



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE  
NiMo(W)S<sub>2</sub> SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE  
TiMg Y SU APLICACIÓN EN LA  
HIDRODESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO**

TESIS presentada por:

**I.Q. Pablo Jahir Peña Obeso**

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: **Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)**

Co-asesor: **Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola (FCQB-UAS)**

Morelia, Michoacán

Agosto del 2018

## RESUMEN

Síntesis y caracterización de catalizadores de NiMo(W)S<sub>2</sub> soportados en óxidos mixtos de TiMg y su aplicación en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno

I.Q. Pablo Jahir Peña Obeso

Maestría en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-asesor: Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

La demanda mundial de energía y, en particular, de los combustibles fósiles sigue creciendo. Aunado a lo anterior, 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 21, cuando la calidad de los crudos continúa disminuyendo en términos de incrementos del contenido de azufre y disminución de la gravedad API. Ahora bien, mejorar el desempeño de los catalizadores a base de sulfuros de Ni(Co)Mo(W) soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencionalmente utilizados en el proceso de Hidrodeshulfuración (HDS), modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría la más baja inversión para la industria de refinación. Por lo que en el presente proyecto se plantea la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la Hidrodeshulfuración de Dibenzotiofeno de catalizadores a base de sulfuro de NiMo(W) soportados en óxidos mixtos de TiMg variando el % en peso de MgO, y cuyo objetivo es obtener catalizadores con propiedades texturales y estructurales adecuadas y con mayor actividad catalítica que un catalizador de referencia NiMo(W)S/TiMg. Los soportes de óxidos mixtos fueron sintetizados por el método de sol-gel variando el % en peso de MgO (5, 10 y 15 %) y los catalizadores fueron sintetizados por el método de co-impregnación. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente los catalizadores fueron evaluados en la reacción de Hidrodeshulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

**Palabras clave:** Catálisis, Hidrotratamiento, Difracción de rayos X, Fisisorción de Nitrógeno, Tiotungstato de amonio.

**ABSTRACT**

Synthesis and characterization of NiMo(W)S<sub>2</sub> catalysts supported on TiMg mixed oxides in hydrodesulphurization of dibenzothiophene

I.Q. Pablo Jahir Peña Obeso

Maestría en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-asesor: Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

Global energy demand, particularly from fossil fuels, continues to grow. At the same time, oil refinery industries are facing great challenges due to very strict legislations concerning sulphur content in fuel and the decreasing quality of crude oil in terms of sulphur content and API gravity. That said, improving catalyst performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based Ni(Co)Mo(W) sulphide catalysts in the hydrodesulphurization process (HDS) by modifying the nature of the active phase or the catalyst support presents the best investment in the refining industry. For this purpose, this project focuses on the synthesis, characterization and catalytic evaluation of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene using NiMo(W) sulfide catalysts supported by TiMg mixed oxides with varying MgO wt. % in order to obtain catalysts with better textural and structural properties compared with that of a NiMo(W)S/TiMg catalyst used as a reference. The mixed oxide supports were synthesized using the sol-gel method with varying MgO wt. % (5, 10 and 15 %) and the catalysts were synthesized using the co-impregnation method. The supports were studied using the N<sub>2</sub> physisorption characterization technique while the catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption and transmission electron microscopy (TEM) characterization techniques.

**Keywords:** Catalysis, Hydrotreatment, X-ray diffraction, Nitrogen physisorption, Ammonium thiotungstate.

---

---

**Índice**

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>viii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>ix</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>xii</b>
<b>Agradecimientos:</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Generalidades</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivo</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Justificación</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Hipótesis</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 2: Marco Teórico</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Proceso de Hidrotratamiento (HDT)</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Catalizadores convencionales</b>	<b>8</b>
<b>2.4 Desarrollo de Catalizadores para Hidrodesulfuración</b>	<b>10</b>
<b>2.5 Uso de Ni como promotor</b>	<b>12</b>
<b>2.6 Uso de TiO<sub>2</sub> en soporte</b>	<b>13</b>
<b>2.7 Uso de MgO como soporte</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 3 Metodología</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Síntesis de los soportes</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Síntesis de tiotungstato de amonio y tiomolibdato de amonio</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Síntesis del Tiomolibdato de Amonio (TMA)</b>	<b>18</b>
<b>3.4 Síntesis de los catalizadores</b>	<b>18</b>
<b>3.5 Caracterización de los materiales</b>	<b>19</b>
<b>3.6 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo 4. Resultados</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Punto isoeléctrico</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Difracción de Rayos X (DRX)</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Fisisorción de N<sub>2</sub></b>	<b>25</b>
<b>4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)</b>	<b>31</b>

<b>4.4 Actividad Catalítica y selectividad</b>	<b>35</b>
<b>Capítulo V. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>44</b>

**Lista de Figuras**

Figura 1.	Ilustración del proceso de desulfuración [10].	7
Figura 2.	Representación esquemática del modelo de Co-Mo-S bajo condiciones de reacción. El Co está presente en tres fases diferentes. (1) nanopartículas activas de Co-Mo-S; (2) sulfuro de cobalto termodinámicamente estable ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ); (3) Co disperso en el soporte de Alúmina [12].	9
Figura 3.	Opciones para mejorar los catalizadores destinados a HDS.	10
Figura 4.	Opciones para mejorar los catalizadores destinados a HDS [13].	11
Figura 5.	Constantes de velocidad en la hidrodesulfuración de tiofeno, dibenzotiofeno y 4-6 dimetil dibenzotiofeno en catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en $\text{TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ [16].	12
Figura 6.	Proceso para la síntesis de los óxidos mixtos TiMg.	17
Figura 7.	Proceso para la síntesis de los catalizadores sulfurados.	19
Figura 8.	Potencial Z de los soportes de óxido mixto TiMg en función de pH. $T = 25^\circ\text{C}$	23
Figura 9.	Patrones de DRX de los catalizadores NiMoS/TiMg.	24
Figura 10.	Patrones de DRX de los catalizadores NiWS/TiMg.	25
Figura 11.	Isotermas de adsorción-desorción de los soportes de óxidos mixtos de TiMg.	26
Figura 12.	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg.	27
Figura 13.	Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxido mixto TiMg.	28

Figura 14. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg.	29
Figura 15. Imágenes por microscopia electrónica de transmisión para el catalizador NiMoS/TiMg 05.	32
Figura 16. Imágenes por microscopia electrónica de transmisión para el catalizador NiMoS/TiMg 15.	32
Figura 17. Imágenes por microscopia electrónica de transmisión para el catalizador NiWS/TiMg 05.	33
Figura 18. Imágenes por microscopia electrónica de transmisión para el catalizador NiWS/TiMg 10.	33
Figura 19. Distribución de longitud de lámina para el catalizador NiMoS/TiMg 05y NiMoS/TiMg 15.	34
Figura 20. Distribución de longitud de lámina para el catalizador NiWS/TiMg 05y NiWS/TiMg 10.	35
Figura 21. Conversión de DBT a través del tiempo para los catalizadores NiMoS/TiMg durante la reacción HDS de dibenzotiofeno.	36
Figura 22. Conversión de DBT a través del tiempo para los catalizadores NiWS/TiMg durante la reacción HDS de dibenzotiofeno.	37
Figura 23. Selectividad como una función de la conversión en los catalizadores NiMoS/TiMg.	38
Figura 24. Selectividad como una función de la conversión en los catalizadores NiWS/TiMg.	38

**Lista de Tablas**

Tabla 1.	Nivel de azufre en diesel propuesto y legislado	6
Tabla 2.	Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los soportes de óxidos mixtos de TiMg.	30
Tabla 3.	Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los catalizadores bimetálicos sulfurados.	31
Tabla 4.	% Conversión de DBT, constante de velocidad de reacción (k) y selectividad (HID/DSD).	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

**Nomenclatura**

$\eta_{\text{DBT}}$	Moles de dibenzotiofeno
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alúmina
$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Tri-sec-butóxido de aluminio
AlMg	Alúmina-Magnesia
AlTi	Alúmina-Titania
API	Grados API (American Petroleum Institute)
ASE	Área superficial específica
BF	Bifenilo
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexíl benceno
$\text{CoAlO}_4$	Aluminato de cobalto
$\text{CoMoO}_4$	Molibdato de cobalto
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
DDS	Hidrodesulfuración directa
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetil-dibenzotiofeno
DRX	Difracción de rayos X
HID	Hidrogenación
HDN	Hidrodesnitrogenación

HDT	Hidrotratamiento
k	Constante de velocidad de reacción
Mg(CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Carbonato de magnesio
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de magnesio hexahidratado
MgO	Oxido de magnesio
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Especies de molibdatos en coordinación tetraédrica
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>-6</sup>	Especies de polimolibdatos en coordinación octaédrica
MoS <sub>2</sub>	Disulfuro de molibdeno
MoS <sub>3</sub>	Trisulfuro de molibdeno
Nb	Niobio
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
(NH) <sub>4</sub> S	Sulfuro de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Heptamolibdato de amonio hidratado
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Molibdato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	Tiomolibdato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	Tiotungstato de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>39</sub>	Metatungstato de amonio

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hidratado
NiO	Oxido de níquel
NiS	Sulfuro de níquel
$\text{NiWO}_4$	Tungstato de níquel
nm	Nanómetro
$\text{OH}^-$	Ion Hidróxido
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	Butóxido de titanio
TiMg	Óxido mixto de titanio y magnesio
TMA	Tiomolibdato de amonio
$\text{TiO}_2$	Oxido de titanio
TTA	Tiotungstato de amonio
u.a.	Unidades arbitrarias
v/v	Volumen/volumen
$\text{WO}_3$	Trióxido de tungsteno
$\text{WS}_2$	Disulfuro de tungsteno
$X_{\text{DBT}}$	Fracción de conversión
Z	Estado de oxidación para un catión

## **Dedicatoria**

Este proyecto no hubiese sido posible sin la ayuda de las personas que me apoyaron durante mi vida. Es por esto que esta tesis se la dedico con gran felicidad y orgullo a:

Mis padres: María Luz Obeso Alvarado y Regulo Peña Álvarez. Primero por darme la vida, la cual eh disfrutado muchísimo. Y segundo por siempre apoyarme y dejarme ser yo mismo, lo cual es una de las cosas que más valoro.

Mis padrinos: Michael Munguia y Balbina Ramos por enseñarme los valores de la vida y quienes para mí siempre serán un ejemplo a seguir.

Mi tío y tía: Román Sánchez y Guadalupe Obeso † por darme la oportunidad de superarme en todos los aspectos de mi vida.

Mi hermano y hermana: Jesus Peña y Maria Luz Peña, por siempre estar a mi lado.

Mis tías: Verónica Obeso y Adriana Obeso por los consejos y guianza que me han dado. Siempre eh podido confiar en ustedes sin importar en qué tipo de situación me encuentro.

A mis amigos: Jesus Nuñez y Mayra Saucedo por dejarme compartir hogar con ustedes. Siempre me sentí seguro y nunca olvidare los momentos que pasamos juntos.

A mis amigos: Guillermo Aguilar y Maricruz Juárez, estar con ustedes es como estar con familia.

A mis amigos y compañeros de la maestría: en especial a Iliana Chijate, Cesar Huerta, Azucena Ulloa y Natali Zarza, pasamos muchos momentos divertidos y espero que sigamos haciéndolo.

A mis asesores: Dr. Rafael Huirache y Dra. Maritza Cervantes por darme todas las herramientas necesarias para lograr esta meta. Los admiro mucho.

**Agradecimientos:**

Por sus consejos, sus asesorías, y la ayuda en manejo de equipo me gustaría agradecer a mis compañeros con los que compartí el laboratorio. En especial a:

Dr. José Luis Rico Cerda

Dr. Manuel Arroyo Albiter

Dr. José Apolinar Cortés

M.C. Santiago Guervara Martinez

M.C. Manuel Robles Melgarejo

M.C Adriana Vázquez Guerrero

M.C. Juan Andrés Medina Cervantes

## Capítulo 1: Introducción

### 1.1 Generalidades

Típicamente los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotratamiento (HDT) del petróleo son los sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni y soportados en alúmina. Sin embargo, para cumplir con los límites de concentración de azufre en los combustibles establecidos en las normas como la NOM-016-CRE-2016 se han desarrollado nuevos materiales catalíticos mediante cambios principalmente en la fase activa, modificación de los soportes y cambios de formulación con el objetivo de incrementar la actividad en hidrodesulfuración de compuestos refractarios de azufre tales como el dibenzotiofeno y sus derivados alquilo-sustituídos, ya que pertenecen a los compuestos más difíciles de desulfurar en las corrientes del petróleo. A raíz de esto, se sintetizó y patentó un catalizador trimetálico a base de sulfuro de NiMoW no soportado, el cual se ha reportado que puede ser hasta tres veces más activo que los catalizadores industriales, sin embargo, presenta la desventaja de costo elevado y poca utilización de los componentes activos [1]. Además, diversos grupos de investigación han venido desarrollando modificaciones en los soportes utilizados entre los que destacan los óxidos de Aluminio-Titanio, ya que estos óxidos binarios pueden facilitar la reducción y sulfuración de las fases activas de Mo y W; y por lo tanto ayudar en la formación de sitios activos de las especies de óxidos de Mo octaédricas; necesarias para una buena actividad en hidrodesulfuración (HDS) [2]. Por otro lado, el MgO ha sido propuesto como soporte para catalizadores de HDT ya que puede actuar como promotor de las propiedades superficiales del soporte generando sitios ácido-base, sin embargo, la hidratación es uno de los serios problemas en los soportes de MgO puro debido a que reacciona muy fácilmente con la humedad del aire para formar  $Mg(OH)_2$  y  $Mg(CO_2)_3$  [3], por lo que son necesarios otros soportes o aglutinantes para incorporarlos a éste y proveer un soporte práctico [4]. Aun así, se ha reportado que la presencia de magnesio en catalizadores aumenta la estabilidad térmica, disminuye el tamaño de cristal de los materiales y favorece la resistencia a la formación de coque. Las propiedades básicas del MgO

pueden aumentar la interacción entre el soporte y las fases activas ácidas del catalizador y es por esto que los soportes de óxidos mixtos de AlMg y TiMg podrían presentar propiedades estructurales, texturales y superficiales adecuadas, de tal forma que estos óxidos puedan considerarse como soportes atractivos para catalizadores destinados a la reacción de hidrodesulfuración (HDS). Dos estudios previos reportaron que el óxido mixto de AlTiMg puede ser un soporte adecuado para catalizadores a base de sulfuro de NiMoW con mejores propiedades que el soporte de óxido mixto de AlTi [5,6]. Debido a que en la literatura no existen reportes del efecto de la incorporación de MgO en soportes de TiO<sub>2</sub> en los que las fases activas son sintetizadas a partir de tiosales de amonio promovidas con níquel, en este trabajo se propone la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores de NiMoS y NiWS soportados en óxidos mixtos de TiMg(x) donde x=5, 10 y 15% en peso de MgO con el objetivo de analizar el efecto del % en peso de MgO sobre las propiedades fisicoquímicas así como su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

## 1.2 Objetivo

### Objetivo General

Estudiar el efecto del contenido de MgO para diferentes catalizadores a base de sulfuros de NiMo(W) soportados en óxidos mixtos de TiMg mediante la caracterización de sus propiedades texturales, estructurales y superficiales, así como evaluar su actividad en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

### Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones para la síntesis de diferentes soportes de óxidos mixtos de TiMg(x), donde x= 5, 10 y 15% en peso de MgO.
- Establecer las condiciones para la síntesis de los catalizadores de NiMo(W)S<sub>2</sub> soportados en óxidos mixtos de TiMg(x).

- Obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes de óxidos mixtos TiMg por fisiorción de nitrógeno.
- Obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de NiMo(W)S<sub>2</sub> soportados en óxidos mixtos de TiMg(x) mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisiorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de Transmisión (TEM).
- Evaluar los catalizadores en la reacción de HDS de una molécula modelo (DBT) para determinar la conversión, la cinética de reacción y selectividad.
- Analizar los resultados de las propiedades fisicoquímicas de los materiales propuestos y buscar una correlación con la información obtenida en la reacción de HDS de DBT.

### 1.3 Justificación

Debido a la creciente preocupación respecto a que el petróleo es un recurso no renovable, es muy importante tratar de aprovecharlo lo más eficazmente posible, y al mismo tiempo limitar su impacto ambiental, mediante la reducción de los niveles de azufre y aromáticos en los combustibles. En este sentido, las legislaciones son cada vez más estrictas en cuanto al contenido de azufre en los combustibles fósiles, y cumplir con sus requisitos es un gran desafío para la industria de refinación del petróleo. En los países más desarrollados el límite permitido de azufre en el diesel se ha restringido a 10 ó 15 ppm. México, por su parte enfrenta una problemática seria dado que su norma exige que se produzcan combustibles con 15 ppm de azufre (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005), los cuales podrían producirse con nuevos catalizadores. Sin embargo, las fracciones de petróleo procesadas en las unidades de hidrodeshulfuración son cada vez más pesadas y contienen mayor concentración de compuestos de azufre, nitrógeno y organometálicos. Por tal motivo es necesario el desarrollo de catalizadores con mejores propiedades texturales, superficiales y estructurales, las cuales les permitan exhibir mejores rendimientos en la reacción de hidrodeshulfuración. La utilización del MgO puede ser una manera de mejorar estos catalizadores, ya que se ha reportado que la incorporación de MgO mejora las propiedades texturales, aumenta la estabilidad térmica, disminuye el

tamaño de los cristales de las fases activas y favorece la resistencia a la formación de coque.

#### **1.4 Hipótesis**

Es posible que la incorporación de pequeñas cantidades de MgO en el soporte de TiO<sub>2</sub> pueda mejorar las propiedades fisicoquímicas de catalizadores a base de sulfuro de NiMo y NiW y como resultado obtener catalizadores con mejor actividad catalítica para la reacción de hidrodesulfuración.

## Capítulo 2: Marco Teórico

### 2.1 Proceso de Hidrotratamiento (HDT)

El Proceso de Hidrotratamiento es una etapa en la refinación de petróleo que consiste en tratar corrientes derivadas del petróleo a condiciones de temperatura y presión de hidrógeno relativamente elevadas con la finalidad de eliminar heteroátomos tales como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, en particular el níquel y el vanadio [7].

El desempeño de las unidades de HDT se establece por las normas internacionales sobre el contenido de azufre en la gasolina y el diésel. Países como Estados Unidos y Canadá establecieron normas que solo permite 15 ppm de azufre (Tabla 1). La mayoría de los países Europeos implementaron normas para reducir el nivel de azufre a menos de 50 ppm y en algunas partes hasta 10 ppm como lo demuestra la tabla 1.

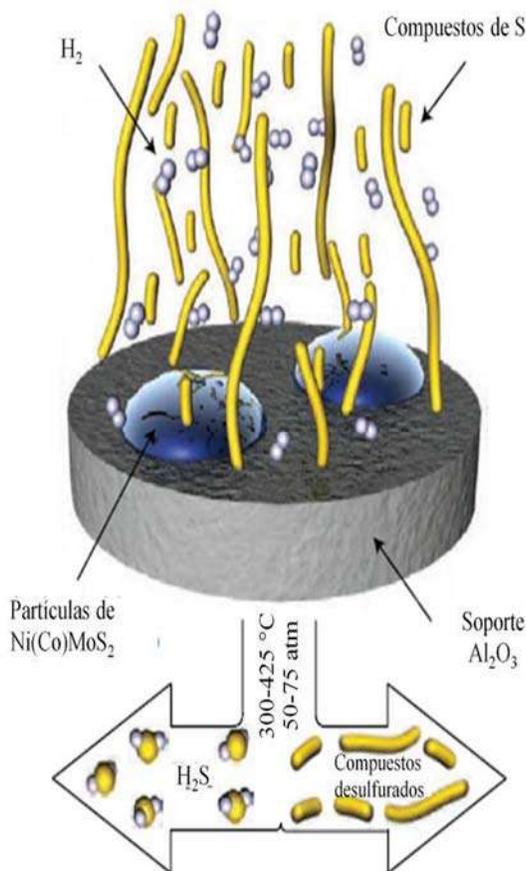
Para lograr estos objetivos, las refinerías pueden implementar diferentes soluciones: la primera es procesar el petróleo crudo con bajos niveles de azufre, lo cual en términos de aprovisionamiento es poco viable. También se puede aumentar el tamaño de los reactores o multiplicar su número, esta solución obliga contratar nuevas tecnologías para la buena distribución de la carga en el lecho catalítico y la inversión es muy importante, sin mencionar los problemas de espacio. Otra opción es aumentar la presión de  $H_2$ , sin embargo todas las unidades de HDT instaladas en las refinerías pueden operar a presiones elevadas. Por último, mejorar el desempeño de los catalizadores e incrementar la actividad de fase activa, presentaría la más baja inversión para las refinerías [8,9].

Tabla 1. Nivel de azufre en diesel propuesto y legislado

Región	Año	Diesel (ppm) Propuesto o voluntario
Unión Europea	2005	50
	2009	10 (Norma Euro 5)
USA y Canadá	2007	500
	2010	15 (EPA)
Japón	2004	50
	2007	10 (JIS K 2204:2007)
Korea	2006	50
	2010	10 (Clean Air Conservation Act)
Australia	2006	50
	2009	10 (Fuel Standard (Automotive Diesel) Amendment Determination 2009)
México	2005	500
	2016	15 (NOM-016-CRE-2016)

## 2.2 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)

Para eliminar el azufre de las corrientes del petróleo se hace uso de la hidrodesulfuración (HDS). La HDS es una reacción catalítica donde reacciona el hidrógeno con moléculas que contienen azufre en presencia de un catalizador para remover este elemento y al mismo tiempo, saturar dichas moléculas para mejorar la calidad y estabilidad de la carga sin modificar significativamente su peso molecular promedio (Figura 1). La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



**Figura 1. Ilustración del proceso de desulfuración [10].**

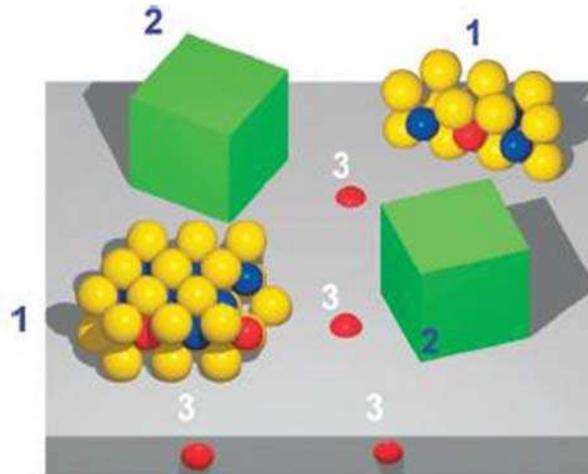
Para las condiciones de operación, la HDS normalmente se lleva a cabo de 300 a 423 K y presión de 55 a 70 atm, los valores exactos dependen de las condiciones de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos deseado. Los

reactores más utilizados son los de lecho fijo y la alimentación puede realizarse tanto en fase vapor como en mezcla líquida y vapor. Los reactivos se alimentan por la parte superior del reactor y se mezclan con una corriente de  $H_2$  y se hacen descender por el reactor, atravesando el lecho catalítico. En algunos casos, dado que las reacciones involucradas son exotérmicas, el lecho catalítico se divide en varias secciones, y entre cada dos de ellas se inyecta hidrógeno frío para el control de temperatura [10].

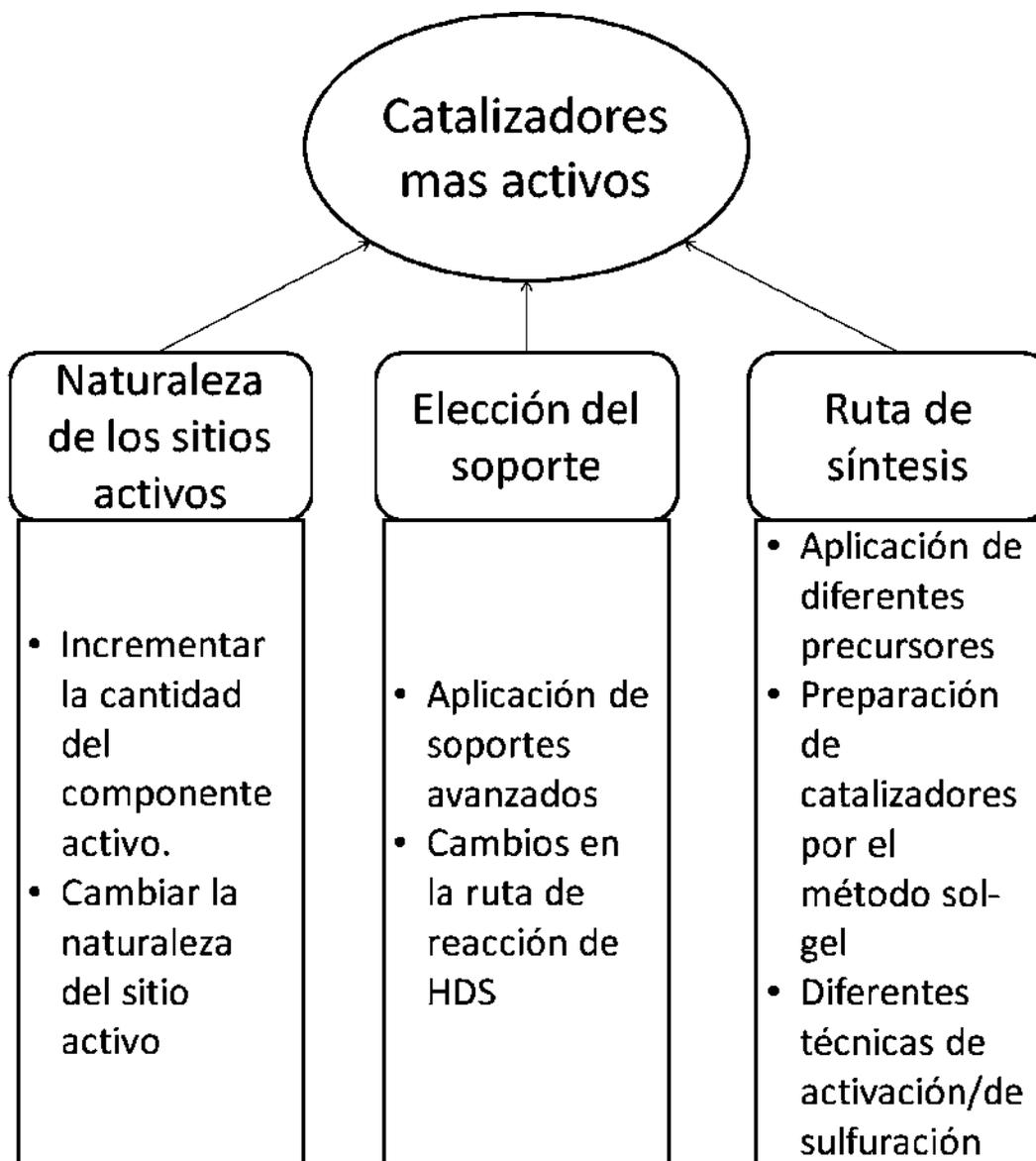
### **2.3 Catalizadores convencionales**

Los catalizadores más utilizados, están formados por metales de transición del grupo VI promovidos por elementos del grupo VIII soportados sobre óxidos mixtos con alta área superficial como la alúmina. Estos catalizadores han sido utilizados en la industria desde hace 60 años. La figura 2 muestra un ejemplo de un catalizador con diferentes fases activas soportado en alúmina. La fase 1 de la figura muestra nanopartículas activas del tipo Co-Mo-S. Se puede observar que estas fases activas tienen una configuración geométrica específica y la manera en que las partículas se acomodan es en forma de capas. La fase 2 muestra la configuración geométrica termodinámicamente estable ( $Co_9S_8$ ). La fase 3 de la figura muestra Co disperso en el soporte. Solo las partículas del tipo CoMoS son activas catalíticamente para HDS [11].

Sin embargo, para satisfacer las normas ambientales, es necesario el diseño de catalizadores para hidrodesulfuración más activos. Esto se puede lograr desarrollando nuevas fases activas y/o la modificación del soporte comúnmente utilizado (Figura 3).



