



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

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

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES NiMoW, NiMo Y  
NiW SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ti-Mg  
DESTINADOS A LA HIDRODESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO: EXPERIMENTACIÓN Y  
SIMULACIÓN MOLECULAR POR LA TEORÍA DEL  
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS PRESENTADA POR:  
M.C. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola**



**DIRIGIDA POR:  
Dr. Jaime Espino Valencia**

**Morelia, Mich.**

**Marzo de 2013**

---

## RESUMEN

### DESARROLLO DE CATALIZADORES NiMoW, NiMo Y NiW SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ti-Mg DESTINADOS A LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO: EXPERIMENTACIÓN Y SIMULACIÓN MOLECULAR POR LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Tesis presentada por:

M.C. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Marzo de 2013

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia

En la presente tesis se reporta el desarrollo de catalizadores a base de sulfuros de NiMoW, NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti-Mg destinados a la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno (HDS-DBT), así como también el estudio comparativo de sus propiedades texturales, estructuras, superficiales y electrónicas, estas últimas utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). Primeramente, se sintetizaron catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti-Mg en los cuales se estudió el efecto del contenido de MgO en las propiedades texturales, estructurales y superficiales de los materiales, así como la actividad catalítica durante la HDS-DBT. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador con menor contenido de MgO (5% en peso) en el soporte presentó la mejor actividad durante la HDS-DBT, ya que con este porcentaje se obtuvieron propiedades texturales adecuadas, tales como elevada área superficial específica y distribución de tamaño de poro, así como una mejor dispersión del promotor y de los metales activos Mo y W, lo cual condujo a la presencia de polimolibdatos, politungstos y especies de Ni con simetría octaédrica, que favorecen un mayor grado de reducción y sulfurabilidad.

Posteriormente, se sintetizaron catalizadores a base de sulfuros de NiMo, NiW y NiMoW soportados en el óxido mixto de Al-Ti-Mg con 5% en peso de MgO, a través de

---

los cuales se realizó un estudio comparativo de sus propiedades texturales, estructurales, superficiales, morfológicas y electrónicas (utilizando la TFD), demostrando que el catalizador NiMoW/Al-Ti-Mg fue más activo que los catalizadores bimetalicos, debido a su elevada área superficial, distribución de tamaño de poro, así como a la presencia de polimolibdatos, politungstos y especies de Ni con simetría octaédrica, además debido a su menor energía superficial de formación y una mayor densidad de estados  $d$  alrededor del nivel de Fermi.

Finalmente, se realizó un estudio comparativo de la adsorción de DBT sobre las superficies de catalizadores Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS utilizando la TFD, en el cual se analizaron dos configuraciones de adsorción del DBT: paralela y plana, el efecto del contenido del promotor en las energías de adsorción y las diferencias en las interacciones superficie-DBT. Los resultados obtenidos mostraron que la adsorción plana del DBT es energéticamente más favorable que la adsorción paralela, las energías de adsorción indicaron la presencia de fuertes interacciones superficie-DBT en las superficies Mo(W)S<sub>2</sub>, interacciones moderadas en NiMoWS e interacciones débiles en NiMo(W)S, indicando que las interacciones moderadas superficie-DBT son importantes para desarrollar actividades elevadas durante la HDS-DBT.

En conjunto, todos los resultados destacan el potencial real de aplicación de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

---

---

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF NiMoW, NiMo AND NiW CATALYSTS SUPPORTED ON Al-Ti-Mg MIXED OXIDES FOR THE HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE: EXPERIMENTATION AND MOLECULAR SIMULATION BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Thesis presented by:

M.C. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

March of 2013

Adviser: Dr. Jaime Espino Valencia

In the present thesis, the development of NiMoW, NiMo and NiW sulfide catalysts supported on Al-Ti-Mg mixed oxides for the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene (HDS-DBT) reaction is reported, as well as the comparative study of their textural, structural, superficial and electronic properties, the last ones using the Density Functional Theory (DFT). First, the NiMoW sulfide catalysts supported on Al-Ti-Mg mixed oxides were synthesized to study the effect of MgO content on the textural, structural and superficial properties, as well as the catalytic activity during the HDS-DBT. The obtained results showed that the catalyst with lower MgO content (5 wt.%) on the support exhibited the best catalytic activity during the HDS-DBT, since adequate textural properties such as high specific surface area and pore size distribution were obtained with that MgO content, also, a better dispersion of the promoter and, Mo and W active metals, which led to the presence of polymolybdates, polytungstates and Ni species with octahedral symmetry, favoring a greater reduction and sulfidation.

Subsequently, NiMoW, NiMo and NiW sulfide catalysts supported on the Al-Ti-Mg mixed oxide with 5 wt.% of MgO were synthesized through which a comparative study of their textural, structural, superficial, morphological and electronic properties (using DFT) was carried out, the results showed that the NiMoW/Al-Ti-Mg catalyst was more active

---

than the bimetallic catalysts, due to their high surface area, pore size distribution and the presence of polymolybdates, polytungstates and Ni species with octahedral symmetry, and because of its lower surface energy and a higher density of *d* states around the Fermi level.

Finally, a comparative study of DBT adsorption on Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S and NiMoWS catalyst surfaces using DFT is presented, in which two DBT adsorption configurations were analyzed: parallel and flat adsorption, as well as the effect of the promoter content in the adsorption energies and the differences in the surface-DBT interactions. The results showed that the flat adsorption of DBT is energetically more favorable than the parallel adsorption, adsorption energies indicated the presence of strong surface-DBT interactions on Mo(W)S<sub>2</sub> surfaces, moderate interactions on NiMoWS and weak interactions on NiMo(W)S surfaces, indicating that moderate surface-DBT interactions are important for higher activities during the HDS-DBT.

Overall, the results highlight the real potential of application of NiMoW/Al-Ti-Mg catalysts in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene reaction.

---

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>CONTENIDO</b> .....	v
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	x
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES</b> .....	xv
<b>GLOSARIO</b> .....	xxi

### **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

1.1 Generalidades.....	2
1.2 Organización del trabajo.....	7
Referencias.....	9

### **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

2.1 Procesos de Hidrotratamiento (HDT).....	12
2.2 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS).....	14
2.3 Compuestos de azufre.....	15
2.4 Rutas de reacción de los compuestos de azufre.....	16
2.5 Catalizadores convencionales.....	18
2.5.1 MoS <sub>2</sub> .....	19
2.5.2 Co(Ni)MoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
2.6 Desarrollo de catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS).....	24
2.6.1 Catalizador NiMoW (Nebula).....	24
2.6.2 Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	26
2.6.3 MgO como soporte para catalizadores de Hidrotratamiento.....	27
2.7 Estudio de catalizadores utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). 29	
2.7.1 Estructura de MoS <sub>2</sub> , Co-Mo-S y Ni-Mo-S.....	29
2.7.2 Efectos del soporte.....	33

2.7.3 Reactividad e inhibición.....	34
2.7.4 Adsorción de compuestos de azufre.....	37
2.8 Conclusiones de la revisión bibliográfica.....	41
2.9 Objetivos.....	42
2.9.1 Objetivo general.....	42
2.9.2 Objetivos particulares.....	42
2.9.2.1 Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica en la HDS-DBT de catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de Al-Ti modificados con MgO.....	42
2.9.2.2 Estudiar las propiedades estructurales, texturales, superficiales, morfológicas y catalíticas en la HDS-DBT de catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS/Al-Ti-Mg, así como analizar sus propiedades electrónicas por la Teoría del Funcional de la Densidad.....	43
2.9.2.3 Estudiar la adsorción de DBT sobre superficies de Mo(W)S <sub>2</sub> , NiMo(W)S y NiMoWS por la Teoría del Funcional de la Densidad ....	43
Referencias.....	45

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIDRODESULFURACIÓN (HDS)-DIBENZOTIOFENO (DBT) DE CATALIZADORES NiMoWS SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ti MODIFICADOS CON MgO**

Resumen.....	52
3.1 Planteamiento del problema.....	53
3.2 Metodología experimental.....	53
3.2.1 Síntesis de los soportes.....	53
3.2.2 Síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno.....	54
3.2.3 Síntesis de los catalizadores.....	55
3.2.4 Caracterización de los materiales.....	56
3.2.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	56
3.2.4.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	56

3.2.4.3 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF).....	56
3.2.4.4 Espectroscopía Infrarroja de Adsorción de Piridina.....	57
3.2.4.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS).....	57
3.2.4.6 Espectroscopía Raman.....	57
3.2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	58
3.2.5 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).....	58
3.3 Resultados y discusión.....	59
3.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	59
3.3.1 Espectroscopía IR-TF.....	61
3.3.3 Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina.....	62
3.3.4 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	64
3.3.5 Espectroscopía RD UV-Vis.....	68
3.3.6 Espectroscopía Raman.....	70
3.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	72
3.3.8 Actividad catalítica y selectividad.....	74
Conclusiones.....	75
Referencias.....	77

**CAPÍTULO 4. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES NiMoS, NiWS Y NiMoWS SOPORTADOS EN UN ÓXIDO MIXTO DE Al-Ti-Mg EN LA HIDRODESULFURACIÓN (HDS)-DIBENZOTIOFENO (DBT)**

Resumen.....	80
4.1 Planteamiento del problema.....	81
4.2 Metodología experimental.....	81
4.2.1 Síntesis del soporte.....	81
4.2.2 Síntesis de los catalizadores.....	82
4.2.3 Caracterización de los materiales.....	82
4.2.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	82
4.2.3.2 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF).....	83

4.2.3.3 Espectroscopía Infrarroja de Adsorción de Piridina.....	83
4.2.3.4 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	83
4.2.3.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS).....	83
4.2.3.6 Espectroscopía Raman.....	84
4.2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	84
4.2.4 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).....	84
4.3 Métodos computacionales.....	85
4.4 Resultados y discusión.....	88
4.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	88
4.4.2 Espectroscopía IR-TF.....	89
4.4.3 Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina.....	89
4.4.4 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	90
4.4.5 Espectroscopía RD UV-Vis.....	93
4.4.6 Espectroscopía Raman.....	94
4.4.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	96
4.4.8 Actividad catalítica y selectividad.....	97
4.4.9 Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).....	99
Conclusiones.....	104
Referencias.....	105

**CAPÍTULO 5. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE DIBENZOTIOFENO (DBT) SOBRE SUPERFICIES DE Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S Y NiMoWS**

Resumen.....	108
5.1 Planteamiento del problema.....	108
5.2 Métodos computacionales.....	109
5.3 Resultados y discusión.....	111
5.3.1 Dibenzotiofeno (DBT).....	112
5.3.2 Adsorción paralela de dibenzotiofeno.....	113

---

5.3.3 Adsorción plana de dibenzotiofeno.....	115
5.3.4 Densidad de estados tipo $d$ .....	117
Conclusiones.....	121
Referencias.....	122

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO**

6.1 Conclusiones generales.....	124
6.2 Trabajo futuro.....	126
6.3 Logros obtenidos.....	127

## **APÉNDICES**

Apéndice A. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).....	131
Apéndice B. Reactor continuo.....	143
Apéndice C. Reactor por lotes.....	146

---

---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
2.1	Características de los crudos mexicanos.....	12
2.2	Nivel de azufre en diesel propuesto y legislado, 2004-2010.....	13
3.1	Área superficial específica y diámetro promedio de poro de los soportes y catalizadores trimetálicos sulfurados.....	66
3.2	Conversión de dibenzotiofeno, velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores sulfurados durante la reacción de HDS-DBT.....	75
4.1	Área superficial específica (ASE) y diámetro promedio de poro (DPP) del soporte y catalizadores sulfurados.....	92
4.2	Constante de velocidad de reacción, conversión de dibenzotiofeno, y selectividad de los catalizadores sulfurados durante la reacción de HDS-DBT.....	98
4.3	Energía total y energía superficial de las superficies catalíticas después de la optimización de sus estructuras.....	100
4.4	Comparación con datos EXAFS y la TFD de las longitudes de enlace obtenidas después de la optimización de las estructuras.....	100
5.1	Parámetros estructurales de la molécula de DBT después de la optimización.....	112
5.2	Energía total y energía de adsorción del DBT adsorbido en configuración paralela sobre cada una las superficies catalíticas.....	114
5.3	Distancia de los enlaces de la molécula de DBT antes y después de la adsorción paralela sobre las superficies catalíticas.....	115
5.4	Energía total y energía de adsorción del DBT adsorbido en configuración plana sobre cada una las superficies catalíticas.....	116
5.5	Distancia de los enlaces de la molécula de DBT antes y después de la adsorción plana sobre las superficies catalíticas.....	117

---



---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Factores internos y externos que influyen las refinerías modernas.....	5
2.1	Ilustración del proceso de desulfuración.....	14
2.2	Estructuras de los compuestos refractarios de azufre. (1) tiofeno; (2) benzotiofeno; (3) dibenzotiofeno; (4) benzo( <i>b</i> )nafta 2,3-tiofeno; (5) 4-metil-dibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetil-dibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil-dibenzotiofeno; y (8) 3,7-dimetil-dibenzotiofeno.....	15
2.3	Ruta de reacción de desulfuración directa (DDS) y de hidrogenación (HID) del DBT.....	17
2.4	Representación esquemática del modelo Co-Mo-S bajo condiciones de reacción. El Co es presente en tres fases diferentes. (1) Nanopartículas activas de Co-Mo-S; (2) sulfuro de cobalto termodinámicamente estable (Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> ); (3) Co disperso en el soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Sólo las partículas CoMoS son activas catalíticamente.....	23
2.5	(A) Imagen de STM de CoMoS y (B) Modelo del CoMoS.....	23
2.6	Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de catalizadores destinados a HDS.....	24
2.7	Evolución de los catalizadores para HDS en los últimos 60 años.....	25
2.8	Estructura del MoS <sub>2</sub> exponiendo dos bordes, S- y Mo-. Esferas azules: átomos de Mo y amarillas: azufre.....	30
2.9	Estructuras de los bordes calculadas por la TFD y simulaciones STM para las estructuras MoS <sub>2</sub> , Co-Mo-S y Ni-Mo-S. En el caso del MoS <sub>2</sub> , es presentada la estructura del borde de Mo con dímeros de azufre; en el caso de Co-Mo-S y Ni-Mo-S, son presentados los bordes de S-promovidos y con monómeros de azufre. Para las figuras de STM sólo se representa la simulación para el borde de Mo, mientras que para las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S se muestra todo el <i>slab</i> . Esferas azules: átomos de Mo; rojas: Co; azul claro: Ni y amarillo: S.....	32
2.10	Mecanismo calculado para la ruta de DDS de la reacción HDS-DBT.....	36

---

2.11	Configuraciones de adsorción del DBT sobre el borde de Mo- de un nanocluster de MoS <sub>2</sub> . (a) adsorción plana ( $\eta_1, \eta_5, \eta_{1S}$ ): vista frontal; (b) adsorción plana: vista lateral; (c) adsorción perpendicular ( $\eta_1$ ): vista frontal; (d) adsorción perpendicular: vista lateral.....	39
3.1	Patrones de DRX de los soportes de óxidos mixtos.....	60
3.2	Patrones de DRX de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados, donde (002), (100) y (110) representan los planos de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> .....	61
3.3	Espectros de IR-TF de los soportes de óxidos mixtos.....	62
3.4	Espectros de IR de adsorción de piridina de los soportes de óxidos mixtos a diferentes temperaturas, (A) 25 °C y (B) 100 °C.....	64
3.5	(A) Isotermas de adsorción–desorción de N <sub>2</sub> de los soportes de óxidos mixtos y (B) de los catalizadores trimetálicos sulfurados.....	65
3.6	(A) Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxidos mixtos y (B) de los catalizadores trimetálicos.....	67
3.7	Espectros RD UV–Vis de los soportes de óxidos mixtos en el intervalo 200–1100 nm.....	68
3.8	Espectros RD UV–Vis DRS de los catalizadores trimetálicos en estado óxido en el intervalo de 400–1100 nm.....	70
3.9	Espectros Raman de los catalizadores trimetálicos en estado óxido.....	72
3.10	Imágenes MET del catalizador trimetálico sulfurado modificado con 5% en peso de MgO (CATM-5).....	73
4.1	(A) Supercelda utilizada para los cálculos, la cual muestra los bordes de metal y de azufre, (B) vista frontal y (C) vista lateral. Esferas oscuras: átomos de Mo, W o Ni; amarillas: S.....	87
4.2	(A) Vista lateral de la supercelda utilizada para los cálculos, la cual muestra el borde de metal parcialmente sustituido por átomos de Ni, (B) completamente sustituido y (C) la superficie trimetálica NiMoW. Esferas oscuras: átomos de Mo o W; amarillas: S; rojas: Ni; moradas: W y verdes: Mo.....	87
4.3	Patrones de DRX de los catalizadores sulfurados.....	88
4.4	Espectro de IR-TF del soporte de óxidos mixtos.....	89

---

4.5	Espectros de IR de adsorción de piridina del soporte de óxidos mixtos a diferentes temperaturas.....	90
4.6	(A) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> y (B) distribución de tamaño de poro del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados.....	91
4.7	Espectros RD UV–Vis DRS de los catalizadores en estado óxido en el intervalo de 500–900 nm.....	94
4.8	Espectros Raman de los catalizadores en estado óxido.....	95
4.9	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores (A) NiMoW; (B) NiMo y; (C) NiW sulfurados.....	97
4.10	Densidad de estados de los átomos en los bordes de metal de las superficies (Ni)Mo(W)S <sub>2</sub> .....	102
4.11	Comparación de la densidad de estados de tipo <i>d</i> de los átomos de metal en los bordes de metal, (A) bordes (Ni)Mo-, (B) bordes (Ni)W-, (C) bordes NiMo(W)- y NiMoW-, y (D) bordes NiMo(W)*- y NiMoW-.....	103
5.1	Configuraciones de la adsorción de DBT sobre los bordes de metal. (A) vista ortográfica; (B) vista frontal; y (C) vista lateral. Esferas oscuras: átomos de Mo, W o Ni; amarillas: S; cafés: C y blancas: H.....	111
5.2	Estructura de la molécula de dibenzotiofeno (DBT). Esferas cafés: átomos de C; blancas: H; y amarilla: S.....	112
5.3	Densidad de estados <i>d</i> para el borde de Mo- y W- correspondientes a las superficies de MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> antes y después de la adsorción paralela y plana del DBT.....	118
5.4	Densidad de estados de tipo <i>d</i> de los bordes NiMo(W)- parcialmente y completamente promovidos antes y después de la adsorción plana del DBT.....	119
5.5	Densidad de estados <i>d</i> del borde NiMoW- antes y después de la adsorción plana del DBT.....	120
A.1	Modelo de <i>cluster</i> para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). Este <i>cluster</i> tiene 16 átomos de Rh en la primera capa y 9 en la segunda.....	136
A.2	Modelo periódico para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). En este	

---

caso la superficie se describe con una celda unidad (2x2) con 4 capas de Rh. La línea negra en la figura de la izquierda muestran la celda unidad en las direcciones  $x$  e  $y$ . El modelo periódico en muchos programas como VASP se extiende en las tres dimensiones. Por ello, para simular la superficie, es necesario dejar un vacío suficiente en la dirección  $z$  para que la superficie y las moléculas adsorbidas no interaccionen con la capa superior, figura de la derecha..... 137

B.1 Diagrama esquemático de un reactor continuo diferencial..... 143

C.1 Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes..... 147

---

## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Å	Ångstrom
A	Área de la superficie, Å <sup>2</sup>
A <sub>i</sub>	Área de los picos de los <i>i</i> productos en el cromatograma
Al	Aluminio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Al(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Tri-sec-butóxido de Aluminio
API	American Petroleum Institute
ASE	Área superficial específica, m <sup>2</sup> /g
atm	Atmósfera
Au	Oro
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BF	Bifenilo
BTs	Benzotiofenos
C	Carbono
cc	Centímetros cúbicos
CH <sub>4</sub>	Metano
CHB	Ciclohexilbenceno
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO	Bióxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonatos
CoAlO <sub>4</sub>	Aluminato de cobalto
CoMoO <sub>4</sub>	Molibdato de cobalto

---

Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Sulfuro de cobalto
Cr	Cromo
cst	Centistokes
Cu	Cobre
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
CVD	Deposición química en fase vapor
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
d.i.	Diámetro interno, mm
DPP	Diámetro promedio de poro, nm
DRX	Difracción de rayos X
$E_{ads}$	Energía de adsorción del DBT, eV o Kcal/mol
$E_{bulk}$	Energía total del sistema cristalino Mo(W)S <sub>2</sub> (por celda unitaria), eV
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos-X
$E_{slab}$	Energía total de la celda, eV
$E_{slab-DBT}$	Energía total después de la optimización de la estructura de las superficies de los catalizadores con la molécula del DBT adsorbida, eV
eV	Electrón volt
EXAFS	Extended X-Ray absorption fine structure
FCC	Fluid catalytic cracking
Fe	Fierro
$F_{i0}$	Flujo molar de alimentación, mol de DBT/s
FID	Detector de ionización de flama
g	Gramo

---

$g_{cat}$	Gramos de catalizador, g
GEI	Gases de efecto invernadero
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
HDM	Hidrodeshidrogenación
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidrogenación
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HeNe	Helio-Neón
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
IR-TF	Infrarrojo de Transformada de Fourier
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
$k$	Constante de velocidad de reacción, mol/g s
K	Grados Kelvin
kcal	Kilocaloría
kV	Kilovoltios
L/h	Litros por hora
m	Metro
mA	Miliampere
$m_c$	Peso del catalizador, g
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión

---

MET-HR	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
MES	Espectroscopía de Emisión Mössbauer
Mg	Magnesio
Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Carbonato de magnesio
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	Nitrato de Magnesio hexahidratado
MgO	Magnesia
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio
min	Minuto
ml	mililitro
mm	milímetros
Mo	Molibdeno
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Molibdatos
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>-6</sup>	Polimolibdatos
MPa	Megapascal
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno
4-MDBT	4-Metilbenzotiofeno
mW	Milivatio
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NBO	Natural bond orbital
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido 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> MoS <sub>4</sub>	Tiomolibdato de amonio
(NH <sub>4</sub> )S	Sulfuro de amonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>39</sub>	Metatungstato de amonio

---

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$	Tiotungstato de amonio
Ni	Níquel
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hexahidratado
nm	Nanómetro
NiO	Óxido de níquel
$\text{NO}_x$	Óxidos de nitrógeno
$\text{N}_2\text{O}$	Óxido nitroso
$\text{NO}_2$	Dióxido de nitrógeno
O	Oxígeno
$\text{O}_3$	Ozono
$\text{OH}^-$	Grupo hidroxilo
P	Presión, atm
PBE	Perdew, Burke y Ernzerhof
ppm	Partes por millón
PAW	Pseudo potenciales de ondas aumentadas proyectadas
$R_\infty$	Reflectancia en la profundidad infinita
$r_i$	Velocidad de reacción, mol/s $g_{\text{cat}}$
RD UV-Vis	Reflectancia difusa ultravioleta visible
RTA	Reflectancia total atenuada
s	Segundos
S	Azufre
$\text{SO}_x$	Óxidos de azufre
STM	Microscopía de efecto túnel (Scanning tunnel microscopy)
$t$	Tiempo, s
T	Temperatura, °C

---

TEP	Toneladas equivalente de petróleo
TFD	Teoría del Funcional de la Densidad
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Ti	Titanio
TiO <sub>2</sub>	Titania
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Butóxido de Titanio
TMA	Tiomolibdato de amonio
TTA	Tiotungstato de amonio
u.a.	Unidades arbitrarias
USA	Estados Unidos de América
V	Vanadio
v	Volumen
VASP	Vienna ab initio simulation package
W	Tungsteno
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungsteno
W <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>-6</sup>	Politungstatos
WS <sub>2</sub>	Sulfuro de tungsteno
$x_{DBT}$	Fracción de conversión del DBT
$x_i$	Conversión del DBT
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
Zn	Zinc
%	Porcentaje
$\lambda$	Longitud de onda, nm
°C	Grados centígrados
$\eta_{DBT}$	Moles de DBT

---

## GLOSARIO

**Ácido de Brønsted.** Cualquier molécula o ion dadora de protones (iones hidrógeno, H<sup>+</sup>).

**Ácidos de Lewis.** Cualquier molécula o ion aceptor de pares electrónicos.

**Adsorbato.** Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente: el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.

**Espinela.** Espinela son todos los óxidos mixtos de Al<sup>+3</sup> (y posiblemente de otros cationes trivalentes) con cationes divalentes que tienen la fórmula general MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El nombre deriva del mineral natural espinela (spinel) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En una espinela normal, la estructura cristalina no puede observarse igual mediante inversión, los cationes de M<sup>+2</sup> ocupan sólo 1/8 de los sitios con coordinación tetraédrica disponibles en el arreglo cúbico compacto de iones de oxígeno, mientras que el Al<sup>+3</sup> (u otro catión trivalente) ocupa la mitad de los sitios con coordinación octaédrica, por lo cual la formula general es escrita muchas veces como M<sup>IV</sup>[Al<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>4</sub>] o con referencia a la celda unitaria M<sub>8</sub><sup>IV</sup>[Al<sub>16</sub><sup>VI</sup>O<sub>32</sub>].

**Proceso Claus.** El ácido sulfhídrico que se produce en procesos de depuración como por ejemplo la desulfuración, así como el producido durante el procesado del gas natural se transforma a azufre elemental por el proceso Claus, el cual se lleva a cabo en dos etapas. En la primera el H<sub>2</sub>S se quema con una cantidad de aire controlada para que se produzca solamente la combustión de 1/3 del total. En la segunda etapa los 2/3 del H<sub>2</sub>S remanente reaccionan con el SO<sub>2</sub> formado en la primera etapa, transformándose en azufre y agua.

**Sinergia.** Proviene del griego y su traducción literal sería la de cooperación; no obstante se refiere a la acción de dos (o más) causas cuyo efecto es superior a la suma de los efectos individuales.

# Capítulo 1

---

## Introducción

---

## Capítulo 1. Introducción

### 1.1 Generalidades

Debido a la creciente preocupación respecto a que el petróleo es un recurso no renovable, una tarea muy importante radica en tratar de aprovecharlo lo más eficazmente posible, y al mismo tiempo limitar su impacto ambiental, como por ejemplo, mediante la reducción de los niveles de azufre y aromáticos en los combustibles. Por lo que las emisiones de CO<sub>2</sub> intrínsecamente asociadas con la combustión de hidrocarburos y sus consecuencias climáticas deben ser tomadas en consideración. En el contexto general, la calidad de los combustibles y su economía son parámetros importantes que la industria de la refinación del petróleo y la industria automotriz tendrán que mejorar de forma continua, debido a las legislaciones ambientales cada vez más estrictas. Además, desde el siglo pasado la producción de petróleo ha venido manifestando una degradación de la calidad promedio de los crudos, ya que el contenido de los compuestos conocidos tiende a ser de una composición más compleja. Actualmente, nuevos pozos están siendo investigados constantemente, a menudo se tienen que explorar áreas remotas y hostiles, sin embargo, los grandes descubrimientos se encuentran cada vez más escasos. A pesar de que la necesidad de soluciones de energía alternativa ha sido ampliamente reconocida, se prevé que los combustibles fósiles prevalecerán durante varios años más [1].

Es bien sabido que los combustibles fósiles son utilizados día a día en la producción de electricidad y en la propulsión de vehículos. En particular, los transportes motorizados son dependientes en aproximadamente un 95% del petróleo; y son los responsables de casi la mitad de su uso global. Esto ha ocasionado que el transporte haya sido una fuente importante de contaminación atmosférica durante el siglo pasado, y además, los motores de los automóviles siguen siendo un importante productor de emisiones tóxicas, con subsecuentes efectos negativos sobre la salud humana [2].

La combustión de los combustibles fósiles libera emisiones (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>) nocivas a la atmósfera que afectan a los organismos vivos, así como también son parte del efecto invernadero. Las emisiones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> y partículas son la causa principal de

la contaminación del ambiente. Las emisiones de  $\text{NO}_x$ , junto con los hidrocarburos, aumentan los niveles de ozono en la troposfera, mientras que los gases de  $\text{SO}_x$  ocasionan la lluvia ácida. Los gases de efecto invernadero (GEI) más identificados con el transporte son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y el metano ( $\text{CH}_4$ ). Otros gases contaminantes relacionados con los vehículos que también contribuyen al calentamiento global, aunque su cuantificación es más difícil, incluyen al CO, dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ). El carbono negro (hollín) emitido por los vehículos diesel es otro de los compuestos de GEI [3]. Los hidrocarburos que contienen azufre y los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el combustible diesel son los responsables de las partículas de hollín en el diesel. Las trazas de azufre presentes en los combustibles diesel también envenenan los catalizadores de oxidación en el sistema de control de emisiones y reducen su efectividad para la oxidación de monóxido de carbono, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles.

Mientras tanto, la demanda de los combustibles ha ido en aumento en los países desarrollados en las últimas dos décadas. La demanda mundial de energía y, en particular, de los combustibles sigue creciendo. El consumo global de energía en 2007 fue de aproximadamente 12 billones de TEP (toneladas equivalente de petróleo) y se espera que crezca hasta 13.3 billones TEP en 2015. El consumo de petróleo aumentó de alrededor de 70 millones de barriles por día en 1995 (1 barril = 159 litros) a más de 80 en 2005, y se prevé que crezca a más de 90 millones de barriles por día en 2020 [4]. Mientras que una parte significativa de la demanda se encuentra en América del Norte, el mayor crecimiento se observa en la región Asia-Pacífico. Con el futuro crecimiento de la demanda de energía en el área Asia-Pacífico se ha visto recientemente una serie de convocatorias para nuevas refinerías, principalmente, que se ubicarán en el Oriente Medio y Asia-Pacífico. Esto significa que las nuevas refinerías implican nuevas unidades de hidrotratamiento y el crecimiento futuro del mercado global para los catalizadores de hidrotratamiento. Esta es sólo una de las razones para la industria que necesita de unidades de hidrocrackeo y catalizadores aún más eficientes para procesar las fracciones más pesadas.

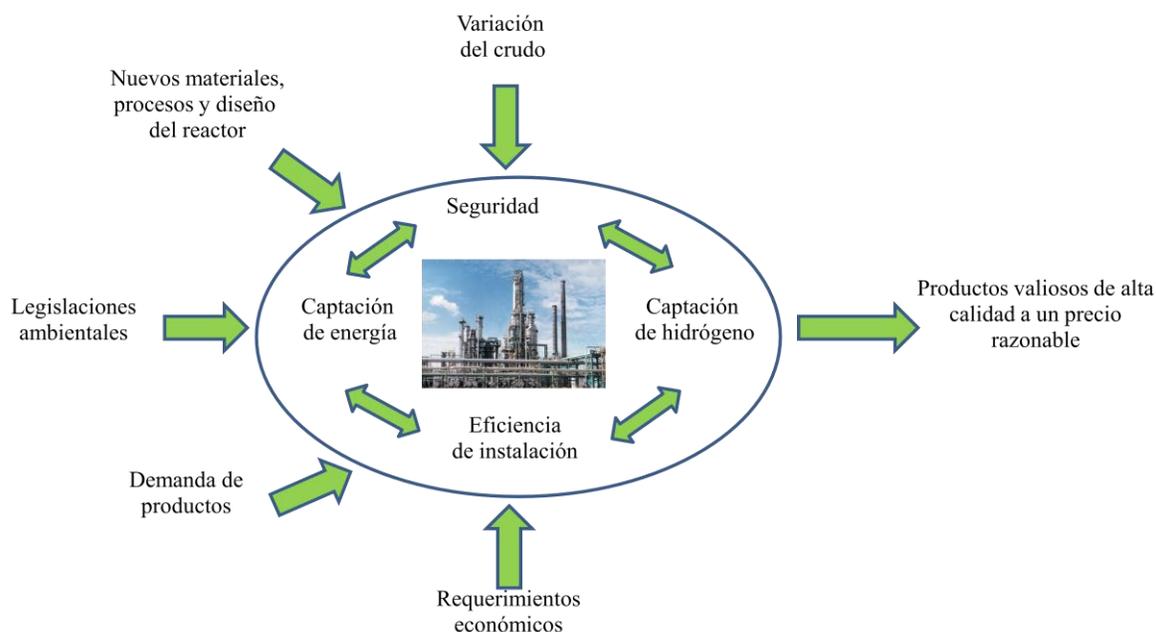
Aunado a lo anterior, las nuevas regulaciones ambientales que limitan los niveles de azufre en los combustibles para el transporte, y específicamente la fracción de diesel, son

beneficiosas desde el punto de vista ambiental, y cumplir con sus requisitos es un gran desafío para la industria de refinación del petróleo [5-9]. En los países más desarrollados el límite permitido de azufre en diesel se ha restringido a 10 ó 15 ppm. Un ejemplo exitoso de este planteamiento ha sido que en los países de la Unión Europea se produce diesel con contenido de azufre de 10 ppm desde el 2009 (DIRECTIVA 2003/17/CE), mientras que Estados Unidos, también perfila para esos estándares con una concentración de 15 ppm en sus combustibles (EPA/HQ/OAR-2005-0047). México, por su parte enfrenta una problemática seria dado que su norma se exige que se produzcan combustibles con 15 ppm de azufre (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005), sin embargo, las fracciones de petróleo procesadas en las unidades de hidrodesulfuración son cada vez más pesadas y contienen mayor concentración de compuestos de azufre, de nitrógeno y organometálicos lo que dificulta esta tarea, por lo cual son necesarios nuevos catalizadores.

Los niveles ultra bajos de azufre que deben lograrse en los combustibles implican necesariamente la desulfuración profunda de las corrientes de alimentación. El cambio de normal a desulfuración ultra profunda es un tema complicado. Factores como fuente de materia prima [10, 11], catalizadores [12-15], reactividad de los compuestos de azufre [16, 17], efectos de inhibición de H<sub>2</sub>S [18-20], de compuestos de nitrógeno [21], compuestos aromáticos [22, 23] y parámetros del proceso, entre otros, tienen una incidencia significativa en el grado de desulfuración.

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 continua disminuyendo en términos de incrementos del contenido de azufre y disminución de la gravedad API. Así, la industria de refinación se ha planteado diferentes soluciones (Fig. 1.1), tales como, la modificación de las condiciones de operación, el diseño de nuevos equipos y el desarrollo o modificación de los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de refinación. No obstante, las primeras dos soluciones conllevan a mayores gastos y modificación de los procesos, por ejemplo, aumentar la presión de hidrógeno (cada vez más escaso en las refinerías), la temperatura o el volumen de los equipos. Esto da lugar a cambios en todo el

diseño de la planta, por lo tanto, la inversión no sería conveniente dado que probablemente este nuevo diseño necesite mayor espacio y con consecuencias diversas en costos elevados.



**Figura 1.1.** Factores internos y externos que influyen las refinerías modernas [6].

Ahora bien, mejorar el desempeño de los catalizadores, modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría la más baja inversión para la industria de refinación, y no sería necesario modificar significativamente las condiciones de operación de los equipos. Por esto mismo, el hidrotreamiento (HDT) ha sido pieza fundamental para la obtención de combustibles limpios, eliminando el azufre (hidrodesulfuración), el nitrógeno (hidrodesnitrogenación), oxígeno (hidrodesoxigenación), aromáticos (hidrodesaromatización o hidrogenación) y metales pesados (hidrodesmetalización). De ahí que la hidrodesulfuración (HDS) sea un ejemplo de las reacciones de HDT cuya relevancia se hace cada vez mayor a fin de conseguir combustibles reformulados de acuerdo con las regulaciones ambientales.

Típicamente los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotreamiento 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 S en los combustibles establecidos en las normas se han desarrollado nuevos materiales mediante cambios principalmente en la fase activa, modificación de los soportes y cambios de formulación. A raíz de esto, Soled y col.

[24] sintetizaron y patentaron un catalizador 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 componente activos. 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 elevada actividad en hidrodesulfuración (HDS) [25]. 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  $Mg(CO_2)_3$  [26, 27], por lo que son necesarios otros soportes o aglutinantes para incorporarlos a éste y proveer un soporte práctico [28]. Debido a lo anterior los óxidos mixtos de Al-Ti-Mg podrían presentar propiedades estructurales, texturales y superficiales adecuadas, de tal forma que estos óxidos puedan considerarse como soportes atractivos para catalizadores NiMo, NiW y NiMoW destinados a HDS.

Por otro lado, la simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales, aunado al incremento en la potencia computacional en los últimos años y al desarrollo de algoritmos teóricos eficaces, los cuales han permitido que la química computacional sea un área de importancia en aumento en ciencia de superficies y en catálisis heterogénea. En la actualidad, existen métodos teóricos que predicen propiedades moleculares con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y obtener propiedades importantes como posiciones de adsorción del adsorbato, energía potencial de superficies, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas, y otras propiedades interesantes.

Dentro de los métodos teóricos, se encuentra la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD), la cual ha contribuido en gran medida en el estudio de algunos factores importantes

de los catalizadores para HDT, tales como su estructura electrónica, localización y rol del promotor, rutas de reacción, adsorción de algunos compuestos sobre las superficies catalíticas, entre otros [29]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se basa en  $\text{MoS}_2$  y  $(\text{Co})\text{NiMoS}$ , por lo que a pesar de los estudios reportados, las propiedades de catalizadores  $\text{NiMoS}$ ,  $\text{NiWS}$  y  $\text{NiMoWS}$  no han sido completamente establecidas, especialmente sus propiedades electrónicas.

De acuerdo a lo mencionado en los párrafos anteriores, en este trabajo se propone el desarrollo de catalizadores a base de sulfuros de  $\text{NiMoW}$ ,  $\text{NiMo}$  y  $\text{NiW}$  soportados en óxidos mixtos de  $\text{Al-Ti-Mg}$  destinados a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, así como el estudio comparativo de sus propiedades texturales, estructurales, superficiales y electrónicas. Las propiedades electrónicas de los catalizadores se analizarán utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

## 1.2 Organización del trabajo

Esta tesis es organizada de la siguiente forma: en el **Capítulo 2** se presenta el marco teórico del trabajo, en el cual se exponen los principales estudios realizados por otros autores, dichos estudios sustentan el trabajo presentado en esta tesis, así como también el objetivo general y los objetivos particulares planteados en la tesis, en el **Capítulo 3** se muestra la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la HDS-DBT de catalizadores  $\text{NiMoWS}$  soportados en óxidos mixtos de  $\text{Al-Ti}$  modificados con  $\text{MgO}$ , en el **Capítulo 4** se presenta el estudio comparativo de catalizadores  $\text{NiMoS}$ ,  $\text{NiWS}$  y  $\text{NiMoWS}$  soportados en un óxido mixto de  $\text{Al-Ti-Mg}$  en la HDS-DBT, así como el estudio comparativo de sus propiedades electrónicas utilizando la teoría del funcional de la densidad, en el **Capítulo 5** se muestra el estudio comparativo de la adsorción de dibenzotiofeno (DBT) sobre superficies de  $\text{Mo(W)S}_2$ ,  $\text{NiMo(W)S}$  y  $\text{NiMoWS}$  utilizando la teoría del funcional de la densidad, en el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones generales, el trabajo futuro y los logros obtenidos durante el desarrollo de esta tesis. En el **Apéndice A** se muestran los fundamentos generales de la teoría del funcional de la densidad, en el **Apéndice B** se presenta la descripción y las ecuaciones que rigen a un reactor flujo continuo, y finalmente

en el **Apéndice C** se muestra la descripción y las ecuaciones que rigen a un reactor por lotes tipo batch.

---

**Referencias**

- [1] M. Booth, J.G. Buglass, J.F. Unsworth, *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 39-46.
- [2] R.N. Colville, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1537-1565.
- [3] V. Ramanathan, G. Carmichael, *Nature Geosci* 1 (2008) 221-227.
- [4] <http://www.bp.com/> (2006).
- [5] P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catalysis Reviews* 38 (1996) 161-188.
- [6] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- [7] C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [8] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire, *Catalysis Today* 84 (2003) 129-138.
- [9] B. Cooper, K. Knudsen, in: C. Hsu, P. Robinson (Eds.), *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York, 2006, pp. 297-316.
- [10] T.C. Ho, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 115-128.
- [11] A. Marafi, A. Al-Hindi, A. Stanislaus, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 905-911.
- [12] H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 12-22.
- [13] T. Fujikawa, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 872-879.
- [14] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, *Catalysis Today* 130 (2008) 3-13.
- [15] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catalysis Today* 143 (2009) 94-107.
- [16] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Processing Technology* 61 (1999) 5-41.
- [17] T.C. Ho, *Catalysis Today* 98 (2004) 3-18.
- [18] M. Egorova, R. Prins, *Journal of catalysis* 225 (2004) 417-427.
- [19] V. Rabarahoelara-Rakotovo, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 34-44.
- [20] H. Farag, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 51-59.
- [21] K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, J.-W. Ryu, W. Min, *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 9-16.
- [22] T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2344-2349.
- [23] Z. Liu, Q. Zhang, Y. Zheng, J. Chen, *Energy & Fuels* 22 (2008) 860-866.
- [24] S.L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L. Riley, US patent 6,299,760 B1 (2001).
- [25] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Journal of catalysis* 184 (1999) 59-67.
- [26] T. Klimova, D. Solis Casados, J. Ramirez, *Catalysis Today* 43 (1998) 13-146.
- [27] D. Solis, T. Klimova, J. Ramirez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99-108.
- [28] B. Caloch, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 98 (2004) 91-98.

