



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiMoW Y SU  
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE  
HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO**

Tesis que presenta

**Anayeli Yazmín Gallegos Hernández**

Para obtener el grado de

**Doctora en Nanociencias y Materiales**

**Directores de tesis:**

**Dr. Miguel Ávalos Borja**

**Dr. J. Merced Martínez Rosales**

San Luis Potosí, S.L.P., mayo de 2021



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "Síntesis de catalizadores NiMoW y su evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno" presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Anayeli Yazmín Gallegos Hernández** y aprobada el **treinta de mayo de dos mil veintiuno** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Miguel Avalos Borja**  
Director de la tesis

**Dr. J. Merced Martínez Rosales**  
Co-directores de la tesis

**Dr. José Luis Rico Cerda**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Horacio Flores Zuñiga**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis de doctorado fue elaborada en los Laboratorios de Catálisis y Adsorción de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato y en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) de la de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), bajo la dirección de los Drs. Miguel Avalos Borja, J. Merced Martínez Rosales y José Luis Rico Cerda.

La síntesis de los soportes e impregnación de las fases activas se llevó a cabo en el Laboratorio de Catálisis y Adsorción de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato a cargo del Dr. J. Merced Martínez Rosales. La activación de los catalizadores y pruebas catalíticas se realizaron en el Laboratorio de Catálisis de la FIQ de la UMSNH bajo la supervisión del Dr. José Luis Rico Cerda. La caracterización de los materiales se llevó a cabo en el LINAN a cargo del Dr. Miguel Ávalos Borja.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. Registro 392023) y del apoyo económico del Comité de Becas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

San Luis Potosí, S.L.P., mayo del 2021

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

# **D e d i c a t o r i a**

## **A Dios**

Al Gran Arquitecto del Universo, por haberme dado la salud y fuerza necesaria para seguir adelante en todo momento.

## **A mis padres**

Con cariño y respeto, por estar siempre a mi lado, por su confianza y sobre todo por su amor y su apoyo incondicional.

## **A mis hermanas y cuñados**

A ustedes por su apoyo, por esas palabras de aliento que me han brindado. Gracias por estar siempre al pendiente.

## **A mis sobrinas (os)**

Por hacerme sentir su guía e impulsarme a ser mejor cada día y porque confió en la superación personal de cada uno de ustedes.

# Agradecimientos

*“Nunca olvides la fuente de donde bebiste agua”*

*-Proverbio chino-*

Primeramente, agradezco a Dios por darme la fortaleza necesaria durante estos últimos años para cumplir una meta más en mi vida profesional, y así poder culminar con los estudios de Doctorado.

A mi madre la **Sra. María Luisa Hernández Uribe** por darme la vida, amor, cariño y compartirme sus sabios consejos sobre la vida, además de ser una fuente inagotable de inspiración y el pilar más importante que me ha permitido culminar una etapa más en mi vida profesional.

A mis hermanas y cuñados: **Jocelyn, Marisol, Ana, Carmen, Rosy, Carlos y Eveth** por todo su apoyo a lo largo de todo este camino. En especial a ti **Marisol**, por apoyarme incondicionalmente, por estar ahí cuando más lo necesito, por ser una excelente hermana de quien admiro su fortaleza y responsabilidad. Gracias por estar conmigo.

Al **Dr. Miguel Ávalos Borja**, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y haber depositado su confianza en mí para la realización del presente proyecto de tesis, así como guiarme y transmitirme sus conocimientos durante el desarrollo de la misma.

Al **Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez** por su tiempo, paciencia y compartir su conocimiento al ayudarme a presentar este trabajo de la mejor manera posible en los avances de tesis. Además de su invaluable apoyo técnico en la caracterización de los materiales.

A los **Drs. J. Merced Martínez Rosales, José Luis Rico Cerda y Cecilia Fuentes** por la motivación, consejos, regaños, paciencia, por su apoyo incondicional, por considerarme como una hija. Pero sobre todo por transmitirme sus conocimientos y guiarme para cumplir esta meta más en mi vida profesional, muchas gracias.

Al **Ingeniero Ambrosio de Jesús Pérez Ojeda**, por llegar en el momento indicado a mi vida y ser mi compañero de viaje. Por todo su cariño y amor incondicional que ha servido para que hoy termine esta maravillosa etapa profesional.

A los miembros del comité tutorial (**Dr. Horacio Flores Zúñiga, Dr. J. Merced Martínez Rosales, José Luis Rico Cerda y al Dr. Miguel Ávalos Borja**) por su tiempo, sus valiosas aportaciones para la calidad de este trabajo de tesis.

A los técnicos de LINAN, **Gladis Beatriz, Ana Iris y Héctor** por su apoyo técnico en la caracterización de materiales.

A mis amigos **Anna, Maggie, Fabiola, Ceci, Robert, Arturo, Rafa, John, Isaac, Fernando, Marcelo** por todo su apoyo, los tragos y los buenos momentos.

A CONACYT por su apoyo económico a través de la beca de doctorado (CVU 392923) y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, los cuales hicieron posible la realización de este proyecto doctoral.

A mis compañeros del posgrado y compañeros de laboratorio que siempre me apoyaron y con quien compartí tantos momentos importantes.

Y todas aquellas personas que de alguna u otra manera me han ayudado para lograr esta meta.

Gracias

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Contenido	viii
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Abreviaturas	xiii
Resumen	xiv
Abstract	xv
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Reacciones de hidrotratamiento (HDT)	2
1.2 Ruta de reacción de los compuestos de azufre	4
1.3 Catalizadores usados en HDS	6
1.4 Desarrollo de catalizadores para hidrodesulfuración	8
1.5 Desarrollo de catalizadores trimetálicos NiMoW	10
<b>Capítulo 2.</b>	<b>12</b>
2.1 Hipótesis	12
2.2 Objetivo general	12
2.3 Objetivos específicos	12
<b>Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
3.1 Síntesis de soportes	13
3.2 Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno	14
3.2.1 Síntesis de tiotungstato de amonio (TTA)	14
3.2.2 Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA)	15
3.3 Síntesis de los catalizadores	15
3.4 Caracterización de los materiales	16
3.4.1 Difracción de rayos-X (DRX)	16
3.4.2 Fisisorción de N <sub>2</sub>	17
3.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis	18
3.4.4 Espectroscopia Raman	19
3.4.5 3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión	19
3.5 Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT)	20
<b>Capítulo 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>23</b>
4.1 Fisisorción de N <sub>2</sub>	23

4.2 Difracción de rayos-X (DRX)	27
4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis	29
4.4 Espectroscopia Raman	33
4.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	36
4.6 Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en HDS del DBT	37
<b>Capítulo 5. CONCLUSIONES</b>	41
<b>Capítulo 6. PERSPECTIVAS</b>	42
<b>Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA</b>	43
<b>Capítulo 8. ANEXOS</b>	46
8.1 Apéndice A	46
8.2 Artículo	49

## Lista de tablas

<b>Tabla 4.1.</b> Área superficial específica (ASE) determinada por BET y diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) obtenido por BJH para los soportes y catalizadores.	27
<b>Tabla 4.2.</b> Coeficiente de velocidad de reacción para los catalizadores NiMoW y NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la reacción de HDS del DBT a 320°C y 5.3 MPa.	39

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Compuestos presentes en el petróleo que contienen azufre y nitrógeno.	4
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de reacción del dibenzotiofeno: hidrogenación (HID) y desulfuración (DSD)	5
<b>Figura 3.</b> Pasos de una reacción catalítica heterogénea	6
<b>Figura 4.</b> Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición	7
<b>Figura 5.</b> Difractómetro de rayos-X en polvos Rigaku SmartLab con fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=0.15406$ nm	16
<b>Figura 6.</b> Equipo de Fisisorción de $\text{N}_2$ (Quantachrome Autosorb 1)	17
<b>Figura 7.</b> Espectrómetro Varian Cary 100	18
<b>Figura 8.</b> Espectrómetro Dilor Micro-Raman	19
<b>Figura 9.</b> Microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30	20
<b>Figura 10.</b> Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica	21
<b>Figura 11.</b> Cromatógrafo de gases, modelo 4890, marca Hewlett-Packard	22
<b>Figura 12.</b> Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de soportes y catalizadores	24
<b>Figura 13.</b> Distribución de diámetro de poro de los soportes (a) y catalizadores sulfurados (b)	26
<b>Figura 14.</b> Patrón de DRX de soportes. Diagrama de palillos de $\text{TiO}_2$ (anatasa, $\square$ , JCPDS No. 00-021-1272) y $\text{TiO}_2$ (rutilo, $\Delta$ , JCPDS No. 00-086-0147)	28
<b>Figura 15.</b> Patrón de DRX de catalizadores de NiMoW y NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diagrama de palillos de $\text{MoS}_2$ (JCPDS 00-037-1492) y $\text{WS}_2$ (JCPDS No. 00-008-0237)	30
<b>Figura 16.</b> Espectros de reflectancia difusa Uv-Vis de los soportes	31
<b>Figura 17.</b> Espectros de reflectancia difusa Uv-Vis de los catalizadores	32

<b>Figura 18.</b> Espectros de Raman de los catalizadores	34
<b>Figura 19.</b> Imágenes de MET de los catalizadores sulfurados CSTC (a) y NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b). En el recuadro se presenta las capas típicas de Mo(W)S <sub>2</sub>	36
<b>Figura 20.</b> Conversión catalítica del DBT en función del tiempo a 320°C y 5.3 MPa	38
<b>Figura 21.</b> Arreglo estructural derivado de las especies superficiales de Mo(W)S <sub>2</sub> .	46
<b>Figura 22.</b> Imágenes de MET de los catalizadores trimetálicos. El recuadro blanco en CS y CSTC presentan la distancia interplanar de las capas típicas de Mo(W)S <sub>2</sub> .	48

## Abreviaturas

<b>API</b>	American Petroleum Institute
<b>ASE</b>	Área superficial específica, m <sup>2</sup> /g
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>BF</b>	Bifenilo
<b>BJH</b>	Barrett. Joyner y Halenda
<b>Bts</b>	Benzotiofenos
<b>CTAB</b>	Cetil trimetil amonio
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>Dp</b>	Diámetro de poro
<b>DRX</b>	Difracción de rayos-X
<b>DSD</b>	Desulfuración directa
<b>FID</b>	Detector de ionización de flama
<b>HDA</b>	Hidrodesaromatización
<b>HDM</b>	Hidrodeshmetalización
<b>HDN</b>	Hidrodeshnitrogenación
<b>HDO</b>	Hidrodeshoxigenación
<b>HDS</b>	Hidrodeshsulfuración
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HID</b>	Hidrogenación
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>k</b>	Constante de velocidad de reacción
<b>MET</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>-R</b>	Radical
<b>T</b>	Temperatura
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>UBA</b>	Ultra Bajo Azufre
<b>UV</b>	Ultravioleta

# Resumen

## Síntesis de catalizadores NiMoW y su evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

**Palabra clave:** Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, catalizadores soportados NiMoW.

En la presente tesis, varios catalizadores soportados de NiMoW se sintetizaron y probaron en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Se evaluó la influencia del bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB) sobre las propiedades de la titania, la sílice y un óxido mixto Ti-Si, preparado por sol-gel y utilizado como soporte. Los catalizadores trimetálicos fueron formulados por el método de co-impregnación con relación atómica constante  $Ni/[Ni(Mo+W)] = 0.5$ ; y una relación molar de Mo:W 1:1 (18% en peso). Todos los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de  $N_2$ , microscopia electrónica de transmisión (MET), difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía UV-Vis. El uso de CTAB como tensioactivo influye en las propiedades texturales de los soportes. Entre las muestras estudiadas, el mejor catalizador fue CSTC (NiMoW/Si-Ti) que mostró una conversión del 94% de DBT después de 5 h de reacción a 320 °C y 5.3 MPa. A modo de comparación, se utilizó como referencia un catalizador comercial de NiMo /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Abstract

### **Synthesis of NiMoW catalysts and catalytic evaluation in hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene**

**Keywords:** Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, supported NiMoW catalysts

In the present thesis, various supported NiMoW sulfided catalysts were synthesized and tested in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). The influence of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) on the properties of titania, silica and on a Ti-Si mixed oxide, prepared by sol-gel and used as supports, was evaluated. The active metals were then sequentially co-impregnated on the carrier. For all catalysts, the Ni/[Ni(MoW)] and Mo/W atomic ratios were kept constant and equal to 0.5 and 1, respectively. In addition, the total metal content was 18 wt. % for each sample. All catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy. The use of CTAB as a surfactant influences the textural properties of the supports. Among the studied samples, the best catalyst was NiMoW/Si-Ti which showed a DBT conversion of 94% after 5 h of reaction at 320 °C and 5.3 MPa. For comparison, a commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was used as a reference.

