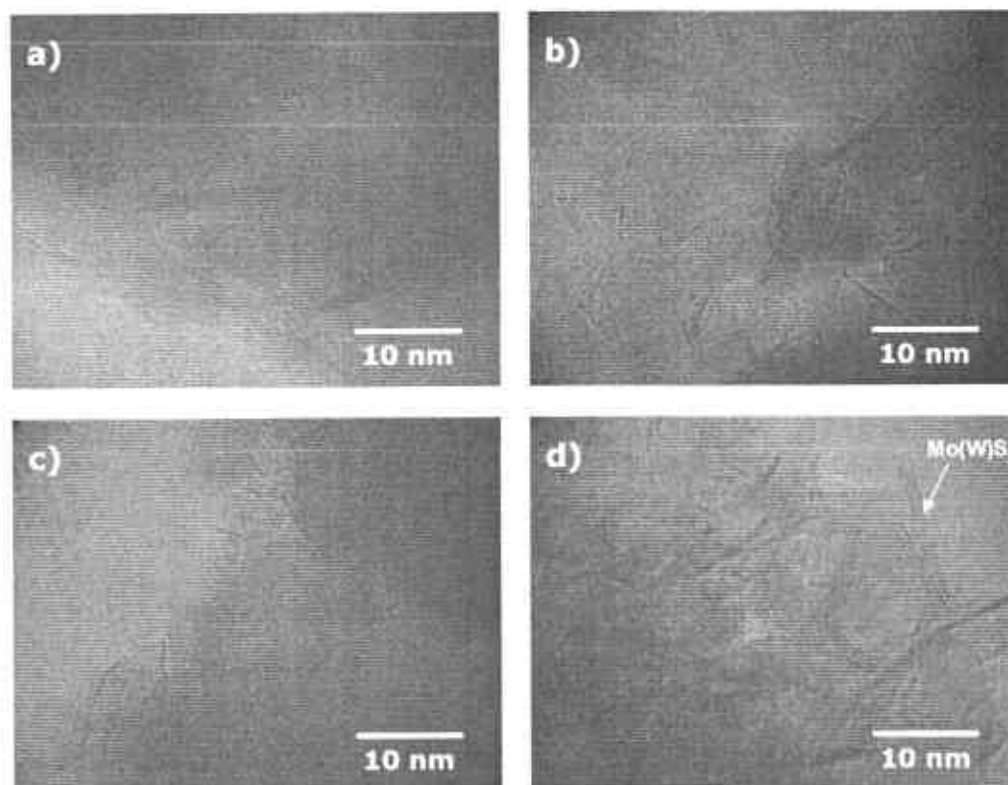


Figura 71. Micrografías de MET de catalizadores de NiMoW (después de reacción): a) 9h 1h (frío), b) 9h 2h (caliente), c) 50h 1h (frío), d) 50h 2h (caliente).

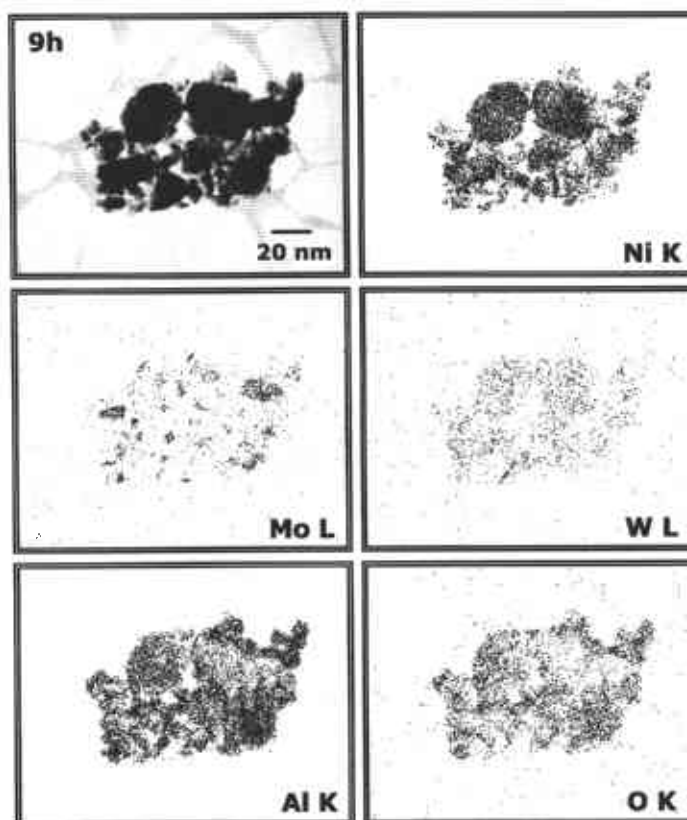


Figura 72. Mapeo elemental de catalizador a 9h de molienda (antes de lixiviación)