[29] P. Raybaud, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 76-91.

# Capítulo 2

---

## Marco Teórico

---

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1 Procesos de Hidrotratamiento (HDT)

Esta etapa de la refinación del petróleo consiste en tratar corrientes derivadas del petróleo bajo presión de hidrógeno para eliminar heteroátomos tales como el azufre (hidrodesulfuración o HDS), nitrógeno (hidrodesnitrogenación o HDN), oxígeno (hidrodesoxigenación o HDO) y metales, en particular el níquel y el vanadio (hidrodesmetalización o HDM) [1].

Adicionalmente, el HDT tiene como objetivo eliminar impurezas que pueden ser venenos para los catalizadores en las siguientes etapas de refinación, tales como FCC o reformación. Las conversiones de las reacciones que se llevan a cabo en el HDT están próximas al 90%, siendo menores para las fracciones más pesadas, lo que causa que la vida media del catalizador también sea más corta para estas últimas [2]. Según el origen de extracción, el crudo varía su concentración de heteroátomos, por ejemplo en México existen tres tipos de crudos: el Olmeca, el Maya y el Itsmo. En la Tabla 2.1 se muestran las principales características de estos crudos. Cabe mencionar que el crudo Maya es el más abundante en las reservas mexicanas.

**Tabla 2.1.** Características de los crudos mexicanos.

<i>Propiedad</i>	<i>Crudo Maya</i>	<i>Crudo Itsmo</i>	<i>Crudo Olmeca</i>
Peso específico 20/4 °C	0.92	0.85	0.82
Gravedad API	21.6	38.4	38.6
Azufre (% peso)	3.6	1.6	1
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Viscosidad cinemática a 21.1 °C (cst)	280	13.3	6
Cenizas (% peso)	0.051	0.025	0.017
Temp. de escurrimiento ( °C)	-27	-33	42
Carbón rams (% peso)	11.5	4.3	2.4
Metales Ni/V (ppm)	52/290	11/49	1/7

El desempeño de las unidades de HDT se establece, en cierta medida, por las normas internacionales sobre el contenido de azufre en la gasolina y diesel. Por ejemplo, Canadá y Los Estados Unidos de Norteamérica implementaron el diesel ecológico con menos de 15 ppm en el 2006/7. Gran parte del mercado europeo ha reducido el nivel de azufre a 50 ppm, y una región limitada comercializa diesel con menos de 10 ppm. Mientras que la mayor parte de los países europeos redujeron el contenido a 10 ppm en el 2009 (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Nivel de azufre en diesel propuesto y legislado, 2004-2010.

<i>Región</i>	<i>Año</i>	<i>Diesel (ppm) propuesto o voluntario</i>
Unión Europea	2005	50 10
	2009	10
USA y Canadá	2006	15
	2007	15
	2010	15
Japón	2004	50
Korea	2006	50
Australia	2006	50
México	2005	500
	2010	50

Para lograr estos objetivos, las refinerías pueden aplicar diferentes soluciones que requieran inversiones más o menos importantes, tales como:

- Procesar el petróleo crudo con bajos niveles de azufre, lo cual en términos de aprovisionamiento es poco viable.
- Aumentar el tamaño de los reactores o multiplicar su número, esta solución obliga contratar nuevas tecnologías para una buena distribución de la carga en el lecho catalítico y la inversión es muy importante, sin mencionar los problemas de espacio.
- Aumentar la presión de H<sub>2</sub> (cada vez más escaso en las refinerías), sin embargo no todas las unidades de HDT instaladas en las refinerías pueden operar a presiones elevadas.

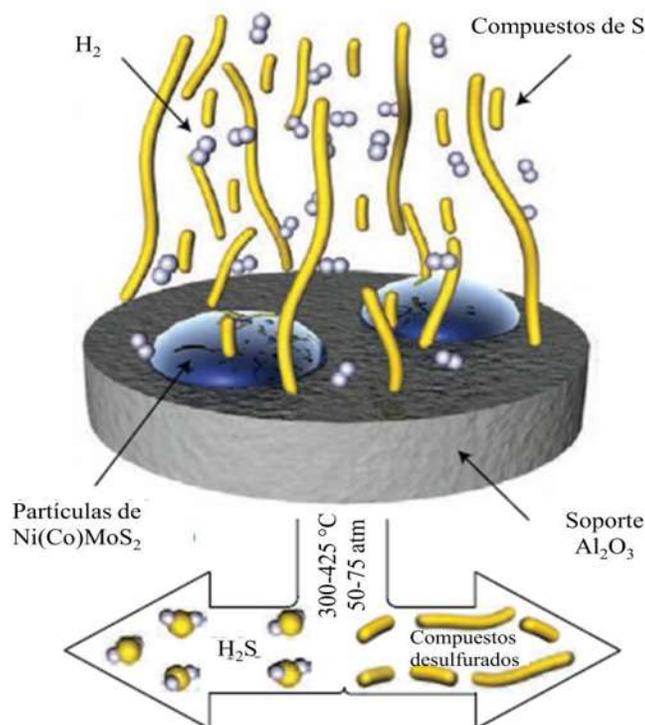
- Mejorar el desempeño de los catalizadores e incrementar la fase activa, lo que representa la más baja inversión para las refinerías.

## 2.2 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)

Eliminar el azufre es indispensable para el refinamiento del petróleo, y para ello se hace uso de la hidrodesulfuración. La HDS es el proceso catalítico donde se hace reaccionar hidrógeno con las moléculas que contienen azufre 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 (Fig. 2.1). Básicamente se lleva a cabo la siguiente reacción:



El ácido sulfhídrico se separa y generalmente se convierte en azufre elemental, para su manejo mediante el proceso Claus, obteniendo azufre y agua [3].

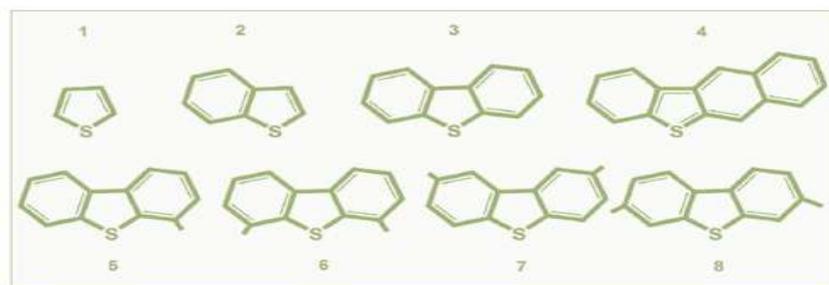


**Figura 2.1.** Ilustración del proceso de desulfuración.

En cuanto a las condiciones de operación, la HDS comercial se lleva a cabo a las siguientes condiciones: temperatura de 300 a 425 °C 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 (reactor *trickle-bed*). Los reactivos se alimentan por la parte superior del reactor y se mezclan con una corriente de H<sub>2</sub> 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.

### 2.3 Compuestos de azufre

Los compuestos de azufre pueden ser clasificados en cuatro grupos de acuerdo a sus reactividades en HDS, las cuales son descritas por sus constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden: (i) compuestos de azufre denominados benzotiofenos (BTs); (ii) dibenzotiofenos (DBT) y alquil-benzotiofenos (DBTs) sin sustituyentes alquilo en las posiciones 4- y 6-; (iii) alquil-dibenzotiofenos (DBTs) con un sustituyente alquilo en las posiciones 4- o 6-; y (iv) sustituyentes alquilo en las posiciones 4- y 6- (como se muestra en la Fig. 2.2) [4-6]. Estas especies se denominan compuestos refractarios de azufre y; se dice que factores tanto de impedimento estérico como electrónicos son los responsables de su baja actividad [6-8].



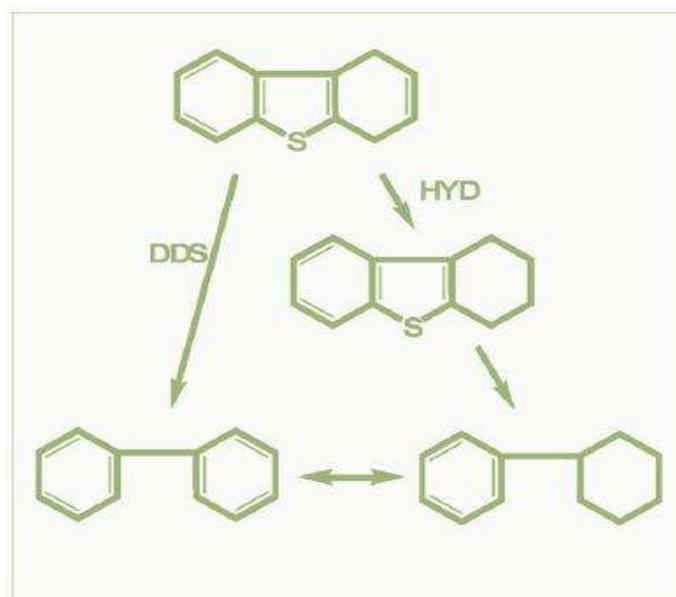
**Figura 2.2.** Estructuras de los compuestos refractarios de azufre. (1) tiofeno; (2) benzotiofeno; (3) dibenzotiofeno; (4) benzo(*b*)nafta 2,3-tiofeno; (5) 4-metil-dibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetil-dibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil-dibenzotiofeno; y (8) 3,7-dimetil-dibenzotiofeno [9].

## 2.4 Rutas de reacción de los compuestos de azufre

Durante los últimos años se han realizado importantes progresos en el entendimiento fundamental y aplicaciones prácticas de los catalizadores para hidrotratamiento y de catalizadores para hidrodesulfuración basados en sulfuros de metales [7, 10-12].

La hidrodesulfuración de DBT y alquil-DBTs ocurre principalmente a través de dos rutas paralelas, como se muestra en la Figura 2.3. La primera ruta implica la desulfuración directa (DDS), produciendo bifenilo (BF) como producto principal, mientras la segunda ruta implica la hidrogenación (HID) de uno de los anillos bencénicos del DBT, produciendo tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) en el primer paso, el cual es posteriormente desulfurizado a ciclohexilbenceno [13, 14]. Ha sido demostrado que la HDS de DBT sin sustituyentes alquilo ocurre preferentemente *vía* desulfuración directa (DDS), ya que los sustituyentes alquilo afectan la HDS de DBT en dos formas: (i) reducen su reactividad en HDS; y (ii) cambian la relación entre las velocidades de reacción de las dos rutas de reacción. La ruta de HID se vuelve dominante con la introducción de sustituyentes alquilo en las posiciones 4- y/o 6- en las moléculas de DBT [11, 12]. También se ha documentado que la saturación parcial de los anillos bencénicos cambia la configuración espacial de la molécula [15] ocasionando que el azufre estéricamente impedido sea más accesible para la adsorción en el sitio activo antes de la reacción.

Debido a la presencia de grupos alquilo en las posiciones 4- y 6- la ruta de DDS es inhibida severamente, mientras que la ruta de HID es afectada fuertemente por la presencia de estos grupos en el DBT. Se ha sugerido que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT no juegan un rol significativo en la reactividad a través de la ruta de HID, y la diferencia en reactividad entre el DBT y 4,6-DMDBT reside esencialmente en el efecto de promoción selectivo sobre la ruta de DDS [16].



**Figura 2.3.** Ruta de reacción de desulfuración directa (DDS) y de hidrogenación (HID) del DBT [9].

Respecto a la información sobre la cinética de los pasos individuales a través de los cuales ocurre la HDS, en la literatura se han utilizado expresiones de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood [17] y se han propuesto expresiones para cada ruta de reacción [5, 18]. Este tipo de ecuaciones de velocidad tienen en cuenta el efecto inhibitor del  $\text{H}_2\text{S}$  o los compuestos orgánicos aromáticos sobre la conversión, considerando la siguiente información:

- La etapa controlante de la reacción es la reacción superficial entre el compuesto de azufre y el hidrógeno adsorbido.
- En el mecanismo están involucrados dos centros activos: uno donde se adsorbe el azufre y compite con el  $\text{H}_2\text{S}$ ; y otro donde se adsorbe el hidrógeno.
- Existe efecto inhibitor fuerte de la reacción de HDS por el  $\text{H}_2\text{S}$ .

La adición de  $\text{H}_2\text{S}$  a la alimentación para relaciones  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  bajas puede provocar un cambio estructural del catalizador, por lo tanto, requiere una determinada presión parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  para mantener la estructura y la actividad del catalizador. En condiciones de operación normales, la DDS y la HID, son muy exotérmicas [17]. Termodinámicamente la HID se

favorece a temperaturas relativamente más bajas que las de HDS industrial. No obstante, desde el punto de vista cinético, la HID se favorece a presiones de  $H_2$  altas.

## 2.5 Catalizadores convencionales

Los catalizadores de HDT más utilizados están generalmente constituidos de sulfuros de metales de transición del grupo VI (Mo y W) promovidos por elementos del grupo VIII (Co y Ni) soportados sobre óxidos mixtos con alta área superficial como la  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . El catalizador  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  (CoMo) es calificado como un excelente desulfurador; por otro lado el catalizador  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  (NiMo) es conocido por su alta actividad en la hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID). El contenido de molibdeno se encuentra entre 10 y 14% en peso; y el del promotor se ajusta a la relación atómica optimizada a 0.3 [11]:  $\text{promotor} / (\text{promotor} + \text{metal})$  (Co/Co+metal)). El catalizador  $NiW/\gamma-Al_2O_3$  (NiW) es conocido por su excelente actividad en la HDN y en la HID [19, 20] pero también por su pobre desulfuración [21-23]. Las propiedades del catalizador NiW lo hacen atractivo para el hidrotreamiento de crudo pesado, en donde se requieren catalizadores con alta capacidad hidrogenante e hidrodesnitrogenante. El contenido de tungsteno está entre 14 y 16% en peso con una relación  $Ni/(Ni+W)$  de 0.41 que de acuerdo con Zuo y col. [24] es la óptima.

Estos catalizadores han sido utilizados en la industria desde hace 60 años, pero aún continúan los estudios en el plano fundamental con el fin de conocer mejor su naturaleza y el funcionamiento de los sitios activos. Estos estudios se han enfocado, en primera instancia al sistema  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  posteriormente sobre el sistema  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . En la literatura es ampliamente aceptado que la naturaleza de los tres sistemas (NiMo, CoMo y NiW) es similar. Por lo tanto, y considerando que existen excelentes revisiones sobre el tema que ha generado una gran cantidad de publicaciones científicas, se presentarán los conceptos más ampliamente discutidos.

### 2.5.1 MoS<sub>2</sub>

La naturaleza de la fase activa de los catalizadores de MoS<sub>2</sub> promovidos y no promovidos ha sido ampliamente estudiada y reportada en varios *reviews* [25, 26]. Para catalizadores de MoS<sub>2</sub> no promovidos, ha sido propuesto que los sitios coordinativamente insaturados (*CUS*) o los iones de Mo expuestos con vacancias de S en los bordes y esquinas de las estructuras de MoS<sub>2</sub>, son activos en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Los planos basales son inactivos en la adsorción de las moléculas y son probablemente insignificantes en las reacciones de hidrotreamiento. Según los modelos e interpretaciones sobre la interacción del molibdeno con la alúmina se puede decir: que los precursores óxidos del molibdeno estarían principalmente presentes bajo la forma de especies molibdatos (MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) bidimensionales o de polimolibdatos (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>-6</sup>) con solamente dos capas atómicas de molibdeno, cuando el contenido de metal es inferior a un valor crítico de 2.8 átomos por nm<sup>2</sup>. En el momento en que la alúmina se encuentra saturada de molibdatos y la carga de molibdeno se incrementa puede existir la formación de partículas de MoO<sub>3</sub> [27].

La interacción MoO<sub>3</sub>-soporte es parcialmente destruida durante el proceso de activación por la sulfuración con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a temperaturas entre 400 y 500 °C, con la formación de MoS<sub>2</sub>. Estos cristales están presentes bajo la forma de plaquetas hexagonales finas, con un borde trunco. De acuerdo a la temperatura de sulfuración, la orientación de estas plaquetas varía con relación al soporte. La interacción del MoS<sub>2</sub> con el soporte ha sido, generalmente, considerada en términos de laminillas de MoS<sub>2</sub> paralelas a la superficie: los planos base interactúan con los átomos de la superficie de la alúmina. Sin embargo, es igualmente posible que los cristales de MoS<sub>2</sub> se enlacen por los costados del soporte [28]. Una temperatura de sulfuración cada vez más elevada conduce a la ruptura de estos enlaces Mo-O-Al, provocando así una orientación de 90° de los planos del MoS<sub>2</sub>. Por lo tanto, los cristales se orientan perpendicularmente al soporte generando fases más activas [28].

Por otra parte, se ha propuesto que los enlaces Mo-O-Al existen en los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados y que son responsables de las fuertes interacciones entre el metal y el soporte. La cantidad de estos enlaces permanece todavía en debate. Massoth [29] concluye que cada átomo de Mo está ligado a un oxígeno de la alúmina. Schrader y Chen [30]

obtienen resultados de acuerdo al modelo de Massoth a partir de las medidas de espectroscopía Raman. Arnoldy y col. [31] señalan la posibilidad de enlaces Al-O-Mo en la fase sulfuro. Los resultados de *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) muestran que las interacciones entre la fase MoS<sub>2</sub> y la alúmina tienen lugar a través de enlaces Mo-S-Al con una pequeña cantidad de enlaces Mo-O-Al [32]. Finalmente, Candia y col. [33] sugirieron que los átomos del borde están preferentemente ligados a la alúmina por los enlaces oxígeno-metal, a causa de la naturaleza más reactiva de los planos frontales. La retención del molibdeno sobre la alúmina a través del enlace Mo-O-Al podría conducir a la polarización del enlace metal-azufre, aumentando su fuerza.

Pecoraro y Chianelli [34] han propuesto que para obtener catalizadores más activos en HDS, el enlace metal-azufre debe ser de fuerza intermedia, permitiendo así la formación de vacantes y de enlaces metal-azufre por la adsorción de moléculas con azufre. Los enlaces Mo-O-Al podrían tener un efecto inhibitorio sobre la actividad del catalizador.

Algunos estudios sobre el efecto de la temperatura de sulfuración sugieren que una baja concentración de fuertes enlaces Mo-O-Al fijan los cristales de MoS<sub>2</sub> en la superficie del soporte [33] y mejoran de esta forma su estabilidad. Adicionalmente, la presencia de especies oxisulfuros ha sido puesta en evidencia a partir de resultados de XPS [31] y de espectroscopía Raman [35]. Sin embargo, otro estudio del efecto de la temperatura en el proceso de sulfuración concluye que es muy difícil la observación de cristales de sulfuros de Mo debajo de los 300 °C, pero se cree que se forman especies oxisulfuros de Mo. A temperaturas intermedias se forman especies amorfas de MoS<sub>3</sub>, y por último a temperaturas mayores, se ha observado que el MoS<sub>2</sub> forma estructuras laminares [36].

Como puede observarse el enlace metal-soporte pareciera ser uno de los principales obstáculos para tener catalizadores en estado completamente sulfurado. Las fuertes interacciones entre el soporte y las láminas de MoS<sub>2</sub> inhiben en cierta medida la creación de sitios coordinativamente insaturados. Precisamente sobre este punto, los promotores Co o Ni juegan un papel muy importante que a continuación se explica.

### 2.5.2 $Co(Ni)MoS_2/\gamma-Al_2O_3$

Hoy en día se admite que la estructura tipo molibdenita con átomos de Ni (o Co) localizados en los bordes de una sola lámina de  $MoS_2$  (o  $WS_2$ ) es el componente activo de los catalizadores de HDS [37-39]. No obstante, aun cuando la similitud del componente activo y estructura de  $MoS_2$  no causa ninguna duda, no hay un acuerdo general con respecto a la localización del Ni(Co).

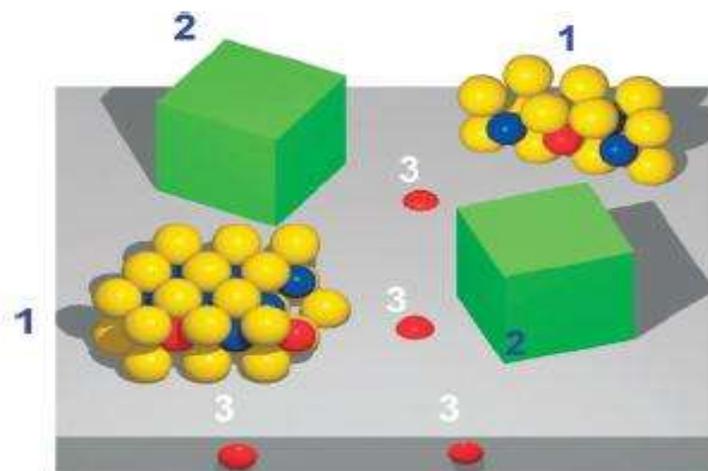
Para catalizadores promovidos por Co o Ni, varios modelos estructurales han sido propuestos para explicar el rol del promotor y su localización en el catalizador. Entre estos modelos se encuentran el modelo de la monocapa propuesto por Lipsch y Schuit [40], quienes expusieron, de acuerdo con sus análisis de infrarrojo y espectros de reflectancia, que la única especie posible entre el cobalto y el molibdeno era el  $CoMoO_4$ , y que en los catalizadores comerciales el molibdeno se encuentra como  $MoO_3$  esparcido en toda la alúmina cubriendo el 20% del área y formando una monocapa, mientras que el cobalto estaba en el seno del soporte formando especies  $CoAlO_4$  [41, 42]. Por otro lado, Voorhoeve y Stuiver [43] propusieron el modelo de intercalación, en el cual los átomos de Co se encuentran intercalados entre las capas de  $MoS_2$  alternadas. Además, Farragher y Cossee [44] propusieron el modelo de pseudo-intercalación, en el cual sugirieron que los iones del promotor se localizaban en los bordes en capas alternadas. Alternativamente, Delmon y col. [45] desarrollaron el modelo de sinergia por contacto o a distancia que también se basa en la idea de que el Mo estaba presente como  $MoS_2$ . En este modelo, se propuso la idea del contacto físico entre los cristales de  $Co_9S_8$  y  $MoS_2$  para explicar el efecto del promotor, en el cual el  $Co_9S_8$  proporciona hidrógeno a través de un mecanismo *spill-over* que mejora la actividad de la fase  $MoS_2$ .

Ratnasamy y Sivasanker [46] sugirieron que los iones del promotor se localizan en los bordes de las capas de  $MoS_2$ ; y Topsøe y col. [47] proporcionaron evidencia experimental sobre esta propuesta. Con la técnica de Espectroscopía de Emisión Mössbauer (MES), Topsøe y col. [48, 49] lograron diferenciar la señal de Co proveniente de la fase de interacción Co-Mo-S diferente de la especie  $Co_9S_8$ . Wivel y col. [50] observaron una correlación lineal entre la cantidad de iones de Co presente en la fase Co-Mo-S en la HDS

---

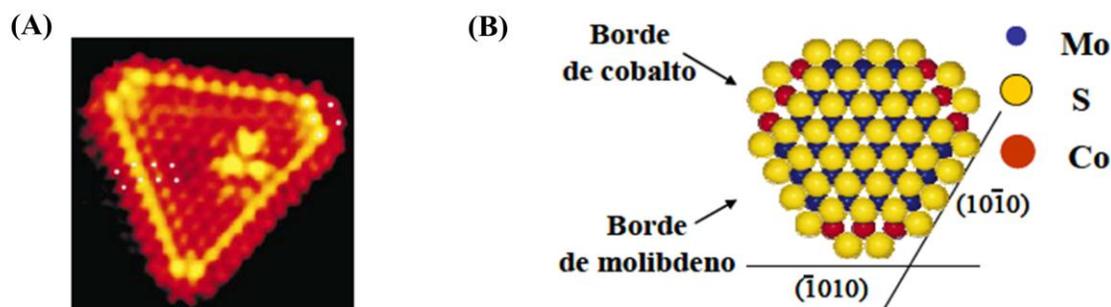
del tiofeno. La detección directa del promotor en los bordes de cristales de  $\text{MoS}_2$  fue lograda por Microscopía Electrónica (*Analytical Electron Microscopy*) [51].

Dentro de estos modelos, el modelo de la fase  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  propuesto por Topsøe [25] es ampliamente aceptado. Este modelo propone que las estructuras  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  consisten en pequeños nanocristales de  $\text{MoS}_2$  con átomos de  $\text{Co(Ni)}$  localizados en los bordes de las capas de  $\text{MoS}_2$  en el mismo plano de las capas de  $\text{MoS}_2$  (Fig. 2.4). Otros estudios acerca de la correlación estructura-actividad de estos sistemas catalíticos permitieron la identificación de dos tipos de estructuras  $\text{Co-Mo-S}$ , un tipo teniendo actividades substancialmente más altas que el segundo tipo. La elevada o baja actividad de las estructuras  $\text{Co-Mo-S}$  fueron llamados tipos II y I, respectivamente. Las estructuras  $\text{Co-Mo-S}$  tipo I fueron consideradas estructuras que no son sulfuradas completamente y presentan algunos enlaces  $\text{Mo-O-Al}$  con el soporte. La presencia de tales enlaces fue relacionada a la interacción que ocurre en el estado calcinado entre el Mo y los grupos OH de la superficie de la alúmina, lo que conduce a estructuras tipo monocapa con puente de oxígeno, las cuales son difíciles de sulfurar completamente. En la fase  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  tipo II, las interacciones con el soporte son débiles y son estructuras completamente sulfuradas. El  $\text{MoS}_2$  en las fases  $\text{Co-Mo-S}$  tipo II es menos dispersado y consiste en múltiples *slabs* no vinculadas al soporte. Otros estudios han mostrado que el grado de apilamiento en las capas de  $\text{MoS}_2$  y las estructuras  $\text{Co-Mo-S}$  pueden ser controladas por la elección del soporte y los parámetros de síntesis, teniendo una elevada dispersión del  $\text{MoS}_2$ , el cual puede acomodar más átomos de Co en los bordes para formar estructuras  $\text{Co-Mo-S}$  de tipo II más activos.



**Figura 2.4.** Representación esquemática del modelo Co-Mo-S bajo condiciones de reacción. El Co es 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sólo las partículas CoMoS son activas catalíticamente [25].

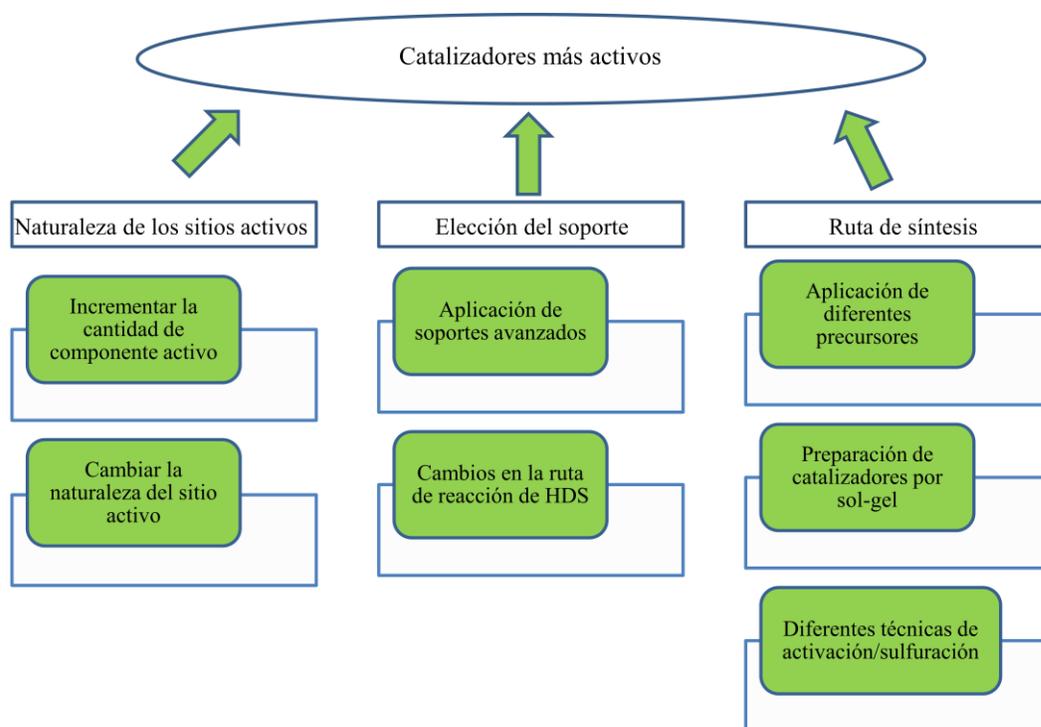
En el año 2000/1, Helveg y col. [52]; y Lauritsen y col. [53] mediante la técnica STM (*Scanning Tunnel Microscopy*), proveen imágenes directas del  $\text{MoS}_2$  tipo nanoestructura y de su estructura de borde a escala atómica. Se observó que el nano-cristal de  $\text{MoS}_2$  puede tener la forma triangular. La estructura triangular de  $\text{MoS}_2$  mostrada por STM es notable y contraria a lo que se hubiera esperado, desde el punto de vista de que el  $\text{MoS}_2$  másico exhibe formas hexagonales. Además, cuando los átomos del cobalto se agregan, la forma de los cristales cambia de triangular a hexagonal truncada, como puede verse en las Figuras 2.5(A) y 2.5(B). Esta transformación morfológica se relaciona, al parecer, a una preferencia del Co sobre los bordes del  $\text{MoS}_2$ .



**Figura 2.5.** (A) Imagen de STM de CoMoS [52] y (B) Modelo del CoMoS [53].

## 2.6 Desarrollo de catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS)

Como se ha mencionado, las reacciones de hidrotreatmento (HDT) han sido catalizadas por sulfuros de (Co Ni)Mo W) soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5]. Sin embargo, con el fin de satisfacer las legislaciones, ha sido necesario el diseño de catalizadores para hidrodesulfuración (HDS) más activos; involucrando nuevas fases activas y/o la modificación del soporte comúnmente utilizado (Fig. 2.6) [54, 55]; con el objetivo de incrementar la actividad en hidrodesulfuración de compuestos refractarios de azufre tales como el dibenzotiofeno y sus derivados alquil-sustituídos, ya que pertenecen a los compuestos más difíciles de desulfurar.

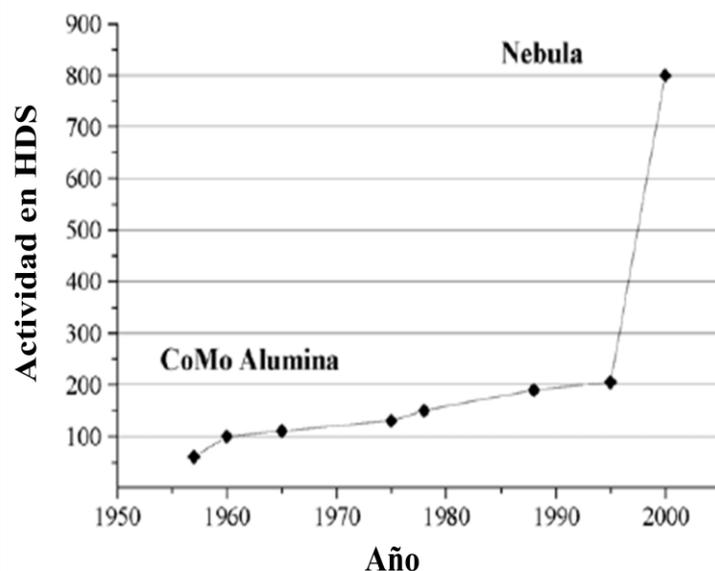


**Figura 2.6.** Diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de catalizadores destinados a HDS [56].

### 2.6.1 Catalizador NiMoW (Nebula)

Como resultado de los avances en el desarrollo de catalizadores más activos, Soled y col. [57] sintetizaron y patentaron el primer catalizador trimetálico NiMoW no soportado,

conocido como NEBULA, el cual puede ser más efectivo que los catalizadores convencionales utilizados en la industria. La Figura 2.7 presenta la evolución de los catalizadores para HDS hasta el catalizador NEBULA. En la actualidad, se ha venido explorado el potencial de utilizar catalizadores trimetálicos para las reacciones de HDT [58-62], en los que se ha propuesto que cuando el Mo es parcialmente sustituido por W, se genera una fase amorfa, la cual después de la reducción y sulfuración produce materiales catalíticamente activos.



**Figura 2.7.** Evolución de los catalizadores para HDS en los últimos 60 años [63].

Los catalizadores no soportados para HDS han sido preparados por métodos tales como comaceración [64], precipitación homogénea de sulfuro [65] y descomposición de tiosales [66]. La descomposición de tiosales es una alternativa interesante para la síntesis, ya que provee un método simple y reproducible para obtener catalizadores  $\text{MoS}_2$  con estequiometría controlada, con un intervalo amplio de áreas superficiales y de actividad catalítica [66, 67].

Sin embargo, a pesar de la elevada actividad de los catalizadores NiMoW no soportados, estos presentan la desventaja de costo elevado y poca utilización de los componente activos, por lo tanto, es necesario continuar con la indagación, mejora y

propuesta de nuevos métodos de síntesis que permitan mantener o bien incrementar la actividad de este tipo de materiales [68].

### **2.6.2 Soporte $Al_2O_3$ - $TiO_2$**

Además de nuevas fases activas, se han desarrollado interesantes avances al realizar modificaciones en el soporte utilizado, 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 [10, 11]. A raíz de esto, varios tipos de materiales han sido utilizados como soportes de los componentes activos Ni(Co) y Mo(W). En este sentido, se ha reportado que los sistemas soportados en  $TiO_2$  exhiben mayores actividades comparados con los soportados en  $Al_2O_3$ . Con la finalidad de mejorar la inestabilidad térmica, la baja área superficial y propiedades mecánicas del  $TiO_2$ , los soportes de óxidos mixtos de  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  son una alternativa prometedora para modificar el soporte tradicional de  $Al_2O_3$  [69, 70].

Una de las ventajas de la utilización de soportes de óxidos mixtos de  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  ha sido la reducibilidad y sulfurabilidad de los catalizadores que contienen  $TiO_2$ , lo cual está relacionado al hecho de que los procesos redox de las fases activas de Mo [71-76] y W [77] son llevados a cabo más fácilmente debido al carácter semiconductor del  $TiO_2$  comparado con la  $Al_2O_3$ . La modificación de la superficie de la alúmina con  $TiO_2$  elimina la mayor parte de los grupos hidroxilo de la superficie y evita la formación de especies de Mo tetraédricas, originando un incremento de las especies activas de Mo octaédricas, debido a que este tipo de sitios exhiben actividades de HDS elevadas, es de esperarse la obtención de catalizadores más activos [78].

Varios métodos han sido utilizados para preparar soportes de alúmina-titania, entre los cuales destacan el método de coprecipitación, impregnación y deposición química en fase vapor (CVD). En general, los soportes de óxidos mixtos sintetizados por estos métodos exhiben áreas superficiales más grandes que para el  $TiO_2$ . Saih y Segawa [79-83] reportan que los soportes de óxidos mixtos de  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  exhiben propiedades texturales similares a las reportadas para la  $Al_2O_3$  y propiedades superficiales similares a las del  $TiO_2$  [80]. Las

especies de Mo en estado óxido soportadas en el óxido mixto fueron mejor sulfuradas que las soportadas en alúmina, y probablemente mejor dispersadas que sobre la titania, lo cual condujo a un incremento en el número de sitios activos de HDS, conocidos por ser sitios coordinativamente insaturados. Las pruebas de HDS industriales muestran que los catalizadores sulfurados soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (11%) pueden reducir el nivel de azufre en el diesel de 500 a 50 ppm bajo condiciones convencionales de hidrodesulfuración. Sig y Segawa [83] además estudiaron las propiedades fisicoquímicas y las actividades de HDS de una serie de catalizadores  $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferente contenido de  $\text{TiO}_2$ . El área superficial específica de los óxidos binarios fue de  $216 \text{ m}^2/\text{g}$ , y el volumen de poro fue  $0.70 \text{ ml/g}$ . Las pruebas en HDS mostraron que los catalizadores  $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron más activos que los catalizadores  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  en HDS de los compuestos modelo DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Ramírez y col. [78, 84-86] han llevado a cabo varios trabajos para estudiar la caracterización detallada de catalizadores para hidrotratamiento soportados en óxidos binarios de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y trataron de explicar el rol de la incorporación de Ti en catalizadores Mo, CoMo, NiMo y NiW. Varios métodos han sido utilizados para preparar óxidos binarios de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , involucrando la mezcla de bohemita con la cantidad requerida de una solución de isopropóxido de titanio en isopropanol. Los óxidos binarios obtenidos presentaron propiedades texturales adecuadas, tales que el área superficial específica excedió los  $210 \text{ m}^2/\text{g}$ , y volumen de poro similar al de la alúmina ( $0.35 \text{ ml/g}$ ). Las eficiencias en HDS de crudo pesado Maya de los catalizadores  $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron más altas que las reportadas por  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  [87].

Los estudios anteriores mostraron las ventajas de utilizar óxidos binarios en hidrodesulfuración, y los resultados también indicaron que los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  exhibieron actividades más elevadas comparadas con catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### ***2.6.3 MgO como soporte para catalizadores de Hidrotratamiento***

Por otro lado, el uso de MgO como soporte para catalizadores de HDT ha sido propuesto en la literatura [88-101] debido a que el MgO puede actuar como promotor de las

propiedades superficiales del soporte, tales como la generación de sitios ácido-base y la basicidad del soporte. Estas propiedades del MgO podrían proveer una favorable interacción entre el soporte y las especies ácidas de Mo ( $\text{MoO}_3$ ) [96, 102], y como consecuencia, mejorar la formación de especies sulfuradas altamente dispersas. Así mismo, un soporte básico podría inhibir la formación de coque, lo cual ocurre sobre catalizadores soportados en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ácida [102]. Sin embargo, una desventaja importante del MgO es la hidratación, debido a que este reacciona fácilmente con la humedad del aire formando una mezcla de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; cuando es expuesto al ambiente durante tiempos prolongados o durante la impregnación acuosa [92, 97]; por lo tanto, son necesarios otros soportes o aglutinantes para incorporarlos al MgO y obtener un soporte práctico [96].

La naturaleza de las especies de Mo y Ni(Co) sobre soportes que contiene MgO fueron evidenciadas por ERD UV-Vis [92, 100, 101] y espectroscopía Raman [89, 94, 99-101], las cuales mostraron que la presencia de  $\text{MoO}_3$  en catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiende a desaparecer cuando el MgO es adicionado a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [92]. Adicionalmente, fue reportado que las especies de Mo y Co son altamente dispersadas en pequeños *clústers* sobre soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO [100]. De la misma manera, Guevara y col. [101] reportaron la presencia del ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  sobre catalizadores óxidos Mo/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  no promovidos, y la presencia de iones  $\text{Ni}^{+2}$  tetraédrico,  $\text{Ni}^{+2}$  octaédrico,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  sobre catalizadores óxidos de NiMo/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por otro lado, ha sido reportado que la incorporación de pequeñas cantidades de MgO en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no cambia la estructura de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [92, 99, 103]. Esto ha sido explicado como consecuencia de las pequeñas concentraciones de MgO o debido a la dispersión adecuada de este óxido en la matriz de la alúmina. Respecto a las propiedades texturales de los catalizadores que contienen MgO, la mayoría de los trabajos previos reportan áreas superficiales específicas elevadas, y la presencia de distribuciones de tamaño de poro dentro del intervalo de mesoporo [92, 99, 101, 103]; cabe destacar que este tipo de tamaño de poro es deseable para el hidrotratamiento de crudo pesado.

La actividad catalítica en la reacción de HDS de materiales soportados en óxidos mixtos que contiene MgO sigue siendo en tema de discusión; ya que algunos autores reportan que la actividades en HDS de catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  fueron menores que su

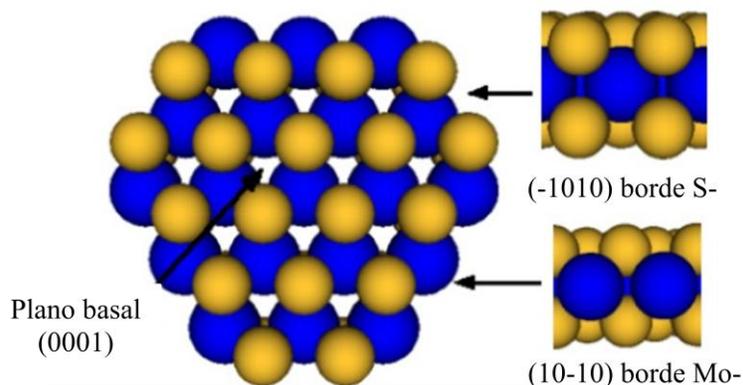
contraparte soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [89, 91, 92], sin embargo, otros autores reportan el mismo nivel de actividad o incluso actividades más elevadas en HDS utilizando catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  [90, 102],  $\text{CoMo}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [96, 99, 104],  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{MgO}$  [93] y  $\text{NiMo}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [101] comparados con catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Respecto a las funciones de desulfuración e hidrogenación, algunos trabajos reportan que el uso de  $\text{MgO}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permite una disminución substancial en la función de hidrogenación en catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}-\text{Mg}$  [92] y  $\text{CoMo}/\text{Al}-\text{Mg}$  [99] sin embargo Ilic y Zdražil [102] reportaron que la relación de selectividad hidrogenación/hidrogenólisis de catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  fue ligeramente mayor que la reportada para catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la HDS de benzotiofeno.