## Capítulo 1. Introducción

En la actualidad, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. El azufre al ser un componente natural del petróleo se encuentra tanto en la gasolina como en el diésel. Cuando estos productos (gasolina y diésel) son llevados al proceso de combustión, liberan emisiones de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) nocivos a la atmósfera que afectan a los organismos vivos, así como también son parte del efecto invernadero. Por esta razón los centros reguladores del ambiente, fijan por normas las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Lo anterior con el objetivo de mejorar o mantener la calidad del aire. Los estándares sobre la calidad del aire, se refieren a las concentraciones máximas de óxido de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono ( $\text{O}_3$ ) [1].

En los países más desarrollados el límite permitido de azufre en diésel se ha restringido a 10 y 15 ppm. Un ejemplo exitoso de este planteamiento han sido los países de la Unión Europea, USA y Japón, donde se produce diésel y gasolina con contenido de azufre de 10 ppm desde el 2009 [2, 3]. La mayoría de las refinerías convencionales no son capaces de procesar crudos pesados debido a su naturaleza compleja. México, por su parte, enfrenta una problemática seria dado que la norma oficial (NOM-044-SEMARNAT-2017) exige que se produzcan combustibles con 15 ppm de azufre [4], lo cual es imposible alcanzar con los catalizadores actuales. Es por ello, que los científicos tienen el deber de buscar y desarrollar nuevos materiales catalíticos que permitan cumplir con la norma. Sin embargo, las fracciones del petróleo procesadas en las unidades de

hidrotratamiento (HDT) son cada vez más pesadas y contienen mayor concentración de compuestos azufrados, nitrogenados y organometálicos.

Por consiguiente, la industria de refinación del petróleo, está enfrentando grandes desafíos para cumplir con las estrictas legislaciones respecto al contenido de azufre en los combustibles en el siglo XXI, cuando la calidad de los crudos continúa disminuyendo en términos de incremento del contenido de azufre y disminución de la gravedad API. Así, la industria de refinación se ha planteado diferentes soluciones, tales como: (i) La modificación de las condiciones de operación (altas temperaturas y presión), (ii) El diseño de nuevos equipos y (iii) El desarrollo o modificación de los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de refinación [5, 6]. Sin embargo, las primeras dos soluciones generarían mayores gastos y modificación del proceso, por ejemplo, el aumentar la presión de hidrógeno (cada vez más escaso en las refinerías), la temperatura o volumen de los equipos. Esto dan lugar a cambios en todo el diseño de la planta, por tanto, la inversión no sería conveniente dado que probablemente este nuevo diseño ocupe mayor espacio y costos elevados en infraestructura [6]. Por esto mismo, el proceso de HDT es una tecnología importante para la producción de combustibles limpios y combustibles ultra-limpios.

### **1.1 Reacciones de hidrotratamiento (HDT)**

En el HDT tiene lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides como níquel o vanadio, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprenden

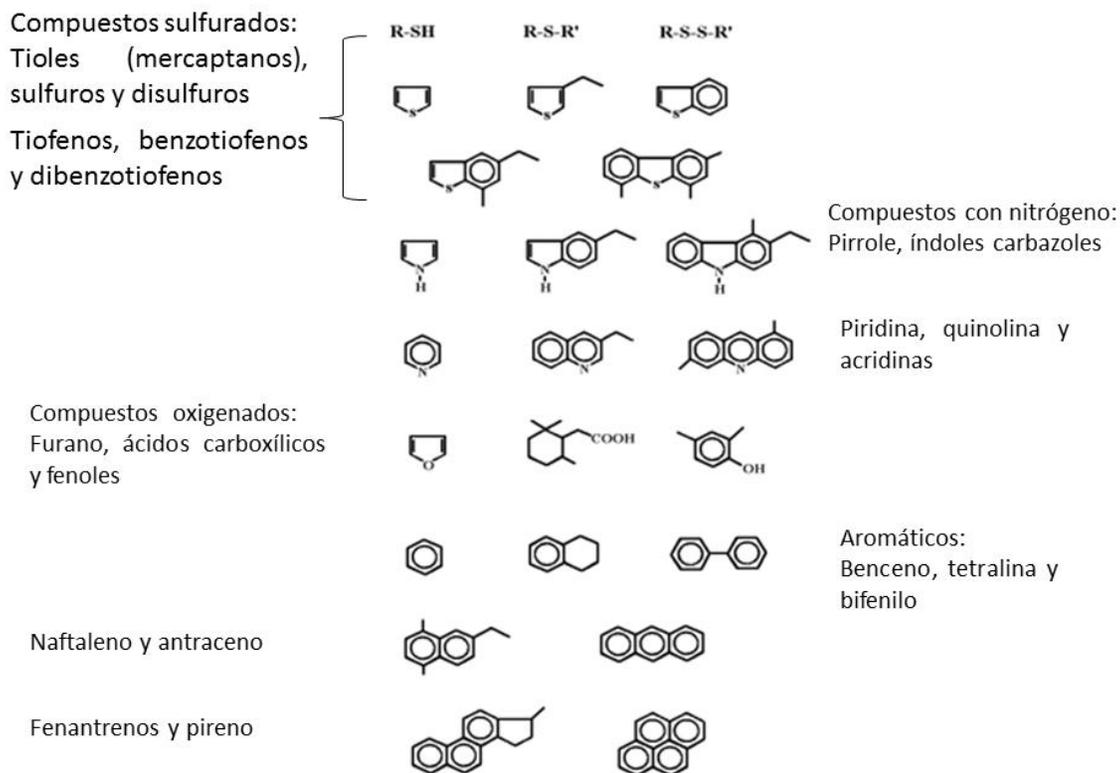
los procesos de hidrodesulfuración (HDS) [7], hidrodesnitrogenación (HDN) [8], hidrodesoxigenación (HDO) [9], hidrodesaromatización (HDA) y hidrodesmetalización (HDM) [6, 8].

El objetivo del HDT es el disminuir emisiones de contaminantes a la atmósfera, evitar el envenenamiento del catalizador utilizado en la reformación catalítica y mejorar la calidad del combustible [10-12].

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son clasificados generalmente en dos tipos: no-heterocíclicos o heterocíclicos [12]. Dentro de los no-heterocíclicos encontramos tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR') y disulfuros (RSSR'), los heterocíclicos son principalmente compuestos de varios tiofenos con uno o varios anillos y sus sustitutos alquil o aril, algunos ejemplos son mostrados en la [Figura 1](#).

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos, entre los no heterocíclicos se encuentran los compuestos derivados de la anilina, los heterocíclicos están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar (ver la [Figura 1](#)).

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



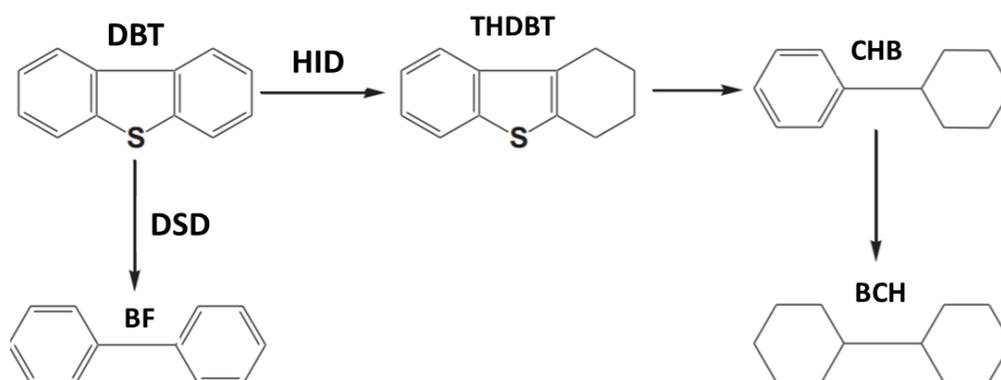
**Figura 1.** Compuestos presentes en el petróleo que contienen azufre y nitrógeno [12, 13].

## 1.2 Ruta de reacción de los compuestos de azufre

La hidrodesulfuración (HDS) del petróleo es un proceso catalítico industrialmente importante cuyo mecanismo todavía no es muy conocido. Para tener una idea más certera del proceso de HDS, se han llevado a cabo estudios sobre varios compuestos modelo representativos de las fracciones del petróleo, tales como el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y algunos otros como el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado, para caracterizar la química de HDS de los compuestos heterocíclicos que contienen azufre. La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 2):

- Desulfuración directa (DSD): en donde el azufre es retirado directamente, sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF).
- Hidrogenación (HID): 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), posterior se lleva a cabo una desulfurización para formar el ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) como producto final [10,13].

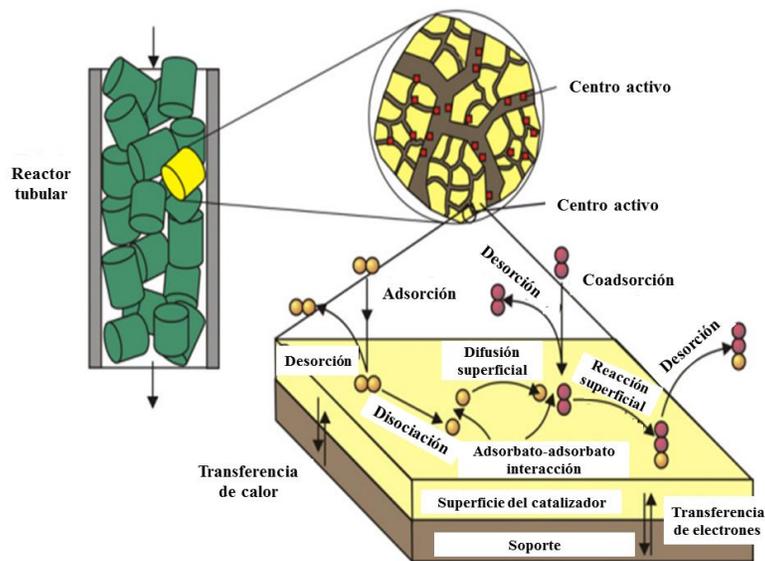


**Figura 2.** Mecanismo de reacción del dibenzotiofeno: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) [13].

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la DSD, pero no para la HID. Además, un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso.

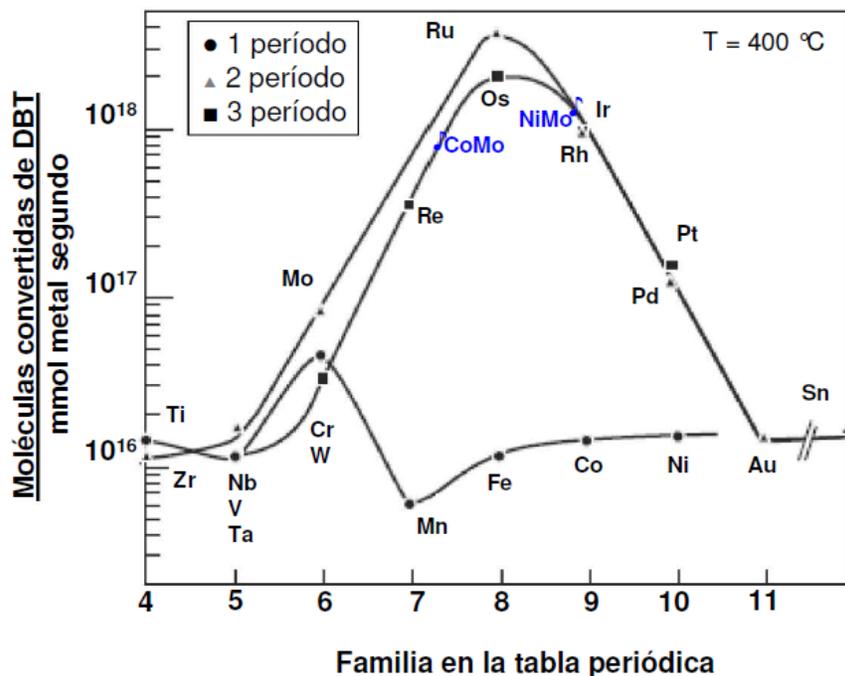
### 1.3 Catalizadores usados en HDS

La catálisis juega un papel importante en las industrias ambiental, química y petroquímica debido a su habilidad para a) incrementar la velocidad de reacción y b) dirigir reacciones hacia productos específicos [14]. A nivel industrial se utilizan catalizadores heterogéneos, debido a la separación fácil entre los productos y el catalizador. Para que ocurra la reacción catalítica es necesario que se lleven a cabo los siguientes fenómenos fisicoquímicos de difusión, adsorción, reacción y desorción, ilustrados en la [Figura 3](#).



**Figura 3** Pasos de una reacción catalítica heterogénea [15].

En la curva volcán (curva de distribución periódica) se puede apreciar las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión del DBT (Figura 4).



