



Universidad Michoacana
de San Nicolás de Hidalgo



Facultad de Ingeniería Química

**“SÍNTESIS HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR
MICROONDAS DE CATALIZADORES DE NiMoW/Al-Ti Y
SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HDS DE DBT”**

TESIS

Que presenta:
Melba Yulay Jiménez Carrillo

Que para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería
Química

Asesor
Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ, UMSNH)

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

Morelia, Michoacán, Marzo 2018.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Edificio M, Planta Baja, Ciudad Universitaria, Francisco J. Múgica S/N,
Colonia Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, C.P. 58030.



Número de Oficio: 19/2017

**P. I. Q. MELBA YULAY JIMENEZ CARRILLO
P R E S E N T E**

En contestación a su atenta solicitud de fecha 14 de Junio de 2017 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba la opción de Titulación por TESIS propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: **SINTESIS HIDROTERMICA ASISTIDA POR MICROONDAS DE CATALIZADORES DE NiMoW/AL-Ti Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HDS DE DBT** el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

RESUMEN

- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO(S) E HIPÓTESIS)
 - II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
 - III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
 - IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
 - V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS

Además deberá de ajustarse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interno de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

Para tales efectos fungirá como asesor(a) el(la) **DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL** Profesor(a) de la Facultad de Ingeniería Química. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL	PRESIDENTE	1100020-1
M. C. LOPEZ GUTIERREZ BETZAIDA	VOCAL 1	9300292-0
LIC. MONTES GAYTAN ROCÍO	VOCAL 2	9200282-0
M. C. ROMERO RUCIO JUAN RAMON	SUPLENTE 1	8600402-4
DR. VASQUEZ GARCIA SALOMON RAMIRO	SUPLENTE 2	0200142-0

ATENTAMENTE

Morelia, Mich. A 14 de Junio de 2017.


DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



0 7 0 8 2 4 7 C 1 4 - 0 6 - 2 0 1 7 1 1 5



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO



No. Oficio 339/2017/2018
Morelia, Michoacán, a 21 de febrero de 2018
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

LIC. ULISES GUTIÉRREZ VÁZQUEZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN
DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA
P R E S E N T E.

Por este medio, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de Tesis presentado por la pasante de Ingeniera Química Melba Yulay Jiménez Carrillo con matrícula 0708247C

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente a la interesada: ENTERRADOS:

DR. HUIRACHE AGUÑA RAFAEL	11000201
M.D.H. LÓPEZ GUTIÉRREZ BETZAIDA	93002920
ING. MONTES GAYTÁN ROCÍO	92002820

Comunico a Usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

A T E N T A M E N T E


DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH





FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

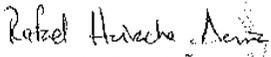


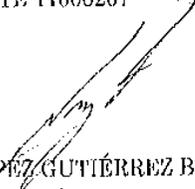
Morelia, Michoacán, a 21 de febrero de 2018.

DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH
PRESENTE

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de TESIS presentada por la P.I.Q.
MELBA YULAY JIMÉNEZ CARRILLO CON MATRÍCULA 0708247C

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente a la
interesada.


DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
PRESIDENTE 11000201


M.D.F. LÓPEZ GUTIÉRREZ BETZAIDA
VOCAL 93002920


ING. MONTES GAYTAN ROCIO
VOCAL 92002820

Edificio "M" Planta Baja
Ciudad Universitaria

Tel/Fax 3-16-71-76
3-22-35-00 Ext. 3003

La diferencia entre aquellos que tuvieron éxito y los que no lo tuvieron, no fue la falta de fuerza o de inteligencia; fue la falta de voluntad. –Vicent Lombardi.

Dedicatoria:

El presente trabajo se lo dedico a mis padres Ma. Elida Leticia Carrillo García y Rubén Jiménez Herrera, quienes son los pilares de mi formación y el motor de este proyecto.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de estudiar Ingeniería Química y con ello realizar esta tesis dentro de sus instalaciones.

Al Posgrado de Ingeniería Química, gran parte de este proyecto fue realizado en laboratorios de este.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFTA-UNAM) Juriquilla, Querétaro, por las atenciones prestadas en sus instalaciones, para una parte de mi proyecto.

A mis padres, por haberme brindado la confianza y la oportunidad de salir de casa a estudiar fuera, por haberme apoyado todos estos años, por sus consejos, regaños, motivaciones y por siempre confiar en mí.