## 2.7 Estudio de catalizadores utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)

En esta sección se muestra como la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) ha proporcionado una visión en el desarrollo de catalizadores, concentrándose en los procesos catalíticos empleados para eliminar moléculas que contienen azufre de los combustibles.

### 2.7.1 Estructura de $\text{MoS}_2$ , $\text{Co-Mo-S}$ y $\text{Ni-Mo-S}$

Un requisito previo para estudios de HDS utilizando modelos teóricos es la información estructural detallada sobre la fase activa bajo condiciones de reacción. A pesar de que el catalizador industrial consiste de  $\text{MoS}_2$  promovido por Co o Ni, es importante comprender primeramente la fase  $\text{MoS}_2$  no promovida. Como se muestra en la Figura 2.8, el  $\text{MoS}_2$  consiste en capas de hojas hexagonales S-Mo-S tipo sándwich. En los compuestos puros las capas se apilan y se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals, de tal forma que el  $\text{MoS}_2$  se asemeja en algunos aspectos al grafito. Una hoja exhibe dos tipos de bordes de terminación, el borde de Mo- (10-10) y el borde de S- (-1010). Como se ha mencionado, el plano basal (0001) del  $\text{MoS}_2$  es inerte, y sólo los bordes presentan actividad catalítica. Por lo tanto, es de fundamental importancia elucidar la estructura del borde en condiciones catalíticas, el cambio de la terminación y la estructura de los bordes expuestos, por ejemplo, la adición de átomos de promotor de Co o Ni es una manera de mejorar la actividad del catalizador.



**Figura 2.8.** Estructura del MoS<sub>2</sub> exponiendo dos bordes, S- y Mo-. Esferas azules: átomos de Mo y amarillas: azufre [105].

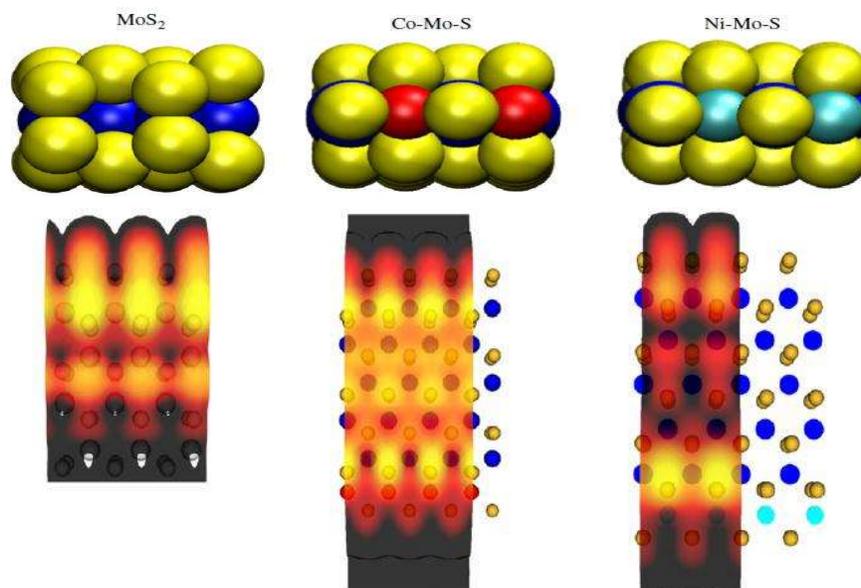
La forma de la nanopartícula depende de las energías libres relativas del borde de acuerdo a la construcción de Wulff, y esto determina cuales bordes quedan expuestos. Además, bajo condiciones de reacción, en donde ambos, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S están presentes, los bordes pueden tener azufre, hidrógeno o grupos SH adsorbidos, y este a su vez cambia las energías libres del borde. Los cálculos de la TFD como tales proporcionan energías totales para las estructuras a T=0 K y en el vacío. Para calcular las energías libres a temperaturas diferentes de 0 K y en presencia de un gas a una cierta presión y composición, debe ser utilizado un formalismo gran canónico incluyendo el potencial químico del hidrógeno y azufre, que a su vez dependen de la temperatura y las presiones parciales del H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S [106-108]. Este esquema también se ha aplicado a la superficie bajo la termoquímica de oxidación y de muchas otras reacciones, y puede ser considerado como un método estándar para tomar en cuenta una temperatura finita y la presencia de un gas reactivo.

Un paso importante en la aclaración de la estructura del MoS<sub>2</sub> no promovido fue la investigación de un sistema modelo, donde el MoS<sub>2</sub> se depositó sobre Au(111) por STM [52]. Las imágenes de STM, tomadas en condiciones de sulfuración, mostraron que el MoS<sub>2</sub> estaba presente como una sola capa de nanopartículas triangulares, es decir, sólo un tipo de borde fue expuesto. Posteriormente, la TFD se utilizó para calcular las energías libres del borde tanto para el borde de Mo-, como para el borde de S- con una variedad de configuraciones, y se pudo concluir que bajo condiciones de STM el borde de Mo- (10-10)

con dímeros de azufre adsorbidos es expuesto [109], en línea con otros estudios teóricos [110-114].

Cabe destacar que un cambio en las condiciones, es decir, temperatura y composición de la fase gas, especialmente la relación  $H_2S/H_2$ , cambian el grado en que el borde de Mo- (10-10) y el borde de S- (-1010) se exponen y su respectiva cobertura de azufre e hidrógeno. Los diagramas de fase para las estructuras de los bordes sobre una gama de temperaturas y presiones parciales de  $H_2$  y  $H_2S$  han sido construidos por varios grupos de investigación [108-110, 112-115] y también se ha demostrado que mediante el uso de STM las partículas triangulares de  $MoS_2$  asumen forma hexagonal y sus cambios en la terminación del borde al cambiar la atmósfera gaseosa de las condiciones de sulfuración a condiciones de reducción [116].

En el caso del Co, las nanopartículas de Co-Mo-S asumen una estructural hexagonal y exponen el borde de Mo- (10-10), así como también el borde de S- (-1010) promovido por Co, en donde el Co sustituye una fila completa de átomos de Mo [53]. Como el borde de Mo- se mantuvo sin cambios a pesar de la inclusión del Co, mientras que el nuevo borde de S- expuesto difiere en apariencia del borde de S- no promovido, se pudo concluir que el Co exclusivamente sustituye el borde de S- [117]. Esta asignación se mostró de acuerdo con los estudios teóricos realizados por otros grupos de investigación [112, 114, 118, 119]. Por lo tanto, la sustitución de átomos de Mo por Co en el borde de S- cambia la energía libre de tal manera que el borde de S- promovido por Co también está expuesto en condiciones de sulfuración. De la estructura del borde de S- promovido por Co (-1010) (Fig. 2.9), se puede observar que los átomos de Co prefieren existir tetragonalmente coordinados a los monómeros de azufre.



**Figura 2.9.** Estructuras de los bordes calculadas por la TFD y simulaciones STM para las estructuras  $\text{MoS}_2$ , Co-Mo-S y Ni-Mo-S. En el caso del  $\text{MoS}_2$ , es presentada la estructura del borde de Mo con dímeros de azufre; en el caso de Co-Mo-S y Ni-Mo-S, son presentados los bordes de S- promovidos y con monómeros de azufre. Para las figuras de STM sólo se representa la simulación para el borde de Mo, mientras que para las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S se muestra todo el *slab*. Esferas azules: átomos de Mo; rojas: Co; azul claro: Ni y amarillo: S [108, 109, 117].

Recientemente, se realizaron los cálculos en el caso del  $\text{MoS}_2$  promovido por Ni y también se compararon con imágenes STM [117]. Las imágenes de STM mostraron que el caso del Ni es mucho más complicado, ya que la posición del Ni parece depender del tamaño de partícula. Para las partículas grandes, el Ni parece cambiar el  $\text{MoS}_2$  de una manera similar al Co, sustituyendo los átomos de Mo periféricos en el borde de S. Esto resulta en un borde de S- promovido por Ni cuya estructura se muestra en la Figura 2.9 y en la que el Ni es tetraédricamente coordinado al azufre. Sin embargo, para partículas más pequeñas de Ni-Mo-S, los átomos de Ni sustituyen tanto el borde de Mo- como el borde de S-. En particular, para la sustitución de Ni en el borde de metal, la estructura más estable tiene al Ni en un entorno planar cuadrado sin átomos de azufre adicionales unidos al borde, como se había reportado previamente [112, 119]. En contraste con la promoción del Co, el

Ni no parece exhibir una clara preferencia por un borde más que por el otro, y por lo tanto puede ser localizado en uno o ambos bordes, dependiendo del tamaño de partícula.

Para el caso del NiWS y CoWS, el Ni tiende a sustituir a los átomos de tungsteno en el borde de W-, mientras que el Co prefiere ocupar la posición del W en el borde de S-, respectivamente [120].

Respecto a las fases NiMoWS y CoMoWS, en el campo de los catalizadores para hidrotratamiento, los cálculos por la TFD son de gran ayuda para explorar este tipo de nuevas fases activas sobre la base de las relaciones tipo volcán, correlacionando las actividades en HDT y el descriptor químico de energía del enlace S-Metal, calculado en los catalizadores de sulfuros de metales de transición. A raíz de esto, Thomazeau y col. [121] sintetizaron soluciones sólidas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  soportadas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para los sistemas no promovidos, las pruebas de actividad revelaron una evolución lineal y continua de la actividad catalítica para las soluciones sólidas variando  $x$  entre 0 y 1. Como era de esperarse de los valores de energía del enlace S-Metal, no se observó efecto sinérgico en tales casos. Para los sistemas  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  promovidos por Ni o Co, los valores de energía del enlace S-Metal determinados por una interpolación del modelo de los sulfuros binarios predijeron que las fases  $\text{NiMo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  deben ser más activas que las fases NiMoS y NiWS. En contraste, las fases  $\text{CoMo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  pueden desarrollar un débil efecto sinérgico con respecto a las fases CoMoS y CoWS. Los experimentos llevados a cabo con fases activas de  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  promovidas por Ni o Co confirmaron la predicción por TFD de la curva volcán y fue obtenido un incremento de alrededor del 30% en la actividad catalítica en HDS para el catalizador  $\text{NiMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{S}$ .

### 2.7.2 Efectos del soporte

Una de las preguntas centrales en los catalizadores de HDS es como la fase activa de  $\text{MoS}_2$  interacciona con el soporte, y como ya se ha mencionado, la alúmina es el soporte más utilizado en los catalizadores industriales. El modelado detallado de la interacción de una nanopartícula de  $\text{MoS}_2$  con la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es una tarea formidable, debido al gran número de átomos requeridos en un modelo y a la precisa localización de los sitios

no espinela en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que no son completamente conocidos y siguen siendo motivo de discusión.

En un estudio reciente, Hinnemman y col. [122] tomaron un enfoque simple para estudiar la influencia de los enlaces Mo-O-Al en un catalizador  $\text{MoS}_2$  y el modelo de los enlaces Mo-O-Al por grupos Mo-O-H. En este estudio se enfocaron principalmente en las consecuencias químicas y electrónicas de estos enlaces y no consideraron los efectos estructurales.

La primera cuestión a responder fue en cuál borde estos enlaces eran formados, y esto fue investigado mediante la colocación de los enlaces ya sea en el borde de Mo-, en el borde de S- o en posiciones en las filas exteriores próximas. Comparando las energías de las diferentes estructuras, se pudo concluir que la mayoría de los enlaces se forman en el borde de S-, ya que son energéticamente más estables. Este resultado es bastante interesante, ya que implica que los enlaces se encuentran en el mismo borde en que los átomos de Co son incorporados. Esto sugiere que a mayor número de átomos de Co incorporados en el borde de S-, menor número de enlaces son formados. También investigaron la formación de vacancias, ya que es un indicador de la actividad catalítica, y se encontró que es energéticamente más costoso formar vacancias tanto en los sitios de enlace, así como en los sitios próximos a ellos. Este efecto podría explicar la reducción en la actividad de las estructuras Tipo I Co-Mo-S, donde los enlaces están presentes.

Este modelo simple para los enlaces del soporte permitió entender algunas tendencias generales sobre la reactividad de los catalizadores de Tipo I/II. A pesar de que las conclusiones deben validarse utilizando un modelo más sofisticado, donde el soporte de alúmina debe incluirse, este modelo resultó útil para proporcionar un marco en el que se considera el efecto de los enlaces en el soporte.

### 2.7.3 Reactividad e inhibición

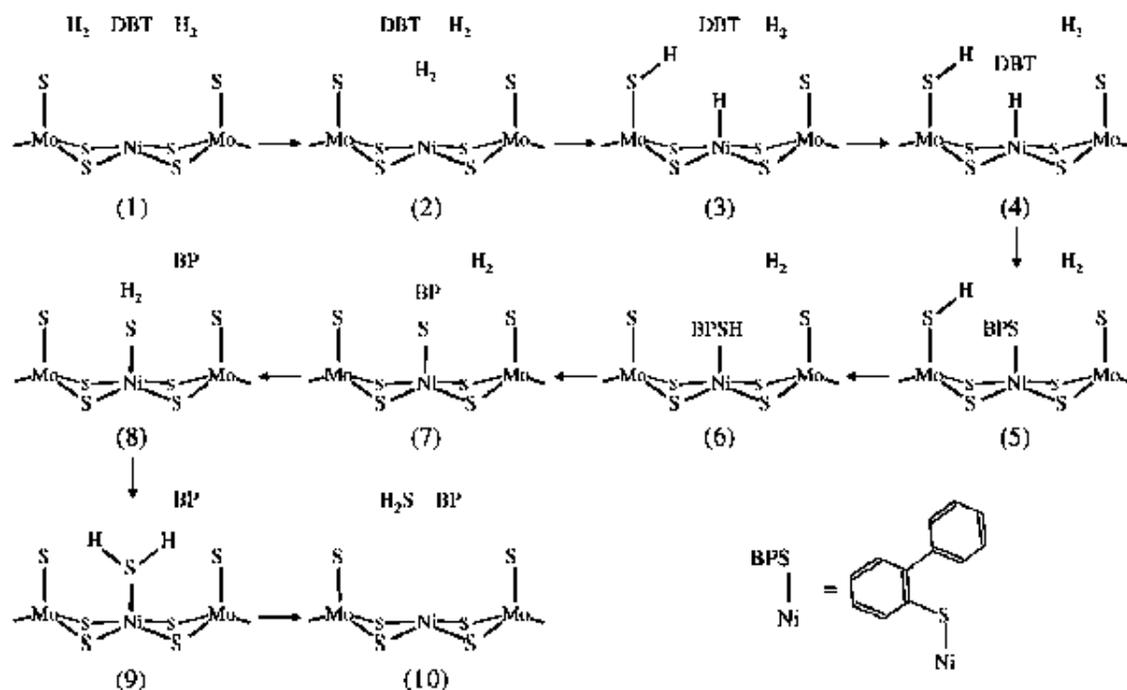
La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) es muy adecuada para responder algunas preguntas relacionadas con la reactividad y estructura. Algunos estudios sobre HDS

[114, 123-128] también proporcionaron información detallada de los pasos elementales en las rutas de reacción, aquí se presentan algunos ejemplos de cómo la TFD ha mejorado la comprensión de la reactividad de los catalizadores de HDS.

Recientemente, se realizó una investigación detallada de la HDS de tiofeno sobre un catalizador  $\text{MoS}_2$  no promovido [129]. En el cual se calcularon las barreras de las reacciones elementales e intermedias tanto para el borde de Mo-, como para el borde de S-. Los cálculos revelaron que los pasos de hidrogenación en la ruta de HID deberían preferentemente tener lugar en el borde de Mo-. Sin embargo, todos los pasos de ruptura del enlace S-C, por ejemplo, el paso final de ruptura del enlace S-C en la ruta de HID y la ruptura del enlace S-C en la ruta de DDS, aparentemente son más fáciles en el borde de S-, y por lo tanto probablemente tienen lugar allí. Sobre una base cuantitativa, estas rutas de reacción permiten especificar la contribución de cada borde en las diferentes etapas de reacción. También se hace hincapié en que las relaciones de actividad analizadas para los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  no promovidos, y la promoción por Co y Ni introduce cambios significantes, ya que estos alteran la disponibilidad y la estructura de ambos bordes.

Los cálculos proporcionan una imagen detallada de la red de reacción de HDS de tiofeno en un catalizador  $\text{MoS}_2$ . Un resultado importante es que la reacción de HDS utiliza diferentes sitios activos en función de las condiciones de reacción específicas, y que la reacción es una interacción compleja entre los sitios vacantes del borde de Mo- y los sitios del borde de S-.

Para el caso del DBT, Weber y col. [130] realizaron un estudio de la hidrodesulfuración de DBT sobre un *cluster* de NiMoS, los cálculos se centraron en la ruta de desulfuración directa donde el DBT reacciona con  $\text{H}_2$  para producir bifenilo y  $\text{H}_2\text{S}$  (Fig. 2.10). Los pasos críticos con energías de activación elevadas fueron el rompimiento de los dos enlaces C-S de la molécula de DBT (32 kcal/mol), la activación de  $\text{H}_2$  por la disociación heterolítica y la remoción desde la superficie del catalizador de la molécula de bifenilo formada (17 kcal/mol). Todos los otros pasos de reacción presentaron energías de activación de  $\leq 10$  kcal/mol.



**Figura 2.10.** Mecanismo calculado para la ruta de DDS de la reacción HDS-DBT [130].

Otro aspecto importante con respecto a la reactividad del catalizador de HDS es el mecanismo de la inhibición. En una investigación reciente de la inhibición de piridina [131], se encontró que la piridina reacciona con un protón en el borde de Mo- y forma un ion piridinio, que se une mucho más fuertemente que la piridina. El análisis de la diferencia de densidad electrónica del sistema piridinio-MoS<sub>2</sub> mostró que el ion piridinio en realidad forma un enlace químico en el borde de Mo-. Por el contrario, la piridina y el benceno sólo se fisiorben y unen débilmente. Esto proporciona una explicación de por qué los compuestos básicos como la piridina pueden inhibir la hidrogenación, mientras que el benceno es solamente un inhibidor débil. Además, la formación de iones piridinio sólo fue posible en el borde de Mo-, que curiosamente es el borde que fue identificado como el lugar primario para la hidrogenación de tiofeno. Esto proporciona evidencia adicional del borde de Mo- para ser el sitio principal activo de hidrogenación.

#### 2.7.4 Adsorción de compuestos de azufre

Como se mencionó, la estructura de las fases activas de sulfuros mixtos ha sido estudiada en gran detalle utilizando la TFD y el modelo de decoración del borde (también conocido como el modelo Co-Mo-S) por el promotor es muy popular en la literatura. Sin embargo, la estructura exacta de los sitios catalíticamente activos, incluyendo el posible arreglo de los átomos de azufre e hidrógeno alrededor de este, permanecen aún en discusión. Considerando la naturaleza dinámica del arreglo del S e H en respuesta a la variación de las condiciones de reacción [110, 111, 118], se puede concluir que no existe solamente un sólo tipo de sitio para llevar a cabo la HDS para todas las moléculas de azufre. La definición de muchos de esos sitios debe ser basado en la estructura de la superficie del catalizador en la forma más estable. El número de tales sitios es todavía manejable para una estructura del borde regular de  $\text{MoS}_2$ . Sin embargo, la consideración de los defectos de borde, reconstrucciones, fallas de apilamiento, esquinas y dobleces hará que las posibilidades de las estructuras del sitio activo sean excesivamente grandes. El estudio de cada sitio posible usando la TFD sería una tarea difícil. Por lo tanto, cualquier enfoque que caracteriza estos sitios siempre debe incluir la comprensión y la extrapolación de sus descriptores fundamentales.

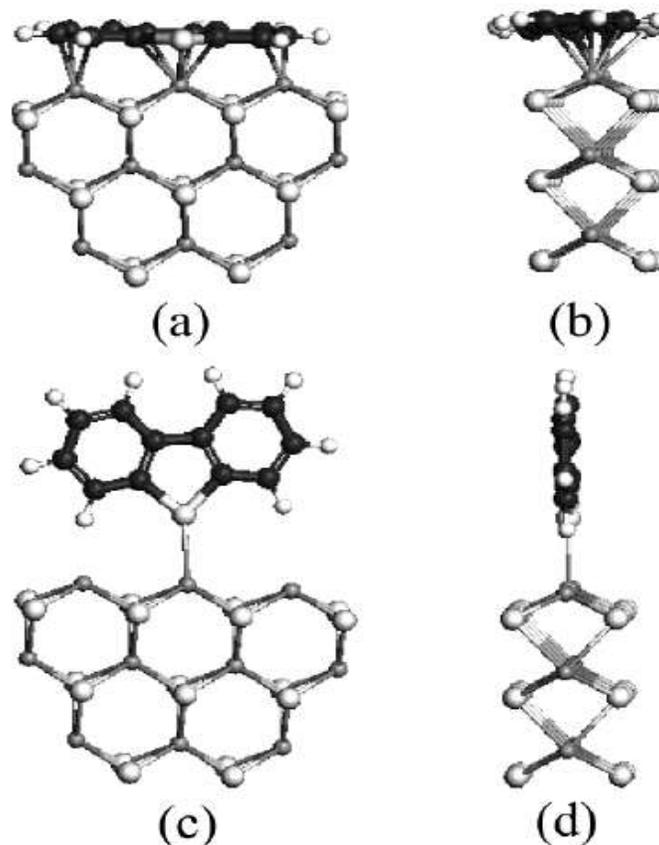
Otro factor importante en la catálisis de HDS está representado por la variedad de moléculas de reactivos y de productos intermedios de reacción. Para los procesos de HDS industriales, la alimentación consiste en miles de diferentes moléculas que contienen azufre. Las energías de adsorción de compuestos intermedios transitorios son tan importantes como las de reactivos y productos de reacción. Las energías de adsorción correspondiente a los compuestos intermedios de reacción deben ser incluidas para definir completamente las energías de reacción por una ruta de reacción en particular. Un ejemplo de este enfoque fue demostrado por Nørskov y col. [132].

Raybaud y col. [125] llevaron a cabo una investigación detallada de la adsorción de tiofeno sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ . Calcularon energías de adsorción para diferentes modos de la adsorción de tiofeno y llegaron a la conclusión que el modo de adsorción  $\eta_5$  es el modo de adsorción más favorable. El análisis del orbital molecular del modo de adsorción  $\eta_5$  condujo a la conclusión que este modo de adsorción en particular está

implicado en la destrucción de la aromaticidad del tiofeno y por lo tanto, se esperaría que la desulfuración o hidrogenación sea más fácil. Orita y col. [133] también estudiaron la adsorción de tiofeno sobre el borde de Mo-. A diferencia de Raybaud y col. [125], estudiaron los modos de estiramiento de la molécula de tiofeno. Utilizando este análisis llegaron a la conclusión que el modo de estiramiento C=C del anillo del tiofeno se desplaza a una frecuencia más alta que para el modo de adsorción vertical.

Otro estudio de Orita y col. [134] en el que estudiaron la adsorción de tiofeno sobre *clusters* de MoS<sub>2</sub> promovidos por Cr, Fe, Co, Ni, Cu y Zn reveló una relación tipo volcán entre la energía de adsorción del tiofeno calculada y la actividad en HDS experimental, indicando que las interacciones moderadas entre los sitios activos y el tiofeno son importantes para la actividad en HDS.

Yang y col. [135] estudiaron la adsorción de DBT y sus derivados en *clusters* de MoS<sub>2</sub>, consideraron la adsorción plana ( $\eta_1$ ,  $\eta_5$ ,  $\eta_1S$ ) y perpendicular ( $\eta_1$ ) (Fig. 2.11). Encontraron que el modo de adsorción plana es energéticamente más favorable debido a la interacción de los anillos bencénicos con los átomos de Mo de la superficie. Se observó que la energía de adsorción de la molécula de DBT disminuye con el aumento de la saturación del anillo por hidrogenación. También demostraron que para el DMDBT, aun cuando se adsorbe en el borde de Mo- limpio, la energía de adsorción sigue siendo comparable a la del DBT. Sin embargo, la contribución a la energía de adsorción proviene de la interacción entre grupos metilo ricos en electrones y los átomos de Mo superficiales deficientes de electrones. En tal modo de adsorción, se pensaba que la ausencia de la unión entre el átomo de azufre del DMDBT y los átomos de Mo en la superficie era la principal razón para la tasa de desulfuración menor que para el DMDBT. Otro estudio detallado de las moléculas de DBT y sus moléculas relacionadas fue realizado por Cristol y col. [126], quienes reportaron las energías de adsorción para diferentes moléculas con azufre observaron que es imposible adsorber la molécula de DMDBT en el modo de adsorción  $\eta_1$ . Sin embargo, los sitios vacantes de azufre en el defecto de apilamiento permitieron la adsorción del DMDBT y la posible activación del enlace C-S. Los autores observaron que la correlación directa entre la geometría de adsorción o las energías de adsorción y la reactividad de la molécula serían difíciles de aclarar.



**Figura 2.11.** Configuraciones de adsorción del DBT sobre el borde de Mo- de un nanocluster de MoS<sub>2</sub>. (a) adsorción plana ( $\eta_1, \eta_5, \eta_1S$ ): vista frontal; (b) adsorción plana: vista lateral; (c) adsorción perpendicular ( $\eta_1$ ): vista frontal; (d) adsorción perpendicular: vista lateral [135].

Otro estudio realizado por Cristol y col. [136] respecto a la adsorción de tiofeno sobre MoS<sub>2</sub> sugirió que la adsorción de tiofeno sobre el borde de S- reconstruido juega un papel importante que no necesita la formación del sitio con la vacancia absoluta de S y la penalidad de la energía requerida es inferior a la reconstrucción generada por la adsorción para la eliminación del S. Los autores también compararon las frecuencias de IR de estiramiento para el enlace C=C con los valores reportados en la literatura y fueron capaces de asignar este modo particular de estiramiento para diferentes configuraciones de adsorción de la molécula de tiofeno.

La adsorción también es importante teniendo en cuenta su papel en la inhibición reversible de los sitios catalíticamente activos. Sun y col. [137] han estudiado la adsorción

de diversas moléculas de azufre y nitrógeno sobre una superficie de NiMoS. Demostraron que a temperaturas bajas las moléculas de nitrógeno dominan la cobertura de la superficie. Sin embargo, a temperaturas elevadas la superficie es dominada por el hidrógeno y tiofeno, y la inhibición por moléculas que contienen nitrógeno se reduce. Como se puede observar, hay muchos reportes en la literatura de energías de adsorción calculadas. Cristol y col. [136] han presentado una breve comparación de estos valores y se encuentran consistentes en cuanto a las tendencias en las energías de adsorción. Sin embargo, un compendio de todos los valores de las energías de adsorción no sería fiable para la construcción de modelos para la predicción de las energías de adsorción si los valores se calculan a diferentes niveles de aproximación en términos del modelo del catalizador y el nivel de teoría.

Finalmente, Joshi y col. [138] calcularon las energías de adsorción para diferentes moléculas de azufre sobre varias estructuras Co-Mo-S, enfocándose en el borde metálico y en el modo de adsorción  $\eta_1$ . Las estructuras del borde originaron diferentes modos de adsorción correspondientes a las distintas coberturas de S, decoración del Co y cobertura de H. Encontraron que las energías de adsorción para cualquier par de moléculas o cualquier par de modos de adsorción son correlacionadas linealmente, lo que confirmó la aplicabilidad de las relaciones de escala. Los descriptores basados en el “*Natural bond orbital (NBO)*” para la fase gas de especies adsorbato son suficientes para describir la variación de la energía de adsorción para un conjunto de moléculas de adsorbato. Un modelo de regresión lineal indica que la ocupación de los orbitales del par solitario de electrones juega un papel importante en la determinación de la energía de adsorción. El análisis de la ocupación y el nivel de energía del par de electrones solitario revelaron la estrecha relación entre la deslocalización aromática del par solitario y las energías de adsorción de la molécula.

## 2.8 Conclusiones de la revisión bibliográfica

De acuerdo a los estudios reportados en la literatura, los cuales han sido presentados en este Capítulo, podemos concluir que:

Los catalizadores trimetálicos NiMoWS han recibido gran atención en los últimos años debido a sus actividades elevadas, sin embargo, por sus desventajas de alto costo y poco aprovechamiento de las fases activas, son necesarios más estudios respecto a la síntesis de estos materiales, los cuales sean dispersados sobre soportes adecuados y de esta forma lograr una mejor distribución de las fases activas.

El MgO podría mezclarse con el óxido mixto de Al-Ti, con la finalidad de actuar como promotor de las propiedades texturales, estructurales y superficiales de este óxido mixto, así como también evitar la hidratación del MgO. De tal manera que dichos óxidos mixtos de Al-Ti-Mg puedan utilizarse como soporte para catalizadores NiMoWS y obtener catalizadores con elevadas actividades en la HDS-DBT.

Los datos en la literatura son limitados sobre todo para los sistemas NiMoS, NiWS y NiMoWS soportados en óxidos mixtos, especialmente óxidos mixtos de Al-Ti-Mg.

La adsorción de compuestos de azufre ha sido, una de las etapas de la reacción de HDS más estudiadas utilizando la TFD, ya que si la interacción de las moléculas con la superficie del catalizador es muy débil, sería muy difícil activar la molécula para la desulfurización y por otro lado, si la interacción es muy fuerte, la activación de la molécula será posible, pero además, la probabilidad de desactivación de un sitio activo sería elevada. Sin embargo, bajo las condiciones actuales de HDS, una variedad de sitios catalíticos son posibles. Por lo tanto, para estudiar el problema completamente, son necesarios un gran número de cálculos de adsorción. Sin embargo, los sistemas catalíticos implican una mezcla de óxidos o sulfuros mixtos que no han sido lo suficientemente estudiados en términos de la comprensión de la adsorción de compuestos de azufre sobre sus superficies.

En la literatura existen algunos estudios respecto a la interacción de moléculas de azufre con las fases catalíticas. Sin embargo, la mayoría de ellos involucra al tiofeno; así como superficies de MoS<sub>2</sub> y NiMoS. El hecho que esta molécula sea aceptable como modelo para

la HDS es altamente cuestionable, ya que el DBT y DMDBT's tienen propiedades tales como aromaticidad y mayor tamaño, las cuales no son reproducibles en esta molécula modelo. Por lo que son necesarios estudios en los cuales se involucre a superficies y moléculas más complejas como por ejemplo la superficie NiMoWS y la molécula DBT.

A pesar de todos los estudios experimentales disponibles en la literatura; el entendimiento de la estructura y reactividad de los catalizadores para HDS, especialmente el desarrollo de las relaciones estructura-reactividad continúa siendo un reto. En este sentido, los avances en la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) y el desarrollo de métodos de cálculos precisos y los paquetes computacionales proveen nuevas oportunidades sin precedentes para investigar la estructura de la fase activa y reactividad de los catalizadores para HDS en detalle atómico.

A partir de los puntos anteriores se plantean los objetivos de la presente tesis.

## **2.9 Objetivos**

### ***2.9.1 Objetivo general***

Desarrollar catalizadores a base de sulfuros de NiMoW, NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti modificados con MgO destinados al proceso de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT), así como caracterizar sus propiedades texturales, estructurales y superficiales; y su simulación molecular por la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

### ***2.9.2 Objetivos particulares***

#### **2.9.2.1 Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica en la HDS-DBT de catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de Al-Ti modificados con MgO.**

Este estudio se basará en el análisis del efecto del contenido de MgO en el óxido mixto de Al-Ti, los cuales serán utilizados como soportes para catalizadores a base de sulfuro de NiMoW. Los soportes serán sintetizados por el método de sol-gel, variando el contenido de

MgO (0, 5, 10 y 20% en peso). Los catalizadores NiMoWS serán sintetizados por el método de co-impregnación, utilizando una relación atómica  $Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5$  y relación molar Mo:W 1:1 (18% en peso). Los materiales serán caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de  $N_2$ , Espectroscopía IR-TF, Espectroscopía IR de adsorción de piridina, Espectroscopía RD UV-Vis, Espectroscopía Raman y Microscopía electrónica de transmisión (MET) para el análisis de sus propiedades. Los catalizadores serán evaluados en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno utilizando un micro reactor de lecho empacado con flujo continuo.

**2.9.2.2 Estudiar las propiedades estructurales, texturales, superficiales, morfológicas y catalíticas en la HDS-DBT de catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS/Al-Ti-Mg, así como analizar sus propiedades electrónicas por la Teoría del Funcional de la Densidad.** Este estudio se basará en la comparación de las propiedades estructurales, texturales, superficiales y morfológicas de catalizadores a base de sulfuros de NiMo, NiW y NiMoW/Al-Ti-Mg. Los catalizadores serán sintetizados por el método de co-impregnación y serán soportados en el óxido mixto de Al-Ti-Mg que exhiba las mejores propiedades, de acuerdo a los resultados que se obtengan del Objetivo 2.9.2.1. Los materiales serán caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de  $N_2$ , Espectroscopía IR-TF, Espectroscopía IR de adsorción de piridina, Espectroscopía RD UV-Vis, Espectroscopía Raman y Microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis de sus propiedades. Los catalizadores serán evaluados en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno utilizando un reactor batch de alta presión. Finalmente, se analizarán las propiedades electrónicas de los catalizadores mediante cálculos por la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

**2.9.2.3 Estudiar la adsorción de DBT sobre superficies de  $Mo(W)S_2$ , NiMo(W)S y NiMoWS por la Teoría del Funcional de la Densidad.** Este estudio se basará en la comparación de las interacciones del DBT con cada una de las superficies catalíticas, se considerarán dos configuraciones de adsorción del DBT: paralela y plana; sobre las

superficies monometálicas, bimetálicas y trimetálica. También se analizará el efecto del contenido del promotor en las energías de adsorción y las diferencias en las interacciones superficie-DBT. Los cálculos serán realizados utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

---

**Referencias**

- [1] S.J. Torrisi, M.P. Gunter, *Criterion Catalyst and Technologies CRI438* (2004).
- [2] D.C. McCulloch, ed. B.E. Leach (Academic Press, New York) Vol. 1 (1983).
- [3] C.N. Satterfield, McGraw-Hill 2nd Ed. (1991).
- [4] C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [5] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 2021-2058.
- [6] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 223-236.
- [7] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, in: W.O.H.B.G. D.D. Eley, K. Helmut (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1998, pp. 345-471.
- [8] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Processing Technology* 61 (1999) 5-41.
- [9] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011).
- [10] M. Daage, R.R. Chianelli, *Journal of catalysis* 149 (1994) 414-427.
- [11] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Springer, Berlin (1996).
- [12] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 205-215.
- [13] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213-3217.
- [14] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catalysis Today* 59 (2000) 423-442.
- [15] H. Wang, R. Prins, *Journal of catalysis* 264 (2009) 31-43.
- [16] G. Pérot, *Catalysis Today* 86 (2003) 111-128.
- [17] M.L. Vrinat, *Applied Catalysis* 6 (1983) 137-158.
- [18] D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE Journal* 27 (1981) 663-673.
- [19] S.P. Ahuja, M.L. Derrien, J.F. Le Page, *Product R&D* 9 (1970) 272-281.
- [20] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 921-927.
- [21] K.T. Ng, D.M. Hercules, *The Journal of Physical Chemistry* 80 (1976) 2094-2102.
- [22] M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catalysis Today* 4 (1988) 39-55.
- [23] B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *Journal of catalysis* 121 (1990) 18-30.
- [24] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211 (2004) 179-189.
- [25] H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 3-8.
- [26] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 58-66.
- [27] W.K. Hall, In *proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum* (1982) 224.
- [28] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, *Journal of catalysis* 103 (1987) 366-384.

- 
- [29] F.E. Massoth, *Journal of catalysis* 36 (1975) 164-184.
- [30] G.L. Schrader, C.P. Cheng, *Journal of catalysis* 80 (1983) 369-385.
- [31] P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. de Bok, J.A. Moulijn, *Journal of catalysis* 92 (1985) 35-55.
- [32] B.S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.* 85 (1981).
- [33] J.P.R. Vissers, B. Scheffer, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, R. Prins, *Journal of catalysis* 105 (1987) 277-284.
- [34] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *Journal of catalysis* 67 (1981) 430-445.
- [35] G.L. Schrader, C.P. Cheng, *Journal of catalysis* 80 (1983) 369-385.
- [36] T. Lim, S.W. Weller, *Journal of catalysis* 108 (1987) 175-184.
- [37] A.N. Startsev, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 37 (1995).
- [38] R.R. Chianelli, *Catalysis Reviews* 26 (1984) 361-393.
- [39] A.N. Startsev, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152 (2000) 1-13.
- [40] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *Journal of catalysis* 15 (1969) 163-173.
- [41] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *Journal of catalysis* 15 (1969) 174-178.
- [42] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *Journal of catalysis* 15 (1969) 179-189.
- [43] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver, *Journal of catalysis* 23 (1971) 228-235.
- [44] A.L. Farragher, P. Cosse, *Catal. Proc. Int. Congr. 5th* (1973).
- [45] M. Karroua, P. Grange, B. Delmon, *Applied Catalysis* 50 (1989) L5-L10.
- [46] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catalysis Reviews* 22 (1980) 401-429.
- [47] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *Journal of catalysis* 84 (1983) 386-401.
- [48] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *Journal of catalysis* 68 (1981) 433-452.
- [49] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *Journal of catalysis* 68 (1981) 453-463.
- [50] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *Journal of catalysis* 87 (1984) 497-513.
- [51] O. Sørensen, B.S. Clausen, R. Candia, H. Topsøe, *Applied Catalysis* 13 (1985) 363-372.
- [52] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000).
- [53] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Journal of catalysis* 197 (2001) 1-5.
- [54] N. Kunisada, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano, *Applied Catalysis A: General* 276 (2004) 51-59.
- [55] D. Solís, A.L. Agudo, J. Ramírez, T. Klimova, *Catalysis Today* 116 (2006) 469-477.
- [56] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- [57] S.L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L. Riley, US patent 6,299,760 B1 (2001).
-

- [58] H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso, *Catalysis Letters* 99 (2005) 65-71.
- [59] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 124-130.
- [60] J. Bocarando, G. Alonso-Nuñez, W. Bensch, R. Huirache-Acuña, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, *Catalysis Letters* 130 (2009) 301-307.
- [61] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 168-184.
- [62] A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 10-16.
- [63] Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. Alonso-Nuñez, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 531-536.
- [64] G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, *Journal of catalysis* 31 (1973) 264-273.
- [65] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Journal of catalysis* 77 (1982) 564-566.
- [66] M. Zdražil *Catalysis Today* 3 (1988) 269-365.
- [67] S. Fuentes, G. Diaz, F. Pedraza, H. Rojas, N. Rosas, *Journal of catalysis* 113 (1988) 535-539.
- [68] D. Liu, L. Liu, G. Li, C. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19 (2010) 530-533.
- [69] G.M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, *Catalysis Today* 86 (2003) 45-60.
- [70] S. Damyanoya, L. Petroy, M.A. Centeno, P. Grange, *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 271.
- [71] J.R. Grzechowiak, J. Rynkowski, I. Wereszczako-Zielińska, *Catalysis Today* 65 (2001) 225-231.
- [72] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catalysis Today* 39 (1997) 21-32.
- [73] P. Rayo, J. Ancheyta, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today* 98 (2004) 171-179.
- [74] S.K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, M.E. Llanos, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 141-153.
- [75] J.R. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, M. Mrozińska *Catalysis Today* 119 (2007) 23-30.
- [76] W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K.H. Chung, J. Liu, *Catalysis Today* 131 (2008) 314-321.
- [77] A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang, K.H. Chung, *Catalysis Today* 140 (2009) 187-191.
- [78] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Journal of catalysis* 184 (1999) 59-67.
- [79] Y. Saih, K. Segawa, *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003) 235-249.
- [80] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 11-22.
- [81] K. Segawa, M. Katsuta, F. Kameda, *Catalysis Today* 29 (1996) 215-219.