**Figura 4.** Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición [11, 16, 17].

Una tendencia lineal entre los sulfuros se obtiene con el porcentaje de carácter *d* en los orbitales del metal y está relacionado con la capacidad de participación de estos orbitales en la formación de enlaces con los electrones en orbitales *p* del azufre del DBT. Con el principio de Sabatier, es posible ordenar los sulfuros de metales de transición por la energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal en la fase activa. Este principio establece que para que una reacción catalítica sea favorable, las interacciones entre la fase activa y los adsorbatos deben ser tan fuertes como para que se efectúe la reacción, pero no

tanto como para que la adsorción domine al proceso. Los metales más activos serán los que presenten una energía óptima y se encontrarán a la mitad en el intervalo desde defecto y exceso de interacción [18].

El sulfuro más activo en conversión del DBT es  $\text{RuS}_2$ , este metal es costoso y contaminante potencial del ambiente, lo que implicaría cuestionar su eficiencia en el proceso empleándolo como catalizador [19]. Ello llevó a buscar combinaciones que propiciaran una conversión elevada con catalizadores de bajo costo. Las combinaciones entre los metales que convierten al DBT con mucha eficiencia se encontraron al usar como fases activas al sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), sulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), promovidos por elementos del grupo VIII (Co y Ni). De acuerdo a la literatura, las concentraciones óptimas de especies en los catalizadores son: cobalto del 3 al 5% en peso y 12 al 20% en peso de molibdeno. La relación atómica del promotor se ajusta a  $\text{Co(Ni)}/[\text{Co(Ni)+Mo(W)}]$  de 0.3 para Co y 0.5 para Ni [20, 21]. La eliminación del azufre con estas combinaciones es muy comparable con la que se obtiene usando sulfuros de rutenio u osmio, pero con menor costo y sin riesgos de toxicidad [17].

#### **1.4 Desarrollo de catalizadores para hidrodesulfuración (HDS)**

Como se ha mencionado, las reacciones de hidrotratamiento (HDT) han sido catalizadas por disulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel o cobalto y soportados en alúmina [10]. Sin embargo, con el fin de satisfacer las normas establecidas en la calidad de los combustibles, ha sido necesario el diseño de nuevos catalizadores con alto poder hidrodesulfurante e hidrogenante, considerando las restricciones fijadas para el contenido de azufre y aromáticos.

Con este objetivo, se han propuesto nuevas fases activas a base de metales nobles como oro (Au) [22], rutenio (Ru) [23], platino (Pt), paladio (Pd) [1] o mezclas de ambos [24], también se han propuesto segundos promotores como cerio (Ce) [25], niobio (Nb) [14], germanio (Ge), renio (Re) [27], boro (B) [28], fósforo (P) [29], entre otros.

Aunado a lo anterior, se han buscado alternativas en lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades (térmicas, relación soporte-metal, área superficial, volumen y diámetro de poro) que la alúmina, tradicionalmente utilizada en la formulación de catalizadores de HDT. En este sentido, se han propuesto materiales tales como son los óxidos mixtos: alúmina-silica [30, 31], alúmina-zirconia [32, 33], titania-zirconia [34], alúmina-titania [35, 36], titania-silica [37, 38], alúmina-magnesia [39], titania-magnesia [40], entre otros. Una gran parte de las investigaciones relativas al  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  muestran que el efecto final de los iones de Ti en la sílice depende en gran medida de la incorporación de los reactivos durante la síntesis como de la velocidad de hidrólisis de los alcóxidos. Mostrando así el efecto beneficioso del titanio en el soporte de óxido mixto Si – Ti.

También se ha puesto atención en el uso de agentes directores de la estructura aniónicos [41-42], catiónicos [43] y neutros que muestran eficacia en la obtención de materiales con morfologías controlables. Es aceptado que el tensoactivo dificulta el crecimiento de los cristales, controlando así la morfología durante la síntesis del soporte [44]. Sin embargo, el grupo aniónico es difícil de eliminar del soporte, además de que se destruye la estructura de los poros, por ello este camino no se sigue [45]. Por otro lado, el bromuro de cetil trimetil amonio

(CTAB) es el tensoactivo catiónico más empleado para la preparación de materiales mesoestructurados [44].

### 1.5 Desarrollo de catalizadores trimetálicos NiMoW

Como resultado de los avances en el desarrollo de catalizadores más activos, Soled y col. [46] sintetizaron y patentaron el primer catalizador trimetálico NiMoW no soportado, conocido como NEBULA (New Bulk Activity), el cual puede ser más activo que los catalizadores convencionales utilizados en la industria. Sin embargo, al ser un catalizador másico, presenta la desventaja de costo elevado y poca utilización de los componentes activos, por lo tanto, es necesario continuar con la indagación de catalizadores soportados que permitan mantener o bien incrementar la actividad de este tipo de materiales.

Para catalizadores trimetálicos soportados CoNiMo, NiMoW y CoMoW, hasta el momento existen pocos informes y se han tratado de encontrar las combinaciones adecuadas de metales, así como las condiciones de preparación para usarlos en las reacciones HDS [47, 20]. En esta línea, los catalizadores trimetálicos de NiMoW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvieron actividades mayores en el proceso de hidrodesulfuración del tiofeno, que las muestras bimetálicas de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores comerciales [20- 21]. Mendoza-Nieto y col. [21], demostraron que la selección correcta del soporte es importante (por la química superficial y la dispersión de la fase activa) para la preparación de catalizadores de HDS, especialmente los que contienen tungsteno y su efecto se reflejará en la actividad catalítica. Cong-Li y col. [48] publicaron que, el uso de soportes modificados adecuadamente puede resultar atractivo para la dispersión de

especies metálicas con interacción metal-soporte que favorezcan la reducción y sulfuración del metal activo. Gómez-Orozco y col. [49] sintetizaron mediante sol-gel materiales de óxido mixto de Si-Ti con una relación molar Si/Ti=60, 40 y 20, usados como soportes para catalizadores NiMoW. La mejor actividad de HDS del DDBT fue obtenida para la relación del 60, demostrando el efecto beneficioso del titanio en el óxido mixto sintetizado.

Con base a estos últimos reportes de la literatura y a las exigencias actuales, el presente proyecto de tesis doctoral se enfocó en desarrollar nuevos catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en silica, titania y óxido mixto de silica-titania y estos mismos soportes utilizando CTAB (como agente director de la estructura) preparados mediante el método Sol-Gel. El objetivo en trabajo es elucidar el papel de la composición y propiedades texturales del soporte en el desempeño catalítico en la reacción de HDS del DBT. Un catalizador comercial (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se emplea como referencia.

## **Capítulo 2.**

### **2.1 Hipótesis**

La adición de un surfactante al óxido mixto silica-titania durante la síntesis Sol-Gel aumentaría el área superficial permitiendo una mejor dispersión de los metales activos (Ni, Mo y W) e incrementaría la conversión de los catalizadores en la reacción HDS-DBT.

### **2.2 Objetivo general**

Comparar la conversión catalítica durante la reacción de HDS del DBT de catalizadores NiMoWS (trimetálicos) soportados en óxido mixto de silica-titania y óxido mixto silica-titania modificado con un surfactante.

### **2.3 Objetivos específicos**

- Sintetizar por el método de Sol-Gel los soportes de silica, titania y óxido mixto de silica-titania (con una relación atómica Si/Ti=1.5) y estos mismos soportes utilizando CTAB (como agente director de la estructura).
- Caracterizar los soportes por fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis.
- Formulación de los catalizadores NiMoW por co-impregnación a una relación atómica de Ni/[Ni(MoW)]= 0.5 y relación molar W:Mo 1:1 (18% en peso).
- Activación de los catalizadores H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% v/v) a 400 °C por 4 h.
- Caracterizar los catalizadores por fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión.
- Evaluación de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT a 320 °C y 5.3 MPa de presión en un reactor por lotes de alta presión.

### Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente proyecto de tesis se prepararon catalizadores trimetálicos y fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Se evaluó la influencia del bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) sobre las propiedades de titanía, sílica y el óxido mixto de Si – Ti, preparados por sol-gel y utilizado como soporte.

A continuación, se describe el procedimiento de la síntesis de los soportes de titanía ( $\text{TiO}_2$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) y óxidos mixtos de Si-Ti, así como también la síntesis de las sales precursoras de molibdeno, tungsteno, el procedimiento de síntesis de los catalizadores a base de sulfuros de NiMoW, las técnicas de caracterización utilizadas y la prueba de actividad catalítica.

#### 3.1 Síntesis de los soportes

Los soportes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y el óxido mixto de Si-Ti fueron sintetizados por el método sol-gel. Para la síntesis del óxido mixto de Si-Ti se usó una relación atómica constante de  $\text{Si/Ti}=1.5$ . Las cantidades necesarias de precursores alcóxidos de tetraetilortosilicato denotado como TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) y/o butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) fueron adicionadas a 16 mL de etanol a 60 °C y agitación mecánica constante durante 1 h, posteriormente, el sistema fue enfriado a baja temperatura (3 °C) por 2 h. Por separado, una solución de hidrólisis (agua, etanol y ácido nítrico usando la relación 17:4.5:0.5 mL respetivamente [12]) en la cual se disolvió la cantidad requerida de CTAB ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ , 99% Sigma-Aldrich) usando una relación molar de precursor de alcóxido /CTAB = 5.3 [43]. Esta solución fue adicionada por goteo a los alcóxidos en solución hasta formar un gel. El gel

obtenido fue envejecido y después secado a temperatura ambiente (25 °C). Finalmente, el soporte fue tratado térmicamente (calcinado) a 500 °C (10 °C/min) durante 4h bajo flujo de aire. Los soportes fueron etiquetados como S, SC, ST, STC, T y TC (donde S= SiO<sub>2</sub>, T=TiO<sub>2</sub> y C=CTAB).

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

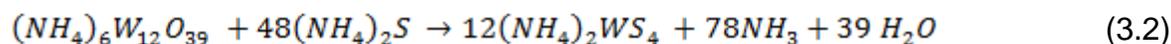
La síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno se describe a continuación, cabe señalar que dichas sales fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento reportado por Alonso y col [50].

#### 3.2.1 Síntesis del tiotungstato de amonio (TTA)

La preparación del tiotungstato de amonio  $(NH_4)_2WS_4$  se realizó sometiendo a burbujeo con H<sub>2</sub>S una solución de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH, 70 mL), agua (100 mL) y metatungstato de amonio hidratado  $((NH_4)_6W_{12}O_{39}$ , 20 g). El burbujeo se realizó a 60 °C durante el tiempo necesario (aproximadamente 6 h) para la formación de los cristales de la tiosal de color naranja. La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) reacciona con el H<sub>2</sub>S de acuerdo a la siguiente ecuación:



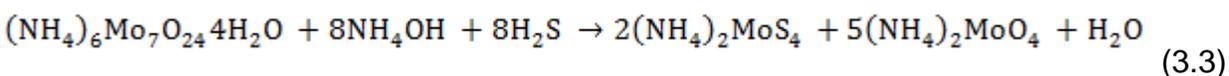
En la segunda etapa de reacción, el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio:



El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 50% de los cristales de  $(NH_4)_2WS_4$ .

### 3.2.2 Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA)

Para la síntesis del tiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  se realizó lo siguiente: una solución de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 150 mL), agua (45 mL) y heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 15 g) se sometió a burbujeo con  $\text{H}_2\text{S}$ . El burbujeo se realizó a temperatura ambiente con el tiempo necesario (aproximadamente 2.5 h) para la formación y precipitación de los cristales de la tiosal de color rojo. La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



### 3.3 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de co-impregnación con relación atómica  $\text{Ni}/[\text{Ni} + (\text{Mo} + \text{W})]=0.5$ ; y una relación molar de Mo:W 1:1 (18% en peso). Como precursores se utilizaron tiomolibdato de amonio (TMA), tiotungstato de amonio (TTA) y nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Las tiosales y el nitrato de níquel fueron disueltos por separado en agua desionizada y después fueron mezcladas por agitación mecánica, obteniendo una solución de color oscuro. Posteriormente, el soporte se impregnó gota a gota hasta la saturación en varias etapas, cada etapa requirió un secado a 120 °C durante 2 h. El material resultante fue tratado térmicamente a 450 °C (10 °C/min) durante 4 h bajo flujo de aire, y subsecuentemente reducido y activado bajo flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15% v/v) a 400 °C (4 °C/min) durante 4 h. Finalmente, los catalizadores se enfriaron a temperatura ambiente bajo flujo de gas argón. Los catalizadores se etiquetaron como CS, CSC, CST, CSTC, CT y CT.

### 3.4 Caracterización de los materiales

A continuación, se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los materiales sintetizados.

#### 3.4.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de los sólidos y por lo tanto su fase química. Los soportes y los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por esta técnica utilizando un difractómetro para polvos Rigaku SmartLab (ver [Figura 5](#)) con fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda=0.15406$  nm, bajo las siguientes condiciones: barrido de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en ángulo  $2\theta$ , operado a 40kV y 44mA. La información obtenida en el difractómetro se procesa utilizando el software OriginPro 8.



**Figura 5.** Difractómetro de rayos-X en polvos Rigaku SmartLab con fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=0.15406$  nm.