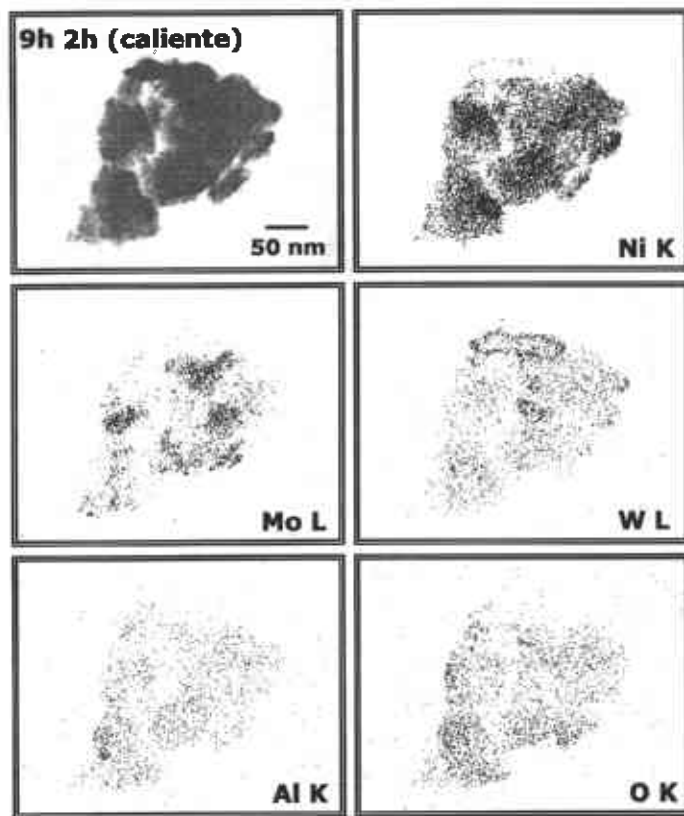


Figura 73. Mapeo elemental de catalizador 9h 2h (caliente)

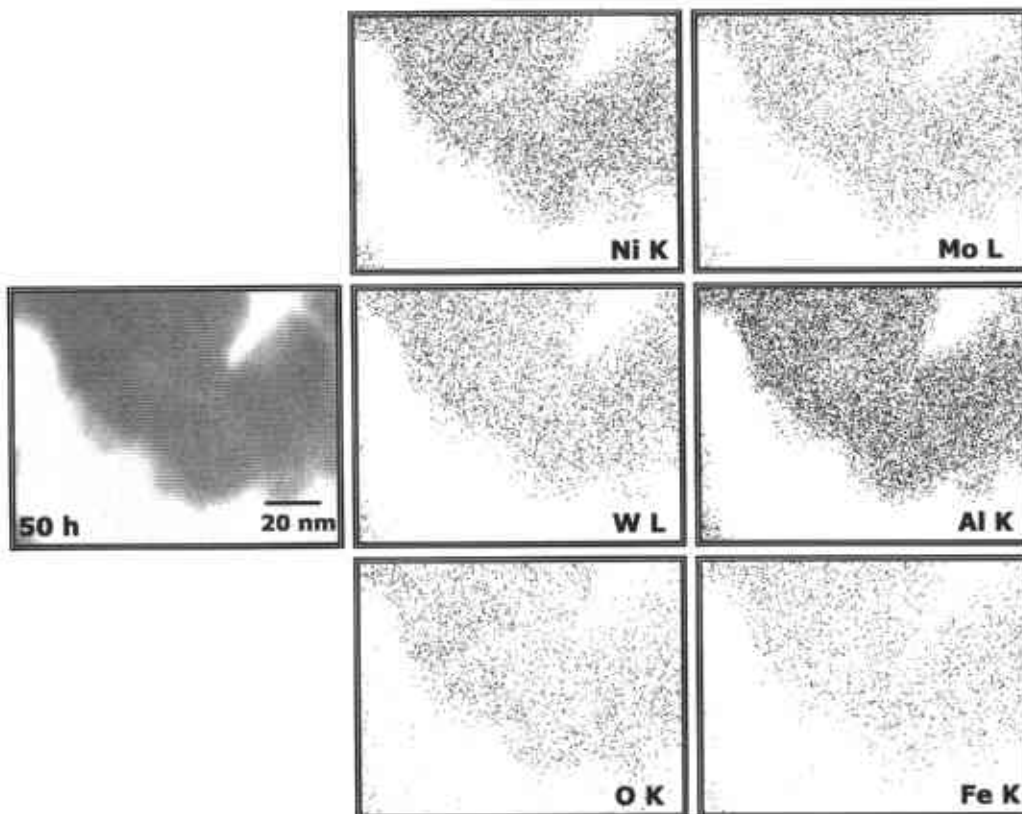


Figura 74. Mapeo elemental de catalizador a 50h de molienda (antes de lixiviación)