Al Dr. Rafael Huirache Acuña, por todo el apoyo que me ha brindado y a la vez; estar al pendiente de guiarme en el trayecto durante la realización de este proyecto, el cual se elaboró de la mejor manera.

A la Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola, por la propuesta de proyecto para mi tesis de licenciatura, ya que esta etapa se ha convertido en un paso muy importante dentro de mi vida.

A la mesa de sinodales, Dr. Rafael Huirache Acuña, M. D. H. Betzaida López Gutiérrez e I.Q. Rocío Montes Gaytán; por revisar y aportar cada uno de ellos, sugerencias muy importantes para enriquecer aún más esta tesis.

Al I.Q. Francisco Ramírez Cardoso, por haberme apoyado en la parte experimental; de la síntesis en el microondas de mis materiales. Además de prestarme material de laboratorio que llegue a necesitar para realizar mi trabajo.

Al M. en C. Santiago José Guevara Martínez, por el apoyo incondicional que me brindó en el asesoramiento, dentro de la parte de la reacción para determinar la actividad catalítica del DBT. Así como, en el uso del reactor y del cromatógrafo de gases.

Al Dr. Francisco Ung Medina, por el apoyo y asesorías para utilizar el equipo de potencial Z, para el cálculo del punto isoeléctrico.

Al I.Q. Jesús Adrián Hernández Zamilpa, por su apoyo en la redacción de mi tesis.

Al I.Q. Pablo Jahir Peña Obeso, por su gran ayuda durante la preaparacion de los soportes. Además, por compartir sus técnicas de manejo de instrumentos de laboratorio.

Al M. en C. Manuel Robles Melgarejo, por apoyarme y explicarme, durante la determinación de Fisisoción de N₂ en el equipo BET.

Al I.Q. Ana Karen Romero, por apoyarme gratamente, en la parte de la preparación de los soportes; como fue prestarme material y/o reactivos.

A mis maestros, a cada uno a lo largo de toda mi estancia en la facultad, ya que cada uno deja grandes aportaciones en mi vida con sus conocimientos.

A mis hermanos, Jorge Antonio, Rubén Ignacio y Arleth Yanire, por apoyarme y estar siempre cuando los necesito, ser un ejemplo y orgullo para ellos.

A mis sobrinas, Aitana Charlenne y Carmina Antonella, mis angelitos que son una alegría inmensa en mi vida y además de ser siempre mejor para ellas.

A las personas con las que inicié esta aventura en Morelia, mis hermanas, que no fueron de sangre pero sí unidas con un gran corazón, Martha Guadalupe Blancas y Alejandra Medel. Además Juan José, un hermano para mí, con sus regaños, risas, pláticas.

A Victoria Alejandra López Gutierrez, por este proceso de tesis, por esas levantadas a las 7 am, pidiendo a Dios que nos saliera la reacción. Toda esta aventura llamada Tesis, compartir los mejores momentos, el viaje a Querétaro, las risas, desesperaciones, enojos y llantos en cada una de las etapas.

A Felix Alberto Morales Calderón, con él cual reí, lloré, me enojé, gritamos, pero siempre estuvo apoyándome y escuchandome cuando lo necesitaba.

A mis hermanos no de sangre pero sí de corazón, Magdalena León, Madai Tinoco, Elizandro Nava. Personas que en estos 7 años; hemos compartido los mejores momentos, alegrías, llantos, corajes, decepciones. Así como una gran amistad para toda la vida.

A mis amigos, si digo a mis amigos, es porque en cada etapa de mi vida tengo a estas personas en todos esos momentos que vivimos juntos, esa familia que uno elige, gracias por estar siempre ahí para mí.

A mi tía Bertha y mi tío Lodegario, que son como mis segundos padres. Gracias por esa confianza que siempre me han brindado; al resto de mi familia, tías, tíos, primas, primos por el gran apoyo, el cariño, la confianza y el amor que siempre me han demostrado.

Gracias Dios por darme la vida y por permitirme estar aquí.