### 3.4.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial, la distribución de diámetro de poro y el volumen total de poro. Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sulfurados fueron determinadas utilizando un equipo Quantachrome Autosorb 1 (Figura 6), por adsorción de nitrógeno a -196 °C usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2 h a 250 °C previo a la adsorción de nitrógeno.



**Figura 6.** Equipo de Fisisorción de N<sub>2</sub> (Quantachrome Autosorb 1).

### 3.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis proporciona información sobre la coordinación y el grado de oxidación de los metales de

transición a partir de bandas de transferencia de electrones entre orbitales de tipo “d” o de transferencia de carga entre los ligandos y el metal de transición.

Los espectros UV-vis de los soportes y catalizadores en estado oxidado fueron obtenidos con ayuda de un espectrómetro Varian Cary 100 (Figura 7) equipado con la esfera de integración de Labsphere de 150 mm de diámetro.

Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (reflectancia del 99%), los datos de reflectancia son presentados aplicando la ecuación de Kubelka-Munk  $F(R_{\infty})$ :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.4)$$

Donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia en la profundidad.



**Figura 7** Espectrómetro Varian Cary 100.

### 3.4.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta importante y ha sido usada para caracterizar los estados químicos de óxidos de molibdeno y tungsteno. Los

espectros Raman de los catalizadores en estado óxido, se obtuvieron en un equipo micro espectrómetro Raman, marca Dilor, modelo Labram II y equipado con láser He-Ne (632.8 nm), ver [Figura 8](#)).



**Figura 8.** Espectrómetro Dilor Micro-Raman.

### **3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión**

La morfología y la microestructura de los catalizadores trimetálicos sulfurados fue observada usando un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30 operado a 300 keV, ver [Figura 9](#). Antes de la caracterización, los materiales fueron suspendidos en isopropanol y sometidos a ultrasonido por 10 min, después el material fue dispersado sobre una rejilla de cobre (Pelco®, No. 01824) cubierta por una película de carbón ultradelgado.



**Figura 9.** Microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30.

### **3.5 Evaluación catalítica en la hidrosulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT)**

Se utilizó como referencia un catalizador comercial de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor discontinuo (500 mL) de alta presión marca Parr modelo 4842 a 320 °C, 5.3 MPa y agitación mecánica de 400 rpm durante 5 h, ver [Figura 10](#).

El reactor fue alimentado con 0.5 g de catalizador y una solución con contenido equivalente a 500 ppm, de S como DBT en n-heptano (75 mL). El

sistema fue presurizado con hidrógeno a una presión inicial de 1.1 MPa. Una vez que se alcanzó la temperatura experimental deseada, se tomaron muestras cada 30 min durante 5 h de reacción. Estas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases, en un cromatógrafo marca Hewlett-Packard modelo 4890 (Figura 11), equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna HP-Ultra 2 (30 m × 0.32 mm). El análisis anterior, permitió identificar y cuantificar los productos formados durante la reacción. Para así, determinar los siguientes parámetros: constante de velocidad, conversión final y selectividad.



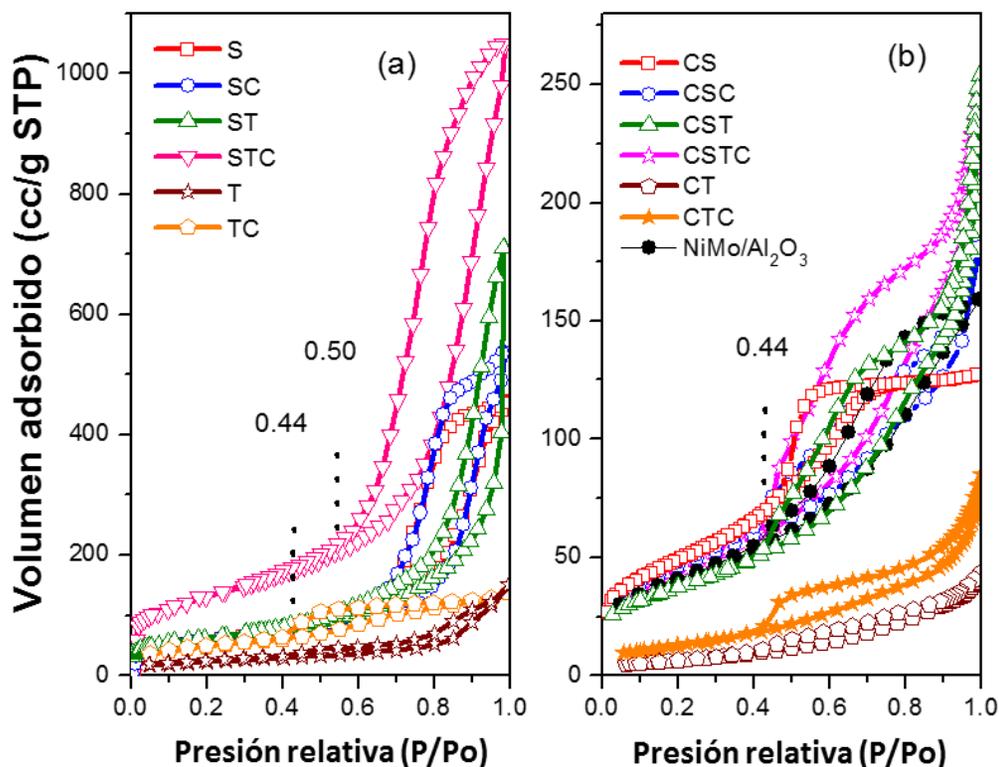
**Figura 10.** Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica



**Figura 11.** Cromatógrafo de gases, modelo 4890, marca Hewlett-Packard.

## Capítulo 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>



**Figura 12.** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de soportes y catalizadores.

En la [Figura 12\(a\)](#) y [\(b\)](#) muestran la comparación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes y de los catalizadores sulfurados. Se puede apreciar que las isothermas de adsorción son de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [22]. Sin embargo, la forma de la histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, está relacionada con la forma de los poros del material, es decir, que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro [12, 40], mientras que el camino de desorción corresponderá al diámetro de entrada al poro [12, 31, 37].

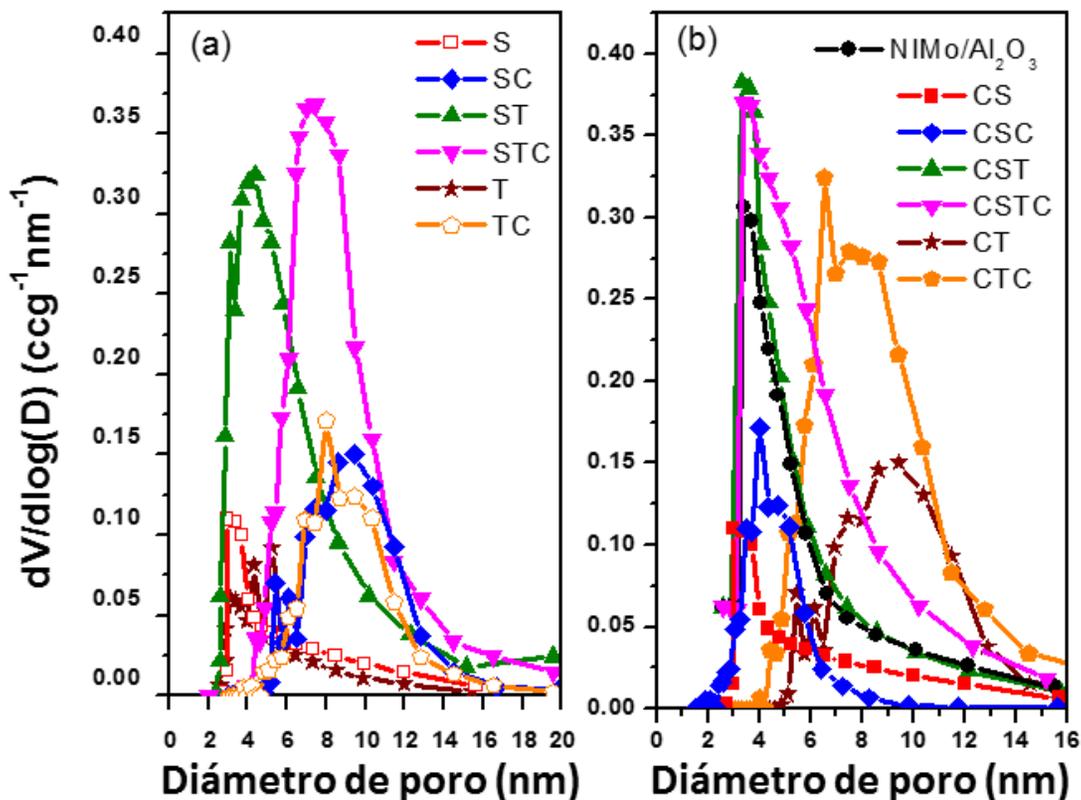
En los resultados obtenidos, se puede observar que los materiales presentan diferentes tipos de histéresis, por ejemplo, en el caso de los soportes, S, SC ST y STC se muestra un lazo de histéresis de tipo H1 (ver [Figura 12\(a\)](#)), lo que sugiere que estos materiales mesoporosos tienen poros regulares y un lazo de histéresis extendido [21, 31, 40]. Por el contrario, los soportes T y TC muestran un lazo de histéresis tipo H2 que indicando que estos materiales presentan una porosidad irregular (poros de cuello de botella). En las isothermas de adsorción, se pueden apreciar dos regiones: (i) la adsorción monocapa-multicapa y (ii) condensación capilar. El primer aumento de la presión relativa  $P / P_0 < 0.2$ , se debe a una adsorción monocapa en la superficie, mientras que segundo aumento, en  $P / P_0 = 0.44-0.99$  para  $\text{TiO}_2$  y  $0.50-0.99$  para  $\text{SiO}_2$ , surge de condensación capilar en los mesoporos con multicapas de nitrógeno adsorbidas en la superficie interna [12, 37, 40].

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos dependen principalmente del método de síntesis de los soportes, además de la velocidad de hidrolisis de los precursores involucrados, así como de la concentración relativa de sus componentes [12, 14, 23]. Los resultados mostraron, que el soporte de óxido mixto (Si-Ti-CTAB) presentó la más alta área superficial específica (ASE) de  $959 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y la presencia de un gran número de poros de tamaños diversos desde 4 nm a 20 nm (diámetro promedio de tamaño de poro ( $D_p$ ) centrado en 9.4 nm, ver [Figura 13\(a\)](#)) que fue determinado mediante el método BJH. La ASE de este soporte fue fuertemente influenciado por el CTAB usado en la síntesis que produjo un incremento en esta propiedad textural y un cambio en la estructura de los

poros. Sin embargo, en el soporte puro de titania (T) se obtuvo un área superficial de  $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y con poros de diámetro promedio entre 3.0 y 7.0 nm.

En los experimentos de evaluación de catalizadores heterogéneos, es primordial determinar las propiedades texturales de los materiales catalíticos. Por ejemplo, la forma del poro presente, ya que aporta información sobre la difusión adecuada, tanto de reactivos a la entrada de los poros como a la salida de productos.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y curvas de distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores de NiMoW y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en las Figuras 4.1(b) y 4.2(b). en todos los casos aparecen isothermas tipo IV con un lazo de histéresis H2, relacionado este con poros en el intervalo de mesoporos (entre 2.0 a 50.0 nm de diámetro) y con poros de forma irregular tipo tintero, con diámetro promedio entre 3.1 y 6.5 nm (ver Figura 13 b).



**Figura 13.** Distribución de diámetro de poro de los soportes (a) y catalizadores sulfurados (b).

En [Tabla 4.1](#), se resumen los valores de las propiedades texturales, ASE y porosidad obtenidos de los soportes y catalizadores sintetizados. Así mismo, se puede apreciar el aumento significativo del valor de ASE que se logra en el óxido mixto (Si-Ti) y del óxido mixto al usar mixto al usar CTAB durante su síntesis. También se incluyen en esta [Tabla 4.1](#), algunos valores de propiedades texturales de soportes y catalizadores reportados en la literatura.

**Tabla 4.1.** Área superficial específica (ASE) determinada por BET y diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) obtenido por BJH para los soportes y catalizadores.