**Figura 2. Representación esquemática del modelo de Co-Mo-S bajo condiciones de reacción. El Co está presente en tres fases diferentes. (1) nanopartículas activas de Co-Mo-S; (2) sulfuro de cobalto termodinámicamente estable ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ); (3) Co disperso en el soporte de Alúmina [12].**



**Figura 3. Opciones para mejorar los catalizadores destinados a HDS.**

#### **2.4 Desarrollo de Catalizadores para Hidrodesulfuración**

La síntesis y evaluación de un catalizador trimetálico de NiMoW no soportado, conocido como NEBULA, demostró ser más efectivo que los catalizadores convencionales utilizados en el proceso de HDS [1]. La figura 4 presenta la evolución de los catalizadores para HDS hasta llegar al catalizador NEBULA. Estudios experimentales y teóricos de catalizadores a base de sulfuros de NiMoW, NiMo y NiW han demostrado resultados más favorables para los catalizadores

trimetálicos en comparación con los catalizadores bimetálicos. Experimentalmente, los catalizadores trimetálicos NiMoWS han presentado una mayor dispersión de los metales sobre el soporte (óxido mixto de AlTiMg) en comparación con los catalizadores bimetálicos [6]. Además, cálculos por la Teoría de Densidad Funcional (TDF) han demostrado que los catalizadores trimetálicos DE NiMoWS son formados con más facilidad y por lo tanto, presentan mayor actividad que los catalizadores bimetálicos [6].

Sin embargo, aunque los catalizadores NiMoWS presentan una actividad elevada comparándolos con catalizadores convencionales, estos presentan la desventaja de costo elevado y bajo uso de sus sitios activos. Por esta razón, es necesario continuar con la mejora y propuesta de nuevos métodos de síntesis que permitan mantener o incrementar la actividad de este tipo de materiales; así como la propuesta de soportes con propiedades texturales, estructurales y superficiales adecuadas que permitan obtener una distribución apropiada de las fases activas.

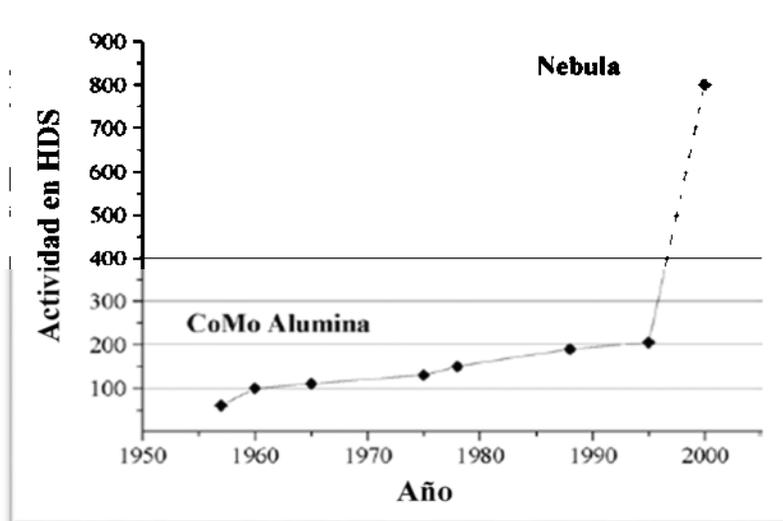
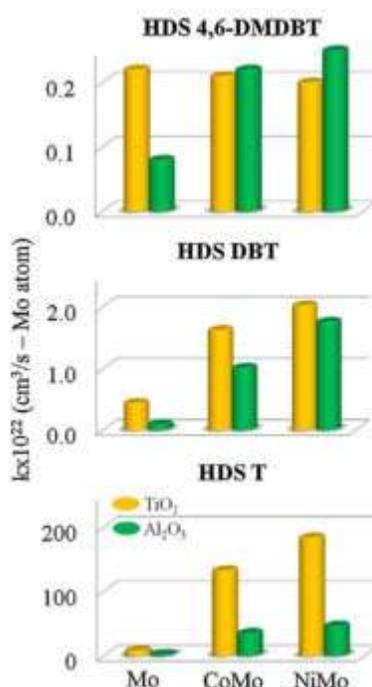


Figura 4. Opciones para mejorar los catalizadores destinados a HDS [13].

## 2.5 Uso de Ni como promotor

Se han hecho estudios los últimos años para comparar la utilización de níquel como promotor para los procesos de hidrodesulfuración con respecto al uso de otros promotores. Se ha reportado que catalizadores fosfomolibdicos soportados en sílica muestran una mejor actividad catalítica cuando son promovidos por Ni en vez de Co [14]. Otra ventaja que se ha reportado es el efecto inhibitor de CO que ocurre en catalizadores de  $\text{CoMoS}_2$  el cual no fue presentado en catalizadores de  $\text{NiMoS}_2$  [15]. Por último, se han hecho estudios donde se comparó la actividad catalítica entre catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en alumina y titania (Figura 5) donde se muestra que los catalizadores promovidos por Ni muestran mejores actividades catalíticas en comparación con los catalizadores promovidos por Co [16].



**Figura 5. Constantes de velocidad en la hidrodesulfuración de tiofeno, dibenzotiofeno y 4-6 dimetil dibenzotiofeno en catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [16].**

## 2.6 Uso de TiO<sub>2</sub> en soporte

La modificación de los soportes utilizados para la mejora de los catalizadores destinados al procesos de hidrodesulfuración ha tenido importantes avances, ya que el soporte juega un papel importante en la dispersión de los componentes activos y en las funcionalidades catalíticas a través de la interacción metal-soporte [17]. Catalizadores con componentes activos Ni(Co) y Mo(W) soportados en TiO<sub>2</sub> muestran mejores actividades que catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Incluso, estos catalizadores bimetálicos soportados en óxidos mixtos de AlTi presentan mejores propiedades que el TiO<sub>2</sub>, el cual posee inestabilidad térmica, baja área superficial y propiedades mecánicas no adecuadas para ser utilizado como soporte para catalizadores destinados a HDT [18]. Por otra parte, la modificación de los soportes utilizando TiO<sub>2</sub> en catalizadores a base de sulfuro de Mo elimina la mayor parte de los grupos hidróxilo de la superficie y evita la formación de especies de Mo tetraédricas, originando un incremento de las especies activas de Mo octaédricas, debido que este tipo de sitios exhiben actividades de HDS elevadas, por lo tanto se puede concluir que mejora su actividad [2].

## 2.7 Uso de MgO como soporte

El uso de MgO para la modificación de los soportes en catalizadores destinados a la HDS también ha sido propuesto [19]. La electronegatividad del ion Mg<sup>+2</sup> es menor que la del ion metal Al<sup>+3</sup> y Ti<sup>+4</sup>, lo que conlleva a una menor fuerza de enlace metal-O y por lo tanto puede facilitar la interacción entre el soporte-metal [8]. Es por esto que el MgO actúa como promotor de las propiedades superficiales del soporte, tales como la generación de sitios ácido-base y la basicidad del soporte para catalizadores bimetálicos NiMoS [20,21]. Las propiedades del MgO pueden proveer una favorable interacción entre el soporte y las especies ácidas de Mo, y como resultado, incrementar la formación de especies sulfuradas altamente dispersas en catalizadores bimetálicos de CoMo y NiMo [4,22]. Las propiedades de MgO también pueden inhibir la formación de coque, lo cual ocurre comúnmente en catalizadores de MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en alúmina [22]. Sin embargo, una de las principales desventajas al utilizar el MgO como soporte es la hidratación, debido a

que este reacciona fácilmente con la humedad y forma  $Mg(OH)_2$  y  $Mg(CO_3)_2$  cuando está expuesto al ambiente durante tiempos prolongados o durante la impregnación en solución acuosa [3,20]. Es por ello que el MgO ha sido propuesto para ser utilizado en soportes de óxidos mixtos.

Entre las investigaciones que se han hecho sobre catalizadores soportados en óxidos mixtos con MgO, se ha reportado que en catalizadores de  $MoS_2$  y  $NiMoS$  soportados en óxidos mixtos de AlMg la adición de pequeñas cantidades de MgO a el  $Al_2O_3$  no cambia la estructura del  $Al_2O_3$  [22]. Estudios realizados en estos catalizadores monometálicos y/o bimetálicos soportados reportan una mejora en los valores de áreas superficiales específicas y una distribución de tamaño de poro dentro del intervalo de mesoporos lo cual es deseable para el hidrotratamiento de crudo [23]. Para catalizadores de CoMo, se ha presentado que la utilización de AlMg muestra una mejora en la dispersión de las especies de Co y Mo a medida que se aumenta el contenido de MgO en los catalizadores. Estas especies se encuentran en pequeños grupos de polimolibdatos con enlaces Mo-O-Co y por lo general la presencia de estas aumentaron con el contenido de MgO, lo que provocó una mejora en la actividad catalítica [8]. Otros estudios utilizando catalizadores similares mostraron que la adición de MgO a los soportes de alúmina reportan una dispersión uniforme de MgO en el  $Al_2O_3$  [9]. Por el contrario, para catalizadores de NiMo soportados en óxidos mixtos de AlMg, se reportó una reducción en la conversión con respecto al aumento en la adición del contenido MgO en los catalizadores debido a la formación de especies NiO-MgO que reducen el efecto promotor de Ni [22]. Por otro lado, se reportaron elevadas actividades para catalizadores a base de NiMo/AlMg, debido probablemente a la formación de especies de  $Ni^{+2}$  interactuando con  $MoO_4^{+2}$  y  $Mo_7O_{24}^{-6}$  [23]. Para catalizadores de NiW soportados en AlMg, se mostró que la adición de 5% en peso de MgO facilita la sulfuración de las especies de W [24].

De igual manera se han estudiado las propiedades de catalizadores soportados en óxidos mixtos de TiMg, específicamente para catalizadores NiW soportados en TiMg, los resultados muestran una mayor área superficial, la ausencia

de especies NiO y NiWO<sub>4</sub>, una mejor dispersión de las especies de Ni y W, y la presencia de W en coordinación octaédrica y Ni en coordinación tetraédrica, por lo que la adición de titania a la magnesia, disminuye la interacción metal-Mg y mejora la actividad catalítica [25].

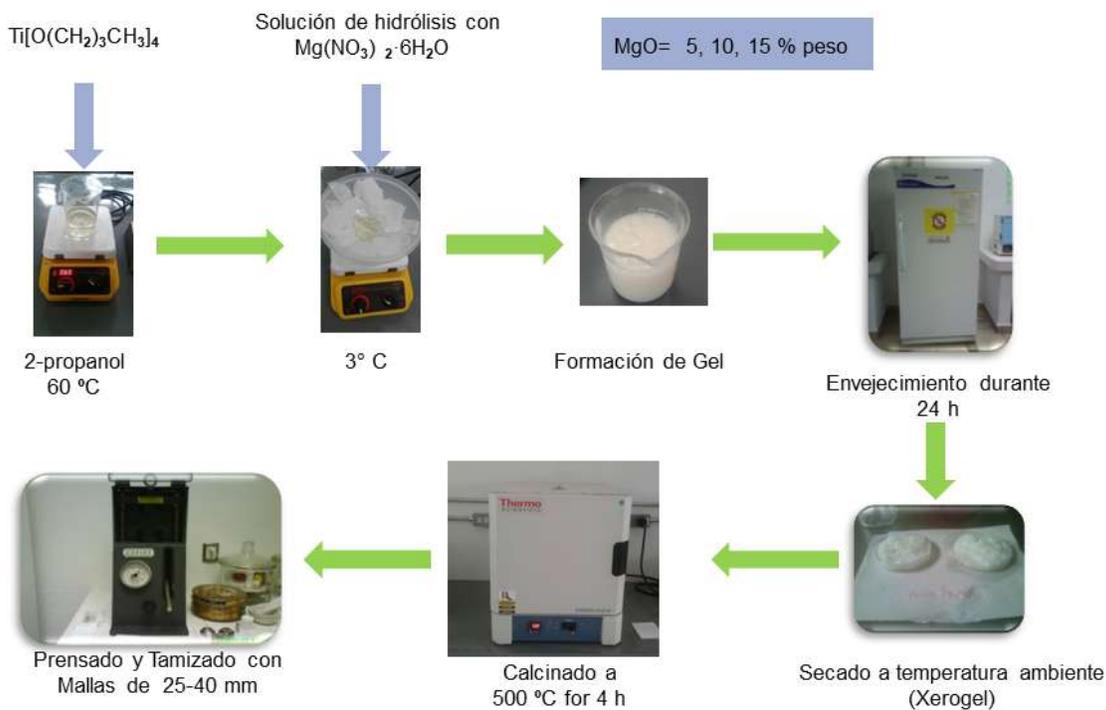
Por su parte, se sintetizaron catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de AlTi modificados con MgO, donde el catalizador con 5% en peso de MgO presentó la mayor actividad en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno, además, las caracterizaciones fisicoquímicas demostraron una mejora en las propiedades superficiales de estos catalizadores tales como la presencia de especies polimolibdato, politungstato y níquel octaédrico antes de la sulfuración favoreciendo una mejor reducción y sulfuración de las especies metálicas [5].

Otro ejemplo de la utilización de nuevos materiales como soportes para catalizadores destinados a HDS es la utilización de Li en catalizadores CoMoS soportados en AlMg, donde la incorporación de una pequeña cantidad de Li aumenta la cantidad de sitios básicos en la superficie y ayuda en la dispersión de las especies tetraédricas [10].

## Capítulo 3 Metodología

### 3.1 Síntesis de los soportes

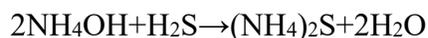
Los óxidos mixtos de  $TiMg(x)$  fueron sintetizados por el método de sol-gel, donde  $x = 5, 10, 15\%$  en peso siguiendo la metodología descrita por Cervantez-Gaxiola [4]. Se midió el punto isoeléctrico a los soportes para determinar las condiciones de pH apropiadas para la impregnación. En una síntesis típica se utiliza un vaso de precipitado donde se agregaron 150 ml de isopropanol calentado a  $T=60^{\circ}C$  con agitación mecánica constante. Una vez alcanzada esta temperatura, la cantidad necesaria del precursor de  $TiO_2$  (butóxido de titanio)  $(Ti(OC_4H_9)_4)$  fue añadido, y la solución permaneció a estas condiciones durante 1 hora. Posteriormente, la solución se enfrió hasta  $3^{\circ}C$ . Por separado, se preparó una solución para realizar la hidrólisis utilizando agua desionizada, etanol, isopropanol y ácido nítrico usando una relación volumétrica de 13:8.5:5:0.5 ml, en la cual se disolvió la cantidad requerida de nitrato de magnesio hexahidratado  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ . La solución de hidrólisis se agregó gota a gota al alcóxido en solución hasta formar un gel. El gel formado se sometió a una etapa de envejecimiento en un refrigerador durante 24 horas, posteriormente fue secado a temperatura ambiente y calcinado a  $500^{\circ}C$  durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ . Finalmente, los sólidos obtenidos fueron prensados para formar pastillas, molidos y tamizados en mallas número 25-40 mm con el propósito de darle uniformidad al tamaño de las partículas. La figura 6 muestra el procedimiento para la síntesis de los soportes. Los óxidos mixtos fueron etiquetados como:  $TiMg_{05}, 10, 15$ ; donde  $Ti=TiO_2$ ,  $Mg=MgO$ , y el número representa el porcentaje en peso de  $MgO$ .