- [82] Y. Saih, M. Ait Chaoui, A. Ezzamarty, M. Lakhdar, *Catalysis Communications* 2 (2001) 81-87.
- [83] Y. Saih, K. Segawa, *Catalysis Today* 86 (2003) 61-72.
- [84] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Journal of catalysis* 170 (1997) 108-122.
- [85] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today* 43 (1998) 123-133.
- [86] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catalysis Today* 98 (2004) 19-30.
- [87] J. Ramírez, P. Rayo, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, M.S. Rana, *Catalysis Today* 109 (2005) 54-60.
- [88] T.E. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti, A.K. Datye, *Applied Catalysis* 34 (1987) 199-213.
- [89] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima, *Journal of catalysis* 110 (1988) 275-284.
- [90] K.V.R. Chary, H. Ramakrishna, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, P. Kanta Rao, *Catalysis Letters* 10 (1991) 27-33.
- [91] M.J. Ledoux, A. Peter, E.A. Blekkan, F. Luck, *Applied Catalysis A: General* 133 (1995) 321-333.
- [92] T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today* 43 (1998) 135-146.
- [93] T. Licpera, M. Zdražil, *Journal of catalysis* 206 (2002) 314-320.
- [94] T. Licpera, M. Zdražil, *Applied Catalysis: General* 216 (2001) 41-50.
- [95] J. Cinibulk, P. Dooiman, Z. Vit, M. Zdražil, *Catalysis Letters* 89 (2003) 147-152.
- [96] B. Caloch, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 98 (2004) 91-98.
- [97] D. Solís, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99-108.
- [98] M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, P. Rayo, *Catalysis Today* 109 (2005) 61-68.
- [99] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 130 (2008) 327-336.
- [100] L. Wu, D. Jiao, J.-a. Wang, L. Chen, F. Cao, *Catalysis Communications* 11 (2009) 302-305.
- [101] A. Guevara-Lara, A.E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat, *Catalysis Today* 149 (2010) 288-294.
- [102] T. Licpera, M. Zdražil, *Catalysis Letters* 8 (1999) 47-51.
- [103] M.S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta, M.T. Gómez, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 346-354.
- [104] *The Journal of Chemical Physics* 130 (2009) 104709.
- [105] H. Berit, M. Poul Georg, K.N. Jens, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 064236.
- [106] L. Byskov, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, *Catalysis Letters* 64 (2000) 95-99.
- [107] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 11220-11229.
- [108] M.V. Bollinger, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Physical Review B* 67 (2003) 085410.

- [109] M.V. Bollinger, J.V. Lauritsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, S. Helveg, F. Besenbacher, *Physical Review Letters* 87 (2001) 196803.
- [110] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *Journal of catalysis* 189 (2000) 129-146.
- [111] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, *Journal of catalysis* 207 (2002) 76-87.
- [112] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *Journal of catalysis* 226 (2004) 32-40.
- [113] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *Journal of catalysis* 233 (2005) 411-421.
- [114] P. Raybaud, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 76-91.
- [115] J.-F. Paul, E. Payen, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4057-4064.
- [116] J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Journal of catalysis* 221 (2004) 510-522.
- [117] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of catalysis* 249 (2007) 220-233.
- [118] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *Journal of catalysis* 190 (2000) 128-143.
- [119] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *Journal of catalysis* 212 (2002) 33-38.
- [120] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *Journal of catalysis* 226 (2004) 41-53.
- [121] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, P. Raybaud, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 92-97.
- [122] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2004) 2245-2253.
- [123] N. Nahas, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, F. Wiss, S. Dahar, *Journal of catalysis* 247 (2007) 51-60.
- [124] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of catalysis* 224 (2004) 94-106.
- [125] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Physical Review Letters* 80 (1998) 1481-1484.
- [126] S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, *Journal of catalysis* 224 (2004) 138-147.
- [127] T. Todorova, R. Prins, T. Weber, *Journal of catalysis* 236 (2005) 190-204.
- [128] T. Todorova, R. Prins, T. Weber, *Journal of catalysis* 246 (2007) 109-117.
- [129] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *Journal of catalysis* 248 (2007) 188-203.
- [130] T. Weber, J.A. Rob van Veen, *Catalysis Today* 130 (2008) 170-177.
- [131] Á. Logadóttir, P.G. Moses, B. Hinnemann, N.-Y. Topsøe, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *Catalysis Today* 111 (2006) 44-51.
- [132] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T.R. Munter, P.G. Moses, E. Skuúlason, T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Physical Review Letters* 99 (2007) 016105-016101-016105-016104.

- [133] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193 (2003) 197-205.
- [134] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 115-120.
- [135] H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring, *Energy & Fuels* 17 (2003) 387-398.
- [136] S. Cristol, J.-F. Paul, C. Schovsbo, E. Veilly, E. Payen, *Journal of catalysis* 239 (2006) 145-153.
- [137] M. Sun, A. Nelson, J. Adjaye, *Catalysis Letters* 109 (2006) 133-138.
- [138] Y.V. Joshi, P. Ghosh, P.S. Venkataraman, W.N. Delgass, K.T. Thomson, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 9698-9709.

# Capítulo 3

---

Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS)-Dibenzotiofeno (DBT) de Catalizadores NiMoWS Soportados en Óxidos Mixtos de Al-Ti Modificados con MgO

---

---

**Capítulo 3.** Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS)-Dibenzotiofeno (DBT) de Catalizadores NiMoWS Soportados en Óxidos Mixtos de Al-Ti Modificados con MgO.**Resumen**

En este Capítulo se presenta la síntesis de cuatro soportes de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg sintetizados por el método de sol-gel, adicionando diferente contenido de MgO (0, 5, 10 y 20% en peso). Los soportes fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía IR-TF, adsorción de piridina mediante espectroscopía IR-TF y espectroscopía de RD UV-Vis. Los soportes exhibieron estructuras mesoporosas amorfas, con intervalo de tamaño de poro promedio de 3.8-7.8 nm y áreas superficiales específicas elevadas (170-280 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); además, los soportes mostraron la presencia de pequeñas cantidades de especies de carbonatos y sitios ácidos débiles tipo Lewis. Los soportes sintetizados fueron co-impregnados con sales de Ni, Mo y W a relación atómica de Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5 y relación molar Mo:W 1:1 (18% en peso). Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía de RD UV-Vis, espectroscopía Raman y Microscopía electrónica de transmisión (MET). La actividad catalítica y selectividad fueron evaluadas en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT); los resultados son discutidos en términos del contenido de MgO en el soporte. El catalizador más activo fue el NiMoW/Al-Ti-Mg con 5% en peso de MgO, el cual mostró mejor actividad que el catalizador NiMoW/Al-Ti; y un comportamiento similar al observado por el catalizador de referencia NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La actividad observada puede ser relacionada a la distribución de las fases activas sobre el soporte, así como también a la distribución de tamaño de poro. Además, se encontró que la ruta de desulfuración directa (DDS) fue favorecida por los catalizadores trimetálicos; sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de MgO (5%) mostró una ligera ganancia hacia la ruta de hidrogenación (HID).

### 3.1 Planteamiento del Problema

Debido a que las legislaciones son cada vez más estrictas en cuanto al contenido de azufre en los combustibles fósiles, es necesario el desarrollo de catalizadores con mejores propiedades texturales, superficiales y estructurales, las cuales les permitan exhibir mejores comportamientos en actividad. Por lo que en este Capítulo se plantea que la adición de MgO al óxido mixto de Al-Ti podría mejorar las propiedades estructurales, texturales y superficiales del óxido mixto de Al-Ti, de tal forma que estos óxidos puedan considerarse como soportes atractivos para catalizadores NiMoW destinados a HDS. El objetivo de este estudio es la síntesis de soportes de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg con diferente contenido de MgO para elucidar el efecto del contenido de MgO en las propiedades de catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg, así como su actividad en la hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

### 3.2 Metodología experimental

A continuación se describe la síntesis de los soportes de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg, así como también la síntesis de las sales precursoras de Molibdeno y Tungsteno, y de los catalizadores a base de sulfuro de NiMoW.

#### 3.2.1 Síntesis de los soportes

El óxido mixto de Al-Ti y los óxidos mixtos modificados con MgO fueron sintetizados por el método de sol-gel, usando 5, 10 y 20% en peso de MgO; y una relación atómica constante Al/Ti=5.7. Las cantidades necesarias de precursores alcóxidos  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  y  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  fueron adicionadas a 150 ml de isopropanol a 60 °C y agitación mecánica constante durante 1 hora, posteriormente, el sistema fue enfriado a baja temperatura (3 °C). Por separado, una solución de hidrólisis (agua, etanol, isopropanol y ácido nítrico usando 13:8.5:5:0.5 ml, respectivamente) fue preparada, en la cual se disolvió la cantidad requerida de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 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. Los soportes fueron calcinados a 500 °C (10 °C/min) durante 4

horas bajo flujo de aire. Finalmente los soportes fueron prensados en forma de pastillas y posteriormente tamizados en mallas número 25-40 con el objetivo de darle uniformidad al tamaño de las partículas. Los soportes fueron etiquetados como AT, ATM-5, ATM-10 y ATM-20, donde A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=TiO<sub>2</sub>, M=MgO y el número indica el % en peso de MgO.

### 3.2.2 Síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno

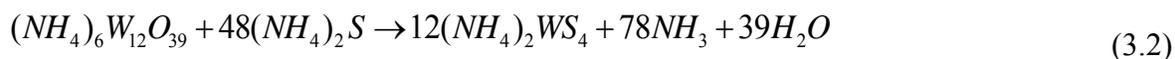
La síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno se describe a continuación, cabe señalar que dicha sales fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento reportado por Alonso y col. [1].

#### *Síntesis del Tiotungstato de Amonio (TTA)*

La preparación del tiotungstato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> se realizó sometiendo a burbujeo con H<sub>2</sub>S una solución de hidróxido de amonio (70 ml), agua (100 ml) y 20 g de metatungstato de amonio hidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>. El burbujeo se efectuó a 60 °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<sub>4</sub>OH reacciona con el H<sub>2</sub>S como se muestra a continuación:



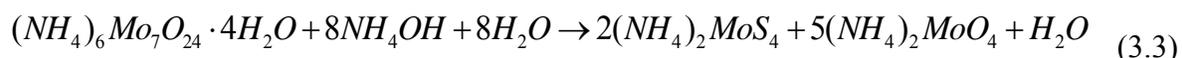
En la segunda etapa de reacción, el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio:



El rendimiento de la reacción es de aproximadamente el 50% de los cristales de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>.

### *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:



### *3.2.3 Síntesis de los catalizadores*

Los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados por el método de co-impregnación con relación atómica constante  $\text{Ni}/[\text{Ni}+(\text{Mo}+\text{W})]=0.5$ ; 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  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Las tiosales y el nitrato de níquel fueron disueltos por separado en agua desionizada y después fueron mezcladas para obtener una solución de color oscuro, esta solución fue adicionada al soporte por impregnación en varias etapas, después de cada etapa el soporte fue secado a 120 °C durante 2 horas, posteriormente fue calcinado a 450 °C (10 °C/min) durante 4 horas 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 horas. Finalmente, los catalizadores fueron enfriados bajo flujo moderado de nitrógeno para evitar la posible oxidación y almacenados bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior caracterización y evaluación catalítica. Los catalizadores fueron etiquetados como CAT, CATM-5, CATM-10 y CATM-20, donde el número indica el % en peso de MgO.

### **3.2.4 Caracterización de los materiales**

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

#### **3.2.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX)**

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto su fase química. 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 Cu- $\alpha$  bajo las siguientes condiciones: barrido de  $^{\circ}$  a  $80^{\circ}$  en ángulo  $2\theta$  con longitud de onda  $\lambda=1.4 \text{ \AA}$  corriente de 30 kV e intensidad de 20 mA.

#### **3.2.4.2 Fisisorción de $N_2$**

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial, 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 AUTOSORB 1, por adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2 horas a  $250^{\circ}\text{C}$  previo a la adsorción de nitrógeno.

#### **3.2.4.3 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF)**

Esta técnica permite la detección de grupos funcionales presentes en la muestra. Los espectros de IR-TF de los soportes de óxidos mixtos fueron obtenidos con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 utilizando Reflectancia Total Atenuada (RTA). El espectro fue obtenido a temperatura ambiente, con 4 escaneos y resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.2.4.4 Espectroscopía Infrarroja de Adsorción de Piridina

La naturaleza de los sitios ácidos de los soportes de óxidos mixtos fue determinada por esta técnica en un equipo Nicolet 470 con una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Los soportes fueron deshidratados a  $300 \text{ °C}$  durante 1 hora a vacío, seguido de la adsorción de piridina purificada a temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra fue evacuada a temperaturas diferentes para obtener los espectros IR de piridina adsorbida.

#### 3.2.4.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

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 las 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 de óxidos mixtos y de los catalizadores en estado óxido fueron obtenidos con la ayuda de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración 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 infinita.

#### 3.2.4.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta importante y ha sido usada para caracterizar los estados químicos de los óxidos de molibdeno y tungsteno. Los espectros Raman de los catalizadores en estado óxido se obtuvieron en un equipo Dilor Micro-Raman modelo Labram, equipado con láser HeNe (632.8 nm). El escaneo se realizó con potencial láser de 20 mW.

### 3.2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los catalizadores trimetálicos sulfurados fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-HR) usando un microscopio FEG-Philips Tecnai F20 operando con voltaje de aceleración de 200 kV, equipado con un dispositivo de espectroscopía de dispersión energía de Rayos-X (EDS). Las muestras fueron suspendidas en isopropanol mediante sonicación y posteriormente, depositadas en rejillas de cobre recubiertas con una membrana de carbono.

### 3.2.5 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT)

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Las pruebas fueron llevadas a cabo en un micro-reactor de lecho empacado con flujo continuo, a 290 °C y 30 bar, durante 8 horas y empleando 0.05 g de catalizador. El reactor fue alimentado con una solución de 0.37 mol de DBT en *n*-heptano con flujo de  $1.8 \times 10^{-2}$  L/h y 2.2 L/h de H<sub>2</sub>. Se tomaron muestras líquidas cada hora y estas fueron analizadas por cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer Auto System equipado con un detector FID y una columna HP-Ultra 2 (30 m×0.32 mm d.i.). Las velocidades de reacción fueron calculadas considerando una cinética de primer orden y un reactor diferencial, como sigue:

$$r_i = \frac{F_{i0} x_i}{m_c} \quad (3.5)$$

donde  $F_{i0}$  = flujo molar de alimentación de DBT,  $m_c$  = peso del catalizador, y  $x_i$  = conversión de DBT, la cual es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$x_{DBT} = \frac{C_{DBT0} - C_{DBT}}{C_{DBT0}} = \frac{\sum A_i}{\sum A_i + A_{DBT}} \quad (3.6)$$

donde  $A_i$  = área de los picos de los *i* productos en el cromatógrama.

De acuerdo con Houalla y col. [2], la HDS-DBT se lleva a cabo mediante dos rutas de reacción conocidas como “desulfuración directa (DD)” en la cual el bifenilo (BF) es el producto principal y la hidrogenación de bifenilo a ciclohexilbenceno (CHB) es comparativamente lenta; y por otro lado, la ruta de “hidrogenación (HID)” en la cual el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) son producidos y rápidamente son convertidos a ciclohexilbenceno (CHB), en ausencia de impedimento estérico la ruta de DDS es favorecida [3]. Debido a que las dos rutas de reacción son paralelas, la selectividad (HID/DDS) fue calculada:

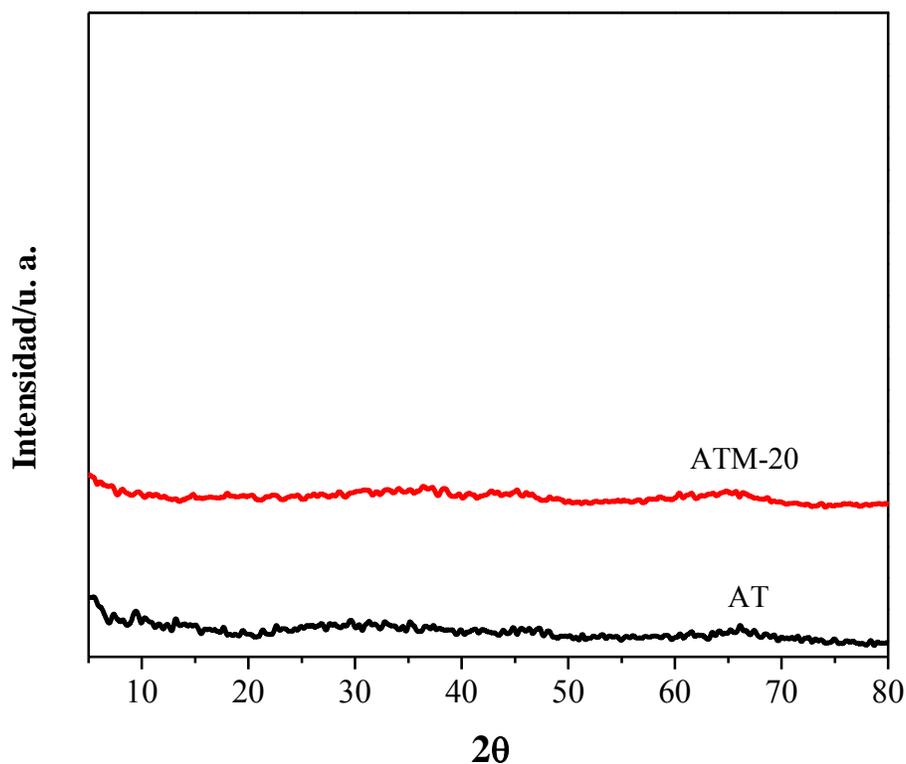
$$\frac{HID}{DDS} = \frac{[CHB] + [THDBT]}{[BF]} \quad (3.7)$$

Para propósitos de comparación, la HDS-DBT también fue evaluada utilizando un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia.

### 3.3 Resultados y discusión

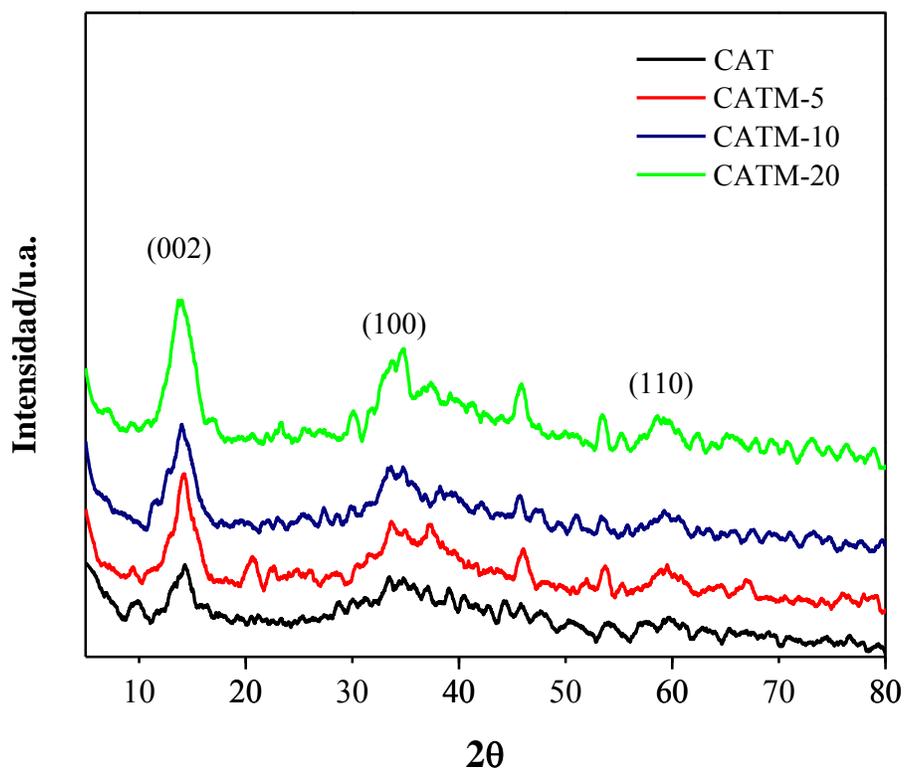
#### 3.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

La Figura 3.1 muestra los patrones de DRX de los soportes AT y ATM-5, en los que se puede observar que los patrones no detectan los picos obvios correspondientes a las fases cristalinas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y MgO, sugiriendo que las matrices de estos materiales se encuentran altamente dispersadas. Por lo tanto, si no se observó la formación de especies en el soporte de óxido mixto con un contenido del 20% en peso de MgO (ATM-20), se podría esperar que los soportes ATM-5 y ATM-10 exhibieran características similares, ya el contenido de MgO es menor en estos materiales. Además, es importante enfatizar que la adición de MgO al óxido mixto de Al-Ti no ocasiona cambios en la naturaleza amorfa del óxido binario. Efectos similares respecto al contenido de MgO sobre la estructura de la alúmina fueron observados previamente [4-6].



**Figura 3.1.** Patrones de DRX de los soportes de óxidos mixtos.

Los patrones de DRX de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados reportados en la Figura 3.2 muestran estructuras pobremente cristalinas, exhibiendo una señal débil a  $2\theta \approx 14^\circ$  en la dirección (002), la cual corresponde a las fases hexagonales de los  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  [7]. La intensidad de la señal (002) es representativa de la dirección  $c$  del apilamiento de las capas de estos sulfuros. Por lo tanto, en este caso, la baja intensidad de los picos indica que la mayoría de las especies (Ni, Mo y W) se encuentran dispersadas, pero estas especies son amorfas o su tamaño de cristal está por debajo del límite de detección de la técnica de DRX (<4 nm).

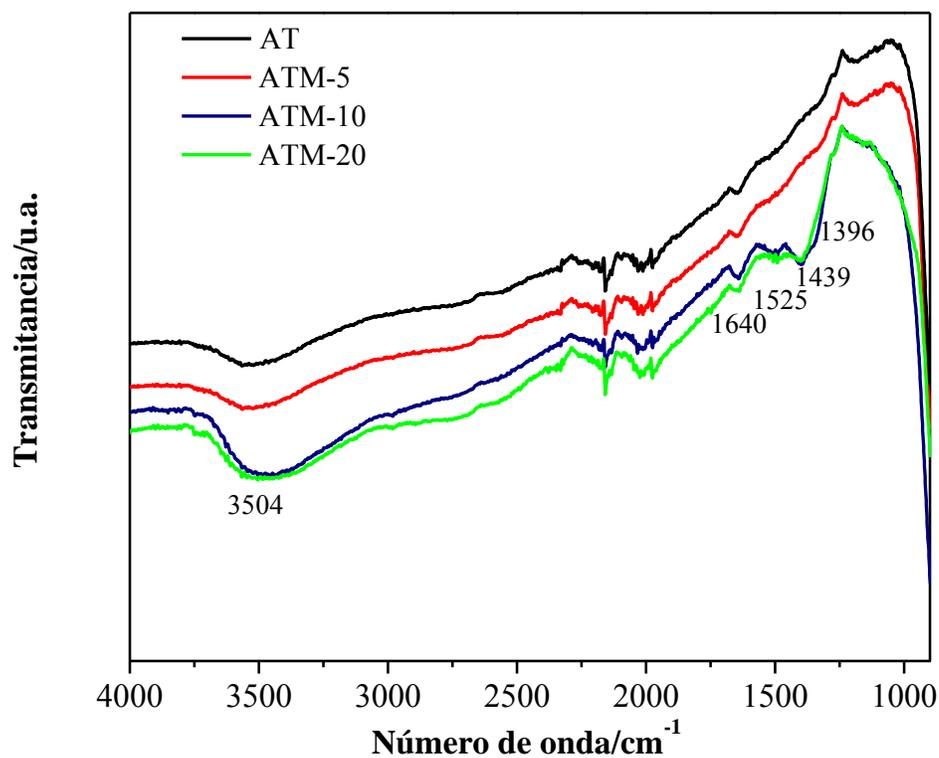


**Figura 3.2.** Patrones de DRX de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados, donde (002), (100) y (110) representan los planos de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.

### 3.3.2 Espectroscopía IR-TF

La Figura 3.3 muestra los espectros de IR-TF de los soportes de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg. Los espectros indican que bajo condiciones ambientales los soportes con 10 y 20% en peso de MgO (ATM-10 y ATM-20) muestran la presencia de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, debido a una pequeña banda a 1439 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, este efecto no es observado en los soportes AT y ATM-5, sugiriendo que adicionando pequeñas cantidades de MgO, en este caso 5%, es posible evadir este efecto. Los espectros también muestran pequeñas bandas a 1396 cm<sup>-1</sup> y 1525 cm<sup>-1</sup> correspondientes a -O-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> monodentado y CO<sub>2</sub> fisisorbido [5], respectivamente, así como también, las bandas a 1640 cm<sup>-1</sup> y 3500 cm<sup>-1</sup> relacionadas a los modos de flexión y estiramiento de los grupos OH<sup>-</sup> de agua fisisorbida en los soportes. Sin

embargo estas bandas son más intensas en los soportes con 10 y 20% de MgO. Estos resultados muestran la estabilidad estructural de los soportes sintetizados utilizando una pequeña cantidad de MgO en comparación con otros soportes similares que contienen MgO reportados previamente en la literatura [5, 8]. Finalmente, las bandas de los grupos OH superficiales no son evidentes de acuerdo a los espectros de IR-FT.



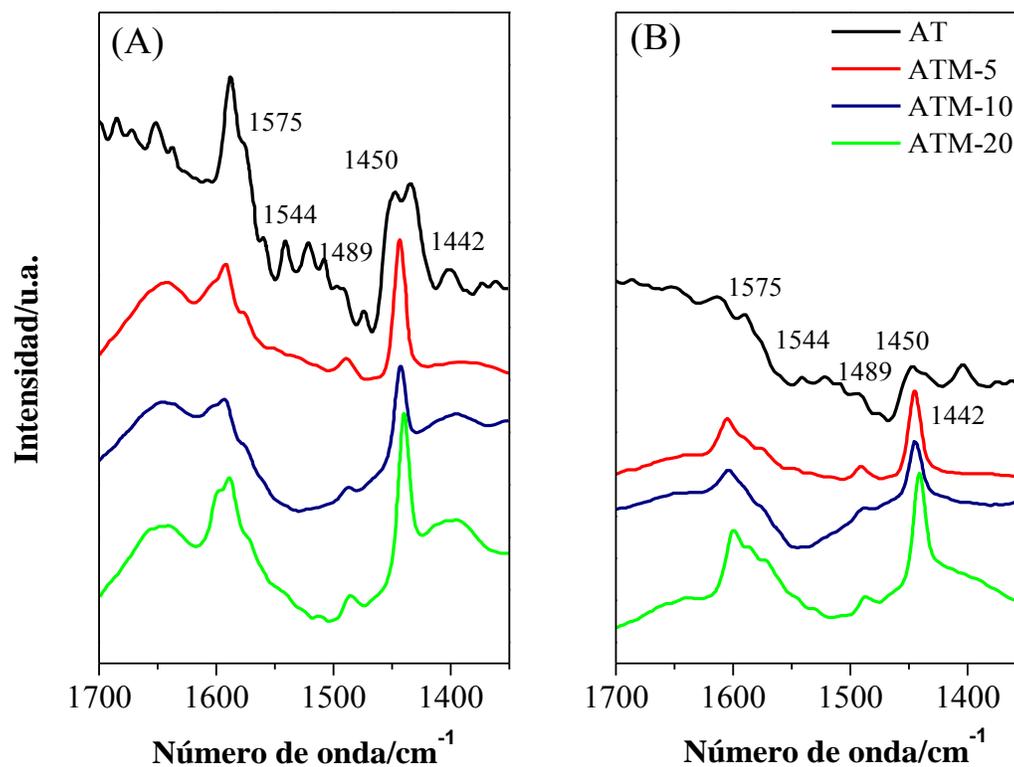
**Figura 3.3.** Espectros de IR-FT de los soportes de óxidos mixtos.

### 3.3.3 Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina

Las Figuras 3.4(A) y (B) muestran los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida a 25 °C y 100 °C de los soportes de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg. La piridina es una base de Lewis y puede adsorberse sobre la superficie del soporte a través de la interacción con dos tipos de sitios ácidos, sitios ácidos de Brønsted (OH<sup>-</sup>) y sitios ácidos de Lewis (Al<sup>+3</sup> y/o Mg<sup>+2</sup>). En la Figura 3.4(A) se puede observar que el espectro del soporte AT muestra una

banda pequeña a  $1544\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted, así como también, las bandas a alrededor de  $1450$  y  $1575\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis [9], específicamente la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  es asignada a piridina adsorbida sobre sitios  $\text{Al}^{+3}$  coordinativamente insaturados. Además, el espectro muestra una banda pequeña a alrededor de  $1489\text{ cm}^{-1}$ , asociada a piridina adsorbida sobre ambos sitios ácidos (Lewis y Brønsted). Se puede observar que la acidez característica del soporte AT, claramente es modificada después de la adición de MgO, debido a que la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los sitios ácidos de Lewis, se desplazó a  $1442\text{ cm}^{-1}$ , esta banda puede ser asignada a nuevos sitios ácidos formados después de la adición de MgO, un efecto similar fue reportado previamente por algunos autores [9, 10], los cuales reportan que este tipo de sitios son considerados sitios ácidos débiles de Lewis, particularmente la banda a  $1442\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a la interacción de la piridina con los cationes de  $\text{Mg}^{+2}$ . También se observa que la banda a  $1544\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos de Brønsted disminuye después de la adición de MgO. Como se puede observar los números de onda disminuyen con el incremento del contenido de MgO, indicando una disminución en la fuerza ácida de los sitios. Por otro lado, la desorción de piridina a una temperatura mayor, en este caso  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3.4(B)), provoca una fuerte disminución de las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Lewis y Brønsted en todos los soportes.

Los resultados de adsorción de piridina concuerdan con los obtenidos por IR-TF, ya que en los espectros de los soportes no se observó claramente la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  superficiales, indicando la poca presencia de sitios ácidos de Brønsted ( $\text{OH}^-$ ), lo cual es confirmado por los resultados de IR-TF de adsorción de piridina. Finalmente, estos resultados sugieren que los sitios ácidos fuertes de Lewis fueron transformados en sitios ácidos débiles después de la adición de MgO.

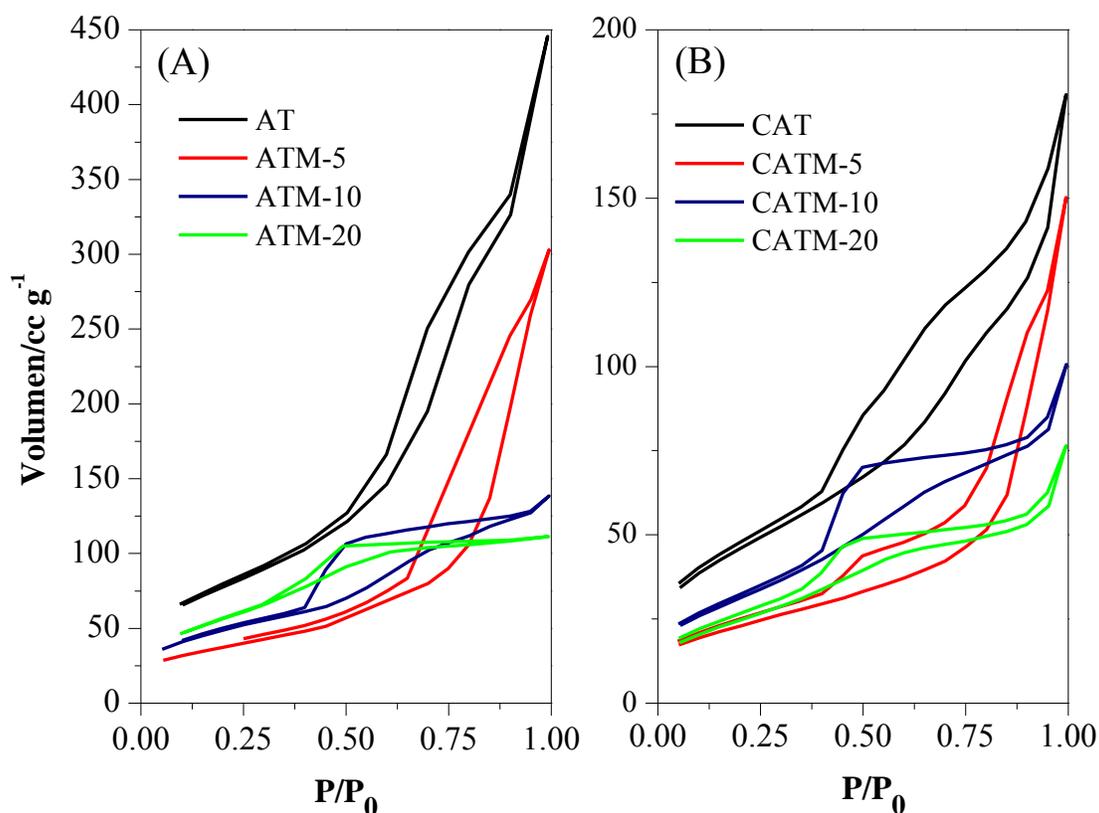


**Figura 3.4.** Espectros de IR de adsorción de piridina de los soportes de óxidos mixtos a diferentes temperaturas, (A) 25 °C y (B) 100 °C.

#### 3.3.4 Fisisorción de $N_2$

Las Figuras 3.5(A) y (B) muestran la comparación de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes de óxidos mixtos y de los catalizadores NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados, en las cuales se puede observar que todos los soportes exhiben isotermas de adsorción de tipo IV (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC), sin embargo, se pueden identificar diferentes tipos de histéresis, por ejemplo, los soportes AT y ATM-5 exhiben histéresis tipo H1 (Fig. 3.5(A)), sugiriendo que estos materiales poseen poros mesoporosos regulares. Así como también, la histéresis es extendida, lo cual es característico de sólidos mesoporosos con área superficial elevada [39].

Por otro lado, los soportes ATM-10 y ATM-20 muestran histéresis de tipo H2 indicando que estos soportes poseen mesoporos irregulares (poros cuello de botella). Además, el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido-desorbido disminuye con la adición de MgO, indicando que probablemente exista el bloqueo de los poros en los soportes con alto contenido de MgO. Un comportamiento similar es observado en los catalizadores trimetálicos después de ser sulfurados (Fig. 3.5(B)).



**Figura 3.5.** (A) Isothermas de adsorción–desorción de N<sub>2</sub> de los soportes de óxidos mixtos y (B) de los catalizadores trimetálicos sulfurados.

Las principales propiedades texturales de los soportes y catalizadores sulfurados son resumidas en la Tabla 3.1. Algunas diferencias fueron encontradas en el área superficial específica (ASE) y el diámetro promedio de poro (DPP), como función del contenido de MgO. Por ejemplo, la adición de MgO al óxido mixto de Al-Ti genera una disminución en el ASE, sin embargo la adición de 5% en peso produce un ligero incremento en el DPP (de 6.1 nm a 7.8 nm), pero un nuevo incremento en el contenido de MgO (10%) ocasiona una

reducción del DPP. Sin embargo, es posible observar que el ASE y el DPP de los soportes AT y ATM-5 son similares. Esto indica que el menor contenido de MgO no afecta la configuración del óxido mixto de Al-Ti. Valores similares de ASE y DPP fueron reportados por Rana y col. [11] y; Klimova y col. [5]. En general, también se puede comentar que independientemente del soporte, la pérdida de ASS debido a la adición de MgO fue pequeña, menor al 10%, mientras que la impregnación de las fases activas (Ni, Mo y W) genera una drástica disminución del ASE, ya que alrededor del 35% del ASE es perdida por la impregnación de los metales, lo que puede implicar que los metales se encuentran en los poros del soporte o que la cantidad de átomos de metal/nm<sup>2</sup> en el soporte es muy elevada y satura el soporte.

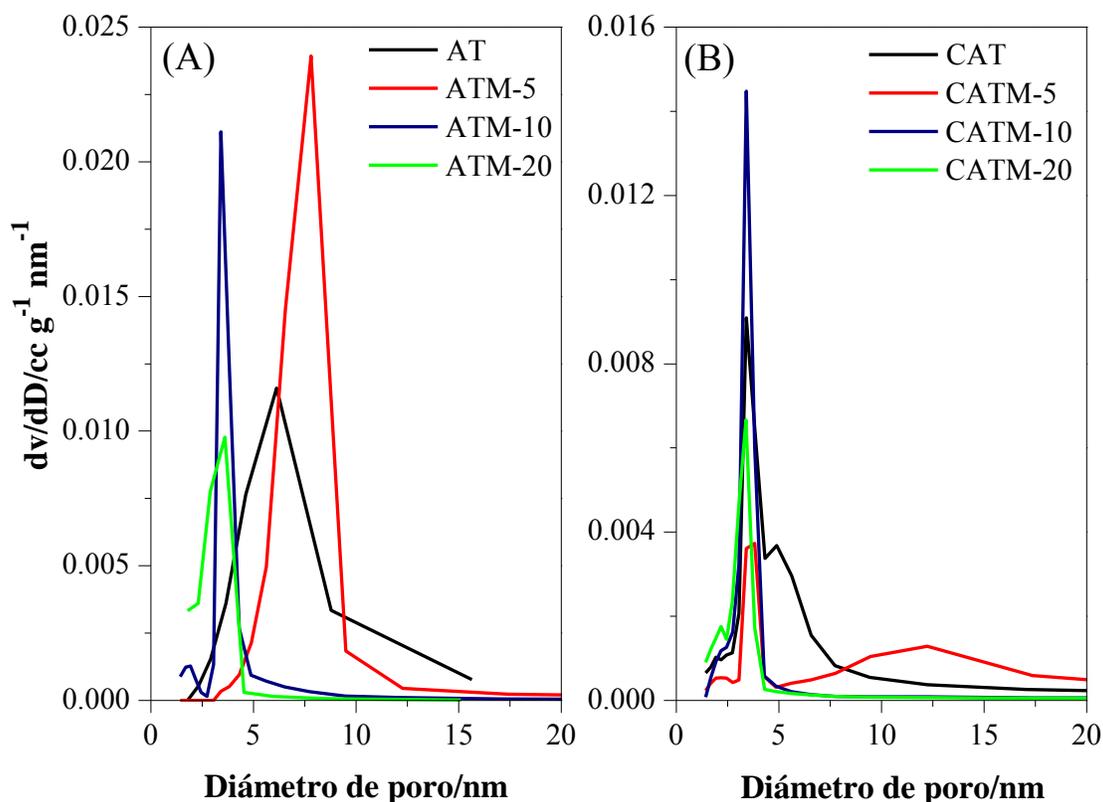
**Tabla 3.1.** Área superficial específica y diámetro promedio de poro de los soportes y catalizadores trimetálicos sulfurados.

<i>SopORTE</i>	<i>ASE</i> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>DPP<sup>a</sup></i> (nm)	<i>Catalizador</i> <i>sulfurado</i>	<i>ASE</i> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>DPP<sup>a</sup></i> (nm)
AT	279	6.1	CAT	186	3.4/4.8
ATM-5	252	7.8	CATM-5	157	3.6/11.2
ATM-10	246	3.7	CATM-10	149	3.4
ATM-20	232	3.6	CATM-20	138	3.4

<sup>a</sup> Diámetro de poro determinado por el método BJH utilizando las isotermas de desorción.

Las distribuciones de tamaño de poro de los soportes y catalizadores sulfurados son mostradas en la Figura 3.6(A) y (B), respectivamente. Todos los soportes muestran naturaleza mesoporosa, sin embargo, los soportes AT y ATM-5 exhiben una distribución más amplia de tamaño de poro que los soportes ATM-10 y ATM-20, sugiriendo que una pequeña cantidad de MgO no modifica la porosidad del óxido mixto de Al-Ti. Como se puede observar en la Figura 3.6(B), después de la calcinación y sulfuración, los catalizadores CATM-10 y CATM-20 muestran una distribución estrecha de tamaño de poro, centrada en aproximadamente 3.4 nm, a diferencia de los catalizadores CAT y CATM-5, los cuales exhiben un cambio significativo en la porosidad, mostrando una distribución bimodal de tamaño de poro, por ejemplo, el catalizador CAT exhibe intervalos de 3-5 nm y 5-9 nm; y el catalizador CATM-5 intervalos de 3-5 nm y 5-15 nm, sugiriendo que probablemente exista difusión de las especies activas en el soporte con un pequeño

contenido de MgO, y esto provoque un reordenamiento de la estructura del soporte después de la calcinación y sulfuración.



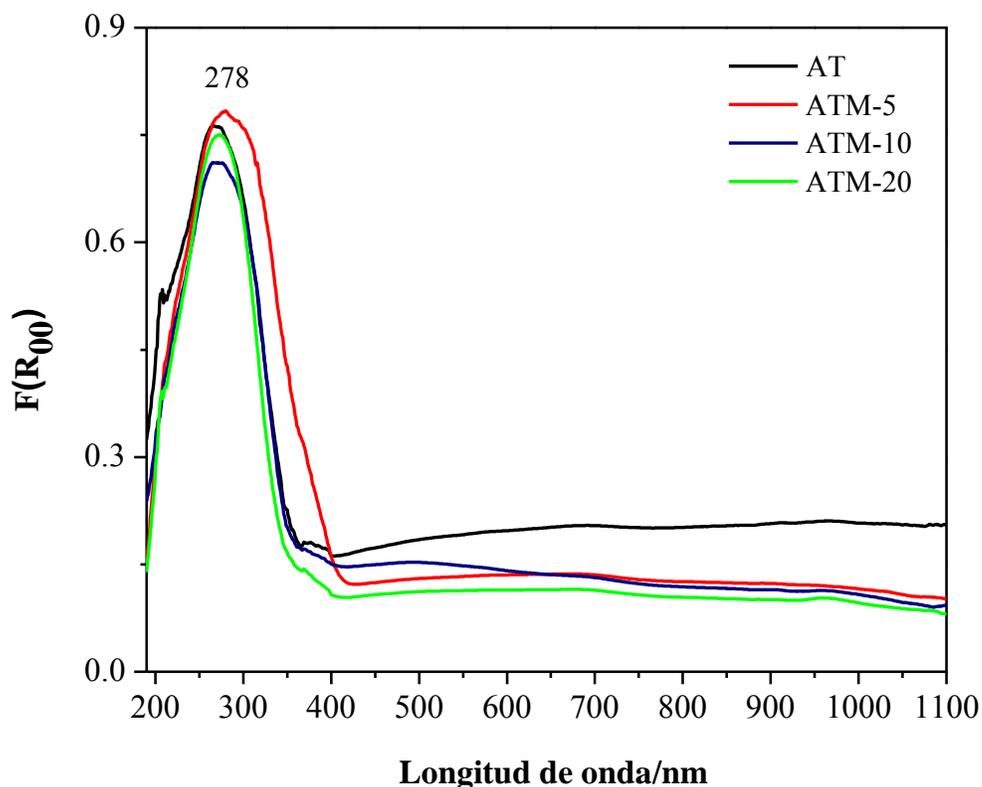
**Figura 3.6.** (A) Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxidos mixtos y (B) de los catalizadores trimetálicos.