Material	ASE ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) <sup>+</sup>	$D_p$ (nm) <sup>+</sup>	Referencia
CS	416 (468)	4.3 (3.5)	*
CSC	327 (330)	5.6/6.5 (3.8)	*
CST	728 (306)	4.3 (3.8)	*
CSTC	959 (450)	9.4 (3.6)	*
CT	45 (60)	3.4/4.8 (3.1)	*
CTC	127 (108)	3.6/7.8 (3.6)	*
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	(145.5)	(6.5)	*
90Ti-Si	212	-	[14]
60TiS15	621	4.6	[14]
TS	389	7.0	[27]
MSA2 (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	385	3.6	[10]
MSA9 (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	583	4.0	[10]
SA	316	8.0	[11]
Support (Al-Ti-Mg)	252	7.8	[21]
MgTi25	166(96)	7(6)	[24]
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> with CTAB	223	1.0	[1]
BWO-CTAB	25	19	[20]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P123 (sol-gel)	339	0.9	[19]
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(182)	(5.5)	[5]
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Akzo KF-752)	(223)	(6.6)	[25]

<sup>+</sup> El dato en paréntesis corresponde a catalizador sulfurado

\* En este trabajo

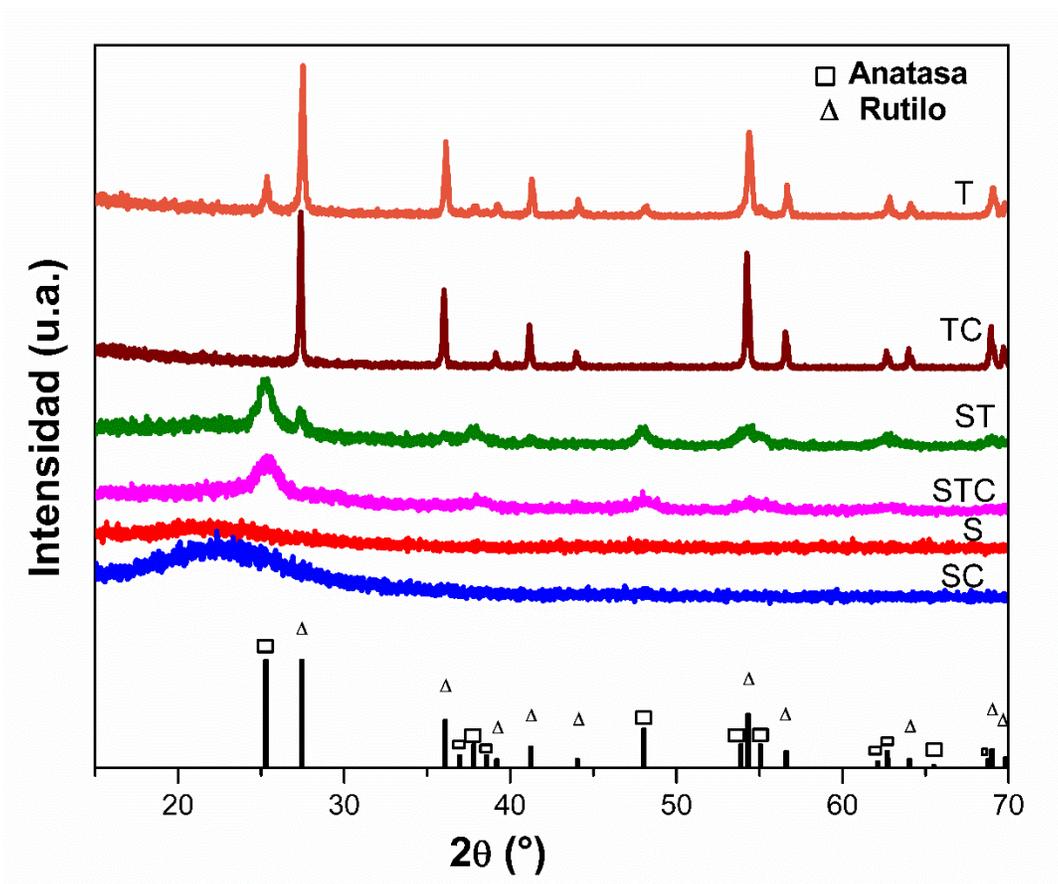
<sup>a</sup> NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalizador comercial

## 4.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de los soportes sintetizados se presentan en la [Figura 14](#). Para los soportes de óxido mixto ST y STC (Si – Ti y Si – Ti con CTAB) muestran picos de difracción asociados a la fase cristalina anatasa ( $\square$ , tarjeta de referencia JCPDS No. 00-021-1272), con picos de difracción asociados a los

planos (entre paréntesis):  $2\theta = 25.4^\circ$  (101),  $37.8^\circ$  (004),  $48.1^\circ$  (200) y  $62.8^\circ$  (204). Sin embargo, en el ST también se puede observar la presencia de picos de difracción en  $27.4^\circ$  (110) y  $54.3^\circ$  (211) en  $2\theta$  correspondientes a la fase rutilo.

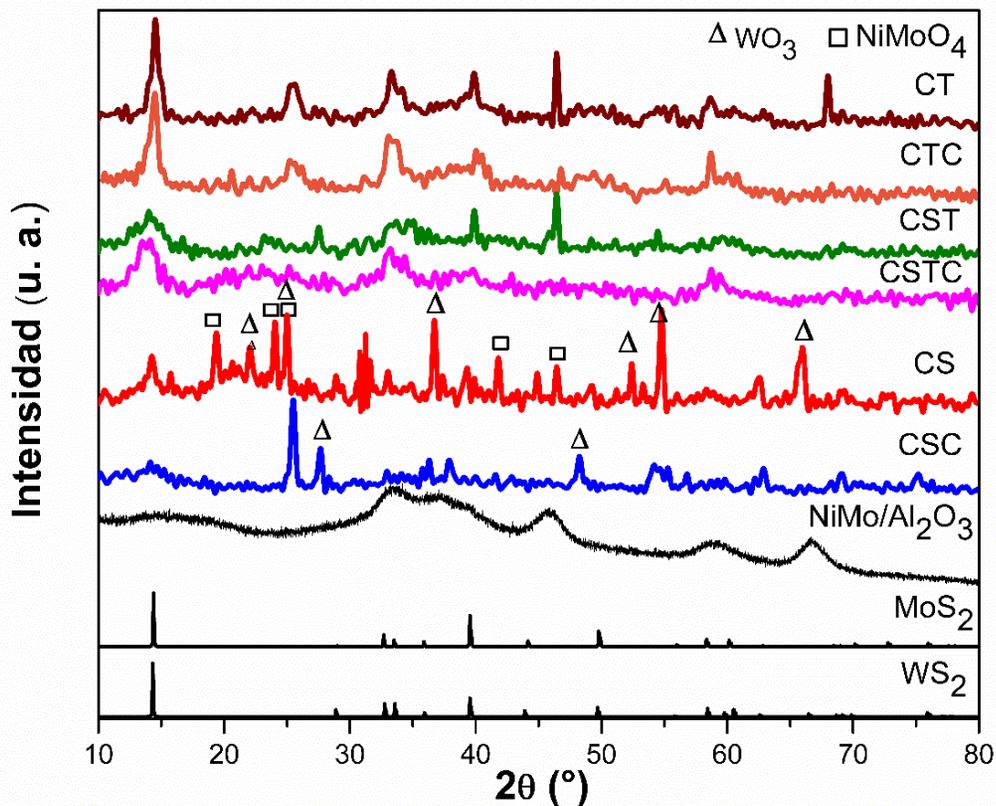
Los difractogramas para los soportes T y TC, muestran diez picos de difracción a  $27.4^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $39.1^\circ$ ,  $41.2^\circ$ ,  $44.0^\circ$ ,  $54.3^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $64.0^\circ$  y  $69.2^\circ$  de  $2\theta$ , que se pueden atribuir a  $\text{TiO}_2$  en la fase cristalina rutilo ( $\Delta$ , tarjeta de referencia JCPDS No. 00-086-0147), que corresponden a los planos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) y (301).



**Figura 14.** Patrón de DRX de soportes. Diagrama de palillos de  $\text{TiO}_2$  (anatasa, □, JCPDS No. 00-021-1272) y  $\text{TiO}_2$  (rutilo, Δ, JCPDS No. 00-086-0147).

La intensidad de los picos de rutilo disminuye para las muestras de ST y STC en comparación con los óxidos puros de T y TC. Esto implica que la incorporación de Si en las matrices de titania frena la transición de fase e inhibe el crecimiento cristalino como se muestra en los difractogramas [14, 21]. Además, este resultado podría indicar que se percibe una dispersión de especies de titania. Aunque en base a los patrones de difracción, se detecta un crecimiento incipiente de grupos oligómeros (pequeños cristales de esta especie) [14, 15, 17].

En la [Figura 15](#), se muestran los patrones de DRX para los catalizadores sulfurados y diagramas de palillos para la fase de  $WS_2$  y  $MoS_2$ . Se observaron picos característicos correspondientes a disulfuros de molibdeno y tungsteno ( $MoS_2$ , No. de tarjeta de referencia JCPDS 00-037-1492; y  $WS_2$ , JCPDS No. 00-008-0237), con estructura hexagonal que se han reportado ampliamente como especies catalíticas activas para HDS y la relación que se tiene con la distribución de especies en los soportes. La intensidad a  $14.3^\circ$  en  $2\theta$  es representativa del plano (002) correspondiente al apilamiento de  $Mo(W)S_2$  en la dirección "c" [20, 21]. Por lo tanto, en este caso, la intensidad máxima de CST y CSTC en el plano (002) disminuye en comparación con CT y CTC, indicando la formación de una estructura amorfa [24].



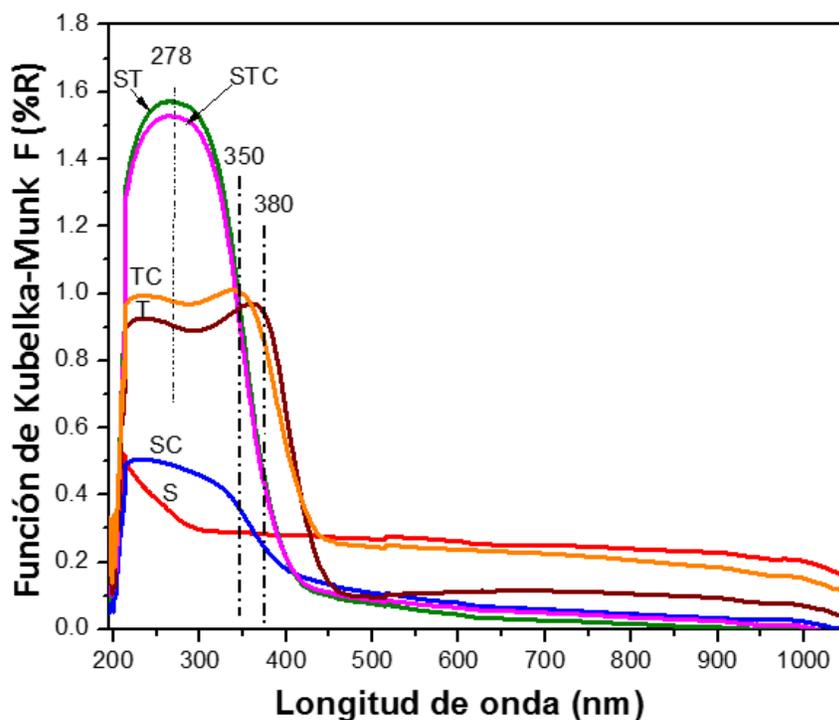
a

**4.4** Patrón de DRX de catalizadores de NiMoW y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Diagrama de palillos de MoS<sub>2</sub> (JCPDS 00-037-1492) y WS<sub>2</sub> (JCPDS No. 00-008-0237).

En base a los resultados de DRX (ver [Figura 15](#)), para CS se observa la presencia de las fases óxido tungsteno (tarjeta JCPDS No. 00-033-1387) y molibdato de níquel NiMoO<sub>4</sub> (Tarjeta JCPDS No. 00-033-0948) [12, 21]. La baja intensidad de los picos, indican que la mayoría de las especies activas (Ni, Mo y W) están bien dispersas sobre los soportes. En general, se observó una mejor dispersión para los catalizadores CST y CSTC.

### 4.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Se aplicó espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Vis para determinar la coordinación de los iones de  $Ti^{+4}$  en los soportes en la región de 200-1100 nm, como se muestra en la [Figura 16](#). En los soportes de óxido mixto de ST y STC se aprecia una banda en la región 260-400 nm, la cual es característica de la transferencia de carga  $O^{-2} \rightarrow Ti^{+4}$  del titanio en coordinación tetraédrica [21, 22, 28].