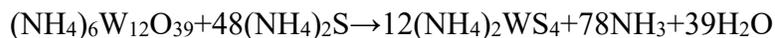
**Figura 6. Proceso para la síntesis de los óxidos mixtos TiMg.**

### 3.2 Síntesis de tiotungstato de amonio y tiomolibdato de amonio

La preparación del tiotungstato de amonio  $(NH_4)_2WS_4$  se realizó sometiendo a burbujeo con  $H_2S$  una solución de hidróxido de amonio (70 mL), agua (100 mL) y 20 g de metatungstato de amonio hidratado  $(NH_4)_6W_{12}O_{39}$ . El burbujeo se efectuó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante el tiempo necesario (aproximadamente 6 horas) para la formación de los cristales de la tiosal color naranja. La reacción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa el  $NH_4OH$  reacciona con el  $H_2S$  como se muestra a continuación:



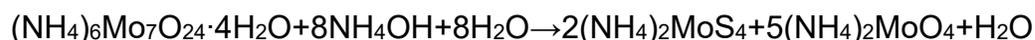
En la segunda etapa de reacción, el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio:



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

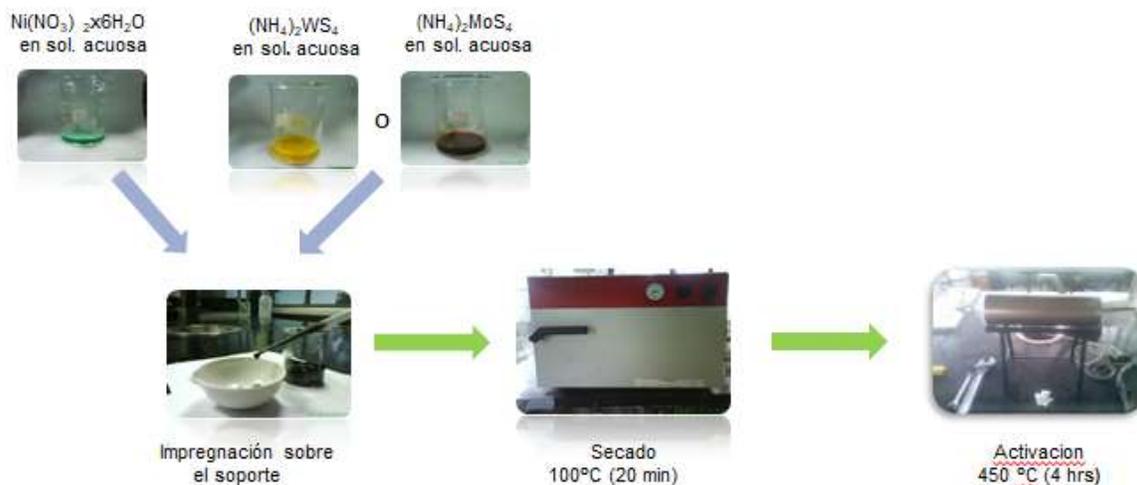
### 3.3 Síntesis del Tiomolibdato de Amonio (TMA)

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



### 3.4 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados por el método de co-impregnación con una relación atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.5$  y  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.5$  (18% en peso). Los precursores que se utilizaron fueron Tiotungstato de Amonio, Tiomolibdato de Amonio y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se pesaron las cantidades necesarias de los precursores y se disolvieron por separado en agua desionizada. Por otro lado, la cantidad de soporte necesario se colocó en una cápsula de porcelana y la solución de metales fue adicionada al soporte por impregnación en varias etapas utilizando una pipeta de plástico. Después de cada etapa el soporte fue colocado en un horno a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por dos horas. La tiosal fue impregnada primero y después el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, cada catalizador fue calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 4 horas bajo flujo de aire. Finalmente, los catalizadores fueron activados bajo flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (15 % v/v) a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 4 horas. La figura 7 muestra el proceso para la síntesis de los catalizadores sulfurados. Los catalizadores fueron etiquetados como NiMoS/TiMg 05, 10, 15; NiWS/TiMg 05, 10, 15, donde el número indica el porcentaje en peso de MgO.



**Figura 7. Proceso para la síntesis de los catalizadores sulfurados.**

### 3.5 Caracterización de los materiales

#### 3.5.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto fue de utilidad para detectar las fases activas presentes. Los soportes de óxidos mixtos y los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por esta técnica utilizando un equipo Siemens D-500 con monocromador de grafito, usando radiación de  $\text{Cu-}\alpha$ , bajo las siguientes condiciones: barrido de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  en ángulo  $2\theta$ , con longitud de onda  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , corriente de 30 Kv e intensidad de 20 mA.

#### 3.5.2 Fisisorción de $\text{N}_2$

Con esta técnica se determinaron las siguientes propiedades texturales: área superficial específica, la distribución de diámetro promedio de poro y el volumen total de poro. Las propiedades texturales de los soportes de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados fueron determinadas utilizando un equipo Quantachrome modelo 6, versión 6.0 con un sistema de baño maría a una temperatura de  $-195.81^\circ\text{C}$ .

### 3.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los catalizadores sulfurados fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET) usando un microscopio Philips CM-200 operando con voltaje de aceleración de 200 kV.

### 3.6 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Las pruebas fueron llevadas a cabo en un reactor batch modelo Parr 4560 de alta presión. Para lo cual el reactor fue cargado con 0.5 g de catalizador y 75 mL de la mezcla de reacción (5 % volumen de DBT en *n*-heptano). El reactor fue presurizado a 3.1 MPa con hidrógeno y calentado hasta alcanzar 350 °C. El tiempo de reacción fue de 5 horas, y se tomaron muestras líquidas cada media hora, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un equipo Hewlett Packard modelo 4890 equipado con un detector FID y una columna HP-Ultra 2 (30 m×0.32 mm D.I.).

Partiendo de los datos del porcentaje de conversión del DBT en función del tiempo, la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) para cada uno de los catalizadores fue calculada asumiendo una conversión de DBT de pseudo orden cero según la ecuación:

$$x_{DBT} = \frac{1 - \eta_{DBT}}{\eta_{DBT}} = \frac{k}{\eta_{DBT,0}} t \quad (2)$$

Donde  $x_{DBT}$  es la fracción de conversión del DBT,  $\eta_{DBT}$  es el número de moles de DBT,  $k$  es la constante de reacción de pseudo orden cero,  $t$  es el tiempo en segundos y  $k/\eta_{DBT,0}$  es la pendiente [6].

La HDS de DBT produce principalmente dos productos de reacción: el bifenilo (BF) a través de la llamada ruta de desulfuración directa (DDS) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la ruta de hidrogenación (HID), ya que estas

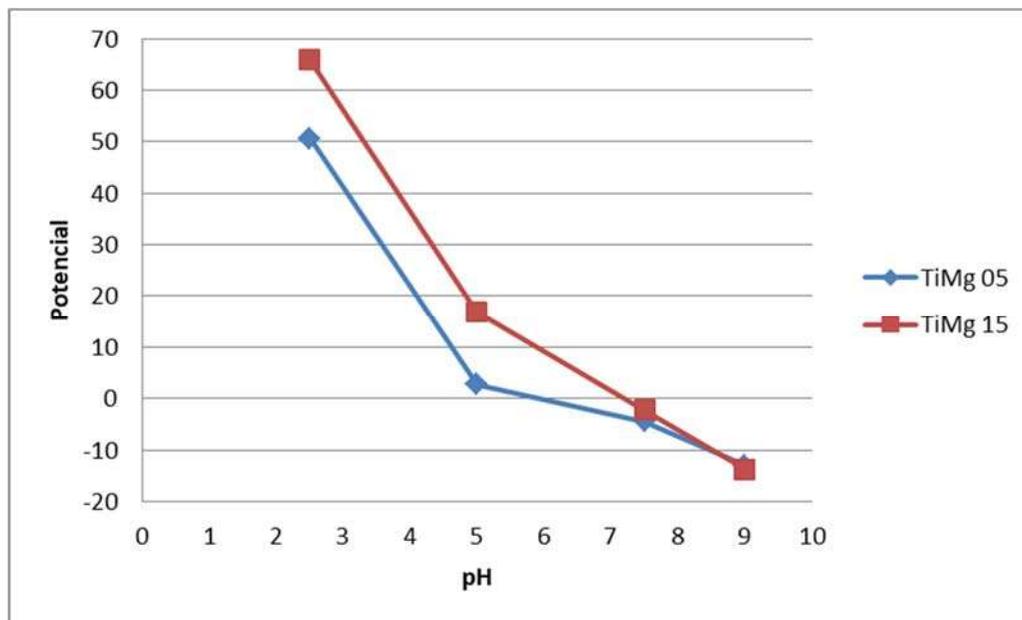
dos rutas de reacción son paralelas y competitivas, la selectividad  $S_{HID/DDS}$  fue calculada de la siguiente ecuación:

$$\frac{HID}{DDS} = \frac{[THDBT] + [CHB]}{[BF]} \quad (3)$$

## Capítulo 4. Resultados

### 4.1 Punto isoeléctrico

La figura 8 nos muestra el potencial z para los soportes de TiMg 05 y TiMg 15 como función del pH. Las curvas que se presentan en la figura indican un material anfótero, lo que significa que cuando son inmersos en soluciones por debajo de su punto eléctrico, tienden a polarizarse positivamente, lo que facilita la adsorción de aniones suspendidos en la solución para compensar su carga superficial. Por otro lado, si son sumergidas en soluciones con valores de pH superiores a su punto eléctrico se polarizan negativamente lo cual facilita la adsorción de cationes suspendidos en la solución. Las curvas en la Figura 8 nos indican que el punto isoeléctrico para el soporte TiMg 05 es de aproximadamente un valor de 6 y para el soporte TiMg 15 es aproximadamente un valor de 7. Se ha reportado que el punto isoeléctrico de  $\text{TiO}_2$  es alrededor de 6 y la de  $\text{MgO}$  de 12 [24]. En base a los resultados, es posible que la adición de  $\text{MgO}$  al  $\text{TiO}_2$  altere el punto isoeléctrico del material, reduciendo su acidez. Debido a que las condiciones a las que se impregnó el tiosulfato de amonio y tiosulfato de amonio son de carácter ácido, se decidió impregnar la tiosulfato primero y posteriormente el nitrato del níquel.



**Figura 8. Potencial Z de los soportes de óxido mixto TiMg en función de pH. T= 25°C**

#### 4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 9 y 10 muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg respectivamente. Las señales débiles en estos catalizadores indican la presencia de estructuras pobremente cristalinas. Aun así, en ambas series de catalizadores se pueden apreciar patrones de difracción con señales en  $2\theta = 14, 32, 39, 49$  y  $58^\circ$ , las cuales corresponden a los sulfuros de Mo y W (PDF 37-1492, PDF 08-237). De igual manera, se pueden observar señales débiles a  $2\theta = 27, 36, 40, 44, 54$  y  $69^\circ$ , las cuales corresponden a  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo (PDF 21-1276). Finalmente, se observan señales débiles a  $2\theta = 20, 22$  y  $30^\circ$ , indicando la presencia de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PDF 33-0955). Por otra parte, no se observan señales que corresponden a MgO, lo que indica que el MgO puede estar presente de manera amorfa o bien disperso en la matriz de  $\text{TiO}_2$ . A la vez, es importante mencionar que las señales que corresponden a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no fueron detectadas, lo que sugiere una buena deshidroxilación de los materiales [25]. Para los catalizadores NiMoS/TiMg, se observa una señal bastante estrecha y definida a  $2\theta = 14^\circ$ , debido a un apilamiento en la dirección “c” del plano cristalino (002) de la estructura hexagonal del  $\text{MoS}_2$  [5], la cual disminuye a medida que aumenta el

contenido de MgO. Por otra parte, a medida que aumenta el contenido de MgO, se puede observar un aumento en las señales que corresponden a la presencia de cristales de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La formación de estas fases puede ser originada por la transformación de especies de  $\text{NiS}_x$  debido a la exposición al medio ambiente (oxidación) previo al análisis mediante DRX [26]. Se ha reportado que la exposición prolongada al ambiente y el depósito de las fases activas por medio de una solución acuosa pueden afectar la estructura del MgO, lo cual puede causar una aglomeración de las fases metálicas sobre la superficie del material [3]. Comparando los catalizadores de NiMoS/TiMg con respecto a los catalizadores NiWS/TiMg, se puede observar que hubo un menor efecto en la formación de cristales de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en los catalizadores NiMoWS/TiMg. Sin embargo, los catalizadores de NiWS/TiMg presentan una menor cristalinidad en las especies de sulfuro de metal.