Los resultados anteriores pueden ser relacionados con los obtenidos por espectroscopía IR-TF, ya que los soportes con 10 y 20% en peso de MgO mostraron la presencia de carbonatos, los cuales probablemente originen una disminución en el ASE y el DPP.

De los resultados obtenidos por fisisorción de  $N_2$  se puede concluir que el contenido óptimo de MgO para generar un tamaño de poro adecuado y área superficial específica elevada es del 5% en peso, un valor un poco mayor fue observado por Trejo y col. [12], en su estudio reportaron un valor óptimo del 10% en peso de MgO para generar diámetros de poro grandes en catalizadores CoMo/Mg-Al.

### 3.3.5 Espectroscopía RD UV-Vis

La espectroscopía de RD UV-Vis fue aplicada para determinar la estructura de los soportes de óxidos mixtos en el intervalo de 200-1100 nm, tal y como es presentado en la Figura 3.7. En este caso, todos los soportes exhiben la banda en el intervalo de 260-330 nm, la cual es característica de la transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{+4}$  del titanio en coordinación octaédrica [13]. Sin embargo, para los mismos materiales no se observaron picos de difracción en los patrones de DRX, sugiriendo que la titania se encuentra formando pequeños cristalitas en fase anatasa.

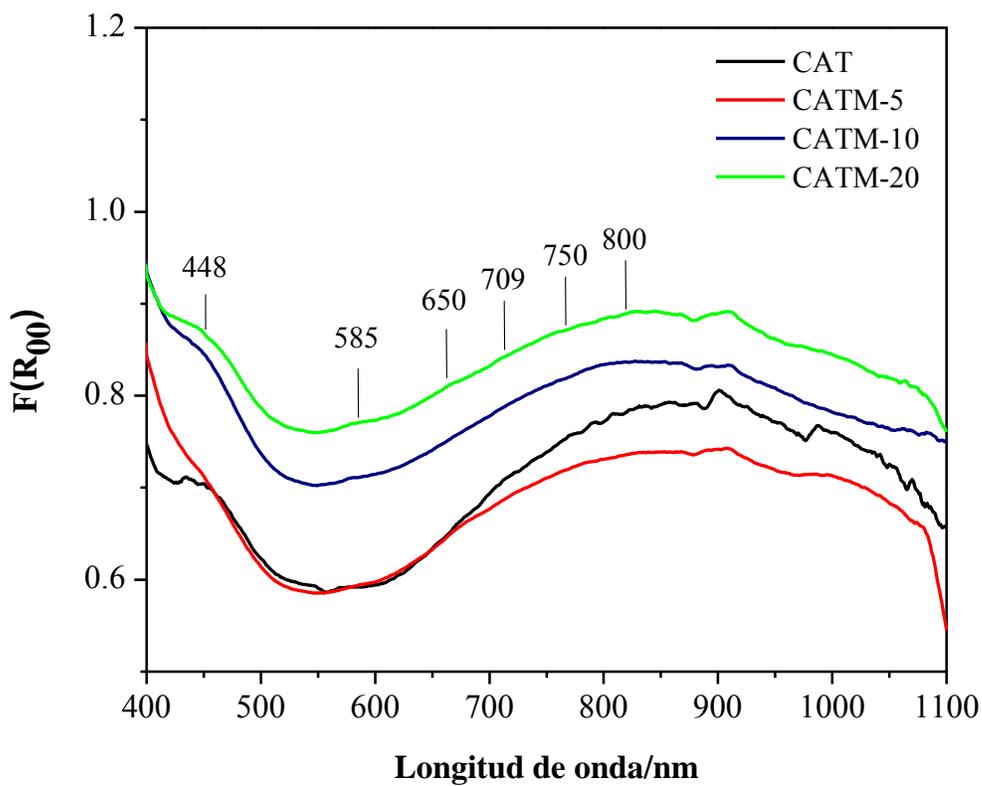


**Figura 3.7.** Espectros RD UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos en el intervalo 200–1100 nm.

Los espectros de RD UV-Vis de los catalizadores trimetálicos en estado óxido fueron obtenidos en el intervalo de 200-1100 nm. Sin embargo, en la región de 200-400 nm pueden observarse las bandas originadas por las especies de Mo y W tetraédricas (260-280

nm); y octaédricas (300-320) [14], las cuales pueden traslaparse con las originadas por la  $\text{TiO}_2$  en la región de 200-400 nm, por esta razón, únicamente se presenta la región de 400-1100 nm, la cual puede ser utilizada para determinar la simetría local de los iones de Níquel en el soporte.

Respecto a la estructura de las especies de Mo y Ni existentes en los catalizadores que contienen titanio, ha sido establecida que la presencia de  $\text{TiO}_2$  en la superficie induce la formación de especies de Mo en coordinación octaédrica [15]. Por otro lado, también ha sido reportado [16, 17] que la presencia de iones de  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría tetraédrica es asociada a interacciones fuertes entre el Ni y el soporte, debido a lo anterior, estas especies de  $\text{Ni}^{+2}$  son difíciles de sulfurar, y como consecuencia ocasionan una disminución en actividad. Como se puede observar en la Figura 3.8, todos los catalizadores en estado óxido muestran espectros similares, estos exhiben hombros pequeños a 650, 709 y 750 nm. La presencia de un hombro en la región de 600-650 nm sugiere la presencia de  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría tetraédrica [18], así como también, una banda pequeña a 585 nm [19]. Además, una banda a 709 nm, la cual es asociada a  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría octaédrica [18], sin embargo, las bandas a 585 y 650 nm son menos intensas que las observadas a 710 y 750 nm. Lo anterior indica que los iones  $\text{Ni}^{+2}$  optan principalmente por la simetría octaédrica; particularmente estas especies pueden ser asociadas al clúster Ni-Mo con estrecha interacción, de acuerdo con Guevara-Lara y col. [18]. Por lo tanto, en este caso, las interacciones entre las especies de Ni, Mo y W son más importantes que la interacción Ni-soporte. La banda a 800 nm puede ser asociada a  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría octaédrica distorsionada, lo anterior debido posiblemente a la formación de  $\text{NiMoO}_4$  [47]. Finalmente, la banda UV-Vis a 448 nm puede ser asignada a la presencia de un tipo de espinela  $\text{Ni}^{+2}/\text{MgO}$ , en la cual el  $\text{Ni}^{+2}$  se encuentra con simetría tetraédrica, sin embargo, esta banda y la correspondiente a  $\text{NiMoO}_4$  son menos intensas en el catalizador CATM-5 que las observadas en el resto de los catalizadores trimetálicos con MgO, indicando que la formación de estos compuestos sobre la superficie del soporte se reduce con la adición de una pequeña cantidad de MgO.



**Figura 3.8.** Espectros RD UV–Vis DRS de los catalizadores trimetálicos en estado óxido en el intervalo de 400–1100 nm.

Con relación al efecto del MgO, se puede concluir que la adición de MgO al óxido mixto de Al-Ti conduce a una dispersión adecuada del Ni y una reducción en la formación de  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Ni}^{+2}/\text{MgO}$ , además, la cantidad de especies de  $\text{Ni}^{+2}$  octaédricas expuestas en la superficie del catalizador con una pequeña cantidad de MgO (CATM-5) es mayor que la cantidad de especies tetraédricas. Más aún, estas especies son fácilmente reducidas y sulfuradas, y por lo tanto, son susceptibles a desarrollar sitios activos para la HDS.

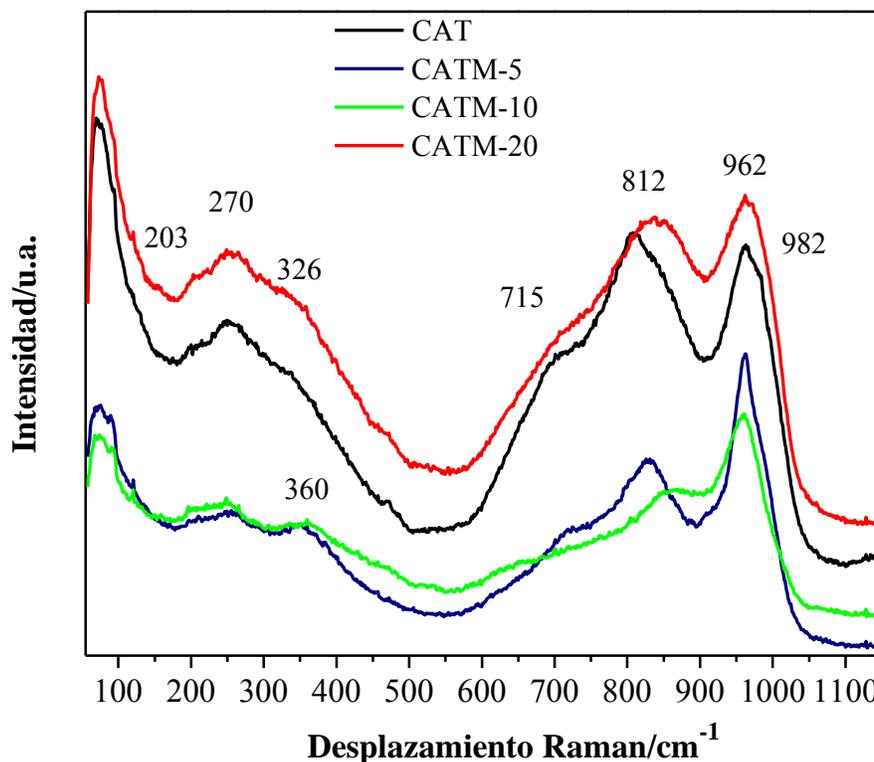
### 3.3.6 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los catalizadores trimetálicos en estado óxido son presentados en la Figura 3.9 con el objetivo de identificar las especies de Mo y W en

interacción con el soporte. En todos los catalizadores, se observa la ausencia de la banda en la región de  $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que los iones nitrato fueron completamente removidos durante la calcinación a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 h.

Los espectros Raman de todos los catalizadores exhiben una banda principal en la región de  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ; la posición y amplitud de esta banda indica la presencia de varias especies de W y Mo con diferentes simetrías. Sin embargo, considerando el contenido de metales en los catalizadores estudiados (relación molar Mo:W 1:1, 18% en peso), se podría esperar que la mayor contribución de la intensidad de esta banda podría provenir de las especies de W; por esta razón, la banda alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada al modo de vibración de estiramiento simétrico  $\text{W}=\text{O}$  de las especies  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{-6}$  en coordinación octaédrica [20, 21], más aún, el hombro pequeño a  $715\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{WO}_3$  [21-23]. Respecto a las especies de Mo, los espectros Raman exhiben un hombro pequeño a  $983\text{ cm}^{-1}$ , el cual se encuentra en la región característica de especies polimolibdatos irregulares [24]. La banda en la región de  $820\text{-}825\text{ cm}^{-1}$  es debido al enlace Mo-O-Mo en el  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico [25]. La banda a  $203\text{ cm}^{-1}$  es asociada al ion  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$  con modo de vibración Mo-O-Mo, y el hombro alrededor de  $320\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del ion  $\text{MoO}_4^{-2}$  [26], sin embargo, esta banda está ausente en los catalizadores CATM-5 y CATM-10, y una banda nueva aparece a  $360\text{ cm}^{-1}$ , la cual es usualmente asignada al modo de flexión del enlace  $\text{Mo-O}_t$  (donde  $t$  se entiende como átomos de oxígeno terminales) en especies de heptamolibdato [27], estas especies son fácilmente sulfuradas y probablemente involucradas en la generación de sitios activos. Por lo tanto, la adición de MgO al óxido mixto de Al-Ti ocasiona que la presencia de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador CAT y CATM-20 tienda a desaparecer en los catalizadores con cantidades pequeñas de MgO (CATM-5 y CATM-10); así como también la presencia de  $\text{WO}_3$ . Estos resultados coinciden con una observación previa, en la cual se reporta una dispersión elevada de las especies de Mo en catalizadores que contienen MgO [5]. Sin embargo, la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  en el catalizador con contenido elevado de MgO (20% en peso) es debido probablemente a que el MgO no es dispersado adecuadamente, lo cual ocasiona una interacción débil entre las especies activas y el soporte de óxido mixto. Estos resultados pueden relacionarse con los resultados obtenidos por fisisorción de  $\text{N}_2$ , en los cuales fue sugerido el bloqueo de los

poros en los catalizadores con un contenido elevado de MgO. Además, la formación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  disminuye la posibilidad de obtener la fase activa Ni-Mo-W.



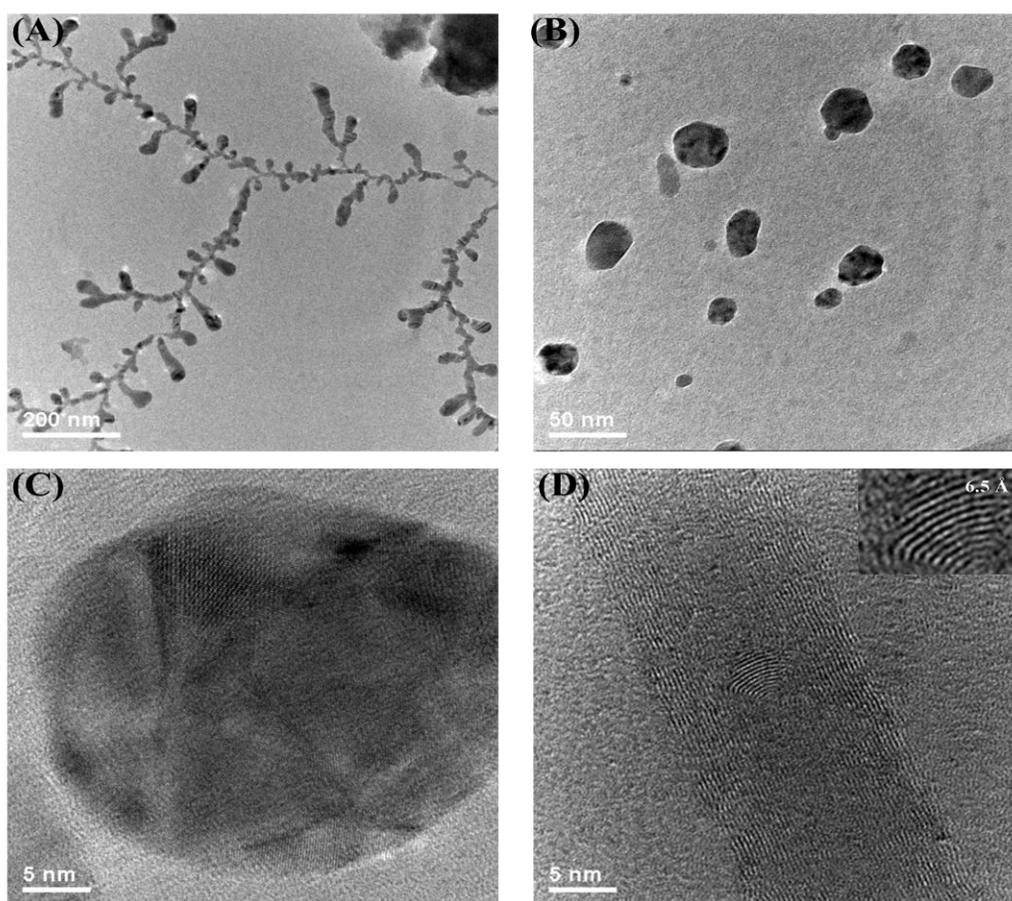
**Figura 3.9.** Espectros Raman de los catalizadores trimetálicos en estado óxido.

En general, los espectros Raman de los catalizadores con contenido pequeño de MgO (CATM-5 y CATM-10) muestran intensidades pequeñas y son menos definidos que el obtenido del catalizador sin MgO, sugiriendo que las especies de Mo y W son dispersadas adecuadamente en los catalizadores, y coexisten con la presencia de algunos cristales de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ , y especies poliméricas.

### 3.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

De acuerdo a los resultados reportados hasta el momento, el catalizador con 5% en peso de MgO (CATM-5) ha presentado las mejores propiedades, por lo que a continuación

se muestran las imágenes MET de este material (Fig. 3.10(A-D)), las cuales muestran que los tamaños de las partículas observadas se encuentran entre 15-35 nm aproximadamente, y estas exhiben formas esféricas y cilíndricas. En la Figura 3.10(C) y (D), son presentadas imágenes de alta resolución, con el objetivo de elucidar el ordenamiento atómico; la Figura 3.10(C) muestra una partícula esférica con estructura semi-amorfa, ya que pueden ser reconocidos átomos bien organizados, los cuales son típicos de los compuestos sulfurados y tienen una dirección  $c$  de apilamiento de las capas ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ ), y además, presentan algunas regiones con estructura no cristalina.



**Figura 3.10.** Imágenes MET del catalizador trimetálico sulfurado modificado con 5% en peso de MgO (CATM-5).

Finalmente, la Figura 3.10(D) muestra franjas típicas de cristales de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , y estas exhiben una distancia de apilamiento interplanar de 6.5 Å aproximadamente, característica de estos sulfuros. La MET provee información acerca de la nanoestructura

observada en el catalizador CATM-5 sulfurado, esta evidencia coincide con lo observado en los resultados de DRX.

### 3.3.8 Actividad catalítica y selectividad

La conversión de dibenzotiofeno, velocidad de reacción y la selectividad de cada uno de los catalizadores sulfurados durante la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) son reportadas en la Tabla 3.2. Los productos principales observados durante la reacción fueron bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), sin embargo, también se detectó la presencia de cantidades pequeñas de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). A pesar de que la composición de los metales (Ni, Mo y W) es idéntica en todos los catalizadores sulfurados es posible observar diferencias significativas en la conversión como función del contenido de MgO. La actividad más pequeña es observada en el catalizador CATM-20 (7% de conversión de DBT), mientras que el catalizador más activo es el CATM-5 (35% de conversión de DBT), esta conversión es similar a la obtenida en el catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como referencia, a las condiciones de reacción empleadas. Es importante destacar que el contenido de MgO afecta la actividad de los catalizadores, ya que la adición de 5% en peso de MgO induce un incremento en la conversión. Sin embargo, un nuevo incremento en el contenido de MgO (10%) provoca que la actividad disminuya drásticamente, un comportamiento similar fue observado en catalizadores NiMo/Mg-Al [5]. Cabe mencionar que la mayoría de las propiedades estructurales y texturales dependen del contenido de MgO, ya que el catalizador CATM-5 exhibió un área superficial específica elevada y el tamaño de poro más grande, así como la presencia y ordenamiento de fases de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> de tal forma que la relación de estas propiedades condujo a una mayor conversión de DBT, por lo tanto, una actividad catalítica más elevada.

**Tabla 3.2.** Conversión de dibenzotiofeno, velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores sulfurados durante la reacción de DBT-HDS.

<i>Catalizador</i>	<i>% Conversión de DBT</i>	<i>r</i> ( $\times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	<i>HID/DDS</i>
CAT	11	13	0.12
CATM-5	35	42	0.33
CATM-10	13	15	0.11
CATM-20	7	8.7	0.12
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	44	0.03

El análisis RD UV-Vis y Raman mostraron que la naturaleza de los precursores óxidos depende del soporte utilizado, ya que en los catalizadores CATM-10 y CATM-20 se observó la presencia de especies monomolibdato, así como también la presencia de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> y Ni<sup>+2</sup>/MgO, estas especies podrían ser las responsables de las bajas actividades mostradas por estos materiales, ya que es bien sabido que bajo el proceso de sulfuración estas especies no logran un estado de reducción adecuado [56]. Sin embargo, el resto de los catalizadores mostraron bandas Raman características de especies polimolibdato y politungstato, así como también la presencia de Ni<sup>+2</sup> octaédrico, indicando que las fases activas son mejor dispersadas en el soporte ATM-5. Por lo tanto, la actividad catalítica puede ser relacionada a la poca presencia de algunas especies difíciles de sulfurar, tales como el *bulk* de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> y Ni<sup>+2</sup>/MgO. Estos resultados confirman que el óxido mixto de Al-Ti modificado con pequeñas cantidades de MgO mejora la preparación de catalizadores NiMoWS destinados a HDS con fases activas de Mo, W y Ni dispersadas adecuadamente, y como consecuencia, con actividades elevadas durante la reacción de HDS, similar a lo reportado previamente por algunos autores [12, 28, 29].

## Conclusiones

El objetivo de este Capítulo fue evaluar el potencial de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg como soportes para catalizadores NiMoWS destinados a HDS, los cuales fueron comparados en términos de actividad catalítica con un catalizador de referencia NiMo/ $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador CATM-5 fue el más activo en la HDS-DBT, su actividad fue similar a la del catalizador de referencia. Las propiedades fisicoquímicas sugirieron que el área superficial específica elevada y tamaño de poro más grande, así como también la presencia de polimolibdatos, politungstos y especies de níquel con simetría octaédrica podrían originar una mejor reducción y sulfuración de las especies metálicas. Los catalizadores CAT y CATM-20 exhibieron baja actividad, lo cual fue relacionado a la presencia de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , monomolibdatos y especies de Ni en simetría tetraédrica. La modificación del catalizador NiMoW/Al-Ti mediante la adición de 5% en peso de MgO mejoró la función de hidrogenación generando un catalizador prometedor para la hidrodesulfuración de fracciones más pesadas de petróleo.

---

**Referencias**

- [1] G. Alonso, G. Aguirre, I.A. Rivero, S. Fuentes, *Inorganica Chimica Acta* 274 (1998) 108-110.
- [2] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *Journal of catalysis* 61 (1980) 523-527.
- [3] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, in: W.O.H.B.G. D.D. Eley, K. Helmut (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1998, pp. 345-471.
- [4] B. Caloch, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 98 (2004) 91-98.
- [5] T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today* 43 (1998) 13-146.
- [6] M.S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta, M.T. Gómez, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 346-354.
- [7] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Núñez, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 134-142.
- [8] D. Solís, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99-108.
- [9] B. Xue, Y. Li, S. Wang, H. Liu, C. Xu, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 100 (2010) 417-425.
- [10] C. Martín, I. Martín, V. Rives, *Journal of Molecular Catalysis* 73 (1992) 51-63.
- [11] M.S. Rana, E.M.R. Capitaine, C. Leyva, J. Ancheyta, *Fuel* 86 (2007) 1254-1262.
- [12] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, *Catalysis Today* 130 (2008) 327-336.
- [13] H. Nur, H. Ng Yun, M. Izan Izwan, H. Hamdan, M. Mohd Nazlan Mohd, *Materials Letters* 60 (2006) 2274-2277.
- [14] H. Jeziorowski, H. Knoezinger, *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 1166-1173.
- [15] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catalysis Today* 98 (2004) 19-30.
- [16] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *The Journal of Physical Chemistry* 75 (1971) 1044-1050.
- [17] F. Iova, A. Trutia, *Optical Materials* 13 (2000) 455-458.
- [18] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
- [19] R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 17787-17794.
- [20] A. Baserga, V. Russo, F. Di Fonzo, A. Bailini, D. Cattaneo, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6465-6469.
- [21] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 168-184.
- [22] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M.A. Albiter, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, *Materials Characterization* 60 (2009) 932-937.
- [23] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987) 235-247.

- [24] A.N. Desikan, L. Huang, S.T. Oyama, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 10050-10056.
- [25] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon, *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 1771-1779.
- [26] A. Guevara-Lara, A.E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat, *Catalysis Today* 149 (2010) 288-294.
- [27] S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Polyhedron* 5 (1986) 157-167.
- [28] K.V.R. Chary, H. Ramakrishna, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, P. Kanta Rao, *Catalysis Letters* 10 (1991) 27-33.
- [29] L. Wu, D. Jiao, J.-a. Wang, L. Chen, F. Cao, *Catalysis Communications* 11 (2009) 302-305.

# Capítulo 4

---

Estudio Comparativo de Catalizadores NiMoS, NiWS  
y NiMoWS Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-  
Mg en la Hidrodesulfuración (HDS)-Dibenzotiofeno  
(DBT)

---

---

**Capítulo 4.** Estudio Comparativo de Catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-Mg en la Hidrodesulfuración (HDS)-Dibenzotiofeno (DBT).

### Resumen

En este Capítulo se presenta un estudio comparativo de las propiedades texturales, superficiales, morfológicas y electrónicas de catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS soportados en un óxido mixto de Al-Ti-Mg, los cuales fueron evaluados en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT). El soporte de óxido mixto de Al-Ti-Mg (5% en peso de MgO) fue sintetizado por el método de sol-gel, los catalizadores fueron sintetizados por el método de co-impregnación utilizando una relación atómica  $Ni/[Ni+(Metal(es))]=0.5$  y una relación molar Mo:W 1:1 para el caso del catalizador trimetálico. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía IR-TF, adsorción de piridina mediante espectroscopía IR-TF, fisisorción de  $N_2$ , espectroscopía RD UV-Vis, espectroscopía Raman y Microscopía electrónica de barrido (SEM). La actividad catalítica fue evaluada utilizando un reactor batch de alta presión a 350 °C y 3.1 MPa. Las propiedades electrónicas de las superficies catalíticas fueron analizadas usando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) para elucidar sus diferencias en actividad. La actividad catalítica durante la reacción de HDS-DBT indicó que el catalizador NiMoWS fue el más activo. Este catalizador exhibió la mejor distribución de tamaño de poro y área superficial elevada, aunado a la presencia de especies de Ni, Mo y W en coordinación octaédrica, así como también propiedades morfológicas adecuadas. Los cálculos por la TFD revelaron que la superficie del catalizador NiMoWS posee las mejores propiedades electrónicas, tales como la menor energía superficial de formación y la mayor densidad de estados de tipo *d* arriba del nivel de Fermi.

## 4.1 Planteamiento del problema

A pesar de los estudios reportados respecto a catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS, sus propiedades no han sido completamente establecidas, especialmente sus propiedades electrónicas. Por lo que en este trabajo se plantea elucidar las diferencias catalíticas en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) de catalizadores a base de sulfuros de NiMo, NiW y NiMoW soportados en un óxido mixto de Al-Ti-Mg a través del estudio de sus propiedades estructurales, texturales y superficiales de los catalizadores, así como también el desarrollo de un mejor entendimiento de sus propiedades electrónicas utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

## 4.2 Metodología experimental

A continuación se describe la síntesis del soporte de óxido mixto de Al-Ti-Mg, y de los catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS.

### 4.2.1 Síntesis del soporte

El óxido mixto de Al-Ti modificado con 5% en peso de MgO fue sintetizado por el método de sol-gel, utilizando una relación atómica Al/Ti=5.7. Las cantidades necesarias de precursores alcóxidos  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  y  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  fueron adicionadas a 150 ml de isopropanol a 60 °C y agitación mecánica constante durante 1 hora, posteriormente, el sistema fue enfriado a baja temperatura (3 °C). Por separado, una solución de hidrólisis (agua, etanol, isopropanol y ácido nítrico usando 13:8.5:5:0.5 ml, respectivamente) fue preparada, en la cual se disolvió la cantidad requerida de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 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. El soporte fue calcinado a 500 °C (10 °C/min) durante 4 horas bajo flujo de aire. Finalmente el soporte fue prensado en forma de pastillas y posteriormente tamizado en mallas número 25-40 con el objetivo de darle uniformidad al tamaño de las partículas.

### 4.2.2 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS fueron sintetizados por el método de co-impregnación con relación atómica  $Ni/[Ni+(Metal(es))]=0.5$  y una relación molar de Mo:W 1:1 (18% en peso) para el caso del catalizador trimetálico. Como precursores se utilizaron tiomolibdato de amonio (TMA) y tiotungstato de amonio (TTA) sintetizados previamente en el laboratorio (sección 3.2.2) y  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Las tiosales y el nitrato de níquel fueron disueltos por separado en agua desionizada y después fueron mezcladas para obtener una solución de color oscuro, esta solución fue adicionada al soporte por impregnación en varias etapas, después de cada etapa el soporte fue secado a 120 °C durante 2 horas, posteriormente fue calcinado a 450 °C (10 °C/min) durante 4 horas bajo flujo de aire, y subsecuentemente reducido y activado bajo flujo de  $H_2S/H_2$  (15% v/v) a 400 °C (4 °C/min) durante 4 horas. Finalmente, los catalizadores fueron enfriados bajo flujo moderado de nitrógeno para evitar la posible oxidación y almacenados bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior caracterización y evaluación catalítica. Los catalizadores fueron etiquetados como NiMo, NiW y NiMoW.

### 4.2.3 Caracterización de los materiales

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

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

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto su fase química. Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por esta técnica utilizando un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance con monocromador de grafito, usando radiación de Cu- $\alpha$  bajo las siguientes condiciones: barrido de 10° a 85° en ángulo  $2\theta$  con longitud de onda  $\lambda=1.4 \text{ \AA}$  corriente de 30 kV e intensidad de 30 mA.

#### 4.2.3.2 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF)

Esta técnica permite la detección de grupos funcionales presentes en la muestra. El espectro de IR-TF del soporte de óxidos mixtos fue obtenido con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 utilizando Reflectancia Total Atenuada (RTA). El espectro fue obtenido a temperatura ambiente, con 4 escaneos y resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3.3 Espectroscopía Infrarroja de Adsorción de Piridina

La naturaleza de los sitios ácidos del soporte de óxidos mixtos fue determinada por esta técnica en un equipo Nicolet 470 con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ . El soporte fue deshidratado a  $300\text{ °C}$  durante 1 hora a vacío, seguido de la adsorción de piridina purificada a temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra fue evacuada a temperaturas diferentes para obtener los espectros IR de piridina adsorbida.

#### 4.2.3.4 Fisisorción de $N_2$

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial, la distribución de diámetro promedio de poro y el volumen total de poro. Las propiedades texturales del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados fueron determinadas utilizando un equipo QUANTACHROME AUTOSORB 1, por adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ °C}$  usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2 horas a  $250\text{ °C}$  previo a la adsorción de nitrógeno.

#### 4.2.3.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

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 las 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 del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores en estado óxido fueron obtenidos con la ayuda de un espectrómetro Varian Cary 100 equipado con una esfera de integración como referencia de reflectancia difusa y calibrado con MgO, los datos de reflectancia son presentados aplicando la ecuación de Kubelka-Munk ( $F(R_\infty)$ ):

---

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.1)$$

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

#### 4.2.3.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta importante y ha sido usada para caracterizar los estados químicos de los óxidos de molibdeno y tungsteno. Los espectros Raman de los catalizadores en estado óxido se obtuvieron en un equipo Dilor Micro-Raman modelo Labram, equipado con láser HeNe (632.8 nm). El escaneo se realizó con potencial láser de 20 mW.

#### 4.2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los catalizadores sulfurados fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido usando un microscopio Phillips XL30 (ESEM), equipado con un dispositivo de espectroscopía de dispersión energía de Rayos-X (EDS). Las muestras fueron suspendidas en isopropanol mediante sonicación y posteriormente, depositadas en rejillas de cobre recubiertas con carbono.

#### 4.2.4 Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT)

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% en vol. 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 i.d.).

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:

$$x_{DBT} = \frac{1 - \eta_{DBT}}{\eta_{DBT}} = \frac{k}{\eta_{DBT,0}} t \quad (4.2)$$

donde  $x_{DBT}$  = fracción de conversión del DBT,  $\eta_{DBT}$  = moles de DBT,  $k$  = constante de reacción de pseudo orden cero,  $t$  = tiempo en segundos y  $(k/\eta_{DBT,0})$  es la pendiente.

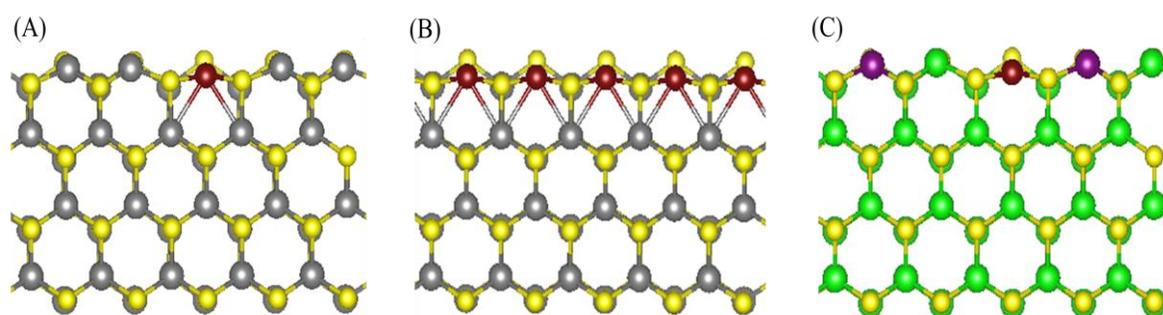
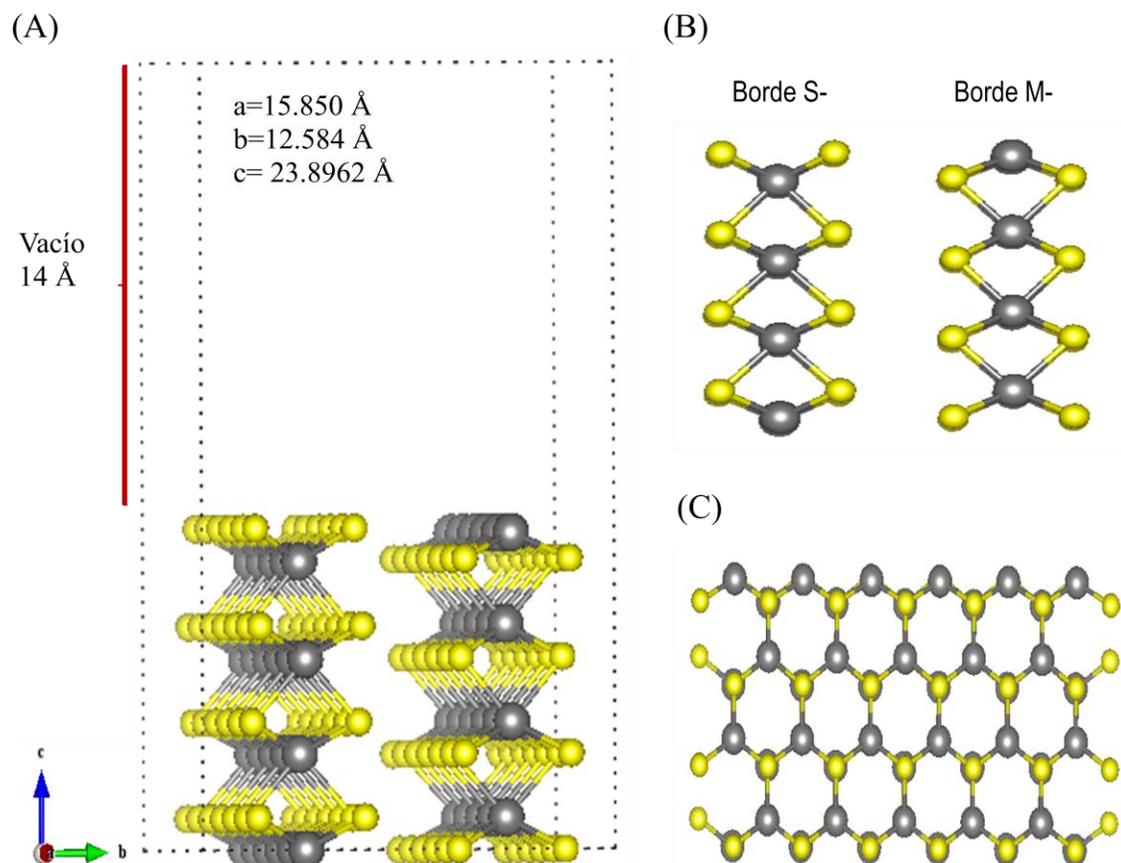
La HDS-DBT produce principalmente dos productos de reacción: el bifenilo (BF) a través de la llamada ruta de desulfuración directa (DDS) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la ruta de hidrogenación (HID) [1]. Ya que estas dos rutas de reacción son paralelas y competitivas, la selectividad (HID/DDS) fue calculada de la siguiente ecuación:

$$\frac{HID}{DDS} = \frac{[THDBT] + [CHB]}{[BF]} \quad (4.3)$$

### 4.3 Métodos computacionales

Los cálculos periódicos de *spin*-polarizado por la TFD fueron llevados a cabo utilizando el software “*Vienna ab initio simulation package V P*”) [2-5], en el cual las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas por algoritmos autoconsistentes. El funcional de intercambio-correlación fue descrito por la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [6]. Para mejorar la eficiencia computacional, los pseudo potenciales de ondas aumentadas proyectadas (PAW por sus siglas en inglés) [7, 8] fueron aplicados a los electrones internos, mientras que los electrones de valencia fueron descritos por una base de ondas planas con una energía *cut-off* de 400 eV. Para los cálculos de las superficies la zona Brillouin fue dividida en  $3 \times 4 \times 1$  puntos  $k$  Gamma en el espacio recíproco. El método de Methfessel-Paxton fue utilizado para determinar las ocupaciones de los electrones con un *smearing width* de 0.2 eV. Se estableció un criterio de convergencia para la relajación de la estructura de 0.02 eV/Å.

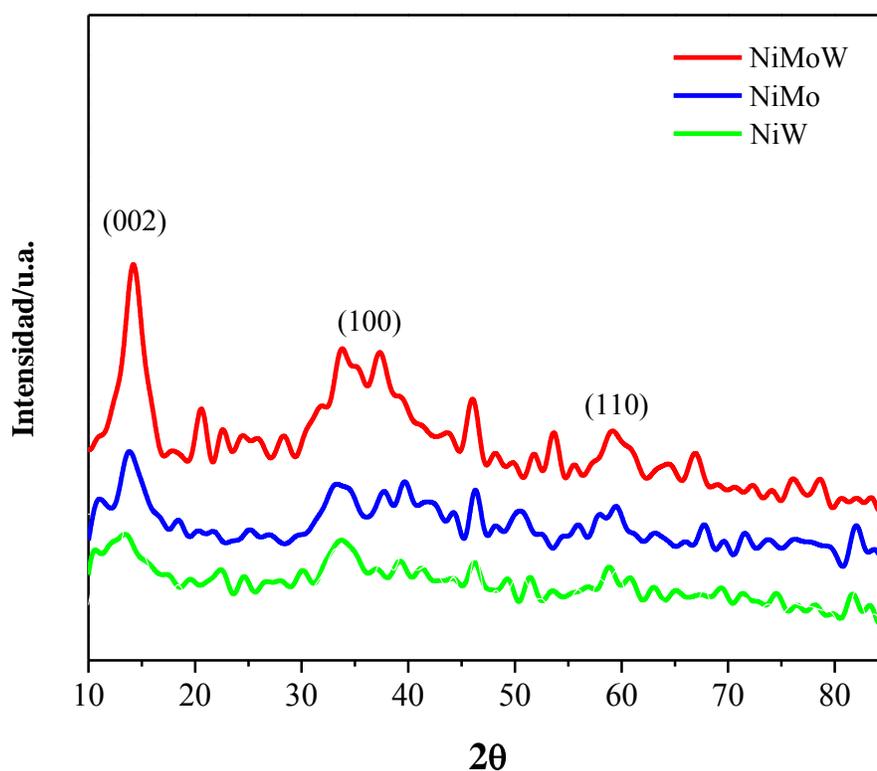
En este trabajo se estudiaron las superficies catalíticas de  $\text{Mo(W)S}_2$ ,  $\text{NiMo(W)S}$  y  $\text{NiMoWS}$  para analizar sus diferencias electrónicas, las superficies catalíticas de  $\text{Mo(W)S}_2$  fueron consideradas para propósitos de comparación. Es importante mencionar que la estructura responsable de la actividad catalítica en los catalizadores promovidos por Ni es la estructura tipo  $\text{NiMo(W)S}$ , la cual consiste en partículas de  $\text{Mo(W)S}_2$  en las cuales los átomos de  $\text{Mo(W)}$  localizados en los bordes de la estructura son sustituidos por átomos de Ni. Para el análisis se estudió la superficie (100) de los catalizadores, ya que ha sido publicado que los sitios activos son los sitios coordinativamente insaturados (CUS por sus siglas en inglés) localizados en los bordes (*edges*) de los nanocristalitos del disulfuro [9]. Desde el punto de vista cristalográfico, estos bordes corresponden a la superficie (100), la cual presenta dos tipos de terminación: la primera de ellas exponiendo átomos de molibdeno insaturados (borde de metal o *metal-edge*), y la segunda exponiendo átomos de azufre (borde de azufre o *sulfur-edge*). Se utilizó una supercelda grande ( $15.850 \times 12.548 \times 23.896 \text{ \AA}^3$ ), la cual consiste de tres celdas unitarias en la dirección  $y$ , cuatro celdas unitarias en la dirección  $x$ , y ocho capas (*layers*) a lo largo del eje  $z$  (Fig. 4.1(A)), con un espacio vacío de  $14 \text{ \AA}$  entre *slabs* vecinas. Las cuatro capas (*layers*) superiores en la dirección  $z$  se relajaron, mientras que las cuatro capas inferiores fueron fijadas a sus posiciones optimizadas en el *bulk*. Todos los cálculos se realizaron con las constantes de red en equilibrio de  $a=3.170$  ( $3.160$ )  $\text{\AA}$  and  $c=12.584$  ( $12.294$ )  $\text{\AA}$  calculadas para el *bulk* de  $\text{MoS}_2$  incluyendo correcciones del gradiente generalizado [10] (constantes de red experimentales entre paréntesis). Los bordes de  $\text{Mo(W)}$ - ( $\text{Mo(W)-edge}$ ) fueron sustituidos parcialmente y completamente por átomos de Ni para estudiar el efecto de la decoración del Ni en las propiedades electrónicas de las superficies (Fig. 4.2(A) y 2(B)), ya que Raybaud y col. [11] reportaron que el modelo de sustitución en los bordes produce las estructuras más estables, las cuales son similares a las estructuras locales determinadas en catalizadores soportados mediante EXAFS. Además, también fue considerada la sustitución parcial de Mo por W y Ni en el borde de Mo- ( $\text{Mo-edge}$ ) (Fig. 4.2(C)) para simular la superficie trimetálica  $\text{NiMoW}$ . Los bordes de metal sin azufre adsorbido fueron considerados en el presente estudio.