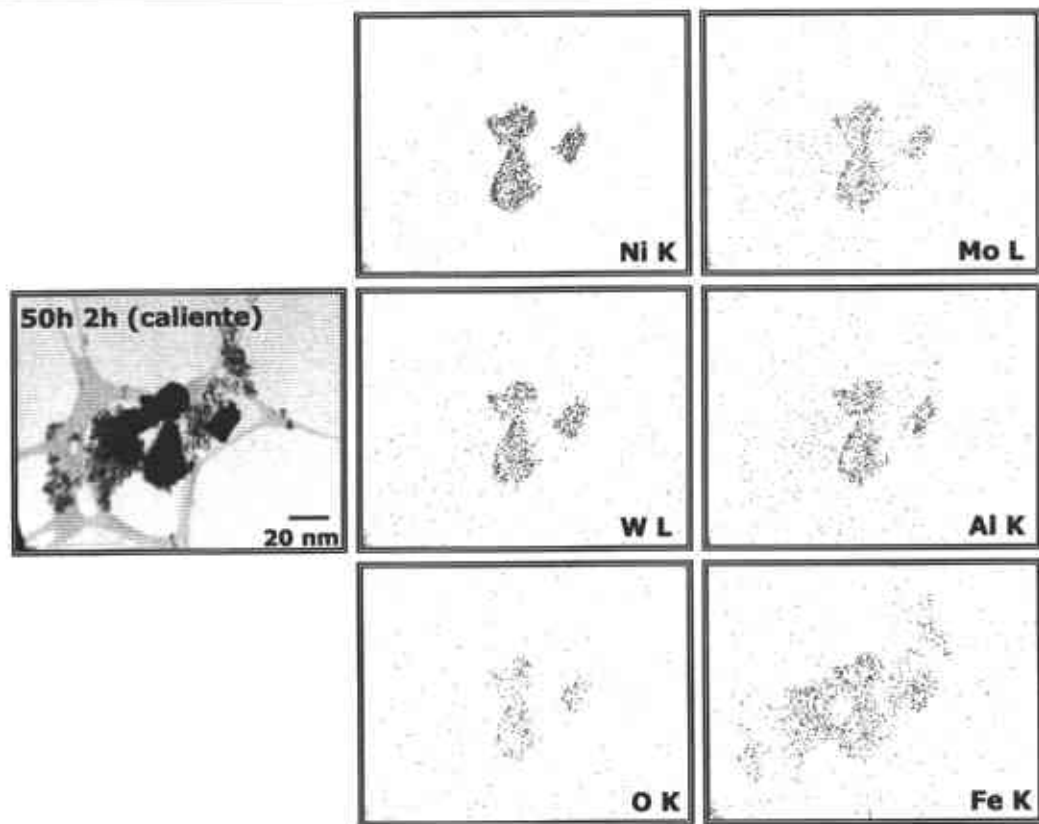


Figura 75. Mapeo elemental de catalizador 50h 2h (caliente)

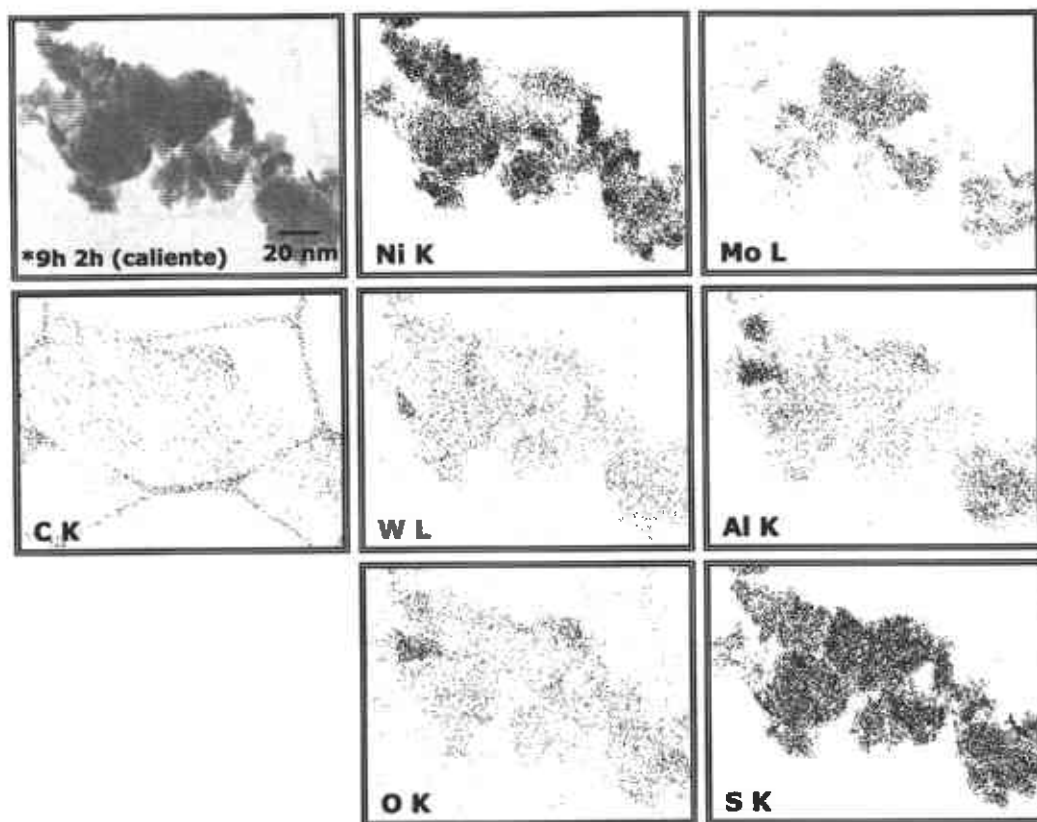


Figura 76. Mapeo elemental de catalizador 9h 2h (caliente) después de reacción.

3.2.5 Actividad catalítica y Selectividad (HID/DSD)

Los resultados de actividad catalítica y el por ciento de conversión de DBT a 5 h de reacción para estos catalizadores se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) é intrínseca (mol/m² s) y el por ciento de conversión de DBT de catalizadores de NiMoW.

Catalizador	k (mol/g s)	k (mol/m ² s)	% Conversión de DBT
9h 1h (frío)	3.4×10^{-7}	6.56×10^{-9}	17.96
9h 2h (caliente)	3.7×10^{-7}	6.64×10^{-9}	21.15
50h 1h (frío)	2.3×10^{-7}	4.36×10^{-8}	12.44
50h 2h (caliente)	2.5×10^{-7}	5.31×10^{-9}	14.23

Nota: Para calcular (k) intrínseca se toma como referencia el área superficial antes de la reacción de HDS.

Se observa un ligero aumento en la actividad catalítica al incrementar el tiempo y temperatura de lixiviación. El catalizador 9h 2h (caliente) presenta la mayor actividad catalítica con una $k = 3.7 \times 10^{-7}$ mol/g s (6.64×10^{-9} mol/m² s). Sin embargo, este valor es menor que el reportado por Sosa, *et al.*, (2003) para catalizadores de NiMo sintetizados por aleado mecánico, probados en condiciones similares de reacción.