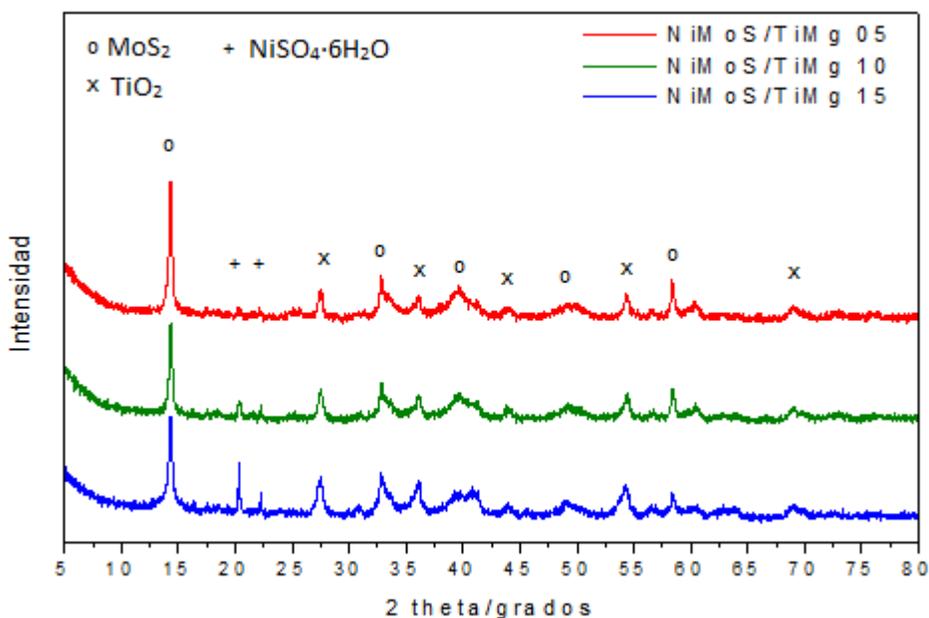


Figura 9. Patrones de DRX de los catalizadores NiMoS/TiMg.

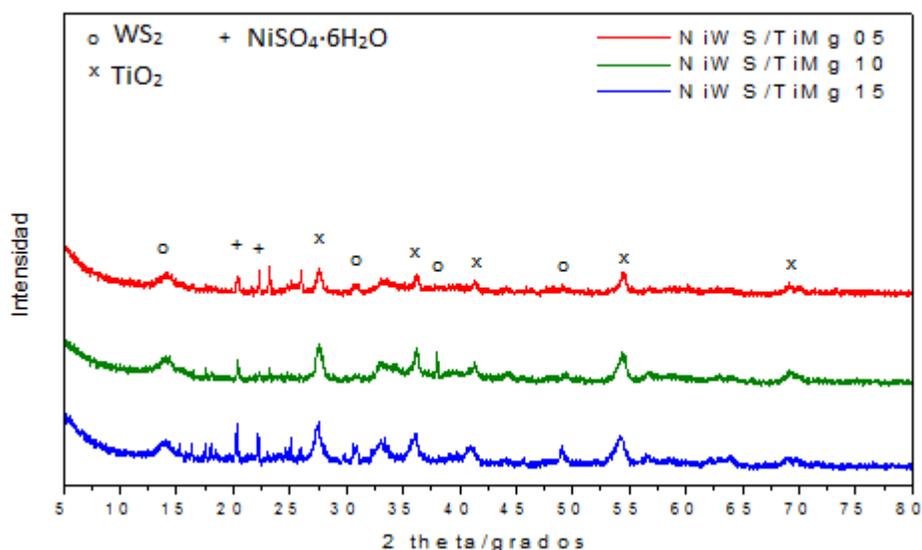
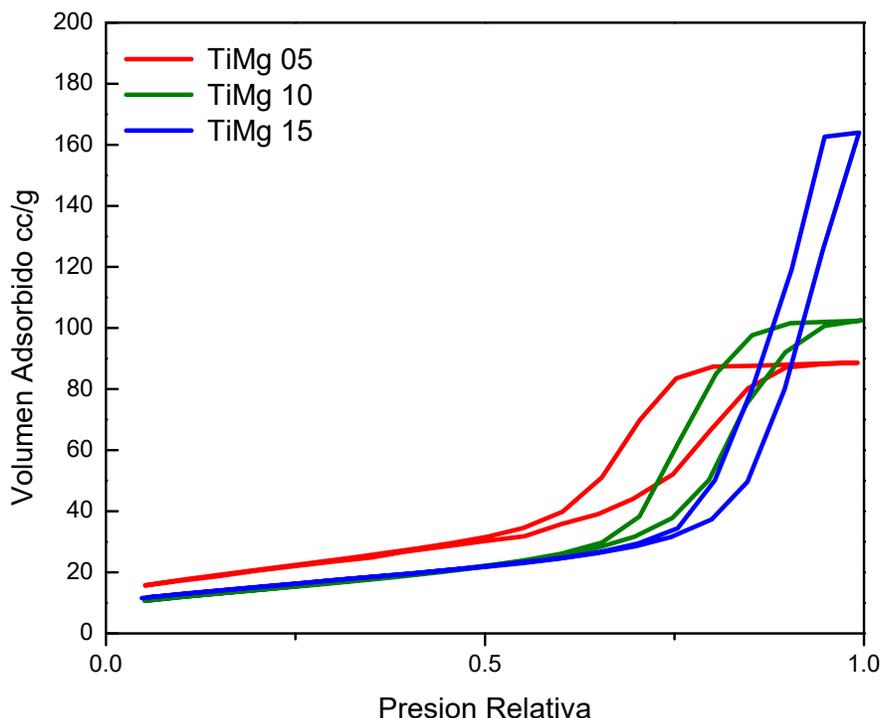


Figura 10. Patrones de DRX de los catalizadores NiWS/TiMg.

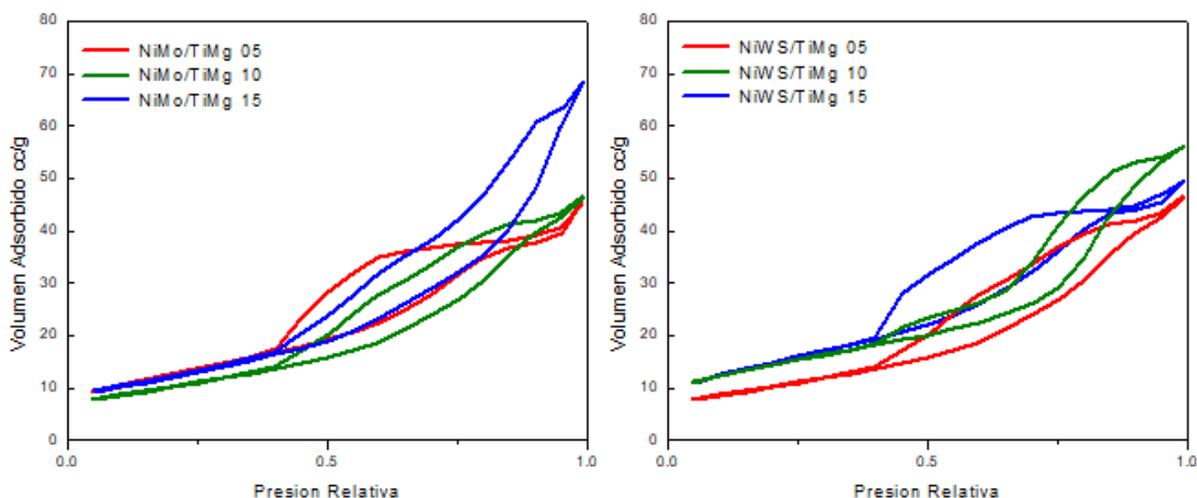
#### 4.2 Fisisorción de $\text{N}_2$

En la figura 11, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes de óxidos mixtos de TiMg con 5, 10 y 15% en peso de MgO. Se puede observar que los soportes exhiben isotermas de adsorción tipo IV, así como una histéresis tipo H2, lo que indica que son sólidos mesoporosos con poros con forma de “cuello de botella” [6]. Además, se puede observar que la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido aumenta a medida que se incrementa el contenido de MgO en el soporte.



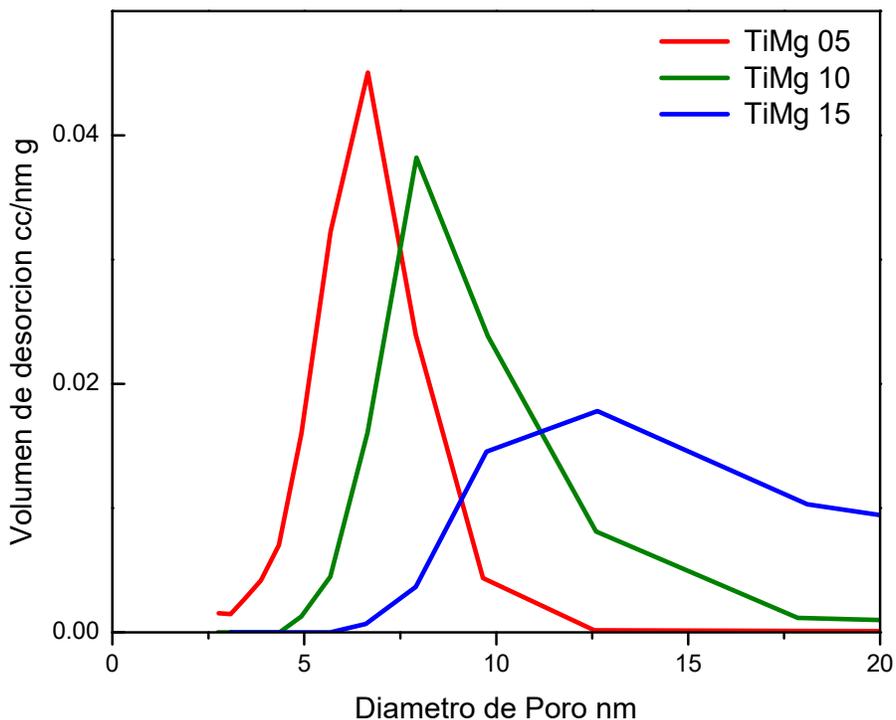
**Figura 11. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes de óxidos mixtos de TiMg.**

En la figura 12, se muestra las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg. De la misma manera que los soportes, los catalizadores presentan isoterma de adsorción tipo IV y una histéresis tipo H2. Aunado a lo anterior, se puede apreciar que el efecto de contenido de MgO sobre la cantidad de Nitrógeno adsorbido se conserva después de la impregnación de los metales. Por otro lado, los resultados muestran una disminución en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> para ambas series de catalizadores y un cambio ligero en la histéresis que puede ser atribuido al depósito de los metales sobre el soporte, lo cual sugiere una obstrucción en los poros [6]. Comparando los catalizadores NiMoS/TiMg con respecto a los NiWS/TiMg, estos demuestran que el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido es mayor en los catalizadores NiMo/TiMg 05 y 15.



**Figura 12. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg.**

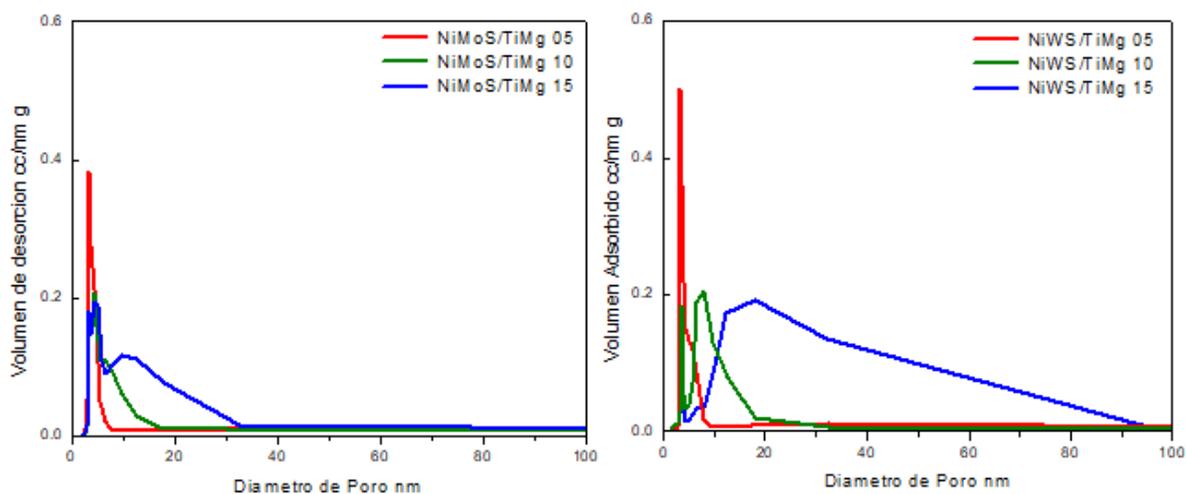
La distribución de tamaño de poro de los soportes se muestra en la figura 13. Todos los soportes presentan tamaño de poro de tipo mesoporo. Además, es posible observar una distribución unimodal para todos los soportes. El soporte TiMg 05 demuestra tener una distribución de tamaño de poro de 4-10 nm y el soporte TiMg 10 presentan una distribución de 6-17.5 nm. Por otra parte, el soporte TiMg 15 demuestra tener una distribución de poro muy amplia con una distribución de 7.5-20 nm.. Estos resultados muestran un efecto claro del contenido de MgO en el soporte, ya que al incrementar el contenido de MgO se observa un aumento en el tamaño de poro del soporte.



**Figura 13. Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxido mixto TiMg.**

La distribución de tamaño de poro para los catalizadores después de la activación se muestra en la figura 14, donde se pueden apreciar cambios en la distribución después de la adición de los metales al soporte. Se puede observar que los catalizadores NiMoS/TiMg 05 y NiWS/TiMg 05 poseen una distribución unimodal, en la cual la mayoría de los poros se centran en un tamaño de 3.4 nm para ambos catalizadores. En cambio, los catalizadores NiMoS/TiMg 10, NiMoS/TiMg 15, NiWS/TiMg 10 y NiWS/TiMg 15 exhiben una distribución de poro bimodal. El catalizador NiMoS/TiMg 10 presentan dos intervalos de distribución, uno de 3.4-6 nm y otro de 6-15 nm; el catalizador NiMoS/TiMg 15 tiene un intervalo de 3.4-6 nm y otro de 7-20 nm; el catalizador NiWS/TiMg 10 muestra tener un intervalo estrecho donde la mayoría de los poros centran en un diámetro de 3.4 nm y un intervalo amplio con tamaños de poro de 5-15 nm; y por último el catalizador NiWS/TiMg 15 presenta un intervalo estrecho donde la mayoría de los poros centran en un diámetro

de 3.4 nm y un intervalo amplio de 7-20 nm. Los cambios en la distribución de tamaño de poro son más notables a medida que aumenta el contenido de MgO, generándose intervalos de distribución de tamaño de poro más amplios y aumentando la cantidad de poros dentro de estos intervalos. Esto puede ser atribuido a un proceso de solubilización-recristalización de MgO durante la impregnación en fase acuosa [22]. Comparando la distribución de tamaño de poro para los catalizadores NiMoS/TiMg con respecto a los catalizadores NiWS/TiMg, se puede observar que este efecto fue menos drástico para los catalizadores NiMoS/TiMg 10 y NiMoS/TiMg 15.