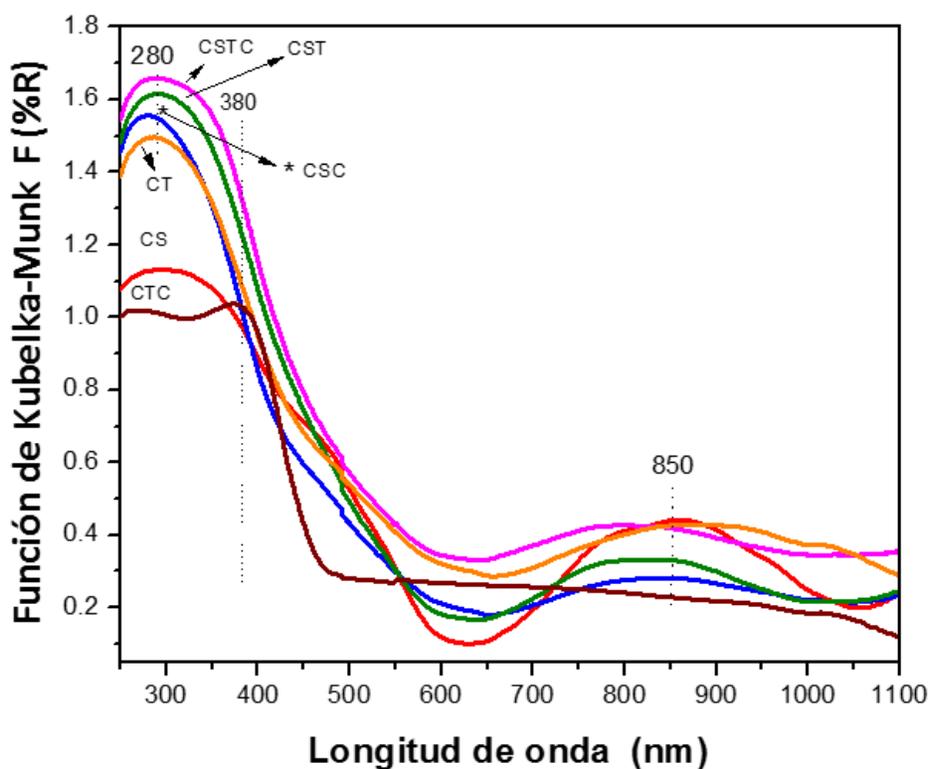


**Figura 16.** Espectros de reflectancia difusa Uv-Vis de los soportes.

Sin embargo, en los materiales T y TC se observa el desplazamiento de la banda de absorción en la región de 350-380 nm, lo que nos indica la formación de nanopartículas de anatasa [14]. Este resultado se puede explicar por el patrón de

DRX obtenido, lo que sugiere la formación de pequeños cristalitas de anatasa en estos materiales [21, 28].

Los espectros de UV-Vis DRS de los catalizadores trimetálicos fueron obtenidos en la región de 250 a 1100 nm y se presentan en la [Figura 17](#), como una función de Kubelka – Munk. En la región de 250-350 nm pueden observarse las bandas originadas por las especies en coordinación tetraédricas de Mo y W, indicando la transferencia de carga de un ligando-metal (LMCT), como el grupo  $\text{Mo(W)O}_4^{2-}$  [19] pero diferente que el cristal de  $\text{WO}_3$  [20].



**Figura 17.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores.

Considerando la intensidad de las bandas indicativas de la coordinación tetraédrica, la tendencia que se observa es la siguiente: CSTC > CST > CSC > CT > CS. La banda de absorción de UV-Vis en la región de 380 nm, podría atribuirse a las fases NiMo(W)O<sub>4</sub> [21]. Sin embargo, comúnmente la banda en esta región se asigna a la LMCT en O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup> (W<sup>6+</sup>) de los iones de molibdeno o tungsteno con coordinación octaédrica [22, 28].

En cuanto a los catalizadores CST y CSTC, las bandas de absorción con mayor intensidad presentes, sugiere una alta cantidad de especies octaédricas de Mo en los catalizadores. Además, estos materiales poseen iones Ni<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica (banda a 850 nm) [29]. Adicionalmente, la banda que se observa en la región de 700-950 nm, refleja especies de polimolibdato o politungstato en coordinación octaédrica, Mo (Oh), siendo especies fáciles de reducir y sulfurar susceptibles de desarrollar sitios activos atractivos para la reacción de HDS [6, 21, 23].

#### 4.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los catalizadores trimetálicos calcinados se presentan en la [Figura 18](#) con el objetivo de identificar las especies de Mo y W en interacción con el soporte.

El catalizador CSTC, presenta una señal en la región 965 cm<sup>-1</sup> que se asocia al óxido de molibdeno, con un modo de estiramiento asimétrico del enlace Mo-O-Mo de la especie de molibdato octaédrico; y se puede atribuir una vibración de estiramiento simétrico de especies de dióxidos superficiales Mo(=O)<sub>2</sub> que contribuyen a las especies de molibdato,  $Mo_2O_7^{2-}$  y  $MoO_4^{2-}$  [5, 16]. La señal a

822  $\text{cm}^{-1}$  se asigna generalmente a cristales de  $\text{MoO}_3$ , esta señal sugiere una buena dispersión de especies de molibdeno en el catalizador CSTC [14, 21].

En todos los catalizadores, se observa la ausencia de la señal en la región 1040-1060  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando que los iones de nitrato provenientes del precursor de nitrato de níquel fueron eliminados por completo mediante el tratamiento térmico a 450  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 h [5]. La señal más intensa a 965  $\text{cm}^{-1}$  es indicativo de la dispersión de especies octaédrica de  $\text{Mo}^{6+}$  en la superficie [5, 25, 30, 31]. Esta señal (965  $\text{cm}^{-1}$ ) es asignada comúnmente a las terminaciones simétricas y antisimétrica de las especies  $\text{Mo}=\text{O}$  de los polimolibdato [30], mientras que el pico a 872  $\text{cm}^{-1}$ , se puede atribuir a un grupo de polimolibdato más grande como  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [14].

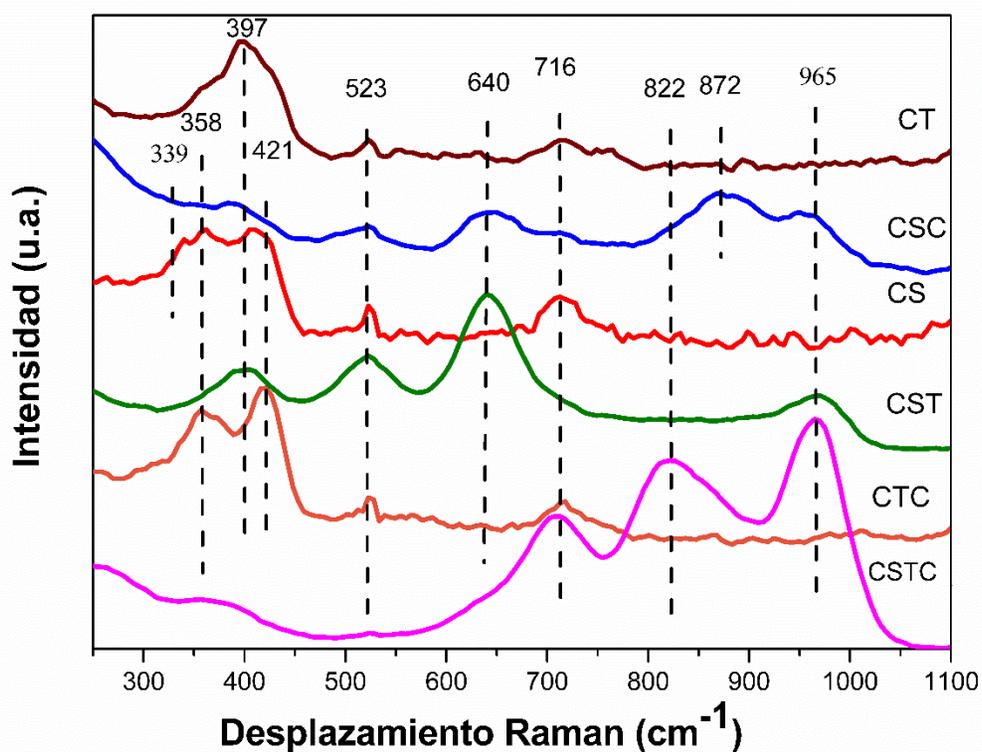


Figura 18. Espectros de Raman de los catalizadores.

Con respecto a la especie W, la señal a  $965\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones de estiramiento simétrico de la especie de  $W(=O)_2$ . Esta señal de alrededor de  $965\text{ cm}^{-1}$ , puede surgir el modo de vibración de estiramiento simétrico  $W = O$  de  $W_7O_{24}^{6-}$  que tienen W en la coordinación octaédrica o pueda deberse a estiramientos de vibraciones asimétricas de la especie  $W(=O)_2$ . La señal a  $716\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a la vibración asimétrica de  $W^{+6} - O$  (modo de estiramiento en vibraciones O-W-O) [32]. La presencia de politungstatos en las muestras ha sido confirmada por la aparición de una señal a  $339\text{ cm}^{-1}$  y  $358\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento y deformación angular de los enlaces  $W - O - W$ , respectivamente [6, 12, 20].

La señal en  $397\text{ cm}^{-1}$  (presente en los catalizadores CT, CST) y  $421\text{ cm}^{-1}$  (presente en los catalizadores CTC y CS) están asociados al ion  $MoO_{24}^{6-}$  con un modo de vibración Mo-O-Mo. Los catalizadores CSC y CST presentan una señal alrededor de  $640\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de  $MoO_4^{2-}$  [6], sin embargo, esta señal está ausente en el catalizador CSTC. Apareció una nueva señal a  $523\text{ cm}^{-1}$ , que generalmente se asigna al modo de flexión de los enlaces Mo-O<sub>t</sub> (donde t significa átomos de oxígeno terminales) de heptamolibdato [12, 21, 23], estas especies se sulfuran fácilmente y por lo tanto implica la generación de sitios activos [21]. De los resultados anteriores, se puede concluir que los espectros Raman de catalizadores trimetálicos soportados en ST y STC, mostraron una alta dispersión de las especies de Mo y W en simetrías octaédricas y tetraédricas [14, 30].

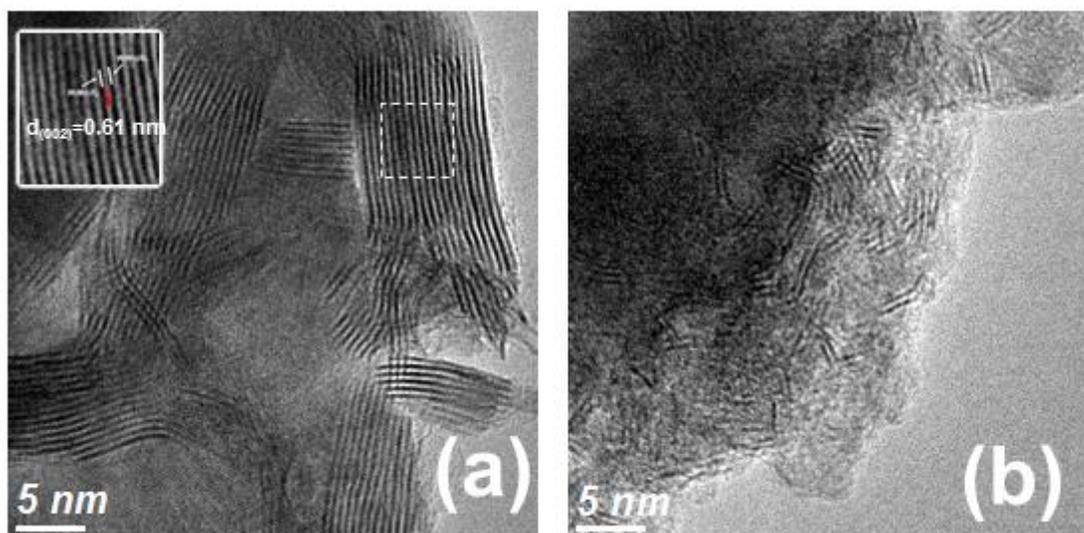
#### 4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Recientemente, investigadores han reportado que la distancia entre los planos (002) de las estructuras de los sulfuros de Mo (W) es de 0.58 nm -0.65 nm [21, 30, 31]. Además de que ha sido bien aceptado que la actividad de un catalizador soportado depende de la dispersión de las fases activas, morfología y sulfuración de metales. Por ello, se utilizó la técnica de caracterización de microscopía electrónica de transmisión (MET), con el objetivo de obtener la información correspondiente a la dispersión de las fases activas de Mo(W)S<sub>2</sub> en los catalizadores y la morfología de las mismas. En la [Figura 22 \(Apéndice A\)](#) se presenta el análisis de MET de los catalizadores trimetalicos. Las micrografías obtenidas son típicas de los materiales de HDS, en ellas se puede observar la presencia de laminillas de W(Mo)S<sub>2</sub>.

A simple vista se puede observar que la muestra CSTC ([Figura 19a](#)) existe una menor cantidad de cristalitos multilaminares y que estos tienen un mayor tamaño que aquellos observados en la micrografía del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Figura 19b](#)). Para cada cristalito se considera dos parámetros: la longitud  $\bar{L}$  de las líneas negras observadas, mismas que provienen de cristales de W(Mo)S<sub>2</sub> vistos a lo largo de la dirección del plano basal; el número de apilamiento  $\bar{N}$ , esto es el número de laminillas apiladas tridimensionalmente. Sin embargo, las micrografías no permiten obtener un valor verídico del promedio para estos dos parámetros.

Recientemente, investigadores han reportado que la distancia entre los planos (002) de las estructuras de los sulfuros de Mo (W) es de 0.58 nm -0.65 nm [21, 30, 31]. Para el catalizador soportado en oxido mixto (Si-Ti) la distancia

interplanar de las laminillas resultó ser de 0.61 nm valor que es consistente con el espaciamiento del seno de  $W(Mo)S_2$  (0.61 nm) reportado en la tarjeta de referencia correspondiente a  $MoS_2$ (JCPDS 00-037-1492) y  $WS_2$  (JCPDS No. 00-008-0237).