De la misma manera que en los catalizadores de la serie I, en esta serie el catalizador con mayor área superficial presentó la mejor actividad catalítica. Este comportamiento podría relacionarse con una mayor remoción de aluminio de la estructura de este material durante la lixiviación como se revela en el análisis por EDS. Sin embargo es difícil establecer una relación directa entre actividad catalítica y área superficial, a pesar de que es evidente una relación entre ambos parámetros. La actividad catalítica se ve favorecida a valores mayores de área superficial y al remover una mayor cantidad de aluminio de la estructura con el tratamiento químico de lixiviación.

Es importante recordar que la remoción de aluminio genera una morfología diferente en los catalizadores provocando poros en el material. Este tipo de morfología puede favorecer la actividad catalítica, puesto que en aleaciones nanocristalinas la enorme cantidad de bordes de grano y la presencia de desorden intergranular pueden ser fuente de sitios activos (Huirache-Acuña, *et al.*, 2006-e).

Aunque es bien conocido el efecto hidrogenante del níquel, en la literatura se sugiere que el aluminio en combinación con algunos promotores toma un papel importante en las propiedades de catalizadores tipo Raney. El aluminio puede actuar como donador de electrones al níquel, lo cual ayuda a que la banda (d) tenga menor deficiencia electrónica y por lo tanto influya en la adsorción de especies (Fouilloux, P., 1983; Hoffer, *et al.*, 2003). Esto puede provocar que la

selectividad en esta serie se vea favorecida hacia la trayectoria de desulfurización directa (DSD) (figura 77).

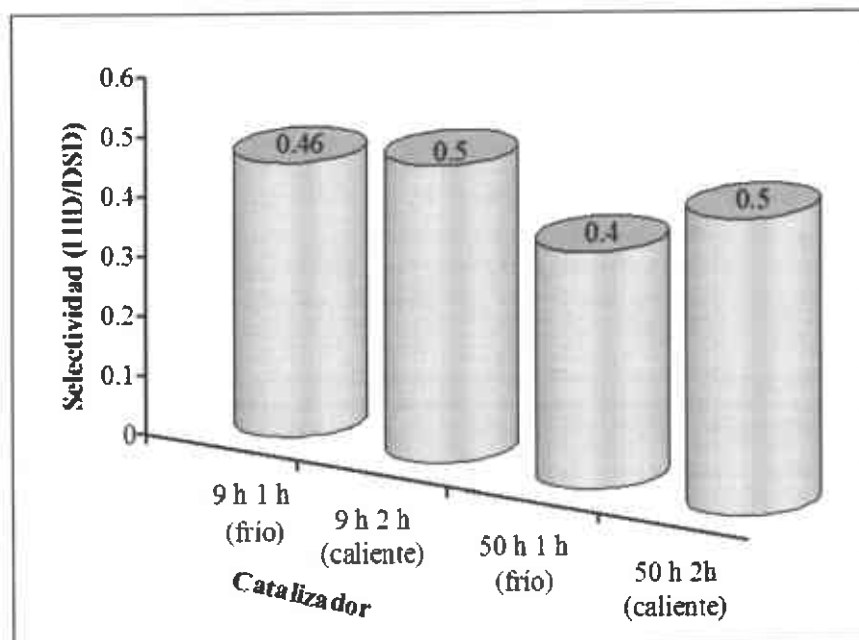


Figura 77. Selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoW (5 horas de reacción)

IV. Conclusiones

Se prepararon dos series de catalizadores basados en Ni-Mo-W: Serie I) Catalizadores de sulfuros de metales de transición (SMT) másicos obtenidos mediante descomposición de tiosales utilizando un método de activación *ex situ*, y Serie II) Catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W másicos preparados mediante la técnica de aleado mecánico.

Los catalizadores obtenidos presentan propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas interesantes:

Serie I

Los catalizadores de la Serie I presentan una amplia distribución de valores de área superficial (6.2-60.6 m²/g) con isotermas del tipo IV (mesoporos). Estos SMT presentan estructuras pobremente cristalinas constituidas de diferentes fases. Además, se observan morfologías y actividades catalíticas muy diferentes dependiendo del método de síntesis y activación *ex situ* y del área superficial expuesta.

En este trabajo de investigación se desarrolló un nuevo método de activación (pretratamiento hidrotérmico), con el cual se pueden sintetizar catalizadores trimetálicos con alta actividad catalítica (NiMoWS-PH, $k=25.4 \times 10^{-7}$ mol/g s) de hasta el doble con relación a un catalizador comercial (NiMo/Al₂O₃, $k=12 \times 10^{-7}$ mol/g s) en las mismas condiciones de reacción de HDS de DBT.

La actividad de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT y el área superficial siguen el mismo orden de acuerdo al método de activación estudiado: NiMoWS-PH (Precipitación-hidrotérmico) > NiMoWS-P (Precipitación) > NiMoWS-I (Impregnación) > NiMoWS-M (Mezcla mecánica).

Se propone que este sistema catalítico sigue un modelo de contacto sinérgico; en el que las fases activas de MoS₂, WS₂ y NiS interactúan en la interfase de las mismas, de esta manera el Ni dona densidad electrónica tanto al Mo como al W y por tal razón se genera un ambiente superficial más metálico que podría causar alta actividad en la adsorción del hidrógeno (H₂) y azufre (S), esto se favorece cuando el catalizador presenta alta área superficial. Adicionalmente al modelo de contacto sinérgico se propone que el tungsteno podría ocupar parcialmente posiciones del molibdeno en la estructura del material y estar ligado de alguna manera al níquel, lo anterior provocaría un efecto favorable en la actividad catalítica.

Serie II

El tiempo de molienda y las condiciones de lixiviación influyen directamente en las propiedades de los materiales obtenidos en esta serie.