**Figura 14. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg.**

La tabla 2 resume las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sulfurados. En los soportes, se pueden observar cambios en el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro como función del contenido de MgO. Respecto al área superficial específica, se observa que esta disminuye con la adición de MgO. Por otro lado, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio aumentan a medida que se incrementa el contenido de MgO.

**Tabla 2. Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los soportes de óxidos mixtos de TiMg.**

Soporte	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro Promedio (cc/g)	Diámetro de Poro Promedio (nm)
TiMg 05	86	0.14	6.7
TiMg 10	75	0.17	7.9
TiMg 15	63	0.26	12.6

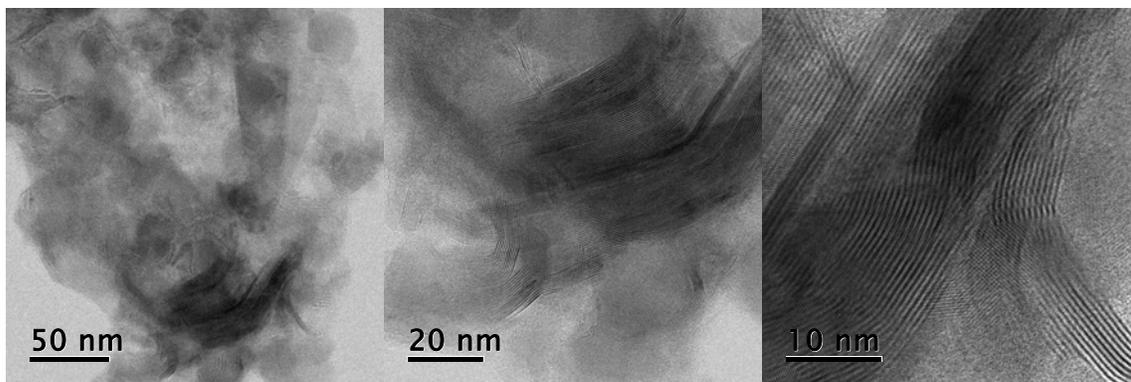
Un resumen de las propiedades texturales para los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg se puede encontrar en la Tabla 3, donde se puede apreciar que la impregnación de los metales al soporte resultó en una disminución drástica del área superficial, la cual probablemente fue provocada por el bloqueo de una cierta cantidad de poros en la superficie. Para los catalizadores NiMoS/TiMg, el catalizador con menor pérdida de área superficial específica fue el NiMoS/TiMg 15, mientras que la pérdida de área superficial fue similar para los catalizadores NiMoS/TiMg 05 y NiMoS/TiMg 10. Con respecto a los catalizadores NiWS/TiMg, la pérdida de área superficial en los catalizadores fue menor. Es posible que exista interacción entre aniones de W y la presencia de (OH)<sup>-</sup> durante la impregnación, causando una reestructuración durante la eliminación del agua [25]. Esto pudiera explicar porque el efecto es mayor a medida que aumenta el contenido de MgO. El catalizador con mayor volumen de poro entre los catalizadores de NiMoS/TiMg es el catalizador NiMoS/TiMg 15 y entre los catalizadores NiWS/TiMg es el catalizador NiWS/TiMg 05. Finalmente, ambas series de catalizadores mostraron tener un diámetro de poro promedio similar de 3.4 nm.

**Tabla 3. Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los catalizadores bimetalicos sulfurados.**

Catalizador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Perdida de Área Superficial Específica (%)	Volumen de Poro Promedio (cc/g)	Diámetro de Poro Promedio (nm)
NiMoS/TiMg 05	45	48	0.07	3.4
NiMoS/TiMg 10	37	50	0.08	4.3
NiMoS/TiMg 15	44	30	0.11	3.4
NiWS/TiMg 05	38	56	0.12	3.4
NiWS/TiMg 10	52	30	0.08	3.4
NiWS/TiMg 15	50	20	0.09	3.4

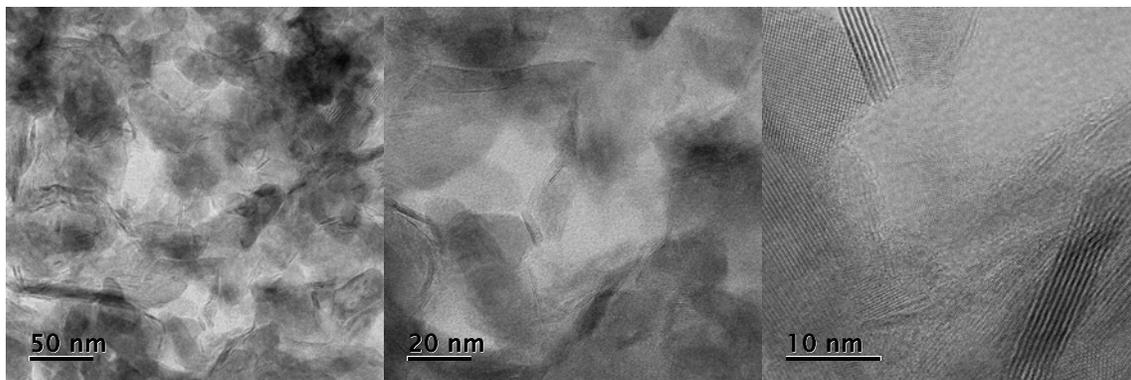
### 4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para obtener más información acerca de la estructura de los sulfuros de molibdeno y/o tungsteno, los catalizadores NiMoS/TiMg 05, NiMoS/TiMg 15, NiWS/TiMg 05 y NiWS/TiMg 10 fueron caracterizados por TEM. La figura 15 muestra algunas imágenes obtenidas del catalizador NiMoS/TiMg 05, en las cuales se pueden ver franjas relacionadas con el apilamiento de capas de MoS<sub>2</sub>. Estas franjas corresponden a la distancia que existe entre los planos basales (002) [24]. Se encontró que la distancia interplanar de estas franjas es de 6.3 Å, el cual es un valor similar a los reportados para sulfuros de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> [22,5,27,23,28]. El apilamiento promedio calculado para este catalizador fue de 7 láminas.



**Figura 15. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión para el catalizador NiMoS/TiMg 05.**

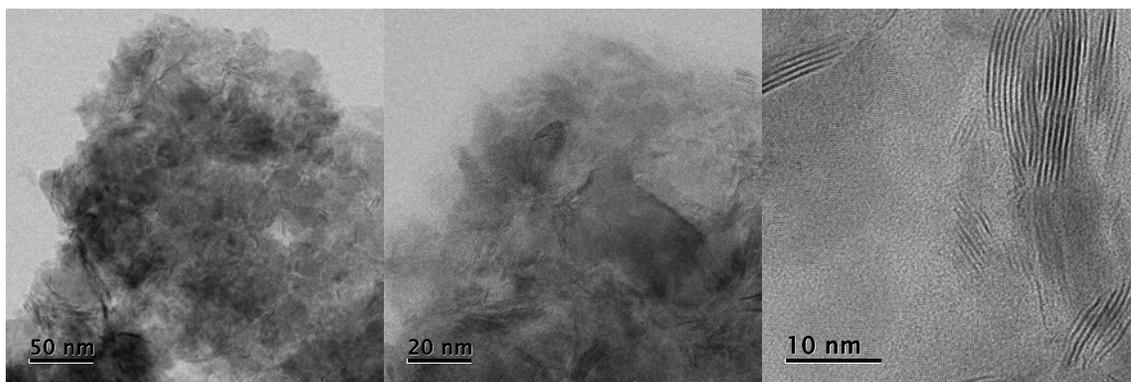
Las imágenes obtenidas por TEM para el catalizador NiMoS/TiMg 15 se muestran en la figura 16. Al igual que las imágenes en la figura 15, se observan franjas que corresponden a MoS<sub>2</sub> con una distancia interplanar de 6.3 Å. El apilamiento promedio calculado para este catalizador es de 5 láminas. Comparando la Figura 16 con respecto a la Figura 15, es posible observar que existe un menor apilamiento de franjas en el catalizador NiMoS/TiMg 15.



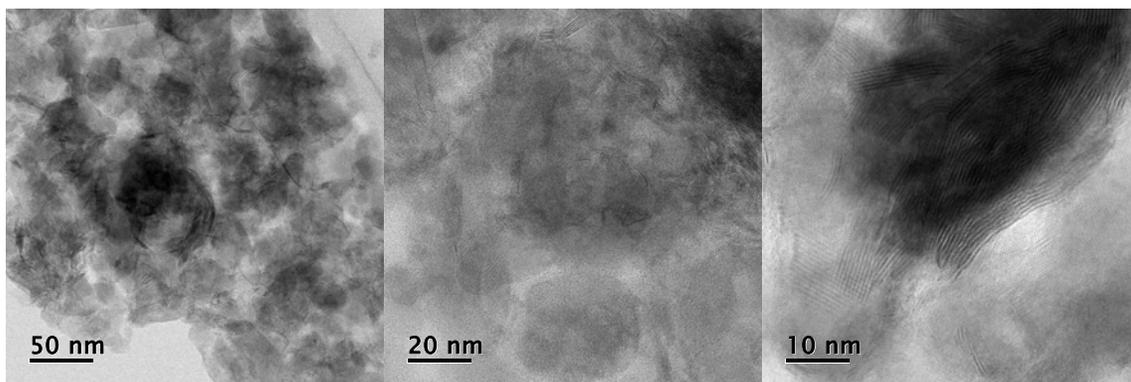
**Figura 16. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión para el catalizador NiMoS/TiMg 15.**

Las figuras 17 y 18 muestran las imágenes de TEM obtenidas para los catalizadores NiWS/TiMg 05 y NiWS/TiMg 10, en la cual se encontraron franjas características de WS<sub>2</sub> con una distancia interplanar de 6.2 Å para el catalizador NiWS/TiMg 05 y 6.4 Å para el catalizador NiWS/TiMg. El apilamiento promedio de láminas para el catalizador NiWS/TiMg 05 es de 3 y para el catalizador NiWS/TiMg

15 es de 5. Comparando las figura 17 y 18, se puede observar menor formación de cristales  $WS_2$ . Las franjas observadas en las figuras 17 y 18 no muestran el típico acomodo que se observa en las figuras 8 y 9, ya que se observan estructuras tipo cebolla. Se ha reportado que estructuras de tipo cebolla pueden ser desfavorables para la actividad catalítica debido menor exposición de los sitios bordes y una mayor de los planos basales los cuales son inertes a la reacción de HDS [27]. Finalmente, al comparar las figuras 15 y 16 con las figuras 17 y 18, se puede observar un mayor apilamiento de las franjas en los catalizadores NiMoS/TiMg. Los resultados obtenidos por TEM acerca de la estructura de las especies activas sobre el catalizador corroboran con los resultados de DRX.