## 4.4 Resultados y discusión

### 4.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

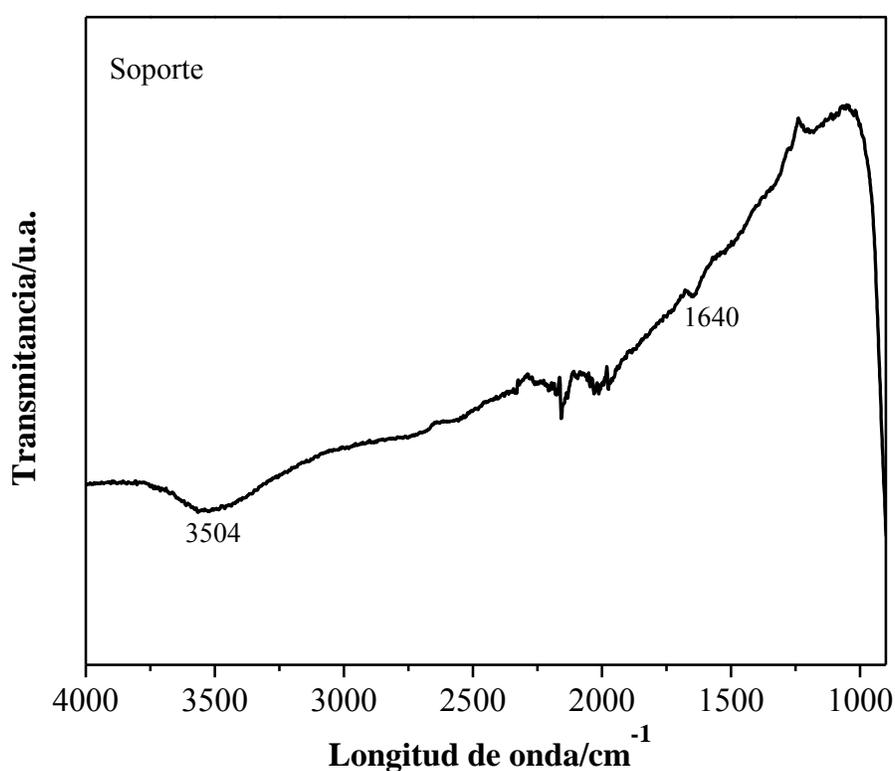
Los patrones de DRX de los catalizadores NiMo, NiW y NiMoW/Al-Ti-Mg sulfurados son reportados en la Figura 4.3, los cuales muestran estructuras pobremente cristalinas exhibiendo una señal débil a  $2\theta \approx 14^\circ$  en la dirección (002) la cual corresponde a las fases hexagonales de los  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  [12]. La intensidad de la señal (002) es representativa de la dirección  $c$  del apilamiento de las capas de estos sulfuros. Por lo tanto, en este caso, la baja intensidad de los picos indica que la mayoría de las especies (Ni, Mo y W) se encuentran altamente dispersadas, especialmente en el catalizador NiW, ya que la señal es de baja intensidad y poco definida, por lo que estas especies podrían ser amorfas o su tamaño de cristal está por debajo del límite de detección de la técnica de DRX ( $<4$  nm).



**Figura 4.3.** Patrones de DRX de los catalizadores sulfurados.

#### 4.4.2 Espectroscopía IR-TF

La Figura 4.4 presenta el espectro del óxido mixto de Al-Ti-Mg. En el que se observa que a condiciones ambientales, el soporte exhibe dos bandas a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son relacionados a la presencia de agua fisisorbida. Además, es importante mencionar que no se observa la presencia de carbonatos, como ha sido reportado por algunos autores [13, 14] para catalizadores que contienen MgO. Lo cual sugiere una buena estabilidad estructural del soporte sintetizado usando una pequeña cantidad de MgO.

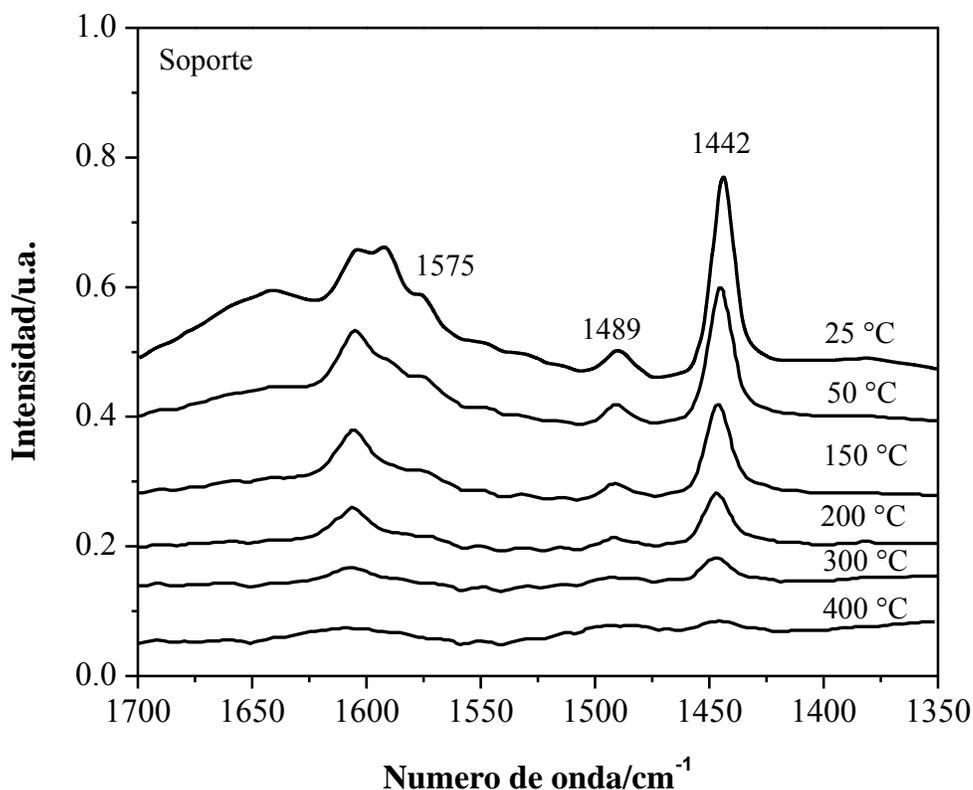


**Figura 4.4.** Espectro de IR-TF del soporte de óxidos mixtos.

#### 4.4.3 Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina

Los espectros de adsorción-desorción de piridina del soporte a diferentes temperaturas son presentados en la Figura 4.5, en la cual se puede observar una banda a  $1445\text{ cm}^{-1}$ , la cual es específica del modo de vibración de la piridina en interacción con sitios ácidos medios o débiles de Lewis [15]. Además de la banda mencionada, se observan

otras bandas a  $1489\text{ cm}^{-1}$  y  $1575\text{ cm}^{-1}$  asociadas a piridina adsorbida sobre ambos sitios ácidos de Lewis y Brønsted, y a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis [16], respectivamente. Con la evacuación a temperaturas más elevadas ( $>300\text{ °C}$ ) la intensidad de estas bandas disminuye completamente. Estos resultados muestran que el soporte exhibe principalmente sitios ácidos débiles de Lewis.

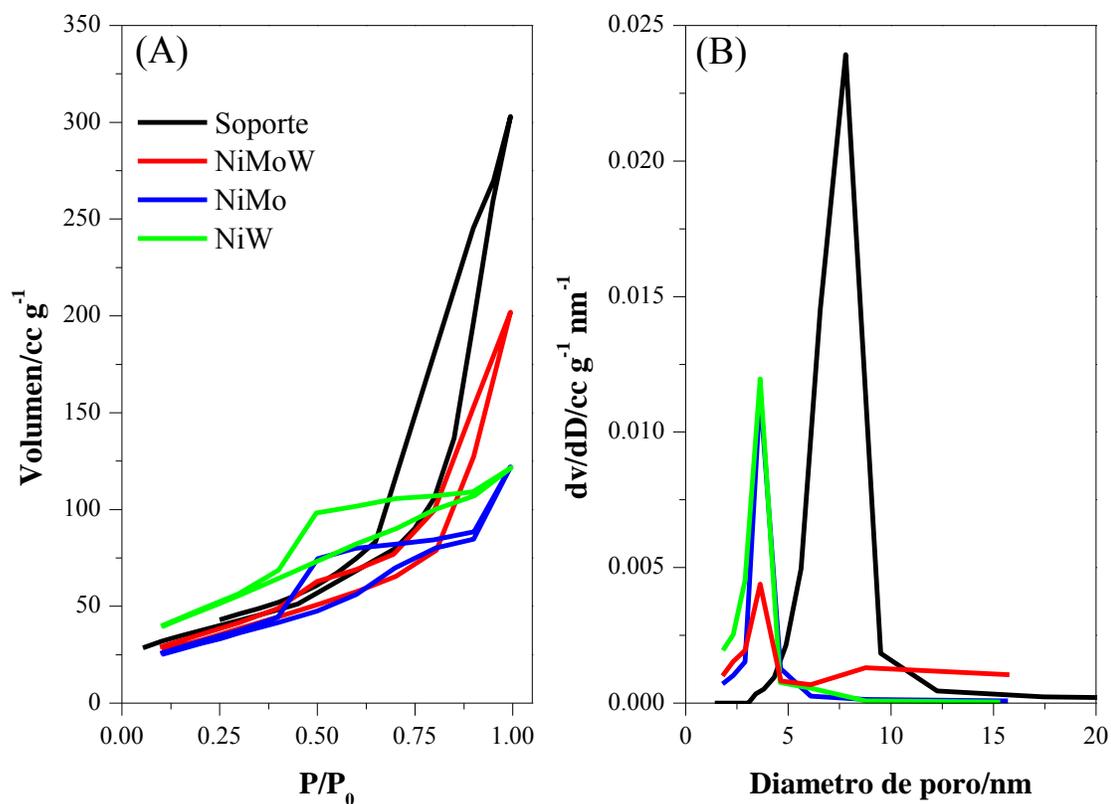


**Figura 4.5.** Espectros de IR de adsorción de piridina del soporte de óxidos mixtos a diferentes temperaturas.

#### 4.4.4 Fisisorción de $N_2$

La Figura 4.6(A) presenta las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados, en las cuales se observa que tanto el soporte como los catalizadores exhiben isotermas de adsorción de tipo IV (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC), sin embargo, se pueden distinguir algunas diferencias en el tipo de histéresis, ya que el soporte y el catalizador NiMoW presentan histéresis tipo H1,

característica de materiales mesoporosos con canales regulares. Por otro lado, los catalizadores NiMo y NiW exhiben histéresis de tipo H2, característica de materiales con canales mesoporosos irregulares (en forma de cuello de botella), lo cual sugiere que cuando los metales son impregnados en el soporte, ocurre deposición en la boca del poro ocasionando bloqueo de los poros.



**Figura 4.6.** (A) Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y (B) distribución de tamaño de poro del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados.

La Figura 4.6(B) reporta la distribución de tamaño de poro del soporte de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados. El soporte exhibe la distribución de tamaño de poro más amplia, en el intervalo de 5-12.5 nm. Después de la incorporación de los metales activos se observa una disminución en la distribución de tamaño de poro. Por ejemplo, los catalizadores NiMo y NiW exhiben una distribución más estrecha de 2.5-6 nm y un diámetro promedio de poro (DPP) de 3.6 nm (Tabla 4.1). Lo anterior sugiere que las distribuciones de tamaño de poro para estos materiales son semejantes; diámetros de poro

similares para catalizadores NiMo y NiW no soportados fueron reportados por Lumbreras y col. [17]. Por otro lado, el catalizador NiMoW muestra una distribución de tamaño de poro bimodal, el primer intervalo de 3-5 nm (DPP de 3.6 nm) y otra pequeña contribución en el intervalo de 5-15 nm (DDP de 11.2 nm).

El área superficial específica (ASE) exhibe la siguiente tendencia (Tabla 4.1): soporte>NiW>NiMoW>NiMo, lo cual indica que la incorporación de las fases activas (Ni, Mo y W) provoca una drástica disminución del área superficial, ya que dependiendo del catalizador alrededor del 30-50% de área del soporte es reducida, esto sugiere el posible bloqueo de los poros, especialmente en el catalizador NiMo, ya que este catalizador exhibió el área superficial más pequeña. Valores similares de ASE y DPP fueron reportados por Guevara-Lara y col. [18] para catalizadores NiMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Sin embargo, es posible resaltar que la combinación del Mo y W en el catalizador NiMoW genera un incremento significativo en el ASE en comparación con el área del catalizador NiMo, lo que sugiere que la incorporación de los tres metales (Ni, Mo y W) mejora las propiedades texturales de los catalizadores bimetálicos; y muy posiblemente el contacto sinérgico entre ellos, lo cual puede verse reflejado en mejores propiedades electrónicas.

**Tabla 4.1.** Área superficial específica (ASE) y diámetro promedio de poro (DPP) del soporte y catalizadores sulfurados.

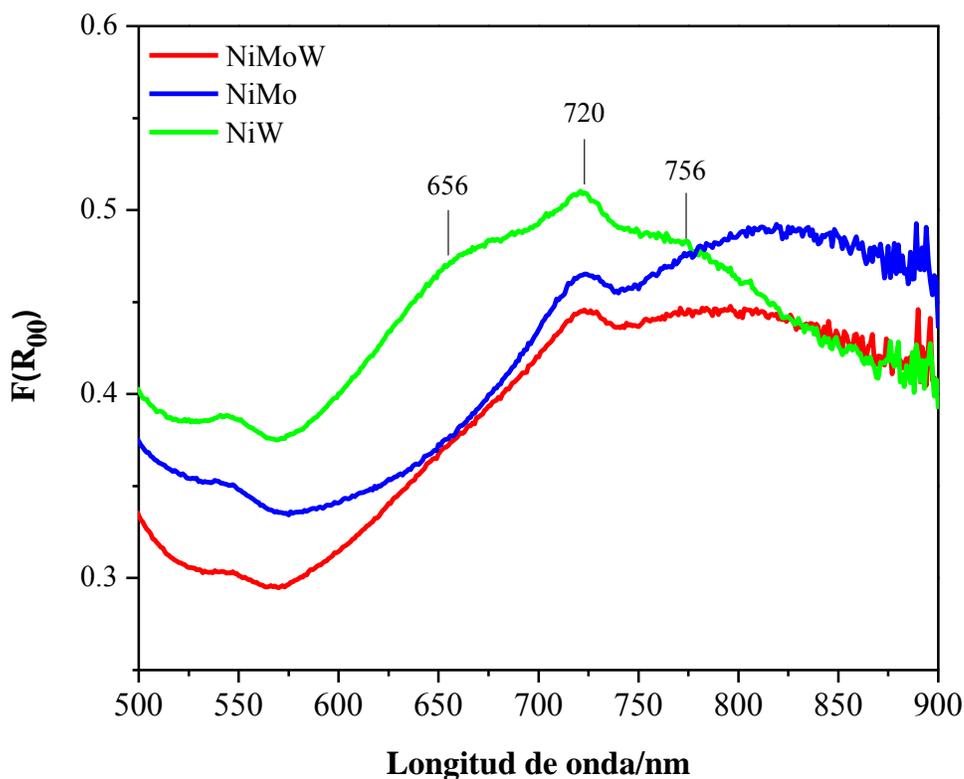
<i>Muestra</i>	<i>ASE</i> ( <i>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i> )	<i>DPP<sup>a</sup></i> ( <i>nm</i> )
Soporte	252	7.8
NiMo	115	3.6
NiW	175	3.6
NiMoW	157	3.6/11.2

<sup>a</sup> Diámetro de poro determinado por el método BJH utilizando las isotermas de desorción.

#### 4.4.5 Espectroscopía RD UV-Vis

El análisis UV-Vis del soporte de óxido mixto mostró la banda característica de la  $\text{TiO}_2$  anatasa en la región de 260-330 nm, tal y como se presentó en la Sección 3.3.5. Sin embargo, para los catalizadores en estado óxido, la banda anterior puede traslaparse con las bandas generadas por las especies de Mo y W en coordinación tetraédrica (260-280 nm) y octaédrica (280-320 nm). Por esta razón, sólo se presenta la región de 500-900 nm, la cual puede ser utilizada para estudiar la simetría local de las especies de Ni en el soporte.

La Figura 4.7 muestra los espectros de los catalizadores en estado óxido, en los que se puede observar que el catalizador NiW exhibe un hombro pequeño a 656 nm, relacionado a especies de  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría tetraédrica [19]. Por otro lado, ha sido reportado [19, 20] que este tipo de especies interactúan con el soporte, y por lo tanto, son más difíciles de sulfurar a las condiciones normales de sulfuración, y como consecuencia, lo anterior podría ocasionar una disminución en la actividad catalítica de los materiales. Sin embargo, el espectro muestra dos bandas más, a 720 nm y 756 nm, las cuales están asociadas a iones  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría octaédrica [21]. De acuerdo con Guevara-Lara y col. [21], particularmente, este tipo de especies pueden ser asociadas a Ni-metal en interacción estrecha, en este caso interacciones Ni-W. Por otro lado, los catalizadores NiMo y NiMoW en estado óxido sólo exhiben las bandas características de especies de  $\text{Ni}^{+2}$  con simetría octaédrica, debido a la ausencia de la banda a 656 nm, lo que indica que en estos catalizadores las interacciones Ni-Mo y Ni-Mo-W, respectivamente, podrían ser más importantes que las interacciones Ni-soporte. Estos resultados sugieren que los catalizadores NiMo y NiMoW exhiben las especies precursoras de Ni más adecuadas para la HDS, ya que las especies octaédricas son fácilmente reducidas y sulfuradas, y por lo tanto, susceptibles para desarrollar sitios activos para la HDS.

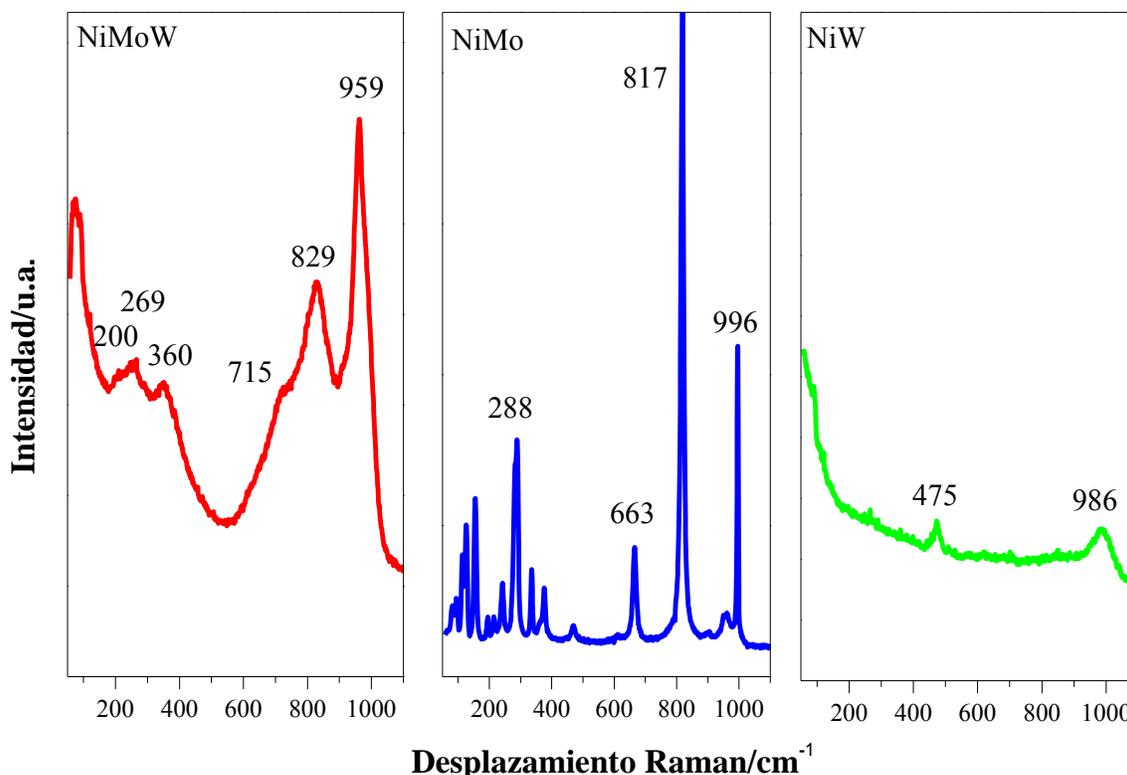


**Figura 4.7.** Espectros RD UV–Vis DRS de los catalizadores en estado óxido en el intervalo de 500–900 nm.

#### 4.4.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue utilizada para determinar las especies de Mo y W en interacción con el soporte. La Figura 4.8 muestra los espectros Raman de los catalizadores en estado óxido. Es evidente que el espectro del catalizador NiMo exhibe las bandas características a 817, 996, 288, 663  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a cristalitas de  $\text{MoO}_3$  [22]. El catalizador NiW muestra una banda pequeña a 986  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la presencia de cristales de  $\text{WO}_3$  [23] y otra banda en la región de 450–500  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a NiO [24]. Sin embargo, la intensidad de las bandas es pequeña, lo que sugiere que las especies de W se encuentran dispersadas sobre el soporte, así como también, sugiere la posible existencia de interacciones entre las especies de W y el soporte. Estos resultados pueden ser relacionados

con los obtenidos por UV-Vis y también, podrían estar relacionados con el área superficial elevada exhibida por el catalizador NiW. Cabe destacar que se ha publicado que los catalizadores  $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO-WO}_3$  soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son altamente dispersados [24-26], indicando la existencia de fuertes interacciones metal-soporte.



**Figura 4.8.** Espectros Raman de los catalizadores en estado óxido.

Por otro lado, el espectro del catalizador NiMoW muestra una banda intensa a  $959\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración de estiramiento simétrico  $\text{W=O}$  de especies  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en coordinación octaédrica [27, 28], un hombro pequeño a  $715\text{ cm}^{-1}$  sugiere la presencia de  $\text{WO}_3$  (modo de flexión  $\text{W=O}$ ) [28-30], así como también se observa una banda pequeña a  $269\text{ cm}^{-1}$ , relacionada al modo de deformación de  $\text{W-O-W}$  [31]. Respecto a las especies de Mo, se observa una banda a  $829\text{ cm}^{-1}$ , debido a la presencia de  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo-O-Mo}$ ) [22], así como también dos bandas más pequeñas a  $200\text{ cm}^{-1}$  asociada al ion  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  con modo de vibración  $\text{Mo-O-Mo}$  [18], y a  $360\text{ cm}^{-1}$ , la cual es asignada al modo de flexión del enlace

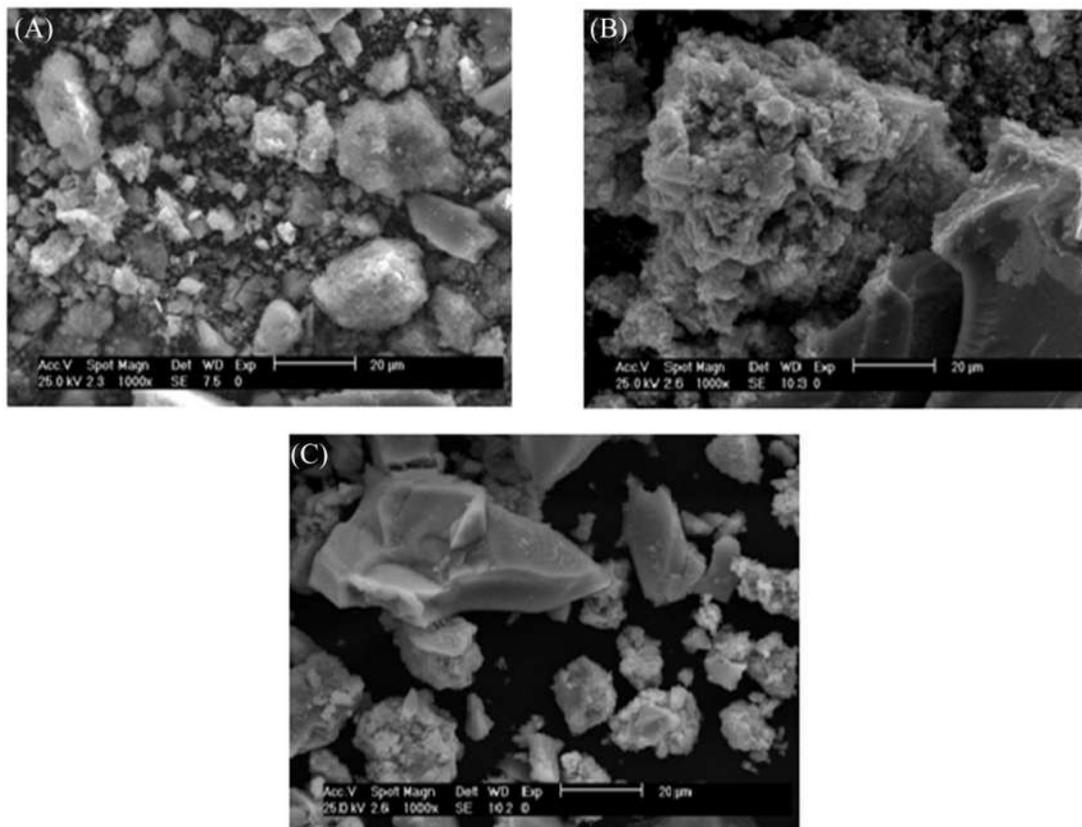
Mo-O<sub>t</sub> (donde *t* se entiende por átomos de oxígeno terminales) en especies heptamolibdato [32].

Los resultados mostrados sugieren que el catalizador NiMoW exhibe las especies catalíticas precursoras más adecuadas para la reacción de hidrodesulfuración, ya que las especies de Mo y W en coordinación octaédrica son los mejores precursores para este tipo de reacciones, debido a que estas especies son fácilmente sulfurables.

Es evidente que la incorporación de los tres metales (Ni, Mo y W) reduce la formación de cristales de MoO<sub>3</sub>, e incrementa la cantidad de especies en coordinación octaédrica. Como consecuencia, la dispersión del Mo y W; y la reducibilidad y sulfurabilidad del catalizador NiMoW podría mejorarse en comparación de los catalizadores bimetalicos.

#### 4.4.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores sulfurados son presentadas en la Figura 4.9, en las que se observa que el catalizador NiMo (Fig. 4.9(B)) muestra una morfología compacta, mientras que las partículas de los catalizadores NiMoW y NiW (Fig. 4.9(A) y 4.9(C), respectivamente) exhiben una morfología más agrietada. Esta observación está relacionada con el área superficial específica pequeña observada en el catalizador NiMo (Tabla 4.1), mientras que un incremento en el área superficial fue observado en los catalizadores NiMoW y NiW. Estos resultados coinciden con los reportados por Lumbreras y col. [17], quienes observaron aspectos más cristalinos en catalizadores NiW en comparación con catalizadores NiMo no soportados.



**Figura 4.9.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores (A) NiMoW; (B) NiMo y; (C) NiW sulfurados.

#### 4.4.8 Actividad catalítica y selectividad

La HDS-DBT fue estudiada a condiciones de 350 °C y 3.1 MPa, las cuales son cercanas a las utilizadas en aplicaciones industriales. El DBT fue elegido debido a que es considerado un compuesto apropiado para la investigación de la actividad y de los mecanismos de reacción de los catalizadores propuestos, y además por su dificultad para desulfurarse.

La Tabla 4.2 resume los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores bajo condiciones de estado estacionario después de 5 horas de reacción. Los productos principales de la reacción de HDS-DBT fueron bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), mientras que pequeñas cantidades de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) fueron observadas

durante la reacción. En la Tabla 4.2 se puede observar que el catalizador NiW es el menos activo (44% de conversión de DBT). Lo anterior, debido posiblemente a que es bien sabido [33] que los grupos OH's de la alúmina interactúan con las especies de óxidos de W formando especies de W en coordinación tetraédrica, tal y como fue reportado por los análisis de ERD UV-Vis y Raman. Por otro lado, el catalizador NiMo muestra un incremento en actividad, con un 64% de conversión de dibenzotiofeno. Tal efecto puede ser atribuido a la ausencia de especies de Ni con simetría tetraédrica. Respecto al catalizador NiMoW, es más eficiente que los catalizadores bimetalicos, mostrando un 70% de conversión de DBT. Este incremento en actividad observado en el catalizador NiMoW puede ser relacionado a sus propiedades texturales y superficiales, ya que este catalizador exhibió un área superficial elevada, diámetro de poro grande, así como también los mejores especies precursoras para HDS, tales como especies de Ni, Mo y W en coordinación octaédrica.

**Tabla 4.2.** Constante de velocidad de reacción, conversión de dibenzotiofeno, y selectividad de los catalizadores sulfurados durante la reacción de HDS-DBT.

<i>Catalizador</i>	<i>k</i> ( $\times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	<i>% conversión de DBT</i>	<i>HID/DDS</i>
NiMo	15.5	64	0.43
NiW	11	44	0.46
NiMoW	16.7	70	0.53

La relación entre área superficial específica y la constante de velocidad de reacción no es clara e indica que un área superficial elevada no necesariamente implica una constante de velocidad de reacción grande, ya que el catalizador NiW exhibió el ASE más elevada, pero por el contrario es el catalizador menos activo, lo cual coincide con lo reportado por Espino y col. [34].

Respecto a la selectividad, todos los catalizadores favorecen la ruta de desulfuración directa (DDS), sin embargo, se pueden observar algunas diferencias, por ejemplo, el catalizador NiW exhibe mayor selectividad a hidrogenación (HID) (0.46) que el catalizador NiMo (0.43), ya que ha sido reportado que los catalizadores a base de W poseen un carácter más hidrogenante que los catalizadores a base de Mo [35-37]. Por otro lado, el catalizador

NiMoW muestra la mayor selectividad a HID, lo que sugiere que el efecto sinérgico entre los tres metales incrementa la función de hidrogenación.

#### 4.4.9 Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)

Las estructuras de las superficies de los catalizadores fueron optimizadas para calcular la energía total, la energía superficial, las longitudes de los enlaces y la densidad de estados. La energía necesaria para formar cada una de las superficies fue calculada a partir de la ecuación [38]:

$$E_{surf} = \frac{1}{2A} (E_{slab} - 20E_{bulk}) \quad (4.4)$$

donde  $E_{slab}$  = energía total de la celda con 120 átomos,  $E_{bulk}$  = energía total del sistema cristalino Mo(W)S<sub>2</sub> (por celda unitaria) y  $A$  = área de la superficie.

La Tabla 4.3 muestra la energía superficial de todas las superficies catalíticas, en la que se puede observar que las superficies que contienen Mo exhiben energías superficiales menores que las reportadas para las superficies que contienen W, ya que la superficie de MoS<sub>2</sub> presenta la menor energía superficial, un valor similar al reportado por Raybaud y col. [38] para un *slab* de MoS<sub>2</sub> más pequeño. Por otro lado, las superficies con los bordes de Mo(W)- sustituidos parcialmente y completamente por Ni muestran un incremento en la energía superficial, sin embargo, este efecto es menos evidente en la superficie trimetálica NiMoW a pesar de la sustitución de átomos de Mo por W y Ni, lo que sugiere que esta superficie es más fácilmente formada, ya que su energía superficial es más pequeña que la reportada para las superficies bimetálicas.

**Tabla 4.3.** Energía total y energía superficial de las superficies catalíticas después de la optimización de sus estructuras.

<i>Superficie catalítica</i>	<i>Energía total (eV)</i>	<i>Energía superficial (eV Å<sup>-2</sup>)</i>
MoS <sub>2</sub>	-826.8740	0.1101
NiMoS	-822.0815	0.1221
NiMoS*	-802.3637	0.1716
WS <sub>2</sub>	-900.1453	0.1184
NiWS	-894.0437	0.1336
NiWS*	-868.5669	0.1976
NiMoWS	-825.0483	0.1148

\*Borde de metal completamente sustituido

La Tabla 4.4 reporta la distancia de los enlaces de las superficies después de la optimización de las estructuras, en la cual se observa que las distancias de los enlaces Mo-S son más pequeñas que la de los enlaces W-S. También se observa que en los bordes de NiMo(W)-, los átomos de Ni penetran en la estructura de la superficie, ya que las distancias de los enlaces Ni-S son más pequeñas que los enlaces Mo(W)-S, un comportamiento similar fue reportado por Orita y col. [39]. Aunado a esto, la presencia de átomos de Ni provoca un alargamiento de los enlaces Mo(W)-S, este efecto es evidente en los bordes de Mo(W)-.

**Tabla 4.4.** Comparación con datos EXAFS y la TFD de las longitudes de enlace obtenidas después de la optimización de las estructuras.

<i>Superficie</i>	<i>Ni(Co)-S (Å)</i>	<i>Ni(Co)-Mo(W) (Å)</i>	<i>Mo(W)-S (Å)</i>
EXAFS [40, 41]	2.10-2.24	2.75-2.90	---
Ref. [11]	2.19-2.22	2.75-2.89	---
MoS <sub>2</sub>	---	---	2.36-2.45
NiMoS	2.21	2.75	2.33-2.42
NiMoS*	2.18	2.75	2.40-2.41
WS <sub>2</sub>	---	---	2.37-2.49
NiWS	2.22	2.71	2.34-2.49
NiWS*	2.18	2.73	2.42-2.48
NiMoWS	2.21-2.22	2.74	2.32-2.47

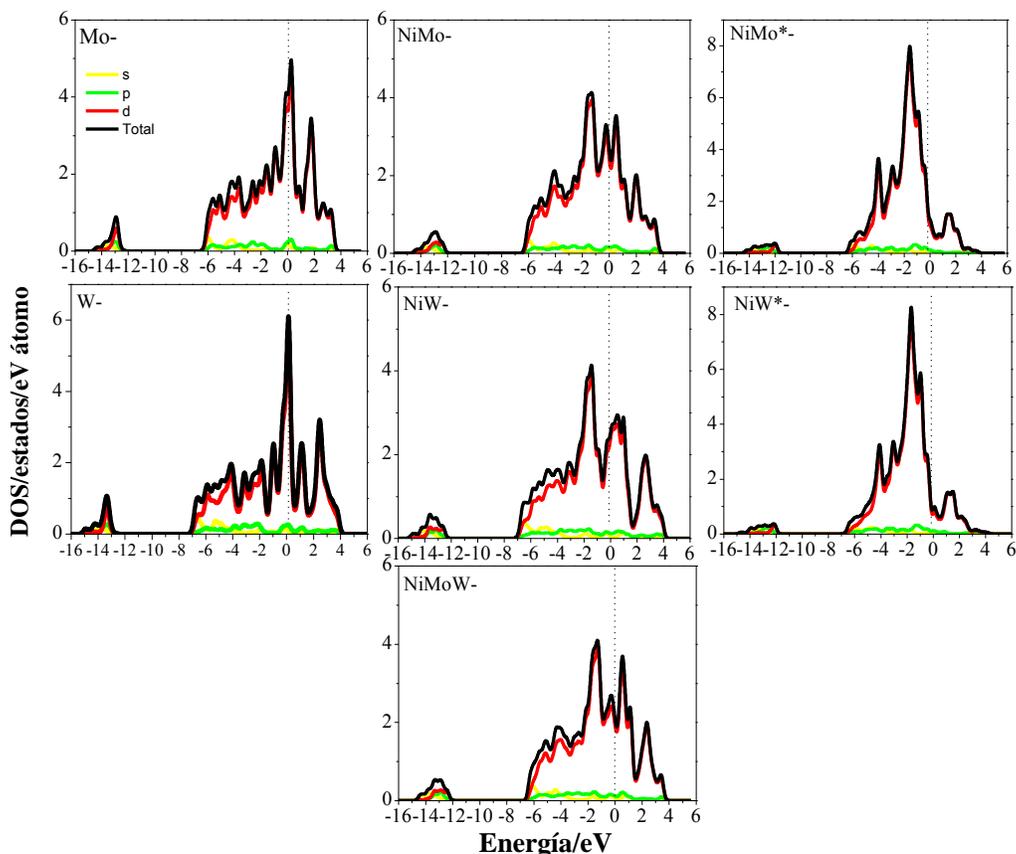
\*Borde de metal completamente sustituido

Los resultados de las longitudes de los enlaces Ni-S y Ni-Mo(W) coinciden con datos de algunas observaciones realizadas por EXAFS [40, 41] y con algunos cálculos realizados por la TFD [11] reportados en la literatura.

#### *Densidad de estados*

Ha sido bien establecido que los catalizadores Mo(W)S<sub>2</sub> son menos activos que los catalizadores NiMo(W)S, por lo que en el presente trabajo, es analizada la densidad de estados de los átomos en los bordes de metal de las superficies para determinar las causas que originan sus diferencias catalíticas, ya que estos átomos son considerados los sitios activos durante los procesos de hidrodesulfuración de compuestos de azufre.

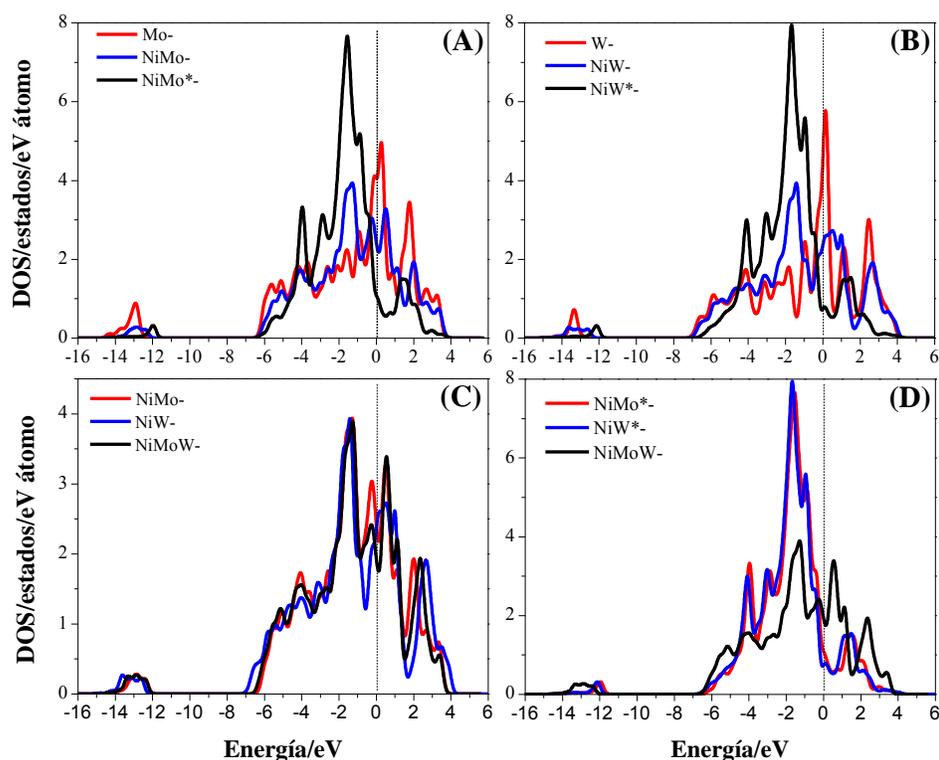
La Figura 4.10 muestra la densidad de estados de los bordes de Mo(W)- correspondientes a los catalizadores MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, en los cuales se observa que los estados más intensos de la superficie son los estados vacíos de tipo *d* justo arriba del nivel de Fermi (línea punteada), como fue reportado por Raybauld y col. [38], estos estados son los responsables de las propiedades aceptoras de electrones de los átomos en los bordes de metal en la superficie. Sin embargo, es claro que el borde de W- exhibe los picos más intensos correspondientes a los estados de tipo *d* cerca y por encima del nivel de Fermi. Es importante mencionar que esta propiedad es observada en los bordes de metal de todas las superficies catalíticas.