Los resultados de la caracterización revelan una morfología típica de materiales preparados por aleado mecánico y la formación de aglomerados de partículas, formación de soluciones sólidas, estructuras nanocristalinas con un tamaño de cristal menor conforme se aumenta el tiempo de molienda y valores de área superficial bajos (0.8 y 11.5 m²/g) con isoterma del tipo IV. Estas características se modifican al aplicar el proceso de lixiviación como resultado de la remoción de aluminio de la estructura de los materiales, especialmente el área superficial.

En esta serie es probable que la actividad catalítica sea resultado de la enorme cantidad de bordes de grano y la presencia de desorden intergranular como fuente de sitios activos. Sin embargo, el utilizar este método poco convencional de síntesis genera materiales con menor actividad catalítica con respecto a la mostrada por los catalizadores de la Serie I, sin embargo, en este trabajo se aporta una alternativa interesante para la síntesis de catalizadores de HDS.

Al igual que los catalizadores de la Serie I, la actividad catalítica y el área superficial siguen el mismo orden de acuerdo al tiempo de molienda y condiciones de lixiviación: 9h 2h (caliente) > 9h 1h (frío) > 50 h 2h (caliente) > 50 h 1h (frío).

En trabajos subsecuentes será importante modificar los parámetros de síntesis y buscar métodos de caracterización que aporten información más detallada del comportamiento de estos materiales.

V. Referencias

- Afanasiev, P., Cattenot, M., Geantet, C., Matsubayashi, N., Sato, K., Shimada, S. 2002. (Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis A: General* 237: 227-237.
- Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claverie, A., Fuentes, S. 1998. Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today* 43: 117-122.
- Alonso, G., Berhault, G., Aguilar, A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts Prepared by *in Situ* Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 208: 359-369.
- Alonso, G., and Chianelli, R.R. 2004. WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis* 221: 657-661.
- Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Alvarez, L., Rico, J. L. 2004-a. Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni-promoted WS₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 266: 29-40.
- Alonso, G., Siadati, M.H., Berhault, G., Aguilar, A., Fuentes, S., and Chianelli, R.R. 2004-b. Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 263: 109-117.
- Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
- Altamirano, E., De los Reyes, J. A., Murrieta, F., Vrinat, M. 2005. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃ sulfided catalysts. *Journal of Catalysis* 235: 403-412.
- Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J. L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G. 2004. Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210:105-117.
- Amezcuca, J.C., Lizama, L., Salcedo, C., Puente, I., Domínguez, J. M., Klimova, T. 2005. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today* 107-108: 578-588.
- Andonova, S., Vladov, Ch., Kunev, V., Mitov, I., Tyuliev, G., Fierro, J.L.G., Damyanova, S., Petrov., S. 2006. Study of the effect of mechanical-chemical activation of CoMo/γ-Al₂O₃ and NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 298: 94-102.

- Aoki, K., Sherif El-Eskandaran, M., Sumiyama, K. and Susuki, K. 1998. "Cyclic Crystalline-Amorphous Transformations by Mechanical Alloying". Trans Tech Publications, Switzerland. Material Science Forum 269-272: 119-126.
- Atanasova, P., Halachev, T., Uchytíl, J., Kraus, M. 1988. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. Applied Catalysis A: General 38: 235-240.
- Benjamin, J.S., 1992. Mechanical Alloying-History and Future Potential Novel Powder Processing. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol 7, 155-168.
- Berhault, G., Cota Araiza, L., Duarte Moller, M., Mehta, A., and Chianelli, R.R. 2002. Modifications of unpromoted and cobalt-promoted MoS₂ during thermal treatment by dimethylsulfide. Catalysis Letters vol. 78, Nos. 1-4, 81-90.
- Breyse, M., Portefaix, J.L. and Vrinat, M. 1991. Support effects on hydrotreating catalysts. Catalysis Today 10 : 489-565.
- Breyse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M. 2003. Deep desulfurization: reaction, catalysts and technological challenges. Catalysis Today 84: 129-138.
- Brito, J.L., Severino, F., Ninoska Delgado, N., Laine, J. 1998. HDS activity of carbon-supported NiMo catalysts derived from thiomolybdate complexes. Applied Catalysis A: General 173: 193-199.
- Boone, W. P., and Ekerdt, J. G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single-Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. Journal of Catalysis 193: 96-102.
- Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. 1982. The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. Journal of Catalysis 77: 564-566.
- Chang, R. 2003. Cinética química. Química 7^o Edición. Mc Graw Hill. México p. 541, 968-969.
- Changlong, Y., Huiji, Z., Ruiyu, Z., Chenguang, L. 2005. (Eds.) in: Preparation and catalytic activity of bulk Ni-Mo-W catalyst for ultra clean fuels. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005.
- Chianelli, R. R., Pecoraro, T. A. 1985. Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts. U.S. Patent No. 4,508,847.
- Chianelli, R. R., Daage, M., Ledoux, M. J. 1994. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. Advances in Catalysis 40: 177-237.
- Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. Applied Catalysis A: General 227: 83-96.