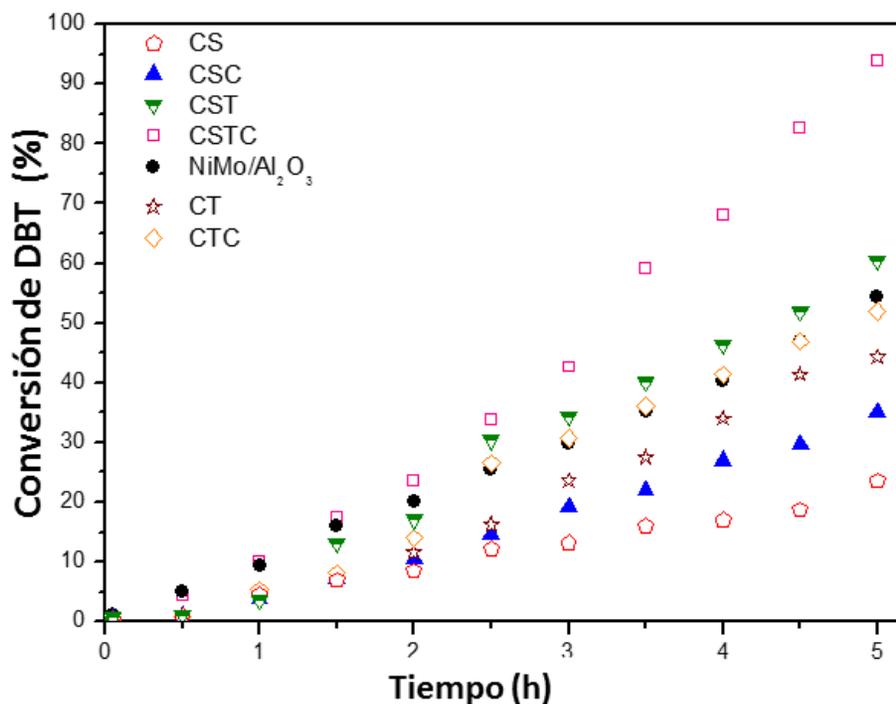


**Figura 19.** Imágenes de MET de los catalizadores sulfurados CSTC (a) y  $NiMo/Al_2O_3$  (b). En el recuadro se presenta las capas típicas de  $Mo(W)S_2$ .

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

Las actividades catalíticas se evaluaron en la reacción de HDS del DBT. Los experimentos fueron realizados en un reactor discontinuo durante 5 h a 320 °C, 5.3 MPa y agitación mecánica constante de 400 rpm. El reactor fue alimentado con 0.5 g de catalizador y una solución con un contenido equivalente a 500 ppm de S como DBT en n-heptano (75 mL) y presurizado con hidrógeno. Una vez que se alcanzó la temperatura experimental deseada, se realizaron muestreos cada 30 min hasta completar 5 h de reacción. El muestreo para el análisis cromatográfico se realizó durante el transcurso de cada ejecución, para determinar la conversión

de DBT frente al tiempo de reacción. Los resultados son presentados en la [Figura 20](#).



**Figura 20.** Conversión catalítica del DBT en función del tiempo a 320°C y 5.3 MPa de presión.

El mecanismo de reacción HDS del DBT presentado en la [Figura 2](#), comprende dos rutas de reacción paralelas: La ruta de desulfuración directa (DSD) que conduce a la formación de compuestos aromáticos libres de S y la ruta de hidrogenación (HID), donde S se elimina después de la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos [10, 13]. En el presente trabajo, los productos de reacción detectados por el análisis de cromatografía de gases, son el bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH).

Debido a que las rutas de reacción son paralelas, la selectividad se calcula mediante la ecuación:  $\frac{HID}{DSD} = \frac{[CHB]+[THDBT]}{[BF]}$ . Conforme al comportamiento catalítico observado, se asumió una velocidad de reacción de pseudo-orden cero, el gráfico de DBT convertido contra el tiempo se ajustó a una línea recta, lo cual permitió calcular el coeficiente de velocidad de reacción de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$k = \left[ \text{Pendiente} \left( \frac{1}{hr} \right) * \left( \frac{hr}{3600s} \right) * \left( \frac{1mol}{1000mmol} \right) * C_0 mmolDBT * \left( \frac{1}{gr_{cat}} \right) \right] \quad (3.5)$$

Donde:  $C_0$  concentración inicial de DBT.

Los valores obtenidos para las actividades y selectividades se encuentran reportados en la [Tabla 4.2](#), de la cual se observa que el catalizador que presenta un coeficiente intermedio de velocidad de reacción es CSTC, lo cual está relacionado con la capacidad de conversión del catalizador.

**Tabla 4.2.** Coeficiente de velocidad de reacción para los catalizadores NiMoW y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de HDS del DBT a 320°C y 5.3 MPa,

Catalizador	Conversión de DBT (%) <sup>+</sup>	Coeficiente de velocidad de reacción (×10 <sup>-8</sup> mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	$\frac{HID}{DSD}$ <sup>b</sup>
CS	23	24	0.42
CSC	35	32	0.37
CST	60	23	0.17
CSTC	94	26	0.03
CT	44	21	0.46
CTC	52	25	0.42
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	54	12	0.32

<sup>+</sup> Conversión a 5 h de reacción

<sup>a</sup> Catalizador comercial usado para comparación

<sup>b</sup> Determinación de selectividad a 5 h de reacción y fue evaluada

$$\text{como: } HI/DDS = \frac{[CHB] + [\gamma HDBT]}{[BF]}$$

Todos los catalizadores estudiados, incluido el catalizador comercial, muestran que tienen preferencia hacia la ruta DSD (los valores de selectividad están en paréntesis): CSTC (0.03) < CST (0.17) < NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.32) < CSC (0.37) < CS and CTC (0.42) < CT (0.46), esto es el resultado de la relación de la selectividad HID/DSD (ver [Tabla 4.2](#)). Este comportamiento se podría correlacionar con las micrografías obtenidas en MET respecto a la estructura y morfología de los materiales sintetizados, ya que la tendencia del número de apilamiento y longitud de las capas es diferente (CSTC y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los mejores catalizadores mostraron 94% y 60% de conversión de DBT para CSTC y CST, respectivamente, después de 5 h de reacción. En comparación con esos catalizadores, CS o CT exhibieron una actividad mucho menor (23% y 44% de conversión de DBT, respectivamente). La alta conversiones del catalizador CSTC con respecto a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se podría explicar considerando: (i) Los resultados de las propiedades texturales y así como las propiedades químicas del soporte (ii) La diferencia en la carga total de metal entre el catalizador comercial y el catalizador sintetizado [35, 49, 51]. (iii) Los cambios en la morfología (tamaño y número de capas) de la fase de sulfuro NiMoW inducida por la interacción metal-soporte [12, 21, 26, 34,51].

## Capítulo 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se llevó a cabo el desarrollo de catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en sílica, titanía y óxido mixto de sílica-titanía (relación atómica Si/Ti=1.5) y estos mismos soportes utilizando CTAB (como agente director de la estructura) preparados mediante el método Sol-Gel. Los catalizadores, fueron comparados en términos de conversión catalítica con un catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos demostraron que:

1.-Se encontró que el uso de CTAB aumenta el 31% de área superficial específica de los soportes, con excepción del soporte de sílica.

2.- Los resultados también indican que después de 5 h de reacción, el catalizador CSTC presentó la mayor conversión de DBT (94%), mientras que para el catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo un 54% de conversión. Todos los catalizadores estudiados favorecen la vía de reacción DDS. Estos resultados de conversión se atribuyen a la presencia de polimolibdato, politungstato y especies de níquel en coordinación octaédrica que se observaron por espectroscopias UV-Vis y Raman, siendo estas especies fáciles de sulfurar y por ende mostrando un aumento en la conversión catalítica en la HDS del DBT.

3.- El comportamiento del catalizador CSTC permite recomendarlo como un buen catalizador en la reacción HDS del DBT, el cual presenta una actividad catalítica superior a la del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado como referencia.

## Capítulo 6. PERSPETIVAS

A continuación, se plantean algunas ideas que podrían desarrollarse partiendo del trabajo llevado a cabo en la presente tesis:

Evaluación de los catalizadores NiMoW soportados en óxidos mixtos Si-Ti en la reacción de hidrodeshidrogenación y en la reacción conjunta de hidrodeshidrogenación-hidrodeshidrogenación, con el fin de analizar el efecto de las fases activas en la actividad conjunta. Esto permitirá evaluar el comportamiento de los materiales de una manera más completa y en una mezcla más representativa de los compuestos de petróleo.

El incorporar un cuarto metal al sistema una vez que se haya comprendido el papel y comportamiento de cada uno de los metales utilizados actualmente, así mismo estudiar su efecto en la reacción de HDS y HDS-HDN. El objetivo del cuarto metal además sería incrementar actividad catalítica y mejorar las propiedades del catalizador, así como el lograr disminuir costos al formular un catalizador de tipo híbrido.

## Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Murakami Y, (2019). Metal fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. 2<sup>nd</sup> Edition. Academic Press.
- [2] Quilfen C, Tassaing T, Uzio D, Aymonier C (2018) The Journal of Supercritical Fluids 141:104–112.
- [3] Masiol M, Squizzato S, Chalupa DC, Utell MJ, Rich DQ, Hopke PK (2018). Science of the Total Environment 633:59–70.
- [4] González J, Wang JA, Chen L, Manríquez M, Salmones J, Limas R, Arellano U (2018). Journal of Solid State Chemistry 263:100–114.
- [5] Kajornsak F, Kongkiat S. (2013). Chapter 4 – Current Catalytic Processes with Hybrid Materials and Composites for Heterogeneous Catalysis. Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts. Pages 79–104.
- [6] Tian Y, Emre S, Demirel MM, Faruque H (2018). Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 133:160–210.
- [7] Wu L, Liu Y (2016). Fuel 164:352-360.
- [8] Jarullah, AT, Mujtaba, IM, Wood AS (2011). Fuel 90 (6):2165-2181.
- [9] Yang, T, Jie Y, Li B, Kai X, Yan Z, Li R (2016). Fuel Processing Technology 148:19-27.
- [10] Bezergianni S, Dimitriadis A, Kikhtyanin O, Kubička D (2018). Progress in Energy and Combustion Science 68:29-64.
- [11] Marafi M, Stanislaus A, Furimsky E (2017). Chapter 3 - Hydroprocessing Technology. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition), 27-66.
- [12] Cervantes-Gaxiola ME, Arroyo-Albiter M, Pérez-Larios A, Balbuena PB, Espino-Valencia J (2013). Fuel 113:733–743.
- [13] Yehua H, Yanfen Z, Chunming X, Chang SH (2018). Fuel 221:144–158.
- [14] Méndez FJ, Bravo-Ascención G, González-Mota M, Puente-Lee I, Bokhimi, X, Klimova TE (2018). Catalysis Today 349:217-227.
- [15] Marafi M, Stanislaus A, Furimsky E (2017). Chapter 4 - Catalyst Deactivation. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition), 67-140.
- [16] Keil FJ (2013). Complexities in modeling of heterogeneous catalytic reactions. Computers and Mathematics with Applications 65(10):1674–1697.
- [17] Pecoraro TA, Chianelli RR (1981). Journal of Catalysis 67(2):430-445.
- [18] Yana Y, Daia Y, Yanga Y, Lapkin AA (2018). Applied Catalysis B: Environmental, 237:504–512.
- [19] De Los Reyes JA (2007). Applied Catalysis A: General 322:106–112.
- [20] Huirache-Acuña R, Alonso-Nuñez G, Rivera-Muñoz EM, Gutierrez O, Pawelec B (2016) In: *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*; Trimetallic sulfide catalysts for