INDICE

Dedicatoria:	v
Agradecimientos	vi
INDICE DE FIGURAS	xii
INDICE DE TABLAS	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
TABLA DE ACRÓNIMOS	xvii
INTRODUCCION	xviii
CAPITULO 1	1
1. MARCO TEORÍCO	1
1.1. Petróleo.....	1
1.1.1. Componentes del petróleo.....	2
1.1.2. Tipos de petróleo.....	3
1.2. Aspectos generales del azufre.....	4
1.2.1. Azufre como contaminante.....	5
1.2.2. Efectos en el medio ambiente.....	7
1.2.3. Efectos en la salud.....	7
1.3. Normatividad de las emisiones contaminantes.....	8
1.4. Hidrotratamiento.....	10
1.4.1. Esquema de reacción.....	11
1.5. El proceso de hidrodesulfuración.....	13
1.5.1. HDT de dibenzotiofeno.....	14
1.5.2. Eliminación de azufre en la gasolina.....	15
1.6. Catalizadores.....	15
1.6.1. Componentes de un catalizador.....	16
1.6.2. Tipos de catalizadores.....	18
1.6.3. Métodos de preparación de catalizadores.....	18
1.6.4. Catalizadores convencionales utilizados en HDS.....	18
1.6.5. Estructuras de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.....	19
1.7. Técnica Sol-Gel.....	20
1.8. Microondas.....	22

CAPITULO 2	23
2.1. JUSTIFICACIÓN	23
2.2. OBJETIVO	24
2.3.1. OBJETIVO GENERAL	24
2.3.1.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	24
2.3. HIPÓTESIS	25
CAPITULO 3	26
3. METODOLOGÍA	26
3.1. Preparación del soporte.	26
3.2. Punto isoelectrico.	27
3.3. Impregnación de las fases de Ni W y Mo sobre el soporte de Al-Ti.....	29
3.4. Activación de los catalizadores	32
3.5. Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).	33
3.6. Técnicas de caracterización de los materiales	34
3.6.1. Punto Isoelectrico	35
3.6.2. Fisorción de nitrógeno (BET).....	35
3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	36
3.6.4. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución. (SEM).....	36
3.6.5. Análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	37
CAPITULO 4	38
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
4.1. Resultados para punto isoelectrico.	38
4.2. Caracterización de los catalizadores.....	39
4.2.1. Área superficial específica mediante la Fisorción de N ₂ (BET)	39
4.2.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	39
4.2.1.2. Distribución de tamaño y diámetro de poro.....	41
4.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	42
4.2.3. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM).	44
4.2.4. Análisis elemental de energía dispersiva (EDS).	45
4.2.5. Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).	
50	
CAPITULO 5	53
5. CONCLUSIONES	53

REFERENCIAS	55
ANEXOS	62
Anexo 1	62
Anexo 2	65
Anexo 3	66

INDICE DE FIGURAS

No. de figura	Descripción	Página
Figura 1	Petróleo Crudo.	1
Figura 2	Azufre en su estado natural.	5
Figura 3	Ciclo de la lluvia ácida.	6
Figura 4	Rutas de reacción para HDS de DBT.	12
Figura 5	Mecanismo de reacción de HDS del DBT, propuesto por Houlla.	14
Figura 6	Estructura de las partes de un catalizador.	17
Figura 7	Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición.	20
Figura 8	Proceso Sol-Gel.	20
Figura 9	Filtrado de soluciones de PH.	28
Figura 10	Equipo para medir Potencial Z, Nanobrook 90 plus Zeta.	29
Figura 11	Metodología para la preparación de catalizadores.	31
Figura 12	Horno tubular para la activación de los catalizadores.	32
Figura 13	Reactor tipo “batch” 0.5 L de la marca Parr modelo 4842.	33
Figura 14	Cromatógrafo de gases HP 4890.	34
Figura 15	Tipos de poros.	36
Figura 16	Gráfica de resultados de punto isoeléctrico.	38
Figura 17	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW antes de reacción.	40
Figura 18	Cuatro tipos de ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de N ₂ .	41
Figura 19	Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores NiMoW antes de la reacción de DBT.	41
Figura 20	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW (antes de reacción del DBT).	42
Figura 21	Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW (después de reacción del DBT).	43
Figura 22	Micrografía del soporte Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	44
Figura 23	Micrografía del catalizador NiMoW/Al-Ti sintetizado a 15 minutos antes de la reacción de DBT.	45
Figura 24	Perfil EDS del material sintetizado a 15 minutos antes de la reacción de DBT.	45
Figura 25	Zona del análisis EDS del catalizador NiMoW/ Al-Ti a 15 minutos de síntesis antes de la reacción de DBT.	46
Figura 26	En las figuras (a-h) se presentan los diferentes elementos, (a) todos los elementos, (b) Aluminio, (c) Titanio, (d) Níquel, (e) Tungsteno, (f) Molibdeno, (g) Oxígeno, (h) Azufre.	47
Figura 27	Perfil EDS del material, 15 minutos después de la reacción de DBT.	48
Figura 28	EDS del catalizador NiMoW/ Al-Ti a 15 minutos de síntesis después de la reacción de DBT.	48