- Cocco, G., Enzo, S., Barrett, N.T. and Roberts, K.J. 1992. X Ray Analysis of Changes to the Atomic Structure Around Ni Associated with the Interdiffusion and Mechanical Alloying of pure Ni and Mo Powders. *Physical Review B*, Vol. 45, No. 13, 7066-7076.
- Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis* 149: 414-427.
- Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M.A., Grange, P. 2002. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on $ZrO_2-Al_2O_3$ and ZrO_2-SiO_2 carriers. *Applied Catalysis A: General* 224: 271-284.
- Damyanova, S., Petrov, L., Grange, P. 2003. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 239: 241-252.
- Delannay, F. 1984. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Marcel dkker, INC, New York.
- Delmon B. 1979. Proc. 3rd Int. Conference on Chemistry and uses of molybdenum, climax molybdenum compounds, 73.
- Devred, F., Hoffer, B.W., Sloof, W.G., Kooyman, P.J., Van Langeveld, A.D., Zandberger, H.W. 2003. The genesis of the active phase in Raney-type catalysts: the role of leaching parameters. *Applied Catalysis A: General* 244: 291-300.
- Espino, J., Alvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S., Berhault, G., and Alonso, G. 2003. Comparative study of WS_2 and $Co(Ni)/WS_2$ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. *Catalysis Letters* 90: 71-80.
- Estrada-Guel, I., De la Torre, S. D., Espinosa-Magaña, F., Bejar-Gomez, L., and Martínez-Sánchez, R. 2004-a. Thermal Análisis of Mechanically Alloyed Ni-Mo powders. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* Vol 15-16: 701-712.
- Estrada-Guel, I., Alonso, G., Ornelas, C., Barajas-Villaruel, J.I., Bejar-Gomez, L., Espinosa-Magaña, F., and Martínez-Sánchez, R. 2004-b. Microstructural Characterization on Ni-Mo Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* Vol 20-21: 269-274.
- Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2-9.
- Fierro, J.L.G., López Agudo, A., Esquivel, N., López Cordero, R. 1989. Effect of Phosphorus on Molybdenum-Based Hydrotreating Catalysts: II. Hydrodesulphurization Activity and Characterization of the Sulphided State of P-Mo/ Al_2O_3 Systems. *Applied Catalysis A: General* 48:353-363.

- Flego, C., Parker O. 1999. Characterization of γ -Alumina and borated alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 185: 137-152.
- Fouilloux, P. 1983. The nature of Raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review). *Applied Catalysis A: General* 8: 1-42.
- Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriyaama K., Hagiwara, K. 2006. Development of Ultra-deep HDS catalysts for production of clean diesel fuels. *Catalysis Today* 111: 188-193.
- Furimsky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52: 381-495.
- Furimsky, E. 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* 240: 1-28.
- Glasson, C., Geantet, C., Lacroix, M., Labruyere, F. and Dufresne, P., 2002. Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis* 212: 76-85.
- Gochi, Y, Ornelas, C., Paraguay, F., Fuentes, S., Alvarez, L., Rico, J. L., Alonso-Núñez, G. 2005. Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT. *Catalysis Today* 107-108: 531-536.
- Gosselink, J.W. 1998. Sulfide Catalysts in refineries. *CatTech* 4: 127-144.
- Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts an old story with new challenges. *Catalysis Today* 36: 375-391.
- Grzechowiak, J. R., Wereszczako-Zielinska, I., Rynkowski, J., Ziólek, M. 2003. Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania. *Applied Catalysis A: General* 250: 95-103.
- Hagenbach, G., Courty, Ph., and Delmon, B. 1973. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts. *Journal of Catalysis* 31: 264-273.
- Harris, S., and Chianelli, R. R. 1986. *Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides*. *Journal of Catalysis* 98: 17-31.
- Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis*. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.
- Hoffer, B.W., Crezee, E., Devred, F., Mooijman, P.R.M., Sloof, W.G., Kooyman, P.J., Van Langeveld, A. D., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. 2003. The role of active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *Applied Catalysis A: General* 253: 437-452.

- Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C. 1978. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided $\text{CoO-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: The reaction network. *AIChE J.* 24: 1015-1021.
- Huirache Acuña, R. 2001. Efecto de las condiciones de descomposición del precursor en el área superficial y actividad catalítica del MoS_2 y M/MoS_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$). Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Química-UMSNH. Morelia, Mich., Mex. p. 19.
- Huirache Acuña, R. 2003. Sulfuro de molibdeno como catalizador y adsorbente. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas-UMSNH. Morelia, Mich., Mex. p. 27-28.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. 2006-a. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General* 304: 124-130.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G. 2006-b. Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by ex-situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General* 308: 134-142.
- Huirache-Acuña, R., Flores Z., M.I., Albiter, M.A., Estrada-Guel, I., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Bejar-Gómez, L., Alonso-Nuñez, G., and Martínez-Sánchez, R. 2006-c. Ni-Mo-W Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying for HDS of Dibenzothiophene. *Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM Journal)*. Vol 8 [2] 140-145.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., Lumbreras-Pacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G. 2006-d. Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 3, 285-292.
- Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Nuñez, G., Martínez-Sánchez, R. 2006-e. New method to produce HDS catalyst. *Sulphur magazine* 306. September-October 2006: 56-60.
- Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Masatoshi, N., Qi, P., and Kabe, T. 1993. Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis* 140: 184-189.
- Ivanov, E., Makhlof, A.A., Sumiyama, K., Yamauchi H., and Suzuki, K. 1992. Structural and magnetic properties of non-equilibrium b.c.c. nickel prepared by leaching of mechanically alloyed $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$. *J. of Alloys and Compounds* 185: 25-34.