- hydrodesulfurization. Saleh TA (ed), IGI Global book series ACME, (pp. 240-262).
- [21] Mendoza-Nieto, JA, Robles-Méndez F, Klimova TE (2015). *Catalysis Today* 250:47-59.
- [22] Venezia, AM, Murania R, Pantaleo G, La Parola, V, Scire S, Deganello G (2009). *Applied Catalysis A: General* 353(2):296-304.
- [23] Romero-Pérez A, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A (2010). *Applied Catalysis B: Environmental* 97(1): 257-268.
- [24] Hossain MM (2006). *Chemical Engineering Journal* 123(1): 15-23.
- [25] Yang Y, Ochoa-Hernández C, Pizarro P, Víctor A, Coronado JM, Serrano D P (2016). *Applied Catalysis B: Environmental* 197:206-213.
- [26] Nie H, Li H, Yang Q, Li D (2018). *Catalysis Today* 316:13-20.
- [27] Carvalho LS, Conceição KC, Mazzieri VA, Reyes P, Pieck CL, Carmo RM. (2012). *Applied Catalysis A: General* 419:156-163.
- [28] Kaluža L, Palcheva R, Spojakina A, Jirátová K, Tyuliev, G (2012). *Procedia Engineering* 42:873-884.
- [29] Rayo P, Ramírez J, Torres-Mancera P, Marroquín G, Maity SK, Ancheyta J (2012). *Fuel* 100:34-42.
- [30] Vít Z, Gulková D, Kaluža L, Kupčík J (2015). *Applied Catalysis B: Environmental* 179:44-53.
- [31] Xu J, Huang T, Fan Y (2017). *Applied Catalysis B: Environmental* 203:839-850.
- [32] Sintarako P, Praserttham P, Thammongkol V, Pokacharoenwatjana, B., Yuanglamyai W, Inthiwong C (2015). *Catalysis Communications* 62:89-94.
- [33] Díaz-García L, Santes V, Viveros-García T, Sánchez-Trujillo A, Ramírez-Salgado J, Ornelas C, Rodríguez-Castellón E (2017). *Catalysis Today* 282: 230–239.
- [34] Silva Neto AV, Leite ER, Silva VT, Zotin JL, Urquieta-González EA (2016). *Applied Catalysis A: General* 528:74-85.
- [35] Castillo-Villalón P, Ramírez J, Cuevas R, Vázquez P, Castañeda R (2016). *Catalysis Today* 259:140-149.
- [36] Cruz-Perez AE, Guevara-Lara A, Morales-Ceron JP, Alvarez-Hernandez A, Reyes JA, Massin L, Vrinat M (2011). *Catalysis Today* 172(1):203-208.
- [37] Xu CZ, Zheng MQ, Keng CHEN, Hui HU, Chen XH (2016). *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 44(8):943-953.
- [38] Zheng M, Hu H, Ye Z, Huang Q, Chen X (2019). *Journal of Hazardous Materials* 362:424–435.
- [39] Mogica-Betancourt JC, López-Benítez A, Montiel-López JR, Massin L, Aouine M, Vrinat M, Guevara-Lara A (2014). *Journal of Catalysis*, 313:9-23.
- [40] Pérez AEC, Jiménez YT, Alejo JJV, Zepeda TA, Márquez DMF, Ruedas MGR, Diaz de León JN (2016). *Catalysis Today* 271:28-34.

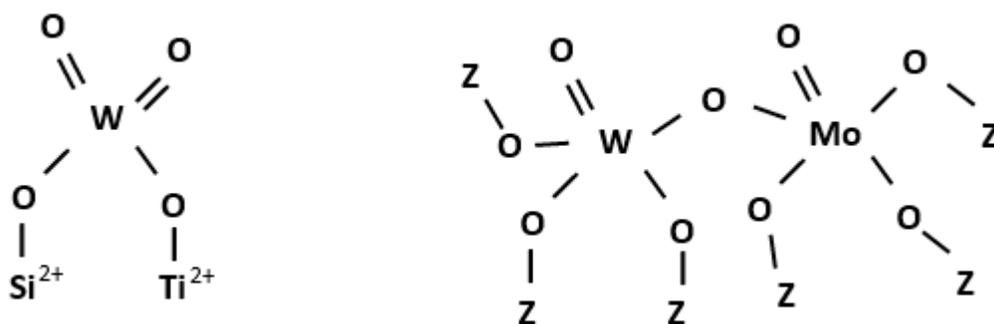
- [41] Ramos MA, Chianelli R, Enriquez-Carrejo JL, Gonzalez GA, Berhault G (2014). *Computational materials science* 84:18-22.
- [42] Hao C, Wang J, Cheng Q, Bai Y, Wang X, Yang Y (2017). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332:384-390
- [43] Park JW, Jung DS, Seo ME, Kim SY, Moon WJ, Shin CH, Seo G (2008). *Microporous and mesoporous materials* 112:458-466.
- [44] Abo-Riya M, Tantawy AH, El-Dougdoug W (2016). *Journal of Molecular Liquids* 221:642-650.
- [45] Zheng H, Guo W, Li S, Yin R, Wu Q, Feng X, Chang JS (2017). *Catalysis Communications* 88:68-72.
- [46] S. L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T. C. Ho, K. L. Riley, US patent.
- [47] Sharma G, Kumar D, Kumar A, Ala'a H, Pathania D, Naushad M, Mola GT (2017). *Materials Science and Engineering: C* 71:1216-1230.
- [48] Cong Liu et al. *J Catal* 387:170-185 (2020).
- [49] Gómez-Orozco SY, Huirache-Acuña R, Pawelec B, Fierro JLG, Rivera- Muñoz EM, Lara-Romero J, Alonso-Nuñez G (2018). *Catal Today* 305:152–161.
- [50] G. Alonso, G. Aguirre, L.A. Rivero, S. Fuentes (1998), *Inorganica Chemical Acta* 274:108-110.
- [51] Díaz de León. JN (2016). *Appl. Catal. B: Environ* 181:524-533.

## Capítulo 8. ANEXOS

### 8.1 Apéndice A

#### Estructura de las especies $WS_2$ y $MoS_2$ en catalizadores de hidrotratamiento

Como se ha mencionado en este trabajo, el tungsteno y molibdeno son utilizados como fase activa en catalizadores de hidrotratamiento. Lo anterior, ha derivado en que la mayoría de los investigadores sobre los sistemas para hidrodesulfuración se enfoquen en estos sulfuros ya que son homologos estructurales. En general, las estructuras de la fase sulfuro dependen fuertemente de los procesos de preparación y de la química de las soluciones de impregnación. Algunos autores han propuesto que el proceso de preparación se da en dos etapas [12, 30, 37], la primera involucraría la intervención de los hidroxilos superficiales del soporte en donde se daría una reacción entre los  $WOH$  ó  $MoOH$  del medio y los  $SiOH$  (o también  $TiOH$ ) de la superficie para formar  $Si-O-W$ . el segundo paso sería un rearrreglo estructural que derivaría en la formación de especies superficiales del tipo:

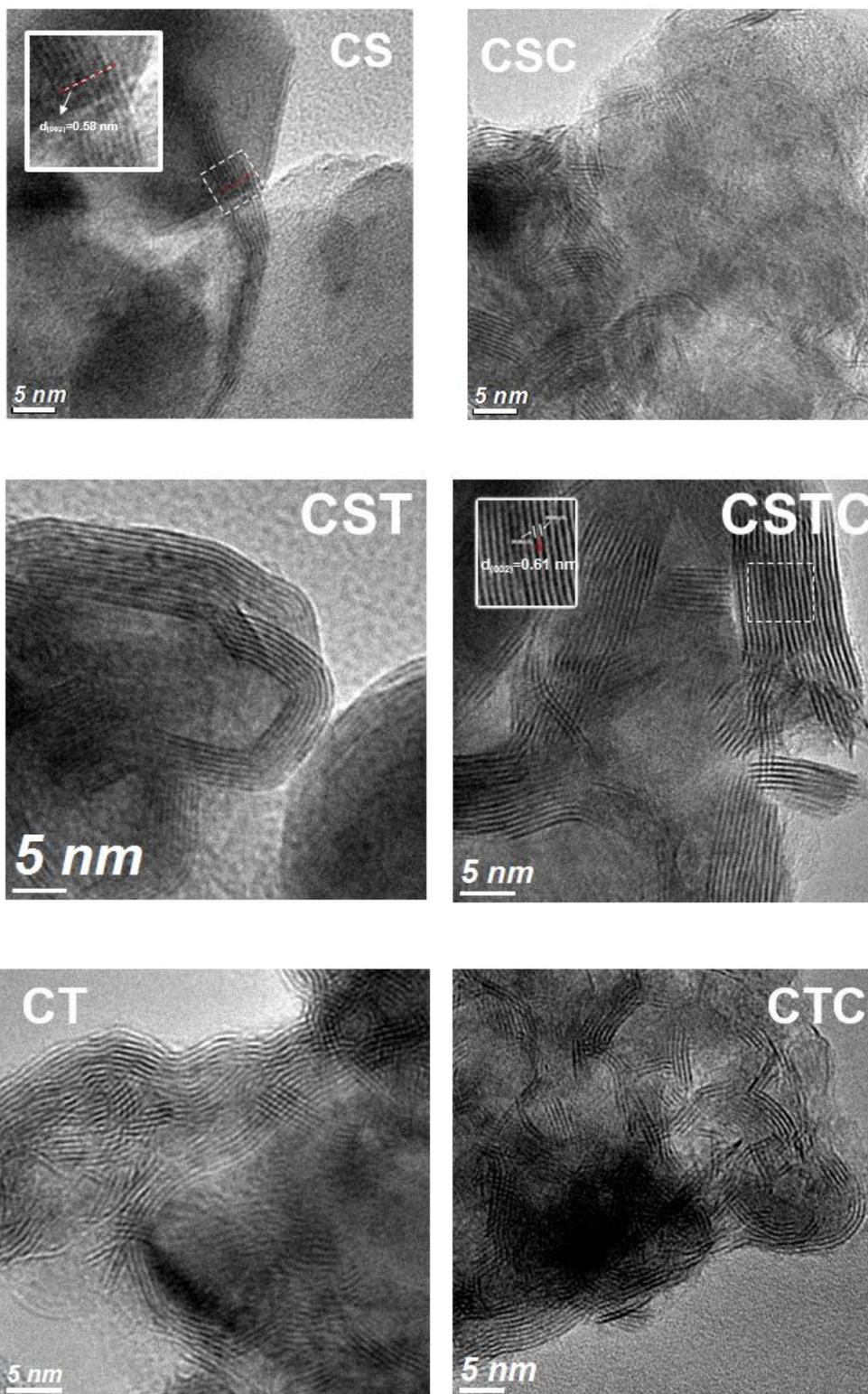


Z=W, Mo Si, Ti.

**Figura 21.** Arreglo estructural derivado de las especies superficiales de  $Mo(W)S_2$ .

Estas especies superficiales son determinantes ya que se ha demostrado que la fuerza de la interacción del W (o Mo) con el soporte impide la completa formación de la fase sulfuro [37, 40]. Es aceptado que después de la sulfuración el W (o Mo) está presente como disulfuro, con una estructura consistente en láminas de azufre-metal-azufre (por ejemplo, S-W-S) con espacios interplanares bien definidos. Diversos estudios han revelado que en este sistema la actividad catalítica está relacionada con los sitios a lo largo de los bordes de cada lamina de azufre-metal-azufre. Además, es en los bordes de éstas donde se localizan los átomos de promotor (Ni) que forman la fase Ni-W-S (o Ni-Mo-S). Debido a esto ha existido particular interés en obtener información detallada de la morfología de las fases de sulfuros. En especial estudios realizados con microscopía electrónica transmisión han demostrado el apilamiento, longitud, espaciamiento interlaminar e incluso dispersión de las láminas de  $WS_2$  (o  $MoS_2$ ) soportadas [34, 40].

En la [Figura 22](#), se presenta el análisis de MET de los catalizadores trimetalicos. Las micrografías obtenidas son típicas de los materiales de HDS, en ellas se puede observar la presencia de laminillas de  $W(Mo)S_2$ .



**Figura 22.** Imágenes de MET de los catalizadores trimetálicos. El recuadro blanco en CS y CSTC presentan la distancia interplanar de las capas típicas de Mo(W)S<sub>2</sub>.

## 8.2 Artículo

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis  
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01909-2>



### Improvement in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over supported NiMoW catalysts

Anayeli Yazmín Gallegos-Hernández<sup>1</sup> · Merced Martínez-Rosales<sup>2</sup> · José L. Rico<sup>3</sup> · M. Avalos-Borja<sup>1</sup>

Received: 24 September 2020 / Accepted: 19 November 2020  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2020

#### Abstract

Various supported NiMoW sulfided catalysts were synthesized and tested in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). The influence of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) on the properties of titania, silica and Si–Ti mixed oxide, prepared by sol–gel and used as supports, was evaluated. The active metals were then sequentially co-impregnated on the carrier. For all catalysts, the Ni/[Ni(MoW)] and Mo/W atomic ratios were kept constant and equal to 0.5 and 1, respectively. In addition, the total metal content was 18 wt% for each sample. All catalysts were characterized by BET, TEM, XRD and UV–Vis. The use of CTAB as a surfactant influences the textural properties of the supports. Among the studied samples, the best catalyst was NiMoW/Si–Ti, which showed a DBT conversion of 94% after 5 h of reaction at 320 °C and 5.3 MPa. For comparison, a commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was used as a reference.

**Keywords** Hydrodesulfurization of dibenzothiophene · Supported NiMoW catalysts

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01909-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ M. Avalos-Borja  
[miguel.avalos@ipicyt.edu.mx](mailto:miguel.avalos@ipicyt.edu.mx)

<sup>1</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4<sup>a</sup> sección, 78216 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato Unidad Noria Alta, 36050 Guanajuato, Gto, Mexico

<sup>3</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

Published online: 27 November 2020

Springer