Figura 29	En las figuras (a-g) se presentan los diferentes elementos presentes después de la reacción del DBT, (a) Aluminio, (b) Titanio, (c) Molibdeno, (d) Tungsteno, (e) Níquel, (f) Azufre, (g) Oxígeno.	49
Figura 30	Porcentaje de conversión y selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoW a dos tiempos durante 5 horas de reacción.	52

INDICE DE TABLAS

No. de tabla	Descripción	Página
Tabla I	Composición aproximada del petróleo.	2
Tabla II	Clasificación del petróleo en base a los grados °API.	3
Tabla III	Contenido de S de diferentes crudos (ligeros y pesados) mexicanos.	6
Tabla IV	Materiales de los que pueden estar hechos los componentes.	17
Tabla V	Volumen gastado de las soluciones para cada PH.	28
Tabla VI	Clasificación de porosidades de acuerdo a la IUPAC.	36
Tabla VII	Valores reportados en el equipo para pH vs Pz.	38
Tabla VIII	Área superficial específica y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS.	39
Tabla IX	Volumen de poro y diámetro de poro de catalizadores de NiMoWS.	42
Tabla X	Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) y porcentaje de conversión de DBT de catalizadores.	50
Tabla XI	Resumen de cantidad de sales necesaria.	68

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta el desarrollo de catalizadores a base de NiMoW usando soportes catalíticos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ asistido por el método hidrotérmico por microondas (MHM) y su evaluación catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT). Este tipo de catalizadores son de gran interés debido a su habilidad para remover el azufre (S) contenido en fracciones del petróleo.

Ahora bien, los materiales presentados en este trabajo se desarrollaron modificando la naturaleza de la fase activa y del soporte convencional de Al_2O_3 . En el cual se plantea la evaluación del dibenzotiofeno mediante la síntesis y caracterización de los catalizadores.

Estos catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas como: Fisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS), actividad catalítica, con lo anterior se obtuvieron resultados relacionados con sus propiedades estructurales, texturales, morfología y área superficial específica de cada uno.

Para evaluar su eficiencia en la remoción de azufre los catalizadores a base de NiMoW/Al-Ti fueron probados en la reacción de HDS de DBT. Los resultados demuestran que los catalizadores muestran actividad moderada en la reacción de HDS de DBT.

Palabras Clave: Hidrodesulfuración, Dibenzotiofeno, Microndas, Catálisis, Hidrotratamiento.

MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NiMoW / Al-Ti CATALYSTS AND ITS APPLICATION IN THE HDT REACTION OF DBT.

Thesis presented by:

P.I.Q Melba Yulay Jiménez Carrillo

Bachelor's Degree in Chemical Engineering March 2018

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña and Dr. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

ABSTRACT

The following work reports the development of NiMoW based catalysts using Al₂O₃-TiO₂ catalytic supports assisted with the hydrothermal method by microwaves (MHM), and its catalytic evaluation in the reaction of Dibenzothiophene's (DBT) hydrodesulfurization (HDS). This kind of catalysts are of great interest due to their ability to remove sulfur (S) content in fractions of petroleum.

However, the materials presented in this work were developed by modifying the nature of active phase and the Al₂O₃ conventional Support. In which the evaluation of dibenzothiophene is proposed by the characterization and Synthesis of its catalysts.

These catalysts were characterized by different analytic techniques such as: N₂'s physisorption, Xrays diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), scattering energy spectroscopy (EDS), catalytic activity, with the above, the related results were obtained with its structural properties, textural, morphology and the specific superficial area of each of them.

To evaluate its efficiency in the sulfur removal the NiMoW/Al based catalysts were tested in the DBT's reaction of HDS. The Results show moderated activity of the catalysts in the DBT's reaction of HDS.

Keywords: Hydrodesulphurization, Dibenzothiophene, Microwave, Catalysts, Hidrotreating.