- Iwata, Y., Sato, K., Yoneda, T., Miki, Y., Sugimoto, Y., Nishijima, A., Shimada, H. 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today* 45: 353-359.
- Iwata, Y., Araki, Y., Honna, K., Miki, Y., Sato, K., Shimada, H. 2001. Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils. *Catalysis Today* 65: 335-341.
- Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
- Karroua, M., Matralis, H. K., Grange, P., Delmon, B. 1993. Synergy between "NiMoS" and Co_9S_8 in the Hydrogenation of Cyclohexene and Hydrodesulfurization of Thiophene. *J. of Catalysis* 139: 371-374.
- Kedzierzawsky, P., Oleszak, D., Janik-Czachor, M., 2001. Hydrogen Evolution on Hot and Cold Consolidated Ni-Mo Alloys produced by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 300 No. 1 105-112.
- Kouzu, M., Kuriki, Y., Hamdy, F., Sakanishi, K., Sugimoto, Y., Saito, I. 2004. Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 265: 61-67.
- Kunisada, N., Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I., Nakano, K. 2004. Novel Zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis A: General* 269: 43-51.
- Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., Pannisod, P. 1986. The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis* 102 : 275-288.
- Lee, D. K., Lee, I. C., Park, S. K., Bae, S. Y., Woo, S. I. 1996. W-Incorporated $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst. I. Catalytic Activities. *Journal of Catalysis* 159: 212-218.
- Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125-133.
- Lee, D. K., Lee, H. T., Lee, I. C., Park, S. K., Bae, S. Y., Kim, C. H., Woo, S. I. 1996. W-Incorporated $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst. II. Characterization. *Journal of Catalysis* 159: 219-229.
- Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Reverté. 7ª reimpresión, p. 505-507.

- Lewis, J.M., Kydd, R.A., Boorman, P.M. 1989. A study of fluorided Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts in cumene conversion and thiophene HDS reactions. *Journal of Catalysis* 120: 413-420.
- Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS₂ a modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251-273.
- Livage, J. 1998. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* 41: 3-19.
- López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., Sánchez-Valente, J., Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+ vacuum residue. *Catalysis Today* 109: 69-75.
- López Cordero, R., López Agudo, A. 2000. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 202: 23-25.
- Massoth, F.E., Murali Dahr, G., Shabtai, J. 1984. Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support on Mo dispersion. *Journal of Catalysis* 85: 53-62.
- Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene : a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187: 179-186.
- Michaud, P., Lemberon, J.L., Pérot, G. 1998. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene : Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General* 169: 343-353.
- Minato, Y., Aoki, K., Shirai, M., Arai, M. 2001. Cobalt-based catalysts prepared by a sol-gel method for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 209: 79-81.
- Mizutani, H., Godo, H., Ohsaki, T., Kato, Y., Fujikawa, T., Saih, Y., Funamoto, T., Segawa, K. 2005. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al₂O₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 295:193-200.
- Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by *in situ* activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates. *Catalysis Letters* 86 : 257-265.
- Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G. 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysts prepared by *in situ* activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99 Vol. 1-2: 65-71.

- Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T. 2002. Effect of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Applied Catalysis A: General* 226: 115-127.
- Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M. and Kubota, T. 2004. Evaluation of the maximum potential activity of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 222: 143-151.
- Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Materials Letters* 43: 1-5.
- Olivas, A., Verduzco, R., Alonso, G., and Fuentes, S. 2005. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1, 2005.
- Park, Y., Oh, E., and Rhee H. 1997. Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al₂O₃ for Hydrodenitrogenation of Pyridine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 5083-5089.
- Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General* 206: 295-307.
- Pecoraro, T.A., and Chianelli, R. R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67: 430-445.
- Pedraza, F., Fuentes, S. 2000. NiMo and Ni-W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometalates. *Catalysis Letters* 65: 107-113.
- Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. Akzo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1-15.
- Pophal, C., Kameda, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K. 1997. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO₂-Al₂O₃ supported sulfided molybdenum catalyst. *Catalysis Today* 39: 21-32.
- Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., Kabe, T. 1997. Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ Using a ³⁵S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis* 170: 286-294.
- Ramanathan, K., and Weller, S. 1985. Characterization of tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 95: 249-259.
- Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murhali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2003. TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General* 253: 165-176.

- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hidrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151-160.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., Rayo, P. 2005. Maya crude hydrodemetallization and hidrodesulfurization catalysts: An effect of TiO₂ incorporation in Al₂O₃. *Catalysis Today* 109: 61-68.
- Raney, M. 1925. Method of Preparing Catalytic Material. US Patent No. 1,563,587.
- Reyes Rojas, A.* 2005. Notas de Difracción de rayos X. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., México.
- Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R.* 2004. Silica gel-supported, metal promoted MoS₂ catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.
- Sakashita, Y., Araki, Y., Shimada, H. 2001. Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 215: 101-110.
- Sarbak, Z. 1997. Acidity, cumene conversion and thiophene hidrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas. *Applied Catalysis A: General* 159: 147-157.
- Sarbak, Z. 2001. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y- structural properties and HDS activity. *Applied Catalysis A: General* 216: 9-12.
- Schuit, G. C. A, and Gates, B. C. 1973. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 19, 417-438.
- Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49: 87-97.
- Sherif El-skandarany, M. 2001. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials. Introduction. Noyes publications/William Andrew Publishing. Norwich NY USA, p. 1-21.
- Shimada, H., 2003. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 86:17-29.
- Schulz, R., Huot, J.Y., Tradeu, M.L., Dignard-Bailey and Yan, Z.H. 1994. *J. Mater. Res.* Vol. 9, No. 11, p. 2998-3008.
- Song, C., Reddy, K.M. 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hidrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General* 176: 1-10.