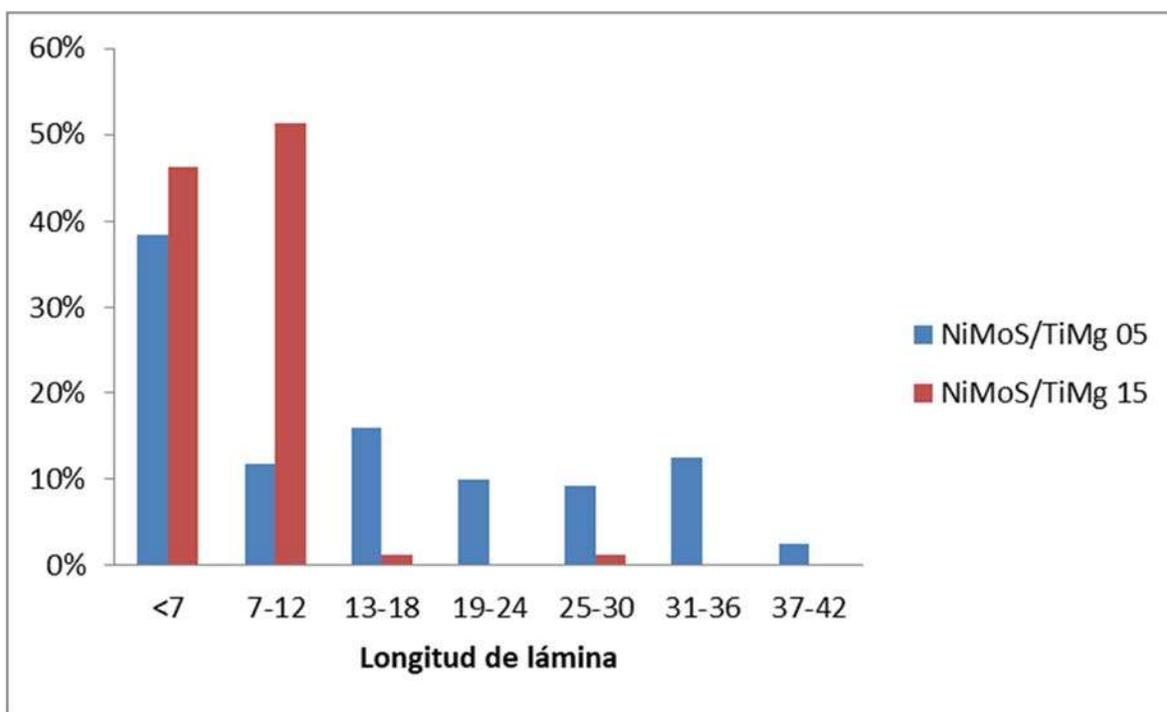


**Figura 17. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión para el catalizador NiWS/TiMg 05.**

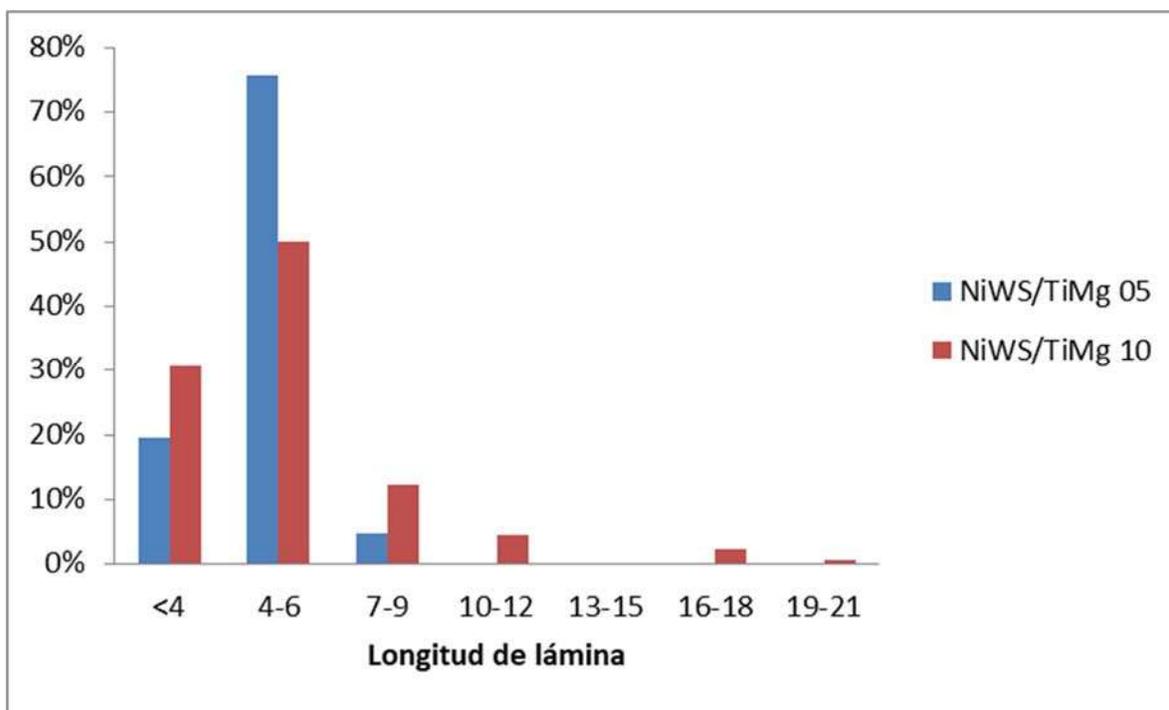


**Figura 18. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión para el catalizador NiWS/TiMg 10.**

La figura x y x muestra la distribución de longitud de lámina para los catalizadores. Cerca del 95% de las láminas observadas en el catalizador NiMoS/TiMg 15 tienen una longitud de lámina debajo de los 12 nm mientras que para el catalizador NiMoS/TiMg 05 cerca del 65% de las láminas que se encontraron tienen una longitud de lámina por debajo de los 12 nm. Es posible que el cambio observado en la longitud de láminas encontradas en los catalizadores de NiMoS/TiMg sea provocado por un aumento en el contenido de MgO. Para el catalizador NiWS/TiMg 05 cerca del 95% de las láminas observadas están por debajo de los 6 nm y mientras que en el catalizador NiWS/TiMg 10 se encuentran láminas que están por arriba 9 nm. De igual manera estos cambios en longitud de lámina en los catalizadores NiWS/TiMg pueden ser provocados por un incremento en el contenido de MgO.



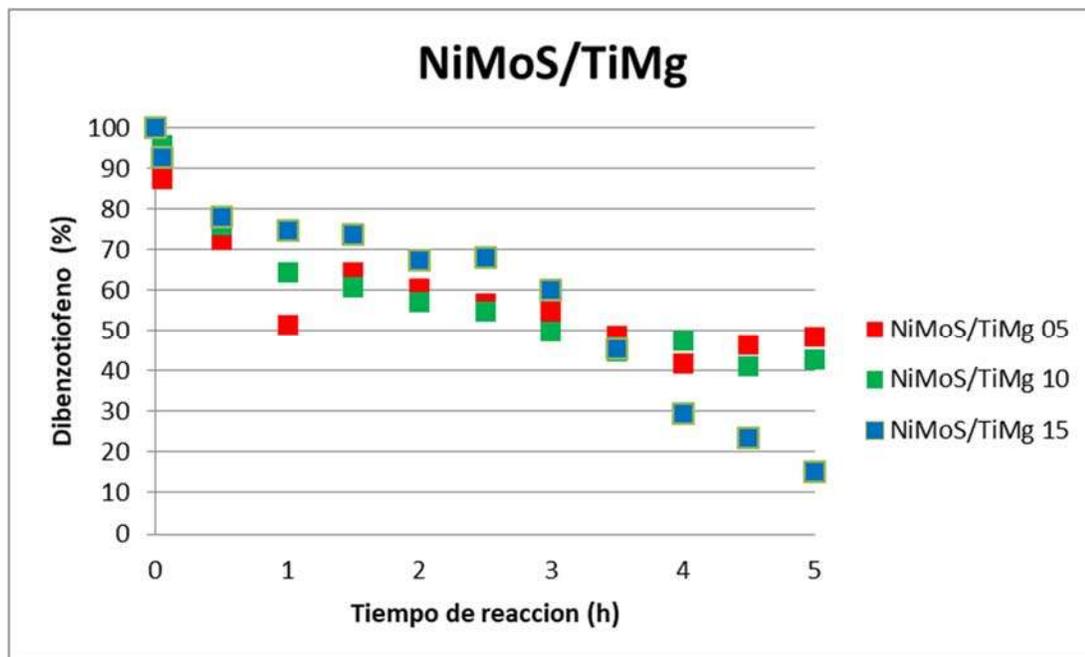
**Figura 19. Distribución de longitud de lámina para el catalizador NiMoS/TiMg 05y NiMoS/TiMg 15.**



**Figura 20. Distribución de longitud de lámina para el catalizador NiWS/TiMg 05 y NiWS/TiMg 10.**

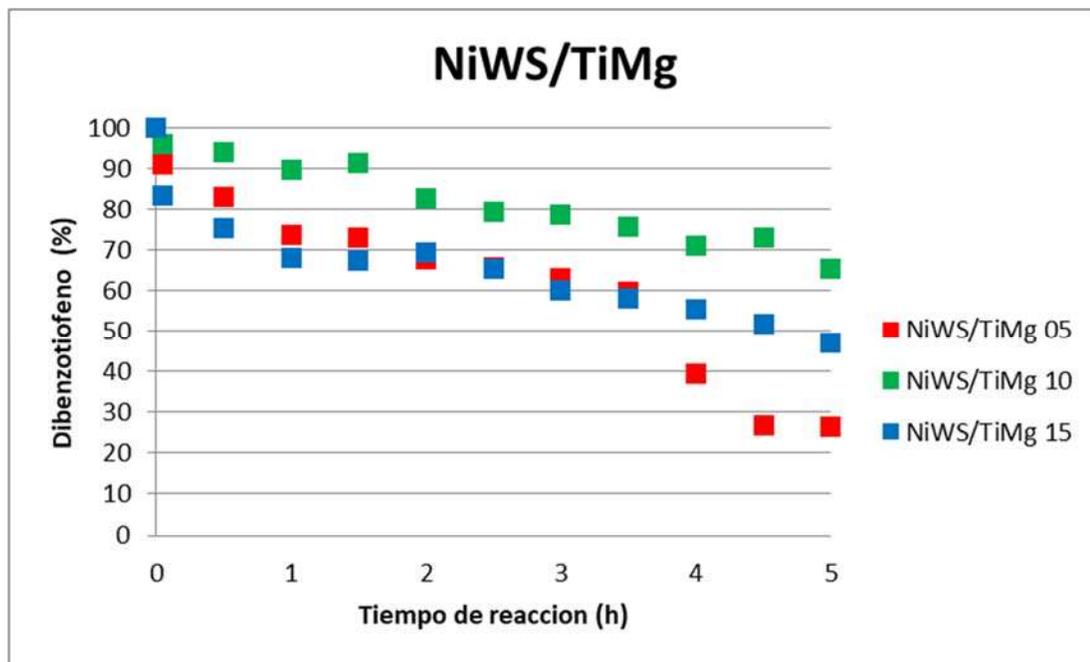
#### 4.4 Actividad Catalítica y selectividad

Las figuras 19 y 20 muestran la conversión de dibenzotiofeno a través del tiempo durante la reacción de HDS. Se puede observar que los catalizadores NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg tienen por lo general un comportamiento lineal, por lo cual es posible suponer que la reacción sigue un comportamiento de orden 0 [6]. En la figura 19, se puede observar que el catalizador NiMoS/TiMg 15 tuvo la mayor conversión de dibenzotiofeno entre los catalizadores de NiMoS/TiMg. En la figura 20, se observa que el catalizador NiWS/TiMg 05 tuvo la mayor conversión entre los catalizadores de NiWS/TiMg. Por otro lado, se observa que el catalizador NiMoS/TiMg 05 mostró las mejores conversiones mientras que el catalizador NiWS/TiMg 10 presentó la menor actividad catalítica.



**Figura 21. Conversión de DBT a través del tiempo para los catalizadores NiMoS/TiMg durante la reacción HDS de dibenzotiofeno.**

Para analizar con más profundidad la selectividad en los catalizadores, las Figuras 21 y 22 muestran la selectividad como una función de la conversión de DBT. En la figura 21, se puede observar que la selectividad varía con la conversión en los catalizadores NiMoS/TiMg. Esta variación es más notable para el catalizador NiMoS/TiMg 05 y NiMoS/TiMg 10.



**Figura 22. Conversión de DBT a través del tiempo para los catalizadores NiWS/TiMg durante la reacción HDS de dibenzotiofeno.**

Por otro lado, no se puede observar el mismo efecto en la selectividad en los catalizadores NiWS/TiMg. Después de un tiempo transcurrido, se puede observar que la selectividad se mantiene igual entre los valores de 0.7 y 0.75, lo cual indica que la ruta de hidrodesulfuración directa es favorecida en los catalizadores de NiWS/TiMg.

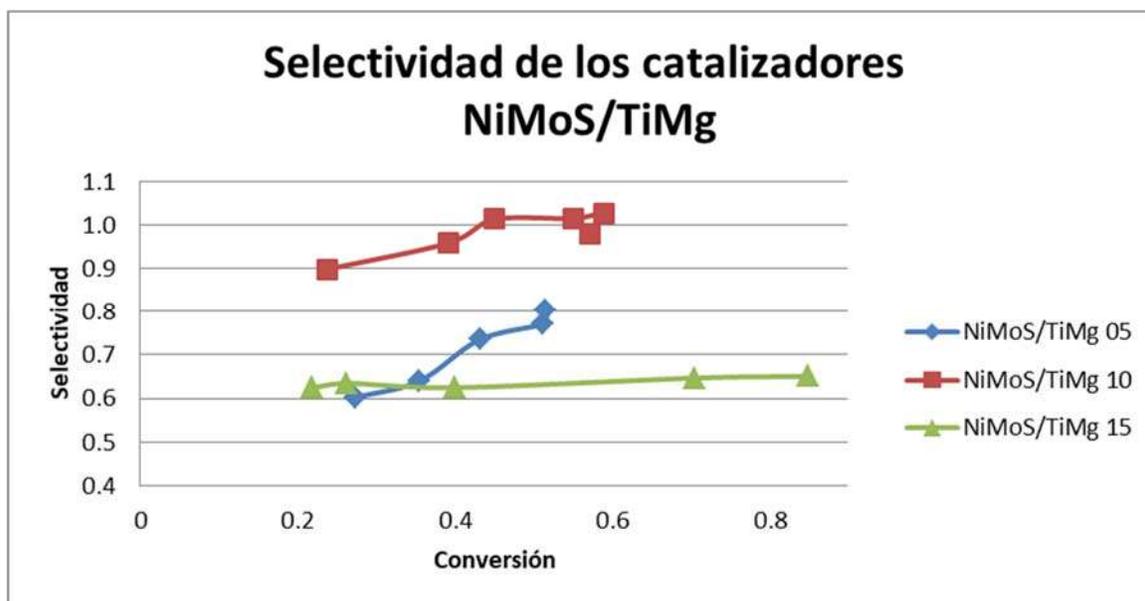


Figura 23. Selectividad como una función de la conversión en los catalizadores NiMoS/TiMg.

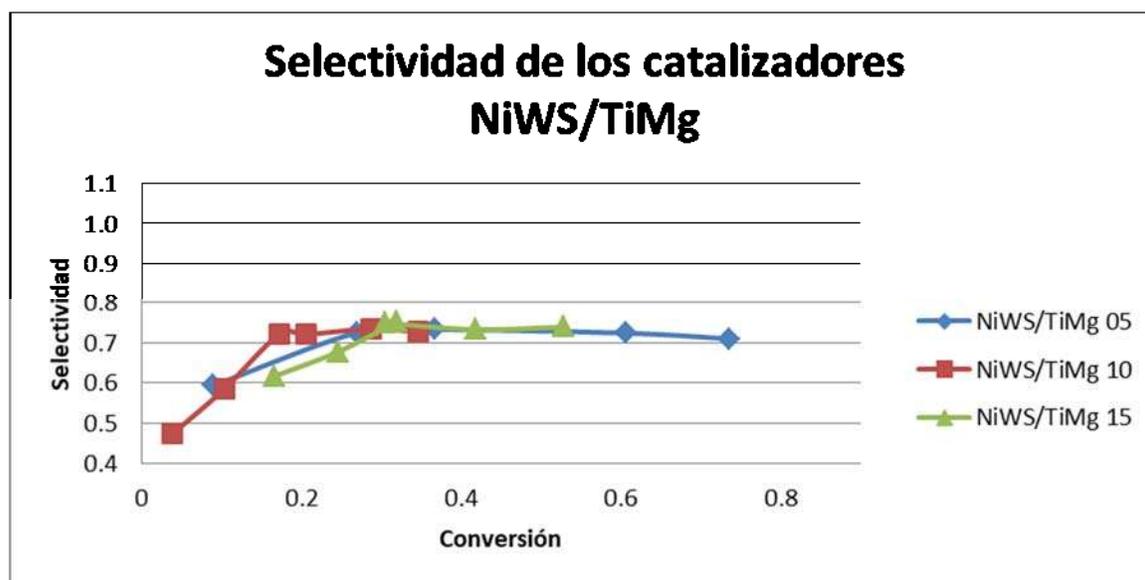


Figura 24. Selectividad como una función de la conversión en los catalizadores NiWS/TiMg.