**Figura 4.10.** Densidad de estados de los átomos en los bordes de metal de las superficies  $(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$ .

Por otro lado, la Figura 4.11(A) y 4.11(B) muestra la comparación de la densidad de estados de tipo  $d$  de los bordes  $\text{Mo}(\text{W})^-$  y  $\text{NiMo}(\text{W})^-$ , la cual indica que los estados vacíos de tipo  $d$  del borde  $\text{Mo}(\text{W})^-$  son llenados por los electrones  $3d$  de los átomos de Ni, reduciendo sus propiedades aceptoras de electrones, este efecto es más evidente en los bordes de metal completamente sustituidos por Ni, ya que se observa una disminución de los estados de tipo  $d$  por encima del nivel de Fermi. Por otro lado, cuando los estados de tipo  $d$  de los bordes  $\text{NiMo}(\text{W})^-$  parcialmente sustituidos por Ni son comparados con los estados del borde  $\text{NiMoW}^-$  (Fig. 4.10(C)), es evidente que el borde  $\text{NiMoW}^-$  exhibe estados de tipo  $d$  intermedios alrededor del nivel de Fermi entre los bordes  $\text{NiMo}^-$  y  $\text{NiW}^-$ . Más aún, cuando se comparan los estados de tipo  $d$  de los bordes  $\text{NiMo}^*-$  y  $\text{NiW}^*-$  completamente sustituidos por Ni con los estados del borde  $\text{NiMoW}^-$  (Fig. 4.10(D)), es posible observar que el borde  $\text{NiMoW}^-$  exhibe estados de tipo  $d$  sobre el nivel de Fermi

más intensos que los bordes bimetalicos. Estos resultados sugieren que la sustitución parcial o completa de los átomos de Mo(W) en los bordes de Mo(W)- por átomos de Ni cambia la estructura, las propiedades electrónicas y catalíticas de los bordes de metal. Además, estos resultados indican que mediante las sustitución de átomos de Mo por átomos de W y Ni es posible mejorar las propiedades electrónicas de los catalizadores, de acuerdo con Olivas y col. [42].



**Figura 4.11.** Comparación de la densidad de estados de tipo  $d$  de los átomos de metal en los bordes de metal, (A) bordes (Ni)Mo-, (B) bordes (Ni)W-, (C) bordes NiMo(W)- y NiMoW-, y (D) bordes NiMo(W)\*- y NiMoW-.

La actividad catalítica mostrada por los catalizadores durante la reacción de HDS-DBT exhibió la siguiente tendencia: NiMoW>NiMo>NiW, la cual coincide con la tendencia inversa observada en la energía superficial calculada y con la tendencia en la densidad de estados de tipo  $d$  determinadas por la TFD. Sin embargo, un estudio detallado de la adsorción de dibenzotiofeno podría clarificar las propiedades aceptoras de los bordes

de metal de los catalizadores, y de esta manera tener una base para el diseño de los sólidos catalíticos.

### **Conclusiones**

En este Capítulo se mostró que el catalizador NiMoW, utilizando un óxido mixto de Al-Ti-Mg como soporte incrementó la actividad en HDS-DBT comparada con catalizadores NiMo y NiW, confirmando los beneficios de utilizar sistemas trimetálicos en la preparación de catalizadores más activos. El soporte disminuyó la dispersión de las especies de Ni, Mo y W en el catalizador NiMoW como resultado de la agregación de especies de Mo y W en forma de polimolibdatos y politungstos; este cambio en la dispersión de los metales y la disminución en la presencia de molibdatos condujeron a una ligera mejoría en la sulfuración del Ni y particularmente de las fases de Mo y W.

Los cálculos por la TFD permitieron elucidar algunas diferencias electrónicas entre los catalizadores NiMo, NiW y NiMoW, tales como, la superficie del catalizador NiMoW fue más fácilmente formada que las superficies bimetálicas, así como también, el borde NiMoW- exhibió la densidad de estados de tipo  $d$  más intensa en la proximidad del nivel de Fermi.

---

**Referencias**

- [1] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *Journal of catalysis* 61 (1980) 523-527.
- [2] G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B* 54 (1996) 11169-11186.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* 49 (1994) 14251-14269.
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* 48 (1993) 13115-13118.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* 6 (1996) 15-50.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865-3868.
- [7] P.E. Blöchl, *Physical Review B* 50 (1994) 17953-17979.
- [8] G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B* 59 (1999) 1758-1775.
- [9] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Physical Review Letters* 80 (1998) 1481-1484.
- [10] P. Raybaud, J. Hafner, H. Toulhoat, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 11107-11140.
- [11] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *Journal of catalysis* 190 (2000) 128-143.
- [12] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 124-130.
- [13] D. Solis, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99-108.
- [14] T. Klimova, D. Solis, Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today* 43 (1998) 13-146.
- [15] M.S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta, M.T. Gómez, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 346-354.
- [16] B. Xue, Y. Li, S. Wang, H. Liu, C. Xu, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 100 (2010) 417-425.
- [17] J. Lumbreras, R. Huirache-Acuña, E. Rivera-Muñoz, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, *Catalysis Letters* 134 (2010) 138-146.
- [18] A. Guevara-Lara, A.E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat, *Catalysis Today* 149 (2010) 288-294.
- [19] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *The Journal of Physical Chemistry* 75 (1971) 1044-1050.
- [20] F. Iova, A. Trutia, *Optical Materials* 13 (2000) 455-458.
- [21] A. Guevara-Lara, R. Bicaud, M. Vrinat, *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
- [22] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon, *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 1771-1779.
- [23] S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 291 (2008) 30-37.

- [24] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *The Journal of Physical Chemistry* 85 (1981) 2344-2351.
- [25] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis* 46 (1989) 11-30.
- [26] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, W.K. Hall, *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 5831-5835.
- [27] A. Baserga, V. Russo, F. Di Fonzo, A. Bailini, D. Cattaneo, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6465-6469.
- [28] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 168-184.
- [29] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M.A. Albiter, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, *Materials Characterization* 60 (2009) 932-937.
- [30] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987) 235-247.
- [31] Y.I. Pae, M.H. Bae, W.C. Park, J.R. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 1881-1888.
- [32] S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Polyhedron* 5 (1986) 157-167.
- [33] I.E. Wachs, *Catalysis Today* 27 (1996) 437-455.
- [34] J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso, *Catalysis Letters* 90 (2003) 71-80.
- [35] G.M. Esquivel, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today* 148 (2009) 36-41.
- [36] L. Vradman, M.V. Landau, *Catalysis Letters* 77 (2001) 47-54.
- [37] N. Koizumi, Y. Hamabe, S. Yoshida, M. Yamada, *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 79-88.
- [38] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Surface Science* 407 (1998) 237-250.
- [39] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 115-120.
- [40] H. Topsoe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsoe, E. Pedersen, W. Niemann, A. Muller, H. Bogge, B. Lengeler, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 83 (1987) 2157-2167.
- [41] S.M.A.M. Bouwens, J.A.R. Van Veen, D.C. Koningsberger, V.H.J. De Beer, R. Prins, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 123-134.
- [42] A. Olivas, D.H. Galván, G. Alonso, S. Fuentes, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 10-16.

# Capítulo 5

---

Estudio Comparativo de la Adsorción de  
Dibenzotiofeno (DBT) Sobre Superficies de  $\text{Mo(W)S}_2$ ,  
 $\text{NiMo(W)S}$  y  $\text{NiMoWS}$

---

**Capítulo 5.** Estudio Comparativo de la Adsorción de Dibenzotiofeno (DBT) Sobre Superficies de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS**Resumen**

En este Capítulo se presenta un estudio comparativo de la adsorción del dibenzotiofeno (DBT) sobre superficies catalíticas de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). Se estudiaron dos configuraciones de adsorción del DBT: paralela y plana; así como el efecto del contenido del promotor en la energía de adsorción. Se analizaron los valores de energía de adsorción, la distancia de los enlaces en la molécula de DBT y la densidad de estados de tipo *d* de las superficies antes y después de la adsorción del DBT con el fin de explicar el tipo de interacciones existentes entre el DBT y cada una de las superficies. Los resultados indicaron que la adsorción plana del DBT es energéticamente más favorable que la adsorción paralela, la distancia de los enlaces de la molécula de DBT señalaron que los enlaces C-S en el DBT son alargados cuando el DBT es adsorbido en configuración paralela, por otro lado, para el caso de la adsorción plana, se observó que tanto los dobles enlaces C-C del anillo tiofénico como los enlaces C-C de los anillos bencénicos son alargados después de la adsorción. Además, el contenido del promotor tiene un efecto importante en la energía de adsorción del DBT. Finalmente la superficie NiMoWS generó interacciones moderadas adecuadas para la HDS-DBT.

**5.1 Planteamiento del problema**

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha permitido el estudio de algunos factores importantes de los catalizadores destinados a hidrotratamiento, entre estos factores se encuentran la localización y rol del promotor (Ni o Co), estructura electrónica, adsorción de compuestos de azufre sobre algunas superficies catalíticas, rutas de reacción, entre otros. Sin embargo, la mayoría de los estudios reportados en la literatura respecto a la adsorción de compuestos de azufre sobre superficies de catalizadores se basan en superficies de MoS<sub>2</sub>

y Ni(Co)MoS, y en compuestos de azufre tales como el tiofeno. Hasta el momento no existe ningún trabajo previo reportado en el que se considere la adsorción de compuestos de azufre sobre superficies catalíticas trimetálicas. Por lo que en el presente estudio se aborda la adsorción de dibenzotiofeno (DBT) sobre superficies de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS, para elucidar las diferencias en el tipo de interacciones del DBT con dichas superficies.

## 5.2 Métodos computacionales

Los cálculos periódicos de *spin*-polarizado por la TFD fueron llevados a cabo utilizando el software “*Vienna ab initio simulation package* (V P )” [1-4], en el cual las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas por algoritmos autoconsistentes. El funcional de intercambio-correlación fue descrito por la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [5]. Para mejorar la eficiencia computacional, los pseudo potenciales de ondas aumentadas proyectadas (PAW por sus siglas en inglés) [7, 8] fueron aplicados a los electrones internos, mientras que los electrones de valencia fueron descritos por una base de ondas planas con una energía *cut-off* de 400 eV. Para los cálculos de las superficies la zona Brillouin fue dividida en 3×4×1 puntos *k* Gamma en el espacio recíproco. El método de Methfessel-Paxton fue utilizado para determinar las ocupaciones de los electrones con un *smearing width* de 0.2 eV. Se estableció un criterio de convergencia para la relajación de la estructura de 0.02 eV/Å.

En este trabajo se estudio la adsorción del DBT sobre las superficies catalíticas de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS para analizar las diferencias en sus interacciones, las superficies catalíticas de Mo(W)S<sub>2</sub> fueron consideradas para propósitos de comparación. En este trabajo se estudió la superficie (100) de los catalizadores, ya que ha sido publicado que los sitios activos son los sitios coordinativamente insaturados (CUS por sus siglas en inglés) localizados en los bordes de los nanocristalitos del disulfuro [6]. Desde el punto de vista cristalográfico, estos bordes corresponden a la superficie (100), la cual presenta dos tipos de terminación: la primera de ellas exponiendo átomos de molibdeno insaturados

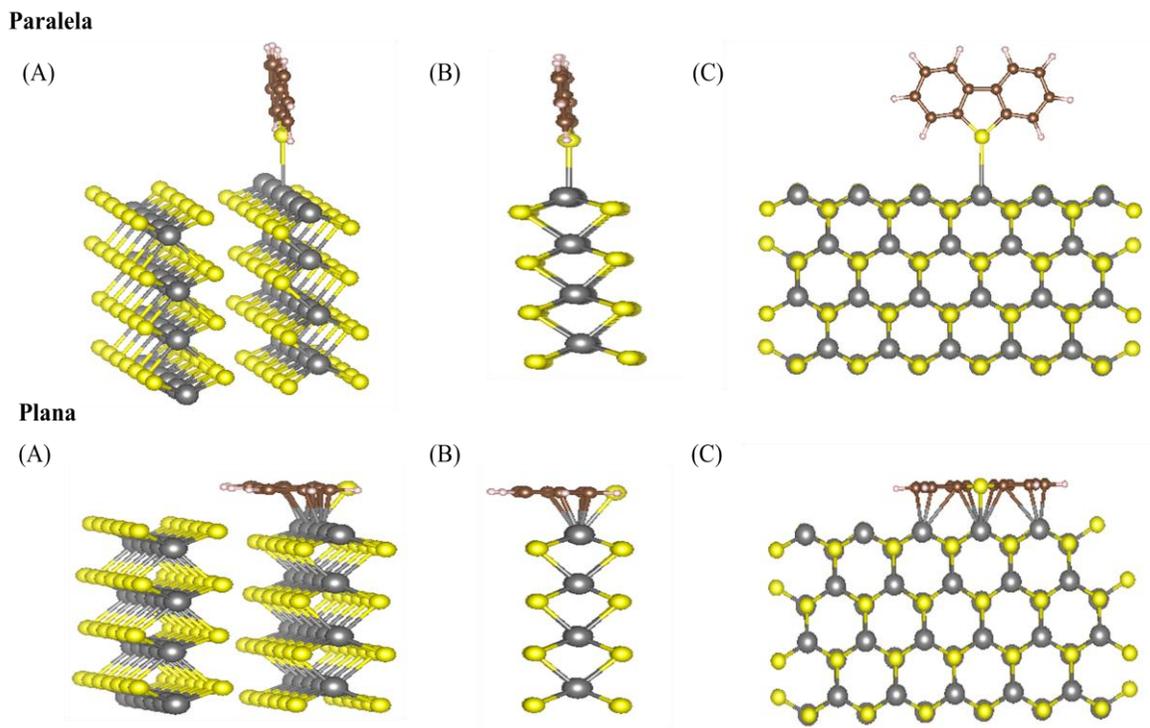
(borde de metal), y la segunda exponiendo átomos de azufre (borde de azufre). Se utilizó la supercelda reportada en el Capítulo 4, con un tamaño de  $15.850 \times 12.548 \times 23.896 \text{ \AA}^3$  (Fig. 4.1), la cual consiste de tres celdas unitarias en la dirección  $y$ , cuatro celdas unitarias en la dirección  $x$ , y ocho capas (*layers*) a lo largo del eje  $z$ , con un espacio vacío de  $14 \text{ \AA}$  entre *slabs* vecinas. Las cuatro capas (*layers*) superiores en la dirección  $z$  se relajaron, mientras que las cuatro capas inferiores fueron fijadas a sus posiciones optimizadas en el *bulk*. Todos los cálculos se realizaron con las constantes de la red en equilibrio de  $a=3.170$  ( $3.160$ )  $\text{ \AA}$  and  $c=12.584$  ( $12.294$ )  $\text{ \AA}$  calculadas para el *bulk* de  $\text{MoS}_2$  incluyendo correcciones del gradiente generalizado [7] (constantes de la red experimentales entre paréntesis). Los bordes de Mo(W)- fueron sustituidos parcialmente y completamente por Ni para estudiar el efecto de la decoración del Ni en las propiedades de adsorción de las superficies (Fig. 4.2(A) y 4.2(B) del Capítulo anterior). Además, también fue considerada la sustitución parcial del Mo por W y Ni en el borde de Mo- (Fig. 4.2(C)) para simular la superficie trimetálica NiMoW. Los bordes de metal sin azufre adsorbido fueron considerados en el presente estudio.

En este estudio, se consideraron dos configuraciones de adsorción del DBT sobre las superficies de los catalizadores: adsorción paralela a través del átomo de azufre ( $\eta_1\text{S}$ ) (Fig. 5.1) y la adsorción plana a través de los anillos bencénico y tiofénico, así como también a través del átomo de azufre ( $\eta_6$ ,  $\eta_5$ ,  $\eta_1\text{S}$ ), ya que estas configuraciones de adsorción son consideradas precursoras de las rutas de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HID), respectivamente.

Las energías de adsorción del dibenzotiofeno (DBT) sobre las superficies de los catalizadores fueron calculadas de la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{slab-DBT} - E_{DBT} - E_{slab} \quad (5.1)$$

donde  $E_{ads}$  = energía de adsorción del DBT,  $E_{slab-DBT}$  = energía total de las superficies de los catalizadores con la molécula del DBT adsorbida después de la optimización de la estructura,  $E_{slab}$  = energía total de las superficies catalíticas y  $E_{DBT}$  = energía total de la molécula de DBT después de la optimización de su estructura.



**Figura 5.1.** Configuraciones de la adsorción de DBT sobre los bordes de metal. (A) vista ortográfica; (B) vista frontal; y (C) vista lateral. Esferas oscuras: átomos de Mo, W o Ni; amarillas: S; cafés: C y blancas: H.

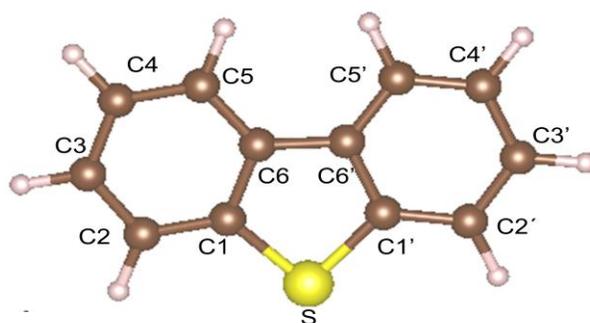
Las energías de adsorción fueron consideradas partiendo de las optimizaciones de todas las estructuras de las superficies catalíticas. Por lo tanto, estas reflejan cualquier cambio estructural en el DBT y en las superficies inducidas por la adsorción. El orden relativo de la energía de adsorción es importante en el presente trabajo, ya que con esta definición una  $E_{ads}$  negativa corresponde a la adsorción estable.

### 5.3 Resultados y discusión

Previa la adsorción del dibenzotiofeno sobre las superficies de los catalizadores, todas las estructuras de las superficies, así como la estructura de la molécula de dibenzotiofeno fueron optimizadas.

5.3.1 Dibenzotiofeno (DBT)

El dibenzotiofeno (DBT) con una estructura de doble anillo usualmente es utilizado para estudiar el mecanismo de HDS, ya que es una de las moléculas modelo con azufre. Los cálculos por la TFD fueron llevados a cabo para obtener los parámetros de la estructura relativa al DBT. El esquema estructural y las principales propiedades son presentados en la Figura 5.2 y Tabla 5.1.



**Figura 5.2.** Estructura de la molécula de dibenzotiofeno (DBT). Esferas cafés: átomos de C; blancas: H; y amarilla: S.

**Tabla 5.1.** Parámetros estructurales de la molécula de DBT después de la optimización.

<i>Enlace</i>	<i>Distancia de enlace (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia de enlace (Å)</i>
S-C1	1.746		
S-C1'	1.746		
C6-C6'	1.448		
C1-C6	1.418	C1'-C6'	1.418
C1-C2	1.399	C1'-C2'	1.399
C2-C3	1.393	C2'-C3'	1.393
C3-C4	1.405	C3'-C4'	1.405
C4-C5	1.391	C4'-C5'	1.391
C5-C6	1.404	C5'-C6'	1.404

Después de la optimización, la molécula de DBT exhibió una Energía Total = -141.7148 eV.

### 5.3.2 Adsorción paralela de dibenzotiofeno

La adsorción del dibenzotiofeno es una etapa importante dentro del proceso de reacción de HDS. En general, el fenómeno de adsorción es gobernado por la interacción del par solitario de electrones del azufre en el DBT con los orbitales  $d$  vacantes de los CUS de los átomos de metal en la superficie del catalizador. Sin embargo, si la interacción de esta molécula con la superficie del catalizador es muy débil, será muy difícil activar la molécula para la desulfurización. Por otro lado, si la interacción es muy fuerte, la activación de la molécula será posible, pero además, la probabilidad de desactivación de un sitio activo será elevada [8]. Por lo que a continuación se analizan las energías de adsorción para determinar los posibles tipos de interacciones entre el DBT y las superficies catalíticas; y que estas sean adecuadas para la adsorción.

Para el caso de la adsorción del DBT en configuración paralela, la molécula de DBT optimizada fue colocada en configuración paralela en cada una de las superficies, como se mostró en la Figura 5.1. El DBT fue enlazado directamente al átomo central de metal de la superficie (Mo, W o Ni, según la superficie estudiada a través del átomo de azufre del DBT ( $\eta_1S$ )). La Tabla 5.2 muestra las energías de adsorción del DBT adsorbido en configuración paralela sobre las superficies catalíticas, se puede observar que las mayores energías de adsorción ocurren sobre las superficies de Mo(W)S<sub>2</sub>. Los valores negativos indican que la adsorción del DBT sobre las superficies es exotérmica. Es importante mencionar que la energía de adsorción calculada para el DBT sobre la superficie de MoS<sub>2</sub> es similar a la reportada por Yang y col. [9], a pesar que en su trabajo se consideró un *cluster* de MoS<sub>2</sub> en lugar de una superficie. En el caso de las superficies promovidas por Ni se observan energías de adsorción significativamente menores a las reportadas en las superficies monometálicas, lo que indica que las interacciones entre el DBT y las superficies promovidas por Ni podrían ser de tipo débil. También se puede observar que las energías de adsorción dependen del contenido del promotor (Ni), ya que en los bordes de metal completamente promovidos por Ni, las energías de adsorción son menores que en los bordes parcialmente promovidos. Por otro lado, la energía de adsorción reportada en el caso de la superficie NiMoWS es exotérmica, menor a la reportada para las superficies Mo(W)S<sub>2</sub> y mayor a la reportada por las superficies NiMo(W)S, lo que sugiere que sobre esta

superficie la interacción con el DBT podría ser moderada, y lo cual podría ser un punto importante para evitar el envenenamiento por azufre o bien pérdida de sitios activos.

**Tabla 5.2.** Energía total y energía de adsorción del DBT adsorbido en configuración paralela sobre cada una las superficies catalíticas.

<i>Superficie</i>	<i>Energía Total (eV)</i>	<i>Energía de Adsorción (eV)</i>	<i>Energía de Adsorción (Kcal mol<sup>-1</sup>)</i>
MoS <sub>2</sub>	-969.9285	-1.3590	-31.3387
NiMoS	-963.7466	0.0305	0.7031
NiMoS*	-944.0489	0.0082	0.1889
WS <sub>2</sub>	-1043.1043	-1.2635	-29.1372
NiWS	-1035.6817	0.0575	1.3257
NiWS*	-1010.2033	0.0590	1.3610
NiMoWS	-966.7062	-0.0987	-2.2767

\*Borde completamente sustituido

La Tabla 5.3 muestra la comparación de la distancia de los enlaces de la molécula de DBT antes y después de la adsorción paralela, y como era de esperarse, los enlaces en los anillos bencénicos no son significativamente afectados por la adsorción paralela, sin embargo, se puede observar que los enlaces S-C se han alargado después de la adsorción, lo cual indica que la molécula es activada para la posterior reacción (ruptura del enlace S-C). Cabe mencionar que el alargamiento de los enlaces S-C es mayor en el DBT adsorbido sobre las superficies monometálicas, en relación a las elevadas energías de adsorción observadas sobre estas superficies, lo cual podría ocasionar una desulfuración más rápida pero menor velocidad de desorción de azufre.

**Tabla 5.3.** Distancia de los enlaces de la molécula de DBT antes y después de la adsorción paralela sobre las superficies catalíticas.

<i>Enlace</i>	<i>Distancia de enlace (Å)</i>							
	DBT	MoS <sub>2</sub>	NiMoS	NiMoS*	WS <sub>2</sub>	NiWS	NiWS*	NiMoWS
S-C1	1.746	1.779	1.750	1.747	1.794	1.748	1.747	1.755
S-C1'	1.746	1.780	1.750	1.747	1.794	1.748	1.747	1.755
C6-C6'	1.448	1.454	1.450	1.449	1.455	1.449	1.449	1.450
C1-C6	1.418	1.411	1.418	1.417	1.409	1.418	1.418	1.418
C1-C2	1.399	1.390	1.397	1.396	1.387	1.397	1.397	1.396
C2-C3	1.393	1.395	1.391	1.395	1.396	1.391	1.394	1.391
C3-C4	1.405	1.402	1.405	1.403	1.402	1.405	1.404	1.405
C4-C5	1.391	1.392	1.391	1.391	1.392	1.391	1.391	1.391
C5-C6	1.404	1.401	1.404	1.403	1.401	1.404	1.404	1.404

\*Borde completamente sustituido

### 5.3.3 Adsorción plana de dibenzotiofeno

La molécula de DBT optimizada fue colocada en configuración plana en el borde de metal de la estructura optimizada de cada una de las superficies, con el átomo de azufre situado por encima del átomo central de Mo, W o Ni, dependiendo de la superficie a estudiar. La posición inicial del átomo de S con respecto al átomo de metal de la superficie fue similar a la de la estructura del *bulk* de Mo(W)S<sub>2</sub>. La Tabla 5.4 resume las energías de adsorción plana del DBT, en la cual se puede observar que los valores de las energías de adsorción son considerablemente mayores a las reportadas para la adsorción paralela, esto indica que esta configuración es energéticamente más favorable que la adsorción paralela del DBT, además los valores elevados de las energías de adsorción indican la existencia de fuertes interacciones entre la molécula de DBT y la superficie del catalizador, la fuerte unión en esta configuración es debido a las interacciones tanto de los anillos bencénicos, como del átomo de azufre con la superficie del catalizador.

**Tabla 5.4.** Energía total y energía de adsorción del DBT adsorbido en configuración plana sobre cada una de las superficies catalíticas.

<i>Superficie</i>	<i>Energía Total (eV)</i>	<i>Energía de Adsorción (eV)</i>	<i>Energía de Adsorción (Kcal mol<sup>-1</sup>)</i>
MoS <sub>2</sub>	-971.8865	-3.3170	-76.4896
NiMoS	-963.7899	-0.0130	-0.2997
NiMoS*	-944.0606	-0.0035	-0.0796
WS <sub>2</sub>	-1045.7949	-3.9541	-91.1825
NiWS	-1035.7402	-0.0011	-0.0253
NiWS*	-1010.2635	-0.0012	-0.0272
NiMoWS	-966.9947	-0.2510	-5.7882

\*Borde completamente sustituido

La Tabla 5.5 muestra la comparación de las distancias de los enlaces en el dibenzotiofeno adsorbido y sin adsorber, en la cual se puede observar que en el anillo tiofénico, los dobles enlaces C1-C6 C1'-C6' se alargaron mientras que el enlace simple C6-C6 se acorto. En los anillos bencénicos, las distancias promedio de los enlaces se incrementaron, lo cual indica que el carácter aromático del DBT es reducido después de la adsorción. Estos resultados claramente muestran que la adsorción plana del DBT involucra interacciones de los anillos bencénicos ( $\eta_6$ ) y tiofénico ( $\eta_5$ ), así como también del átomo de S ( $\eta_1$ /S) con la superficie del catalizador. También demuestran que tanto la reacción de desulfuración como la de hidrogenación pueden ser aceleradas cuando la molécula de DBT es adsorbida en configuración plana. Resultados similares fueron reportados por algunos autores [6, 9].

A pesar que la adsorción plana es energéticamente más favorable que la adsorción paralela, es importante destacar que este tipo de configuración requiere de tres sitios coordinativamente insaturados (CUS), sin embargo, el pretratamiento del catalizador con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> podría generar menores cantidades de CUS disponibles.

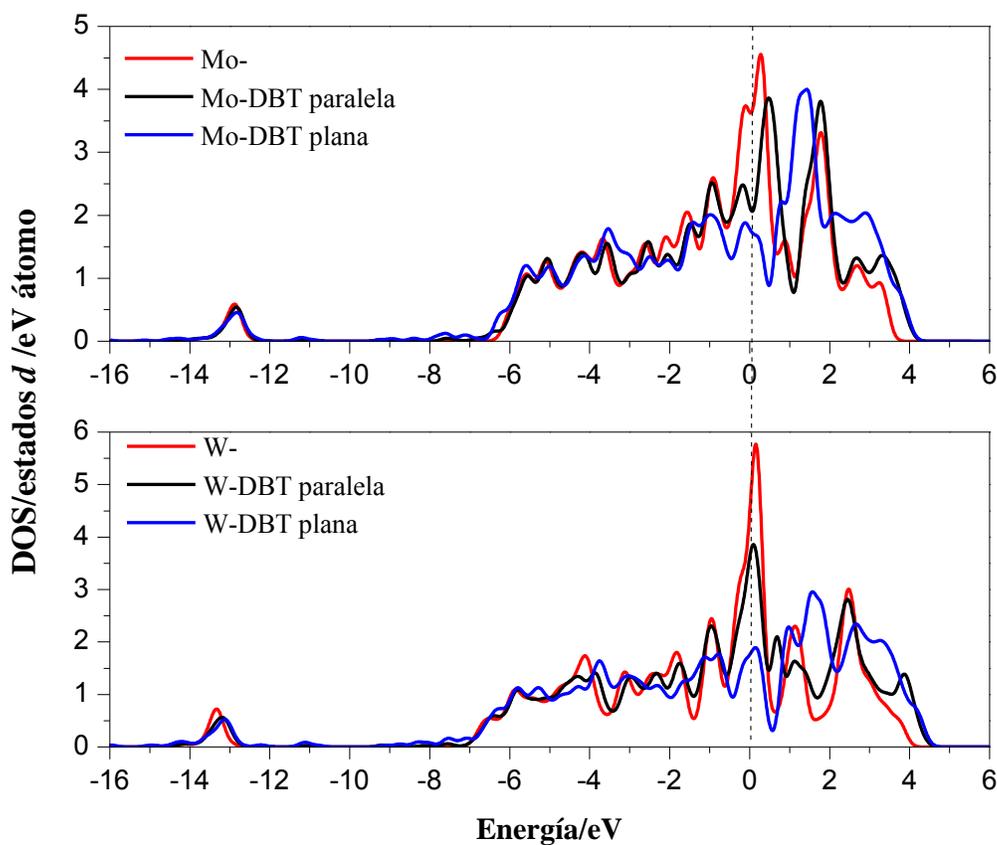
**Tabla 5.5.** Distancia de los enlaces de la molécula de DBT antes y después de la adsorción plana sobre las superficies catalíticas.

<i>Enlace</i>	<i>Distancia de enlace (Å)</i>							
	DBT	MoS <sub>2</sub>	NiMoS	NiMoS*	WS <sub>2</sub>	NiWS	NiWS*	NiMoWS
S-C1	1.746	1.772	1.738	1.742	1.778	1.739	1.742	1.740
S-C1'	1.746	1.772	1.738	1.742	1.778	1.739	1.742	1.735
C6-C6'	1.448	1.434	1.428	1.447	1.430	1.423	1.447	1.427
C1-C6	1.418	1.453	1.430	1.418	1.455	1.431	1.417	1.428-1.430
C1-C2	1.399	1.451	1.411	1.401	1.465	1.415	1.401	1.410-1.418
C2-C3	1.393	1.447	1.435	1.401	1.469	1.447	1.401	1.434-1.447
C3-C4	1.405	1.431	1.435	1.411	1.436	1.445	1.411	1.436-1.444
C4-C5	1.391	1.387	1.400	1.387	1.379	1.395	1.386	1.398
C5-C6	1.404	1.415	1.418	1.409	1.418	1.424	1.409	1.418-1.421

\*Borde completamente sustituido

### 5.3.4 Densidad de estados tipo *d*

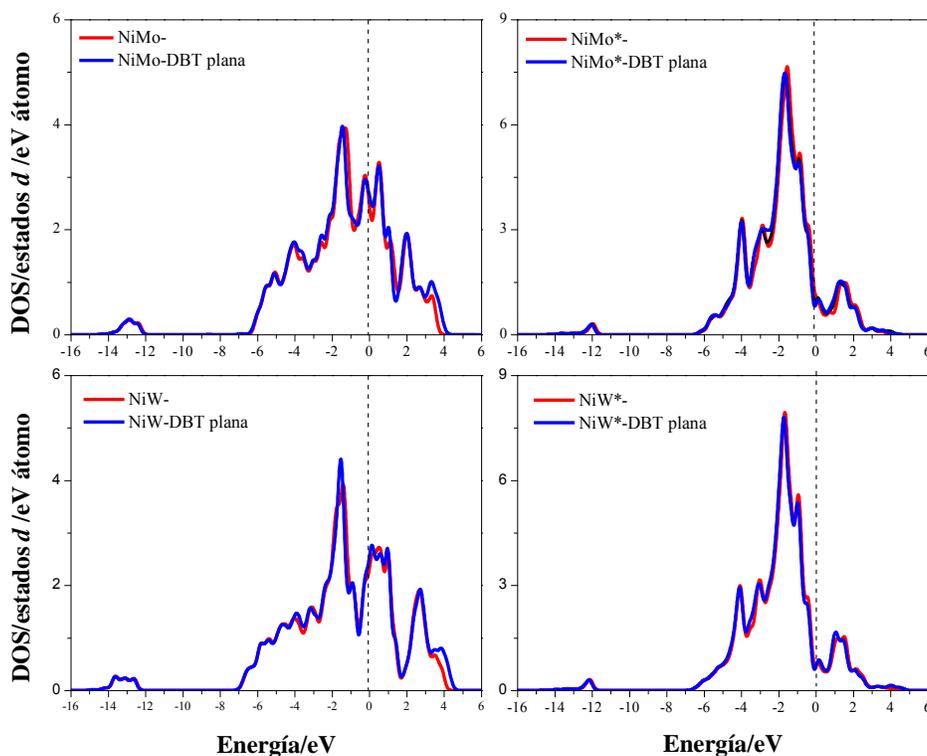
La Figura 5.3 muestra la comparación de la densidad de estados de tipo *d* de los bordes de Mo- y W- de las superficies de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, respectivamente, antes y después de la adsorción paralela y plana del DBT. Cabe aclarar que únicamente para estas superficies se presentará la densidad de estados *d* después de la adsorción paralela y plana, ya que sobre estas superficies se observaron las mayores energías de adsorción, lo cual permite una clara diferencia en la densidad de estados antes y después de la adsorción, sin embargo para el resto de las superficies únicamente se presentará la comparación de la densidad de estados *d* antes y después de la adsorción plana del DBT, debido a que el valor de las energías de adsorción paralela fueron pequeñas y no es posible identificar una diferencia significativa en la densidad de estados antes y después de este tipo de adsorción. En la Figura 5.3 se puede observar que los estados *d* alrededor del nivel del Fermi disminuyen después de adsorción del DBT sobre la superficie, lo que indica que los estados *d* disponibles han sido ocupados por el par solitario de electrones del átomo de S en la molécula de DBT. Sin embargo, esta disminución es más evidente cuando el DBT es adsorbido en configuración plana, lo que explica las elevadas energías de adsorción observadas en este tipo de configuración.



**Figura 5.3.** Densidad de estados  $d$  para el borde de Mo- y W- correspondientes a las superficies de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> antes y después de la adsorción paralela y plana del DBT.

Por otro lado, la comparación de la densidad de estados de tipo  $d$  de las superficies de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> (Fig. 5.3); NiMoS y NiWS (Fig. 5.4) antes de la adsorción indica que el número de estados por encima del nivel de Fermi es significativamente menor en las superficies promovidas por Ni en comparación con las superficies no promovidas. El átomo de Ni en su estado fundamental tiene ocho electrones en su capa de valencia comparada con seis electrones para los átomos de Mo y W. Por lo tanto, bajo esquemas similares de coordinación, los orbitales  $d$  del átomo de Ni presentan mayor ocupación de electrones comparados con los orbitales del Mo y W. Naturalmente, menor densidad de estados vacíos de tipo  $d$  puede conducir a menores energías de adsorción, ya que la adsorción es principalmente por la interacción entre el par solitario de electrones del átomo de S y los orbitales  $d$  vacantes de los átomos de metal en la superficie. Lo cual puede observarse en la Figura 5.4, en donde se muestra la densidad de estados  $d$  de los bordes NiMo-, NiMo-\*,

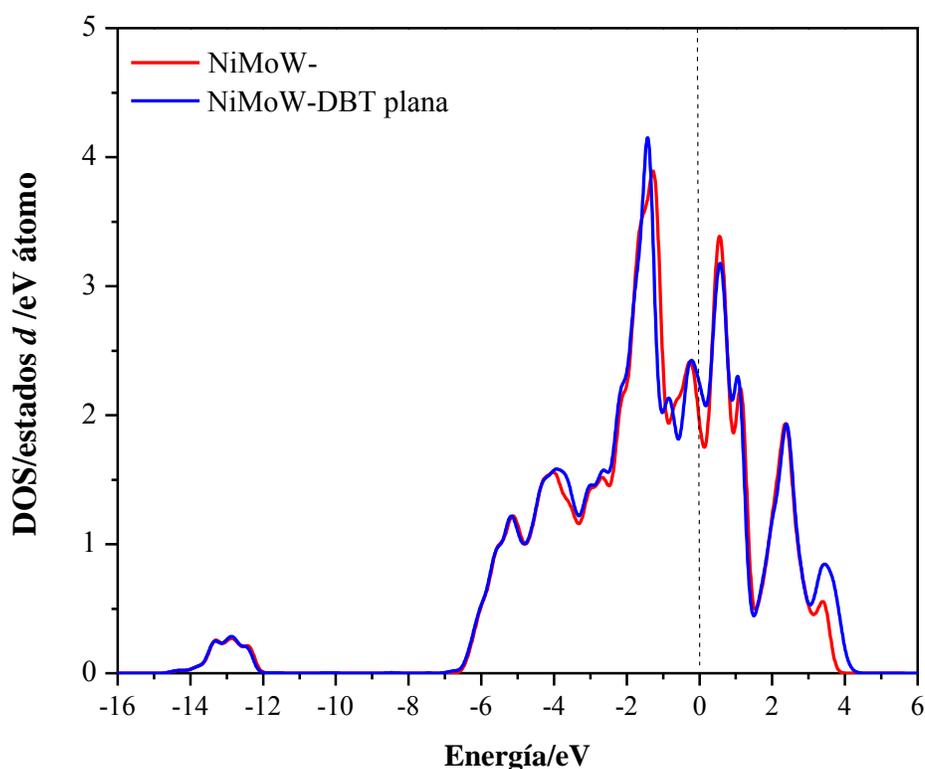
NiW- y NiW-\* antes y después de adsorción plana del DBT, en la que se observan pequeñas diferencias en la densidad de estados antes y después de la adsorción plana del DBT, relacionado a las bajas energías de adsorción observadas en las superficies promovidas por Ni.



**Figura 5.4.** Densidad de estados de tipo  $d$  de los bordes NiMo(W)- parcialmente y completamente promovidos antes y después de la adsorción plana del DBT.

Los resultados obtenidos también muestran que la adsorción selectiva sobre los bordes promovidos, especialmente los bordes de NiMo- dependen del contenido del promotor. Debido a la presencia de sitios mixtos, la adsorción sobre sitios NiMoS se puede incrementar con respecto a los sistemas completamente promovidos. Este resultado es importante para la mejora de las fases catalíticamente activas: esto revela que se pueden obtener energías de adsorción mayores con la decoración parcial por Ni en el borde de metal.

La Figura 5.5 presenta la densidad de estados  $d$  del borde NiMoW- antes y después de la adsorción plana del DBT, en la cual se puede observar una ligera modificación en la densidad de estados después de la adsorción, lo cual indica interacciones moderadas entre el DBT y la superficie trimetálica. Además, los cambios en la densidad de estados son más evidentes en la superficie trimetálica que en las superficies bimetálicas, lo cual sugiere que mediante la sustitución de algunos átomos de Mo por W y Ni se pueden obtener mejores superficies con propiedades electrónicas adecuadas para la HDS, las cuales le permitan interactuar en forma moderada con moléculas tales como el DBT.



**Figura 5.5.** Densidad de estados  $d$  del borde NiMoW- antes y después de la adsorción plana del DBT.

Los resultados obtenidos de las energías de adsorción del DBT sobre cada una de las superficies catalíticas indican que una interacción moderada entre los sitios activos y el DBT es importante para la actividad en HDS. Lo anterior relacionado a las actividades en la HDS-DBT observadas por los catalizadores NiMoS, NiWS y NiMoWS, las cuales fueron

reportadas en el Capítulo anterior, obteniendo una mayor actividad en el catalizador NiMoWS, que en este caso generó interacciones moderadas con la molécula de DBT. Por otro lado, para energías de adsorción pequeñas como las mostradas para las superficies NiMoS y NiWS, la activación del DBT podría no ser suficiente para llevar a cabo la reacción; y para energías de adsorción elevadas, como las reportadas sobre las superficies MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> la activación de DBT podría ser posible, pero la probabilidad de la desactivación de un sitio activo por la adsorción de S será mayor. Lo anterior en relación con lo reportado por Orita y col. [8], quienes indicaron que las interacciones moderadas entre los sitios activos y en este caso la molécula de tiofeno son importantes para lograr actividad elevadas en la reacción de HDS.

## **Conclusiones**

En este Capítulo se investigó la adsorción de dibenzotiofeno sobre superficies catalíticas de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS con el fin de explicar las diferencias en el tipo de interacciones entre estas superficies y el DBT durante el proceso de HDS.

Los resultados indicaron que la adsorción plana del DBT fue energéticamente más favorable que la adsorción paralela, debido a las múltiples interacciones del átomo de azufre y los anillos aromáticos con los átomos de metal en la superficie del catalizador.