- Sotiropoulou, D., Yiokari, C., Vayenas, C. G., Ladas, S. 1999. An X-ray photoelectron spectroscopy study of zirconia-supported Mo and Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 183: 15-22.
- Sonnemans, J.W.M., Gerritsen, L.A., Inoue, Y. 1998. Mid-distillate: Quality and Quantity Problem. Akzo Nobel Catalysts Symposium.
- Sosa, M., Estrada-Guel, I., Alonso, G., Ornelas, C., De la Torre, S.D. and Martínez-Sánchez, R. 2003. Ni-Mo Catalysts Synthesized by Mechanical Alloying. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vols. 15-16 p. 745-750.
- Stiefel, E. I., Pan, Wie-Hin, Chianelli, R. R., and Ho, T. C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. US Patent No. 4,581,125.
- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdo-tungstate hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
- Suryanarayana, C. 2001. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, Vol. 46, p. 184.
- Suvanto, M., Rätty, J., Pakkanen, T.A. 1999. Catalytic activity of carbonyl precursor based W/Al₂O₃ and CoW/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis A: General* 181: 189-199.
- Takatsuka, T., Inoue, S., Wada, Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today* 39: 69-75.
- Thomazeau, C., Geantet, C., Lacroix, M., Danot, M. and Harle, V. 2005. EXAFS Characterization of New Active Phases for Catalytic Hydrotreatment: Two Cations Disulfide Layers in the Mo_xW_(1-x)S₂ Lamellar Solution. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. Vol. 60, No. 5, p. 781-790.
- Topsøe, H. and Clausen, B.S. 1986. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A*: 25:273-295.
- Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. *Hydrotreating Catalysis-Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.
- Topsøe, H., Hinneman, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., Knudsen, K. G. 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 107-108: 12-22.
- Tsyganenko, A.A., Can, F., Travert, A., Maugé, F. 2004. FTIR study of unsupported molybdenum sulfide-in situ synthesis and surface properties characterization. *Applied Catalysis A: General* 268: 189-197.
- Vakros, J., Kordulis, C. 2001. On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* 217: 287-293.

- Venezia, A.M., La Parola, V., Deganello, G., Cauzzi, D., Leonardi, G., Predieri, G. 2002. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General* 229: 261-271.
- Voorhoeve, R. J. H. 1971. Electron spin resonance study of active centers in nickel tungsten sulfide hydrogenation catalysts. *Journal of Catalysis* 23: 236-242.
- Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Kolytyn, Y., and Gedanken, A. 2003. High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 213: 163-175.
- Vrinat, M.L. 1983. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. *Applied Catalysis A*: 6:137-158.
- Vrinat, M., Lacroix, M., Breysse, M., Mosoni, L., Roubin, M. 1989. Catalytic properties in hydrogenation and hydrodesulphurization reactions of ruthenium sulphide solid solutions containing iron, cobalt or nickel. *Catalysis Letters* 3: 405-412.
- Vrinat, M., Breysse, M., Geantet, C., Ramírez, J., Massoth, F. E. 1994. Effect of the MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 26 : 25-35.
- Wainwright, M.S. 1997. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. (Eds.). VCH, Vol. 1, New York, p. 64-67.
- Webb, P. A., and Orr, C. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, p. 301.
- Wei, Z.B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z. 1998. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 167: 39-48.
- Weisser, O., and Landa, S. 1973. *Sulfide Catalysis: Their properties and Applications*. Pergamon Press, New York, p. 506.
- Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. *Advances in Catalysis*. Academic Press Vol. 42 p. 345.
- Wilkinson, K., Merchán, M.D., Vasudevan, P.T. 1997. Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate. *Journal of Catalysis* 171: 325-328.

Zdrzil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today* 3: 269-365.

Zhang, Y.J., Qin, X., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. 1999. Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts. *Applied Catalysis A: General* 180: 237-245.

VI. Anexos

1. Experimentación preliminar (Serie I)

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la experimentación preliminar. En todos los casos, el utilizar una cadena alquílica en el precursor provoca una disminución de la actividad catalítica.

Métodos de síntesis y constante de velocidad de reacción (k) de catalizadores trimetálicos de NiMoWS.

Catalizador	Método de síntesis	k (mol/g s)
NiMoW-H	Impregnación	13.4×10^{-7}
NiMoW-Metil	Impregnación	3.6×10^{-7}
NiMoW-Propil	Impregnación	12.4×10^{-7}
NiMoW-H	Precipitación-hidrotérmico	25.4×10^{-7}
NiMoW-Metil	Precipitación-hidrotérmico	10.3×10^{-7}
NiMoW-Propil	Precipitación-hidrotérmico	4.7×10^{-7}
NiMoW-H/zeolita	Impregnación	7.03×10^{-7}
NiMoW-C ₁ /zeolita	Impregnación	4.70×10^{-7}
NiMoW-C ₃ /zeolita	Impregnación	6.17×10^{-7}
NiMoW-H	Precipitación	15×10^{-7}
NiMoW-C ₁	Precipitación	8.7×10^{-7}
NiMoW-C ₃	Precipitación	6.6×10^{-7}

2. Experimentación preliminar (Serie II)

La mejor actividad catalítica de esta serie se observó en los catalizadores sintetizados a 3, 9 y 50 horas de molienda.

Condiciones de síntesis y constante de velocidad de reacción (k) de catalizadores de NiMoW(Al) a diferentes tiempos de molienda.

Catalizador	Condiciones de síntesis	k (mol/g s)
3 h 1h (frío)	3 horas de molienda 1h de lixiviación en frío	2×10^{-7}
6 h 1h (frío)	6 horas de molienda 1h de lixiviación en frío	1.85×10^{-7}
9 h 1h (frío)	9 horas de molienda 1h de lixiviación en frío	3.4×10^{-7}
25 h 1h (frío)	25 horas de molienda 1h de lixiviación en frío	1.8×10^{-7}
50 h 1h (frío)	50 horas de molienda 1h de lixiviación en frío	2.3×10^{-7}

**Reproducibilidad de catalizadores más activos
(Constante de velocidad de reacción específica)**

Catalizador	Condiciones de síntesis	k (mol/g s)
NiMoWS-PH	Precipitación-hidrotérmico	24×10^{-7}
9 h 2h (caliente)	9 horas de molienda 2h de lixiviación (cal.)	3.6×10^{-7}
9 h 2h (caliente) sulfurado	9 horas de molienda 2h de lixiviación (cal.)	4.9×10^{-7}