La tabla 4 muestra el % de conversión de DBT después de 5 h de reacción y la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) calculada durante las 5 h de reacción. Los productos principales que se observan en la reacción fueron bifenilo y ciclohexilbenceno, sin embargo, también se detectaron cantidades pequeñas de

tetrahidrodibenzotiofeno. Se utilizaron dos catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  como catalizadores de referencia. En la tabla 4 se observa que los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  lograron conversiones muy bajas de DBT. Por otro lado, al agregar pequeñas cantidades de  $\text{MgO}$ , se logran conversiones más altas. Adicionalmente, la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{NiMoS/TiMg}$  se vio afectada por el contenido de  $\text{MgO}$ , ya que al analizar el efecto del contenido de  $\text{MgO}$  sobre la actividad catalítica de los catalizadores de  $\text{NiMoS/TiMg}$ , podemos observar un incremento en la conversión de DBT a medida que se incrementa el contenido de  $\text{MgO}$ , logrando una conversión desde 51% para el catalizador  $\text{NiMoS/TiMg}$  05 hasta una conversión del 84% para el catalizador  $\text{NiMoS/TiMg}$  15. El mismo efecto se observa en la velocidad de reacción al aumentar el contenido de  $\text{MgO}$ . Los resultados de DRX y TEM mostraron que a medida que aumenta el  $\text{MgO}$ , los sulfuros de metales de transición lograron una mejor dispersión de las fases activas y los resultados de fisisorción de nitrógeno demuestran que con el aumento de  $\text{MgO}$  se logra un mayor volumen de poro, lo cual puede estar relacionado con la mayor actividad catalítica

Con respecto a los catalizadores de  $\text{NiWS/TiMg}$  no se logró establecer una tendencia con relación a la cantidad de  $\text{MgO}$ . La mayor conversión y constante cinética para estos catalizadores fue presentada por el catalizador  $\text{NiWS/TiMg}$  05, lo cual resultó en un 74% de conversión de DBT y una constante cinética de  $13.62 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Se observó que a medida que se incrementó el contenido de  $\text{MgO}$  hasta un 10% peso se presenta una disminución en la conversión de DBT, resultando en una conversión del 34.6% para el catalizador  $\text{NiWS/TiMg}$  10. Sin embargo, con un aumento del contenido de  $\text{MgO}$  de 10 a 15 % peso, se observa un aumento en la conversión de DBT, al igual que en la constante cinética. Estos resultados de actividad pueden estar relacionados con las propiedades analizadas mediante DRX, fisisorción de nitrógeno y TEM; ya que el catalizador  $\text{NiWS/TiMg}$  05 presentó una mejor dispersión de especies Ni, mayor volumen de poro y una menor formación de apilamiento de franjas de  $\text{WS}_2$ . Los resultados de fisisorción de nitrógeno, difracción de Rayos X y TEM, revelaron que un aumento por arriba del 5% de  $\text{MgO}$  en los catalizadores  $\text{NiWS/TiMg}$ , puede provocar modificaciones importantes en las

propiedades texturales, formación de cristales  $NS_x$  y un ordenamiento desfavorable de  $WS_2$  para la reacción HDS.

Finalmente, es importante destacar que la mayoría de los catalizadores NiMoS/TiMg exhibieron una mayor actividad catalítica que los catalizadores NiWS/TiMg. Es posible que la formación de especies  $NiS_x$  observadas por los resultados de DRX; los cambios en las propiedades texturales; y el ordenamiento desfavorable en las especies sulfuro de metal presentados en los resultados por TEM sean la causa de una menor actividad en los catalizadores NiWS/TiMg.

**Tabla 4. % Conversión de DBT a 5 horas y constante de velocidad de reacción (k) calculado en base a las 5 horas de reacción.**

Catalizador	%Conversión de DBT	$K (x10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1})$
NiMoS/TiO <sub>2</sub>	12.8	2.4
NiMoS/TiMg 05	51.6	6.6
NiMoS/TiMg 10	57.2	8.9
NiMoS/TiMg 15	84.8	13.6
NiWS/TiO <sub>2</sub>	34.8	5.3
NiWS/TiMg 05	73.5	12.4
NiWS/TiMg 10	34.6	5.9
NiWS/TiMg 15	52.8	6.2

### **Discusión general de resultados**

En este trabajo se estudió el efecto de adición de pequeñas cantidades de MgO en catalizadores de sulfuro de NiW y NiMo soportados en TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de tiosales de amonio.

Se demostró que mediante la incorporación de pequeñas cantidades de MgO, es posible obtener catalizadores con buenas propiedades fisicoquímicas y catalíticas, donde el catalizador NiMoS/TiMg 15 presentó la mejor actividad catalítica en la HDS de DBT.

Se encontró un efecto diferente en la incorporación de MgO en los catalizadores NiMoS/TiMg y en los catalizadores NiWS/TiMg. Con respecto a la estructura cristalina, a medida que se incrementa el contenido de MgO en los catalizadores NiMoS/TiMg, el tamaño del pico característico al plano basal (002) disminuye. Este efecto se corrobora con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión, donde el apilamiento y longitud de lámina disminuyen con la incorporación de MgO. Esta mejora en la estructura cristalina puede ser provocada por la interacción entre las propiedades básicas del MgO y las propiedades ácidas de la fase activa. Por otra parte, la incorporación de MgO en los catalizadores de NiWS/TiMg muestra un aumento en el tamaño de los picos que corresponden a especies de Ni y un aumento en el apilamiento de láminas en la dirección del plano "c", lo cual pudo haber provocado una baja utilización de especies Ni y sus propiedades como promotor.

En cuanto a las propiedades texturales, a medida que se incrementa el contenido de MgO en los catalizadores NiMoS/TiMg, se observó una disminución en su área superficial y un aumento en su tamaño de poro. En los catalizadores de NiWS/TiMg, no se observó esa misma tendencia con la adición de MgO por arriba de 5%, resultando en un incremento en el área superficial específica. Debido a que este incremento no se observó en los soportes de óxidos mixtos, es posible que la incorporación de la fase activa mediante el método de co-impregnación en forma acuosa haiga provocado cambios texturales en el catalizador.

En cuanto a la reacción de HDS del DBT el catalizador NiMoS/TiMg 15 presenta una mayor velocidad de reacción y una mayor conversión de DBT durante las primeras 5 horas de la reacción. Estos resultados pueden deberse a una mejor interacción metal-soporte lo cual dio por resultado una mejor dispersión de especies Ni, una disminución en el tamaño de cristal correspondiente a la fase activa MoS<sub>2</sub> y un aumento en el tamaño de poro.

Es importante la realización de estudios adicionales en estos catalizadores. Realizar técnicas de caracterización para determinar la cantidad de sitios ácidos podría proporcionar un estudio más profundo sobre la acidez al incorporar MgO en catalizadores. Por otro lado, determinar una carga metálica adecuada y una relación óptima entre la fase activa y el promotor podría dar mejores resultados de actividad catalítica. Por último, realizar técnicas de caracterización para los catalizadores después de reacción para determinar qué tipos de cambios fisicoquímicos existen durante la reacción.

## Capítulo V. Conclusiones

El análisis de las propiedades estructurales y texturales de los soportes TiMg(x) nos indican cambios relacionados con la incorporación de MgO. Es importante destacar que el efecto del contenido de MgO fue diferente en los catalizadores de NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg. Se observó una mayor dispersión de especies de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores de NiMoS/TiMg y una mejora en sus propiedades texturales, esta misma tendencia fue reflejada por un mejor desempeño durante la reacción de HDS de DBT (NiMoS/TiMg 15). Por otro lado, los catalizadores de NiWS/TiMg no mostraron una tendencia de mejor en sus propiedades estructurales, y texturales y catalíticas con la incorporación de cantidades superiores al 5% en peso de MgO, mostrando formación de cristales de Ni y fases de WS<sub>2</sub> con morfología tipo “cebolla, lo cual fue desfavorable en la reacción de HDS de DBT. La mayoría de los catalizadores de NiMoS/TiMg y NiWS/TiMg mostraron una mejor actividad catalítica en comparación con los catalizadores NiMoS/TiO<sub>2</sub> y NiWS/TiO<sub>2</sub> utilizados como referencia. El análisis de las propiedades de los catalizadores NiMoS/TiMg con respecto a las observadas en los catalizadores de NiWS/TiMg se resumen de la siguiente manera: (i) una mejor dispersión de especies de Ni, (ii) propiedades texturales más adecuadas para su aplicación como soporte de catalizadores de HDS y (iii) un apilamiento de capas de sulfuro de Mo(W) más adecuado para la HDS. Lo anterior se ve reflejado en un mejor desempeño durante la reacción de HDS de DBT.

**Bibliografía**

- [1] **Plantenga F.L., Cerfontain R., Eijsbouts S., van Houtert F., Anderson G.H., Miseo S., Soled S., Riley K., Fujita K., Inoue Y., 2003**, "Nebula: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.145, pág 407–410.
- [2] **Olguin E., Vrinat M., Cedeño L., Ramirez J., Borque M., López-Agudo A., 1997** "The use of TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol., pág 165 1–13.
- [3] **Solis D., Klimova T., Ramírez J., Cortez T., 2004**, "NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (x) catalysts: The effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties", *Catal. Today*. Vol. 98, págs. 99–108.
- [4] **Caloch B., Rana M.S., Ancheyta J., 2004**, "Improved hydrogenolysis (C–S, C–M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts", *Catal. Today*. Vol. 98, págs. 91–98.
- [5] **Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Maya-Yescas R., Rico-Cerda J.L., Guevara-Lara A., Espino-Valencia J., 2012**, "Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on AlTi mixed oxides modified with MgO", *Fuel.*, Vol. 100, págs. 57–65.
- [6] **Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Pérez-Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J., 2013**, "Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Fuel*, Vol. 113, págs. 733–743.
- [7] **Torrise S.J., Gunter M.P., 2004**, "Criterion Catalyst and Technologies CRI438".
- [8] **Wu L., Jiao D., Wang J. an, Chen L., Cao F., 2009**, "The role of MgO in the formation of surface active phases of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Catal. Commun.* Vol. 11, págs. 302–305.
- [9] **Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J., 2008**, "CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts", *Catal. Today*. Vol. 130, págs. 327–336.
- [10] **Satterfield C., 1991**, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd Edition, McGraw-Hill.

- [11] **TOPSOE N., Topsøe H., 1983**, "Characterization of the structures and active sites in sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption", *J. Catal.* Vol. 84, págs. 386–401.
- [12] **Topsoe H., 2007**, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", *Applied Catalyst A: General*, Vol. 322, págs. 3-8.
- [13] **Gochi Y., Ornelas C., Paraguay F., Fuentes S., Alvarez L., Rico J.L., Alonso Núñez G., 2005**, "Effect of sulphidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT", *Catalysis Today*, Vol. 107–108, págs. 531-536.
- [14] **Al-zaqri N., Alsalme A., Adil, S.F. Alsaleh A., Alshammari S.G., Alresayes S.I., Alotaibi R., Al-Kinany M., Siddiqui M.R.H., 2017**, "Comparative catalytic evaluation of nickel and cobalt substituted phosphomolybdic acid catalyst supported on silica for hydrodesulfurization of thiophene", *J. Saudi Chem. Soc.*, Vol. 21, págs. 965–973.
- [15] **Pelardy F., dos Santos A.S., Daudin A., Devers E., Belin T., Brunet S., 2017**, "Sensitivity of supported MoS<sub>2</sub>-based catalysts to carbon monoxide for selective HDS of FCC gasoline: Effect of nickel or cobalt as promoter", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 206, págs. 24–34.
- [16] **Castillo-Villalón P., Ramírez J., Cuevas R., Vázquez P., Castañeda R., 2016**, "Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Catal. Today*, Vol. 259, págs. 140–149.
- [17] **Absi-Halabi M., Stanislaus A., Al-Dolama K., 1998**, "Performance comparison of alumina-supported Ni-Mo, Ni-W and Ni-Mo-W catalysis in hydrotreating vacuum residue", *Fuel*, Vol. 77, págs. 787–790.
- [18] **Okamoto Y., Breyse M., Murali Dhar G., Song C., 2003**, "Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels", *Catal. Today*. 86 págs. 1–3.
- [19] **Holt T.E., Logan A.D., Chakraborti S., Datye A.K., 1987**, "The effect of catalyst preparation conditions on the morphology of MgO catalyst supports", *Appl. Catal.*, Vol. 34, 199–213.
- [20] **Ramírez J., Macías G., Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R., Castillo P., 2004**, "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences", *Catal. Today*, Vol. 98, págs 19–30.
- [21] **Klicpera T., Zdrzil M., 2002**, "Preparation of high-activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts", *J. Catal.*, Vol. 206, págs. 314–320.

- [22] **Klimova T., Casados D., Ramírez J., 1998**, "New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO (x) mixed oxides", *Catal. Today*, Vol. 43, págs 135–146.
- [23] **Guevara-Lara A., Cruz-Pérez A.E., Contreras-Valdez Z., Mogica-Betancourt J., Alvarez-Hernández A., Vrinat M., 2010**, "Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS<sub>2</sub>/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization", *Catal. Today*, Vol. 149, págs 288–294.
- [24] **Mogica-Betancourt J.C., López-Benítez A., Montiel-López J.R., Massin L., Aouine M., Vrinat M., Berhault G., Guevara-Lara A., 2014**, "Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization", *J. Catal.*, Vol. 313, págs. 9–23.
- [25] **Cruz Pérez A.E., Torrez Jiménez Y., Velasco Alejo J.J., Zepeda T.A., Frías Márquez D.M., Rivera Ruedas M.G., Fuentes S., Díaz de León J.N., 2016**, "NiW/MgO-TiO<sub>2</sub> catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of preparation method", *Catal. Today*, Vol. 271, págs. 28-34.
- [26] **Semeykina V.S., Parkhomchuk E.V., Polukhin A.V., Parunin P.D., Lysikov A.I., Ayupov A.B., Cherepanova S. V., Kaichev V. V., Glazneva T.S., 2016**, "CoMoNi Catalyst Texture and Surface Properties in Heavy Oil Processing. Part II: Macroporous Sepiolite-Like Mineral", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 55, págs. 9129–9139.
- [27] **Guzmán M.A., Huirache-Acuña R., Loricera C. V., Hernández J.R., Díaz De León J.N., De Los Reyes J.A., Pawelec B., 2013**, "Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalysts", *Fuel*, Vol. 103, págs. 321–333.
- [28] **Huirache-Acuña R., Albiter M.A., Ornelas C., Paraguay-Delgado F., Martínez-Sánchez R., Alonso-Nuñez G., 2006**, "Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 308, págs. 134–142.