El contenido de Ni en el borde de metal influencia la adsorción de DBT y es un parámetro importante para la fase NiMoS. Una decoración parcial de los bordes incrementa la adsorción selectiva del DBT sobre la fase activa NiMoS, en comparación con los bordes completamente promovidos. Por otro lado, la combinación de NiMoWS genera una fase activa que conlleva a interacciones moderadas con el DBT, favoreciendo mayores actividades en la HDS-DBT.

**Referencias**

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B* 54 (1996) 11169-11186.
- [2] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* 49 (1994) 14251-14269.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* 48 (1993) 13115-13118.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* 6 (1996) 15-50.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865-3868.
- [6] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Physical Review Letters* 80 (1998) 1481-1484.
- [7] P. Raybaud, J. Hafner, H. Toulhoat, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 11107-11140.
- [8] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 115-120.
- [9] H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring, *Energy & Fuels* 17 (2003) 387-398.

# Capítulo 6

---

## Conclusiones Generales y Trabajo Futuro

---

---

## Capítulo 6. Conclusiones Generales y Trabajo Futuro

En este Capítulo se presentan las conclusiones generales de la presente tesis, así como algunas indicaciones para trabajos futuros.

### 6.1 Conclusiones generales

A continuación se enlistan las conclusiones generales de cada objetivo planteado en la tesis:

**Objetivo 2.9.2.1.** La síntesis de óxidos mixtos de Al-Ti-Mg con pequeño contenido de MgO, específicamente 5% en peso permite la obtención de soportes con propiedades texturales, estructurales y superficiales adecuados, tales como, área superficial específica elevada y tamaño de poro en el intervalo de mesoporo, además, con este porcentaje en peso de MgO se evita la hidratación del soporte y se genera la formación de sitios ácidos débiles tipo Lewis. Por lo que pueden ser utilizados como soportes para catalizadores NiMoWS destinados a la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT), obteniendo materiales con la presencia de especies polimolibdatos y politungstos; además de especies de níquel con simetría octaédrica, lo cual conduce a actividades en la HDS-DBT similares a la de un catalizador industrial NiMo / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a mayores actividades con respecto a la de un catalizador NiMoWS soportado en el óxido mixto de Al-Ti. Finalmente, la ruta de desulfuración directa (DDS) es favorecida por los catalizadores trimetálicos soportados en los óxidos mixtos de Al-Ti-Mg; sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de MgO (5%) muestra una ligera ganancia hacia los productos de la ruta de hidrogenación (HID).

**Objetivo 2.9.2.2.** La comparación de las propiedades estructurales, texturales, superficiales y morfológicas de catalizadores a base de sulfuros de NiMo, NiW y NiMoW/Al-Ti-Mg revela que el catalizador NiMoW presenta las mejores propiedades para lograr mayores actividades en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno, entre estas propiedades se encuentran, una elevada área superficial específica, adecuada distribución de tamaño de poro, y la presencia de especies polimolibdatos, politungstos y

níquel con simetría octaédrica. Lo cual demuestra las ventajas de utilizar sistemas trimetálicos destinados a las reacciones de Hidrotratamiento. Además, los cálculos por la Teoría del Funcional de la Densidad revelan que la superficie NiMoWS se puede formar con facilidad y exhibe una densidad de estados  $d$  más intensa en comparación con los sistemas bimetálicos, demostrando que el sistema trimetálico posee mejores propiedades electrónicas, lo cual conduce a mayores actividades en la HDS-DBT.

**Objetivo 2.9.2.3.** La comparación de la adsorción del Dibenzotiofeno sobre superficies de Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S y NiMoWS revela que la adsorción plana del DBT es energéticamente más favorable que la adsorción paralela. La distancia de los enlaces C-S de la molécula de DBT son alargados cuando el DBT es adsorbido en configuración paralela, por otro lado, para el caso de la adsorción plana, tanto los dobles enlaces C-C del anillo tiofénico como los enlaces C-C de los anillos bencénicos son alargados después de la adsorción. Además, el contenido del promotor demuestra tener un efecto importante en la energía de adsorción del DBT. Las superficies Mo(W)S<sub>2</sub> generan fuertes interacciones con la molécula de DBT, a diferencia de las superficies NiMo(W)S, en las cuales las interacciones son más débiles, y finalmente, las interacciones moderadas entre la superficie NiMoWS y el DBT conducen a mayores actividades en la HDS-DBT.

## 6.2 Trabajo futuro

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 Al-Ti-Mg en la reacción de Hidrodesnitrogenación y en la reacción conjunta Hidrodesulfuración-Hidrodesnitrogenación, con el fin de analizar el efecto del contenido de MgO en la actividad catalítica conjunta.

Estudio de las propiedades electrónicas del catalizador NiMoWS bajo condiciones de reacción utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, con el fin de analizar los cambios en la estructura electrónica de la superficie bajo la presencia de  $H_2S/H_2$ .

Estudio de la adsorción de Dibenzotiofeno sobre las superficies más estables de NiMoWS generadas bajo condiciones de reacción utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, con el objetivo de analizar las posibles configuraciones de adsorción del dibenzotiofeno sobre las superficies generadas.

### 6.3 Logros obtenidos

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis han sido sometidos a evaluación en revistas con arbitraje estricto y han sido presentados en congresos nacionales e internacionales; tales logros son enlistados a continuación:

#### *Artículos en revistas internacionales con arbitraje estricto*

1. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, Rafael Maya-Yescas, José Luis Rico-Cerda, Alfredo Guevara-Lara, Jaime Espino-Valencia. (2012). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity During Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene of NiMoW Catalysts Supported on Al-Ti Mixed Oxides Modified with MgO. *Fuel*. 100: 57–65.

#### *Artículos en revisión*

1. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, Alejandro Pérez-Larios, Perla B. Balbuena, Jaime Espino-Valencia. (2013). Comparative Study of NiMoW, NiMo and NiW Sulfide Catalysts Supported on an Al-Ti-Mg Mixed Oxide During the Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene. *Enviado a Fuel*.

#### *Artículos en preparación*

1. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Perla B. Balbuena, Jaime Espino-Valencia. Adsorption of Dibenzothiophene over Mo(W)S<sub>2</sub>, NiMo(W)S and NiMoWS Catalysts Surface Using Density Functional Theory.

#### *Memorias en congreso con extenso*

1. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, Jaime Espino-Valencia. (2012). Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno Utilizando Sulfuros de

---

NiMo, NiW y NiMoW Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-Mg. 9° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 5-7 de Diciembre de 2012.

2. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, Rafael Maya-Yescas, Alejandro Perez-Larios, Jaime Espino-Valencia. (2012). Comparative Study of NiMoW, NiMo and NiW Catalysts Supported on an Al-Ti-Mg Mixed Oxide during Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene. IMCCRE 2012. Ixtapa, Zihuatanejo, México, 10 al 15 de Junio de 2012.
3. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, Jaime Espino-Valencia. (2012). Evaluación Catalítica de Sulfuros de NiMoW, NiMo y NiW Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-Mg en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. XXXIII Encuentro Nacional y 2do Congreso Internacional AMIDIQ. San José del Cabo, BCS, México, 1-4 de Mayo de 2012.
4. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, José Luis Rico-Cerda, Rafael Maya-Yescas, Alfredo Guevara-Lara, Jaime Espino-Valencia. (2011). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity during Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene of NiMoW Catalysts Supported on Al-Ti Mixed Oxides Modified with MgO. ISAHOF 2011. Ixtapa, Zihuatanejo, México, 12 al 17 de Junio de 2011.
5. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, José Luis Rico-Cerda, Rafael Maya-Yescas, Jaime Espino-Valencia. (2011). Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiMoW, NiMo y NiW Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-Mg para Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ. Riviera Maya, Quintana Roo, México, 3-6 de Mayo de 2011.
6. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Manuel Arroyo-Albiter, José Luis Rico-Cerda, Jaime Espino-Valencia. (2011). Catalizadores NiMoW, NiMo y NiW

---

Soportados en un Óxido Mixto de Al-Ti-Mg: Síntesis y Caracterización. XII Congreso Mexicano de Catálisis. Guanajuato, Guanajuato, México, 12-15 de Abril de 2011.

7. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Jaime Espino-Valencia, Manuel Arroyo-Albiter, Alfredo Guevara-Lara. (2010). Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno Utilizando Catalizadores NiMoW Soportados en Óxidos Mixtos de Al-Ti Modificados con Mg. 7to. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 8-10 de Diciembre de 2010.
8. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Jaime Espino-Valencia, Manuel Arroyo-Albiter, Alfredo Guevara-Lara. (2010). Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos Al-Ti Modificados con MgO como Soportes de catalizadores NiMoW para la HDS de DBT. International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2010. Playa Paraíso, Quintana Roo, México, 27 de Septiembre al 1 de Octubre de 2010.
9. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Jaime Espino-Valencia, Miguel Ángel Morales-Cabrera, Rafael Maya-Yescas, José Luis Rico-Cerda, Alfredo Guevara-Lara. (2010). Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos Al-Ti Modificados con Mg Como Soportes para Catalizadores NiMoW para la HDS de DBT. XXXI Encuentro Nacional AMIDIQ. Huatulco, Oaxaca, México, 4-7 de Mayo de 2010.
10. **Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiola**, Jaime Espino-Valencia, Miguel Ángel Morales-Cabrera, Rafael Maya-Yescas, Alfredo Guevara-Lara. (2009). Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos Al-Ti Modificados con MgO Como Soportes de Catalizadores NiMoW para HDS. 6° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 2-4 de Diciembre de 2009.

---

## Apéndices

---

## Apéndice A

### Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

#### *Métodos ab-initio*

El objetivo último de la química física teórica es resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo todos los núcleos y electrones en un sistema considerado:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

donde:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{A.2})$$

$\Psi$  es la función de onda,  $r$  denota posiciones espaciales,  $Z$  es la carga de las partículas en nuestro sistema y  $E$  es la energía del estado fundamental o de un estado excitado. La función de onda proporciona un gran número de propiedades del sistema.

La solución analítica exacta de esta ecuación es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas con lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. A pesar de ello, existen actualmente métodos capaces de obtener resultados satisfactorios. Mientras los primeros métodos semi-empíricos, desarrollados en los inicios de la mecánica cuántica, únicamente proporcionaban un mejor entendimiento de los experimentos, actualmente, existen métodos más exactos basados en los primeros principios capaces de predecir comportamientos en sistemas químicos. A partir de estos métodos teóricos podemos obtener información que no es fácilmente accesible a partir de métodos experimentales.

La primera aproximación realizada para la resolución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer [1]. Esta aproximación supone que debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse de forma independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. La ecuación electrónica describe el

movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica.

El método Hartree-Fock [1] es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos *ab-initio* más eficaces. La función de onda en este método se describe como un determinante de Slater de N spin-orbitales:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

donde  $x$  incluye las coordenadas espaciales y de *spin*. De esta forma se consigue que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones para cumplir el principio de exclusión de Pauli. En el método Hartree-Fock, los *spin*-orbitales describen el movimiento de cada electrón dentro del campo producido por los núcleos y los restantes  $n-1$  electrones. Los *spin*-orbitales son descritos como combinación lineal de funciones de base conocidas,  $\phi$ :

$$\psi_i = \sum_k^M c_{ik} \phi_k \quad (\text{A.4})$$

De esta forma el problema se reduce a un problema de álgebra lineal donde los coeficientes  $c_{ik}$  son obtenidos mediante métodos iterativos a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo en cuenta el principio variacional para el estado fundamental. El método Hartree-Fock es insuficiente debido a que utilizando un único determinante para la descripción de la función de onda no se describe correctamente la correlación electrónica. El único caso donde un único determinante es suficiente para describir de forma exacta la función de onda es para un sistema donde no existe interacción electrón-electrón. Existen

dos estrategias diferentes para solucionar el problema de la correlación electrónica: utilizar la teoría perturbacional o añadir más determinantes de Slater a partir del método de interacción de configuraciones (CI).

La limitación de los métodos *ab-initio* es que necesitan de un alto coste computacional y no ha sido hasta el desarrollo de una alta potencia computacional accesible cuando han podido ser aplicados a sistemas más complejos. El coste computacional en estos métodos crece exponencialmente con el número de electrones ( $N$ ) en el sistema. Entre los distintos métodos aproximados puede observarse que a mayor exactitud, el coste computacional crece más rápidamente con el número de electrones. En el método Hartree-Fock (HF) el coste computacional escala con  $N^4$ . Como fue comentado anteriormente, este método no reproduce correctamente la correlación electrónica. El problema puede ser resuelto introduciendo interacciones de configuraciones (HF-CI) [1] pero este método muestra una importante limitación debido a que el coste computacional aumenta con  $N^7$  o  $N^8$ .

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (TFD) creó una alternativa a estos métodos debido a que el coste computacional de los métodos basados en la TFD escala con  $N^3$ . Además, los métodos basados en la TFD introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en la TFD estén siendo tan utilizados en química computacional. Todos los resultados teóricos mostrados en esta tesis han sido obtenidos a partir de métodos de la TFD.

### ***Teoría del funcional de la densidad (TFD)***

La teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [2]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema se simplifica debido a que remplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de  $3N$

variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si  $n'$  no es la densidad del estado fundamental,  $n_0$ , entonces:  $E(n') > E(n_0)$ . De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional  $E(n)$  respecto a la densidad electrónica teniendo en cuenta la restricción de que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de esta forma [3]:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{A.5})$$

donde el primer término  $T_s[n(r)]$  es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad  $n(r)$ . El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término  $E_{xc}[n(r)]$  incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación-intercambio. Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo TFD está limitada a la aproximación del funcional de correlación-intercambio y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término. Una forma común de aproximar este término es la aproximación LD (“Local Density approximation”). La aproximación LDA parte de que si la densidad electrónica varía lentamente, el término de correlación e intercambio puede ser remplazado por el de un gas de electrones homogéneo. La densidad electrónica en un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. El término de correlación-intercambio puede ser determinado para este modelo mediante métodos Monte Carlo para diferentes densidades. Los valores obtenidos deben ser interpolados para poder ser utilizados en los cálculos TFD. Esto fue realizado por Vosko y colaboradores [4] y su interpolación es la comúnmente utilizada. La aproximación LDA predice satisfactoriamente algunas propiedades físicas como geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga pero sobreestima propiedades como energías de enlace

y barreras energéticas. A pesar de la simplicidad de sus asunciones, los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos HF. Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (“generalized gradient approximation”) [5, 6]. En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme. El término de correlación-intercambio en esta aproximación depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad. Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [7] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [8]. Otra alternativa es utilizar métodos híbridos. Estos métodos se justifican a partir de la conexión adiabática [9] e introducen la parte del intercambio exacto. Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91 [10].

Las limitaciones del método TFD son debidas a que no se conoce la forma exacta del funcional de la energía y a que, al contrario que en los métodos basados en la función de onda, no hay forma sistemática conocida en la que puedan ser mejorados los cálculos.

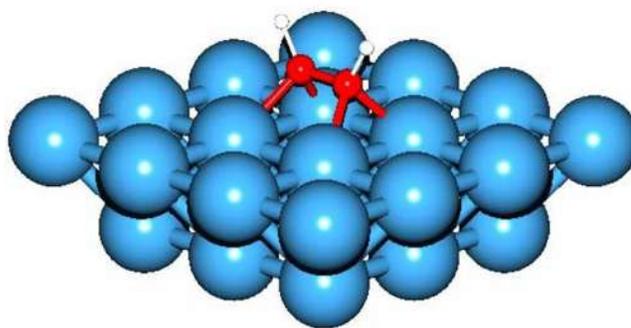
### *Pseudopotenciales*

En la mayoría de los sistemas, los electrones internos o de *core* no contribuyen al enlace, solamente su energía es afectada por un potencial electrostático promedio. La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones de *core* por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo *ab-initio* ahorramos coste computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [11]. A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los “*non-conserving pseudopotentials*” [12-14], “*ultrasoft pseudopotentials*” [15, 16], y PAW (“*projector augmented wave*”) [17, 18]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método *ab-initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos.

Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudopotenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudo-funciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudopotencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

### *Modelos de cluster y periódico*

Existen dos formas diferentes de modelizar la adsorción sobre un sustrato: a partir del modelo de *cluster* y a partir del modelo periódico. En el modelo de *cluster*, una porción de la superficie se simula mediante un agrupamiento o *cluster* de átomos, ver Figura A.1. Este modelo supone que la quimisorción es un fenómeno local en el que solo intervienen un número pequeño de átomos. El tamaño del *cluster* puede variar desde unos pocos átomos hasta cientos de átomos. La ventaja de este modelo es que muchas propiedades de la adsorción como geometrías, frecuencias de vibración y la naturaleza del enlace pueden ser bien descritas con un número pequeño de átomos. El inconveniente es que otras propiedades, como la energía de adsorción, son más dependientes del tamaño del *cluster*.



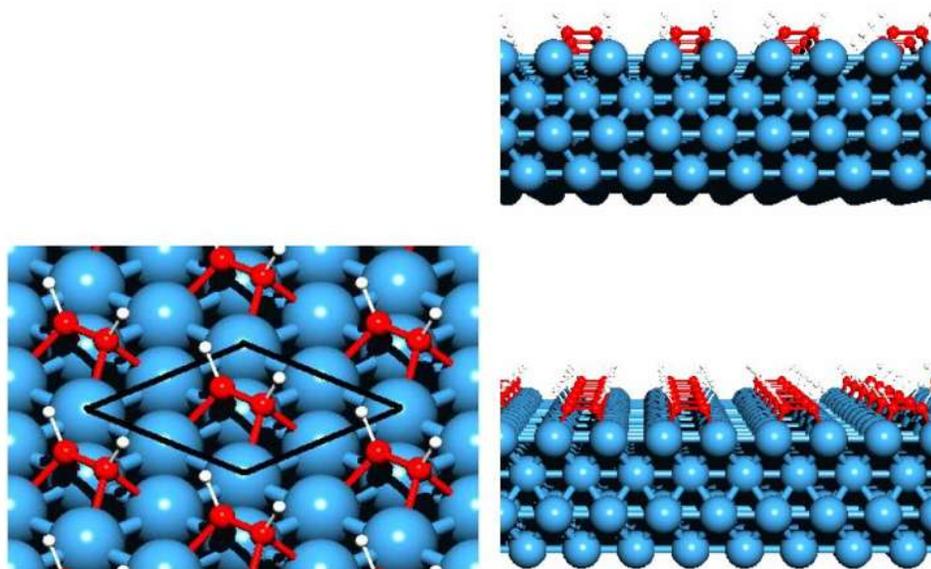
**Figura A.1.** Modelo de *cluster* para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). Este *cluster* tiene 16 átomos de Rh en la primera capa y 9 en la segunda.

El modelo periódico simula la superficie a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría traslacional, ver Figura A.2. El modelo periódico utiliza el teorema de Bloch. Este teorema establece que si el potencial al que es sometido un electrón

es periódico, es decir  $V(r)=V(r+\tau)$ , siendo  $\tau$  un vector traslacional, entonces la función de onda monoeléctronica cumple:

$$\psi_{n,k}(r+\tau)=\psi_{n,k}(r)e^{ik\tau} \quad (\text{A.6})$$

El valor de la energía y de la función de onda depende del valor del punto  $k$  en el espacio recíproco donde es calculada. La energía del sistema periódico se calcula como promedio de la energía de todos los puntos  $k$ . La densidad electrónica es obtenida integrando en toda la zona de Brillouin y sumando para todas las bandas llenas. En la zona de Brillouin hay infinitos puntos  $k$  pero en la práctica, la función de onda se calcula en un número finito de puntos  $k$ . Para obtener un valor adecuado de la energía es necesario calcular la función de onda en una densidad suficiente de puntos  $k$ . Es necesario, por tanto, comprobar que el valor de la energía ha convergido con el número de puntos  $k$ .



**Figura A.2.** Modelo periódico para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). En este caso la superficie se describe con una celda unidad (2x2) con 4 capas de Rh. La línea negra en la figura de la izquierda muestran la celda unidad en las direcciones  $x$  e  $y$ . El modelo periódico en muchos programas como VASP se extiende en las tres dimensiones. Por ello, para simular la superficie, es necesario dejar un vacío suficiente en la dirección  $z$  para que la superficie y las moléculas adsorbidas no interaccionen con la capa superior, figura de la derecha.

Los sistemas metálicos necesitan ser calculados con un número mayor de puntos  $k$  que los semiconductores o los aislantes debido a que la dependencia de la energía con el punto  $k$  es mayor. Existen diferentes métodos para elegir los puntos  $k$  más adecuados y aplicar la simetría de la celda sobre ellos. Los más comunes son el método de Chadi y Cohen [19] y el de Monkhorst y Pack [20].

La ventaja del modelo periódico sobre el modelo de *cluster* es el uso de la simetría de traslación. Esto facilita el estudio de fases ordenadas, bandas y densidad de estados. La limitación del modelo periódico ocurre cuando queremos estudiar sistemas con celdas unidades grandes, por ejemplo, en estudios de bajo recubrimiento. El modelo de *cluster* fue muy utilizado en las dos últimas décadas debido a que existían pocos códigos potentes que incorporarán el uso de la simetría traslacional y debido a que el poder computacional entonces, únicamente permitía modelizar un número pequeño de átomos. Actualmente, el uso del modelo periódico esta imponiéndose sobre el uso del modelo de *cluster*, aunque todavía se utiliza el modelo de *cluster* cuando las propiedades que queremos estudiar son muy locales, como por ejemplo en zeolitas.

### *Orbitales localizados y ondas planas*

Como se ha comentado anteriormente, a partir de la ecuación (2.4), los *spin*-orbitales o funciones propias monoeléctricas en el caso TFD se describen como combinación lineal de funciones de base conocidas. Existen dos tipos de funciones de base: las funciones de base localizadas y las funciones de base deslocalizadas u ondas planas. Las primeras son denominadas así porque están localizadas sobre los núcleos. Existen distintos tipos de funciones de base localizadas como son las de tipo Slater o tipo gaussiana [1]. Las primeras tienen una cierta semejanza con las funciones hidrogenoides pero tienen el inconveniente de que las integrales electrónicas de más de un centro son complicadas de obtener. Por ello, una alternativa fue la utilización de funciones gaussianas debido a que facilitan considerablemente los cálculos. Existen en la bibliografía gran cantidad de funciones de base optimizadas para distintos tipos de átomo e iones con la finalidad de modelizar eficazmente los sistemas químicos y reducir el coste computacional.

El otro tipo de funciones de base son las ondas planas. Las ondas planas son funciones continuas con la siguiente forma:

$$u_{n,k}(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{Gnk} e^{iGr} \quad (\text{A.7})$$

donde  $G$  es un vector de la red recíproca definido como  $G \cdot l = 2\pi m$ , siendo  $l$  un vector de celda del cristal y  $m$  un número entero. Aplicando el teorema de Bloch, ecuación A.6, la función de onda monoeléctronica puede escribirse como:

$$\psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{Gnk} e^{i(G+k)r} \quad (\text{A.8})$$

En principio esta serie de Fourier es infinita, sin embargo en la práctica, esta serie es truncada a una expansión finita. La energía cinética de la onda plana viene definida como:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |G+k|^2 \quad (\text{A.9})$$

Las ondas planas con menor energía cinética tienen un mayor peso en la descripción de la función de onda que las ondas planas con mayor energía cinética. La expansión infinita se trunca a una expansión finita introduciendo únicamente las ondas planas menores a una energía cinética arbitraria denominada energía de *cut-off*. Esta aproximación produce un error en la descripción de la función de onda y por tanto en la energía de nuestro sistema, pero este error disminuye a medida que incrementamos el número de ondas planas aumentando la energía de *cut-off*. La *energía de cut-off* que debe utilizarse depende del sistema que estemos estudiando. Por tanto, es necesario comprobar que el valor de la energía converge a una cierta energía de *cut-off*.

*Análisis del estado fundamental**Superficies de energía potencial**Puntos estacionarios*

Como se ha comentado anteriormente, a partir de la teoría del funcional de la densidad podemos obtener una buena aproximación del estado fundamental de nuestro sistema. A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer obtenemos la energía electrónica en función de la posición de los núcleos. Representando la energía electrónica en función de la posición de los átomos obtenemos una superficie de energía potencial. La superficie de energía potencial nos proporciona toda la información sobre la estabilidad de nuestro sistema y su reactividad. Sin embargo, calcular la energía potencial de la superficie para todas las coordenadas de un sistema implica un alto coste computacional cuando empezamos a tener un cierto número de grados de libertad y por ello habitualmente sólo se localizan los puntos más interesantes.

La fuerza sobre los átomos es el gradiente de la energía con las coordenadas de los átomos y se puede calcular numéricamente a partir de desplazamientos pequeños sobre la geometría o analíticamente a partir del teorema de Hellmann- Feynman [21]. Los puntos estacionarios son puntos particulares sobre la superficie de potencial. En estos puntos la fuerza sobre los átomos es nula o lo que es lo mismo, el gradiente de la energía es cero. Los mínimos en energía son puntos estacionarios donde la fuerza sobre los átomos es nula y cualquier movimiento en una dirección va a incrementar la energía. Corresponden a situaciones estables de nuestro sistema y por ello es interesante su localización. Para obtener los mínimos de energía existen distintos métodos de minimización como los gradientes conjugados, “*steepest descent*” o *Quasy-Newton* [22]. Otro tipo de punto estacionario interesante son los puntos de silla o puntos estacionarios de orden uno. Estos puntos son mínimos de energía en todas las direcciones normales menos en una que es un máximo. Esta situación tiene un gran interés, pues representa el punto de más alta energía sobre el camino de reacción de más baja energía que conecta dos mínimos.

---

*Energías de adsorción*

El cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie es fundamental en ciencia de superficies. Este valor nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser calculado a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de desorción térmica. La energía de enlace se calcula a partir de los métodos teóricos de la siguiente forma:

$$E_{ads} = E_{subs} + E_{ads} - E_{subs+ads} \quad (\text{A.10})$$

donde  $E_{subs}$ ,  $E_{ads}$  y  $E_{subs+ads}$  corresponde a la energía del sustrato, energía del adsorbato y energía del sistema completo sustrato + adsorbato.

La energía de enlace suele verse muy afectada por el nivel de exactitud del cálculo, es decir, necesita de una buena descripción de correlación electrónica. Por otro lado, es muy dependiente del modelo utilizado para representar la superficie. Como se comentó anteriormente, la energía de adsorción es muy dependiente del tamaño del *cluster*.

*Densidad de estados (DOS)*

La densidad de estados (DOS) se define como el número de niveles electrónicos existentes en un sistema químico dentro de un infinitesimal de la energía. Es la integral de las estructuras de bandas en el espacio de puntos  $k$ . Su representación en función de la energía aporta mucha información sobre la estructura electrónica del sistema. Habitualmente la DOS se proyecta sobre orbitales localizados con la finalidad de obtener mayor información de cómo ciertos orbitales atómicos o moleculares contribuyen en ella. En ciencia de superficies, la densidad de estados proyectada (PDOS) es muy útil para explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie. En métodos teóricos que usan ondas planas, la densidad de estados puede proyectarse sobre esféricos armónicos. Estos esféricos armónicos dependen de un radio donde son proyectados y existe cierta ambigüedad en su adecuada elección. A pesar de ello, la PDOS aporta mucha información interesante desde un punto de vista cualitativo.

---

**Referencias**

- [1] A. Szabo, N.S. Ostlund, McGraw-Hill, New York 2nd Edition (1989).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review 136 (1964) 864-871.
- [3] R.G. Parr, W. Yang, Oxford University Press, New York (1988).
- [4] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Canadian Journal of Physics 58 (1980) 1200-1211.
- [5] J.P. Perdew, Physical Review B 33 (1986) 8822-8824.
- [6] A.D. Becke, Physical Review A 38 (1988) 3098-3100.
- [7] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Physical Review B 46 (1992) 6671-6687.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Physical Review B 37 (1988) 785-789.
- [9] J. Harris, Physical Review A 29 (1984) 1648-1659.
- [10] A.D. Becke, Journal of Chemical Physics 98 (1993) 5648-5652.
- [11] J.C. Phillips, L. Kleinman, Physical Review 116 (1959).
- [12] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Physical Review Letters 43 (1979) 1494-1497.
- [13] G. Kerker, J. Phys. C: Solid State Phys 13 (1980).
- [14] A. Zunger, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 18 (1978).
- [15] D. Vanderbilt, Physical Review B 41 (1990) 7892-7895.
- [16] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Physical Review B 47 (1993) 10142-10153.
- [17] P.E. Blöchl, Physical Review B 50 (1994) 17953-17979.
- [18] G. Kresse, D. Joubert, Physical Review B 59 (1999) 1758-1775.
- [19] D.J. Chadi, M.L. Cohen, Physical Review B 8 (1973) 5747-5753.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Physical Review B 13 (1976) 5188-5192.
- [21] R.P. Feynman, Physical Review 56 (1939) 340-343.
- [22] T. Schlick, Reviews in Computational Chemistry Vol. III (1992).

**Apéndice B**

**Reactor continuo**

La expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema es como sigue:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{del componente A} \\ \text{al sistema} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{del componente A} \\ \text{del sistema} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right|$$

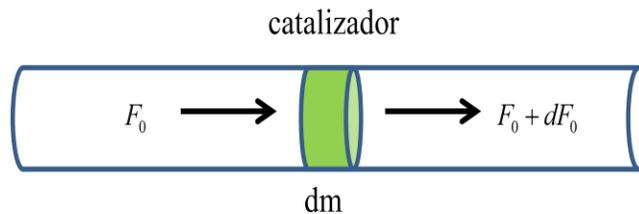
Partiendo de la expresión del balance de materia anterior se concluye que para un reactor continuo (Fig. B.1) como el utilizado en el Capítulo 3 el elemento de la derecha se elimina y con los otros tres elementos se llega a una expresión:

$$F_0 = (F_0 + dF_0) + (-r_{DBT})dm \tag{B.1}$$

donde:  $F_0$  = flujo de entrada de DBT

$F_0 + dF_0$  = flujo de salida de DBT en moles/tiempo

$m$  = masa de catalizador



**Figura B.1.** Diagrama esquemático de un reactor continuo diferencial.

Si la desaparición de DBT se expresa con una ecuación de pseudo primer orden, luego la ecuación B.1 quedaría:

$$dF = F_0 X_{DBT} = -r_{DBT} dm = kC_{DBT} dm \tag{B.2}$$

$$\text{donde: } F = F_0(1 - X_{DBT}) \tag{B.3}$$

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT, inicial} - C_{DBT}}{C_{DBT, inicial}} \quad (B.4)$$

$r_{DBT}$  = velocidad de reacción

$k$  = constante de velocidad de reacción

$X_{DBT}$  = conversión de DBT

$C_{DBT}$  = concentración de DBT

$C_{DBT, inicial}$  = concentración inicial de DBT

Si consideramos la ecuación B.4, la combinamos con la ecuación B.2 y separamos variables se obtiene:

$$F_0 \int_0^X \frac{dX_{DBT}}{(1 - X_{DBT})} = \int_0^m k C_{DBT, inicial} dm \quad (B.5)$$

Integrando y reacomodando la ecuación B.5 queda:

$$k = -\frac{F_0}{(m \times C_{DBT, inicial})} \ln(1 - X_{DBT}) \quad (B.6)$$

o en términos de la velocidad  $-r_{DBT}$ :

$$-r_{DBT} = -\frac{F_0}{m} X_{DBT} \quad (B.7)$$

Con la ecuación anterior y calculando el flujo de DBT inicial mediante el cálculo de la concentración a la temperatura de equilibrio se calcula la constante de velocidad o la velocidad de desaparición de DBT. De acuerdo al comportamiento de una ecuación de logaritmos,  $\ln(1 - X_{DBT}) = -X_{DBT}$  entonces la ecuación B.6 queda:

$$k = -\frac{F_0}{(m \times C_{DBT, inicial})} X_{DBT} \quad (B.8)$$

Para que las dos ecuaciones anteriores sean válidas, es necesario que se trabaje en régimen diferencial, lo cual implica que los cambios de presión, temperatura y concentración son muy pequeños. El régimen isobárico e isotérmico se logra fácilmente

cuando se tienen lechos catalíticos relativamente pequeños y con un adecuado control de temperatura. Para hacer que los cambios de concentración sean breves es necesario trabajar el sistema a bajas conversiones para que esta ecuación sea válida, es decir, es necesario que el valor de  $X_{DBT}$  sea lo suficientemente pequeña. La velocidad calculada sólo depende de la concentración, y esta a su vez de la profundidad del lecho, así que para reacciones muy lentas o para lechos catalíticos muy delgados no es muy complicado trabajar en condiciones de reactor diferencial.

## Apéndice C

### Reactor por lotes

La expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema es como sigue:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{del componente A} \\ \text{al sistema} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{del componente A} \\ \text{del sistema} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right|$$

El reactor utilizado en el Capítulo 4 es un reactor por lotes e isotérmico. De la expresión anterior los dos primeros términos se eliminan quedando entonces:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad (C.1)$$

donde:  $r_A$  = velocidad de reacción del componente A observada

$V$  = volumen total del sistema reaccionante

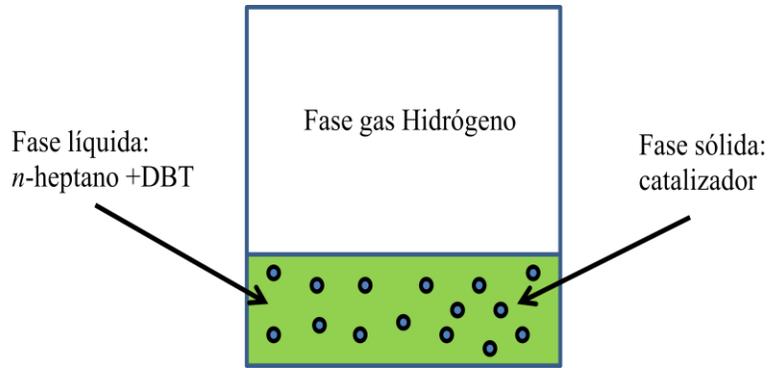
$C_A$  = concentración de A en el sistema

$t$  = tiempo

En el caso de la experimentación de este trabajo, las muestras tomadas representan un bajo porcentaje del volumen de líquido total, entonces el volumen de líquido se considera constante. El proceso es a presión constante, y por lo tanto el volumen de hidrógeno es también constante. En síntesis el volumen del reactor se considera para fines prácticos como constante y la ecuación C.1 queda:

$$-r_A = \frac{d(C_A)}{dt} \quad (C.2)$$

El reactor utilizado es un sistema de tres fases: la fase gas que es el hidrógeno, la fase líquida compuesta por el solvente y el reactivo; y la fase sólida que en este caso es el catalizador soportado. Una representación se expresa en la Figura C.1.



**Figura C.1.** Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes.

En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte suelen ser importantes y las velocidades observadas están determinadas por velocidades de transporte de materia. Por ejemplo: para el caso del hidrógeno los procesos de transferencia involucrados son:

- a) Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido.
- b) Transporte del hidrógeno de la interfase gas-líquido al seno del líquido (Ec. C.4).
- c) Mezclado en el seno del líquido.
- d) Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido (Ec. C.5).
- e) Transporte del hidrógeno de la interfase líquido-sólido al interior de los poros (Ec. C.6).

En este caso, los efectos asociados a los incisos a) y c) se desprecian. El primero porque se trata de un gas puro y el segundo porque se asume un reactor de mezcla completa. Sólo se considera que los procesos de transporte involucrados son los correspondientes a los incisos d) y e).

Una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se representa por  $r_v$  que es función de la constante de velocidad de reacción, y de otro término que es función de la concentración de hidrógeno (considerando orden cero para el DBT sólo para hacer el análisis aquí planteado). La ecuación antes descrita sería:

$$r_v = kf(C_{H_{sp}}) \quad (C.3)$$

donde:  $r_v$  = velocidad de reacción

$k$  = constante de velocidad de reacción heterogénea

$C_{Hsp}$  = concentración de hidrógeno en el interior de los poros reaccionantes

En los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. En condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados o sea:

$$r_v = k_1 a_1 (C_{Hil} - C_{Hl}) \quad (C.4)$$

$$r_v = k_c a_c (C_{Hl} - C_{Hs}) \quad (C.5)$$

$$r_v = \eta k f(C_{Hs}) \quad (C.6)$$

$$C_{Hil} = H C_H \quad (C.7)$$

donde:  $k_1$ ,  $k_c$  = coeficientes de transferencia de masa de la interfase gas-líquido hacia el seno del líquido y del seno del líquido hacia la superficie del sólido, respectivamente.

$C_{Hil}$ ,  $C_{Hl}$ ,  $C_{Hs}$  y  $C_H$  = concentración de hidrógeno en la interfase gas-líquido, en el seno del líquido, en la superficie del sólido y en el seno del gas, respectivamente.

$a_c$  = superficie de contacto por unidad de masa de catalizador.

$a_l$  = superficie de contacto por unidad de masa de gas.

$\eta$  = factor de efectividad que es función del número de Thiele ( $\Phi$ ) que a su vez es función de la difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad se encuentra determinado por la ecuación que reproduce el comportamiento de la reacción o sea  $f(C_{Hs})$ . La eficiencia ( $\eta$ ) para una partícula esférica puede expresarse con la siguiente ecuación para reacción de primer orden:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[ \frac{1}{\tanh 3\Phi} - \frac{1}{3\Phi} \right] \quad (C.8)$$

$H$  = constante de la Ley de Henry.

De las ecuaciones C.4, C.5, C.6 y C.7 se obtiene una expresión simplificada:

$$r_v = k_0 f(C_H) \quad (C.9)$$

$$y \frac{1}{k_0} = \frac{H}{k_1 a_1} + \frac{H}{k_c a_c} + \frac{H}{\eta k}, \text{ si } f(C_H) \quad (\text{C.10})$$

El primer término del lado derecho de la ecuación C.10 depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor, y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuada se logran valores altos del número de Reynolds, es decir, valores altos de  $k_I$  haciendo que el término mencionado sea despreciable al compararse con los demás. El valor de  $k_c$  en la ecuación C.10 depende principalmente del tamaño de partícula catalítica y de la agitación. Los valores del factor de efectividad varían de 0 a 1, y se requieren valores cercanos a la unidad para lograr un régimen dominado por la reacción; el factor de efectividad se modifica cuando se modifica el tamaño de partícula catalítica. Con el efecto de la agitación vigorosa y partículas catalíticas reducidas a prácticamente polvo se logra que los efectos de transferencia de masa internos se vean tan disminuidos de tal manera que se pueda considerar que la velocidad de reacción global se encuentra determinada sólo por la reacción misma y las ecuaciones C.9 y C.10 pueden expresarse como sigue:

$$r_v = k_0 H f(C_H) \quad (\text{C.11})$$

$$y \frac{1}{k_0 H} = \frac{1}{k} \quad (\text{C.12})$$

donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción.

Una expresión similar se obtiene si se considera que la reacción se comporta de orden cero para el hidrógeno y que sólo es función de la concentración de DBT. Es conveniente mencionar que bajo las condiciones de reacción el hidrógeno se encuentra en exceso por lo que el reactivo limitante es el DBT y es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos de concentración de DBT, o sea:

$$r_{DBT} = k f(C_{DBT}) \quad (\text{C.13})$$

donde:  $C_{DBT}$  = concentración de DBT en la solución

$k$  = constante de velocidad de reacción

El modelo cinético para la HDS de DBT podría expresarse mediante una expresión de tipo Langmuir-Hinshelwood como ya se ha hecho antes en literatura [1].

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}} \quad (C.14)$$

donde:  $K_{DBT}$  = constante de equilibrio de adsorción-desorción de DBT

$C_{DBT}$  = concentración de DBT

$k$  = constante de velocidad de reacción

$K_{H_2S}$  = constante de equilibrio de adsorción-desorción de  $H_2S$

$C_{H_2S}$  = concentración de  $H_2S$

$K_{H_2}$  = constante de equilibrio de adsorción-desorción de  $H_2$

$C_{H_2}$  = concentración de  $H_2$

La ecuación C.14 se simplifica si la reacción modelada se realiza a altas presiones de hidrógeno ( $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ ), si se considera despreciable la inhibición por ácido sulfhídrico y por último a bajas concentraciones de DBT el producto  $K_{DBT}C_{DBT} \ll 1$ . De acuerdo a lo anterior la Ec. C.14 se reduce a una ecuación de pseudo primer orden que puede igualar a la velocidad de desaparición de DBT quedando:

$$r_{HDS} = kC_{DBT} \quad (C.15)$$

Esta ecuación combinada con el balance de materia del reactor (Ec. C.2 y C.15) queda:

$$kC_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} \quad (C.16)$$

Cuando se conoce la concentración inicial de DBT y si se sustituyen la ecuación C.5 en C.16 y luego integrando queda:

$$-\ln(1 - X_{DBT}) = kt \quad (C.17)$$

donde:  $X_{DBT}$  = conversión de DBT

$k$  = constante de reacción de pseudo primer orden expresada en  $m^3/(Kg \text{ de cat} \cdot s)$

Con la ecuación C.17 y utilizando el método integral de análisis se determina la constante de reacción.

### Referencias

- [1] M. Nagai, T. Kabe, Journal of catalysis 81 (1983) 440-449.