TABLA DE ACRÓNIMOS

Acrónimo	Descripción
HDS	Hidrodeshulfuración.
MHM	Método hidrotérmico asistido por microondas.
DBT	Dibenzotiofeno.
HDT	Hidrotratamiento.
HC	Hidrocarburo.
GNL	Gas natural líquido.
MMBPD	Millones de barriles por día.
BT	Benzotiofeno.
BNT	Benzonaftotiofeno.
DNT	Dinaftotiofeno.
EPOC	Enfermedades pulmonares obstructivas crónicas.
THDBT	Tetrahidrobenzotiofeno.
CHB	Ciclohexilbenceno.
HDN	Hidrodeshnitrogenación.
Ni	Níquel.
W	Tungsteno.
Mo	Molibdeno.
Al	Aluminio.
Ti	Titanio.
Al ₂ O ₃	Alúmina u óxido de aluminio.
HID	Hidrogenación.
DSD	Desulfuración Directa.
DCH	Diciclohexilo.
DF	Difenilo.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
DRX	Difracción de rayos X.
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
EDS	Análisis elemental de energía dispersiva.
SEM	Microscopía electrónica de barrido de alta resolución.
MTA	Metatungstato de Amonio
HMA	Heptamolibdato de amonio.

INTRODUCCION

Actualmente, una de las principales preocupaciones a nivel mundial, es el creciente índice de contaminación en todos los ámbitos de la naturaleza: aire, agua, y tierra la cual está directamente vinculada con las actividades industriales tendientes a satisfacer las necesidades de la sociedad moderna.

En los últimos 30 años, se ha experimentado una gran variación de las especificaciones de calidad de los combustibles y carburantes. No solo son el resultado de consideraciones acerca de la evolución del diseño de los motores y tecnologías desarrolladas. Sino principalmente son consecuencia de la creciente preocupación por la protección del medio ambiente. Uno de los parámetros destinados a controlar la calidad de los combustibles, es el contenido de azufre; parámetro de suma importancia debido a los problemas que origina tanto al propio equipo, como al medio ambiente y a la salud, ya que provoca un deterioro considerable en la naturaleza por la lluvia ácida; así como edificios y monumentos de las ciudades.

El petróleo crudo, es una sustancia basada en una mezcla compleja de hidrocarburos (HC); los cuales además de tener átomos de Carbono e Hidrógeno en diferente relación. También contienen elementos como Azufre (S), Oxígeno (O), Nitrógeno (N) y metales pesados; principalmente Hierro (Fe), Níquel (Ni) y Vanadio (V), en su estructura molecular. Los procesos de refinación permiten la separación y clasificación de estas moléculas en cortes, según el punto de ebullición, obteniéndose productos de alto valor agregado como: gas natural licuado (GNL), gasolina, diesel, jet fuel, lubricantes y ceras. El consumo de petróleo a nivel mundial se incrementó de 63.12 millones de barriles por día (MMBPD) en 1980 a 94.04 millones de barriles por día (MMBPD) en 2016, representando un incremento del 43.35%. (Prospectiva de petróleo y petrolíferos).

Como es sabido, las emisiones de SO_x producen una serie de problemas de contaminación y, en consecuencia; las regulaciones ambientales en todo el mundo han

reducido drásticamente los límites de contenido de Azufre en los combustibles. Para satisfacer esos límites; la industria de refinación de petróleo ha introducido importantes mejoras en el proceso de hidrodesulfuración catalítica (HDS) de hidrocarburos, que ha sido la ruta tradicional para producir combustibles más limpios y que provocan menos daños al medio ambiente.

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros.

En el proceso de HDS, los compuestos organosulfurados como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) y otros se desulfuran generando hidrocarburos libres de Azufre y H_2S . Los catalizadores comerciales de HDS más utilizados están constituidos por sulfuros de Mo o W promovidos con sulfuros de Co o Ni. Sin embargo, se hacen muchos esfuerzos para mejorar las propiedades del catalizador relacionadas con las fases activas o soportes que apuntan a mejorar los niveles de HDS. Las propiedades físico-químicas y texturales del soporte, tales como el área superficial específica, el tamaño de poro y la acidez; pueden influir profundamente en la dispersión de las especies metálicas activas y en la difusión de reactivos y productos bajo las condiciones de operación de HDS.

Por otra parte, el método para incorporar las especies activas metálicas sobre el soporte; puede influir fuertemente en la actividad de los catalizadores.

Un catalizador, lo podemos definir como una sustancia que aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química sin consumirse. Los métodos para desarrollar catalizadores se pueden llevar a cabo de diversas maneras. En nuestro caso, el método será sol-gel para la síntesis del soporte. La incorporación de sales precursoras de Mo, W y Ni durante la preparación del soporte; tiene la ventaja de minimizar el tiempo y reducir el consumo de energía a menor costo de producción del catalizador. Recientemente, varios autores han reportado las síntesis de catalizadores trimetálicos soportados para HDS con mejores propiedades catalíticas que las presentadas por catalizadores tradicionales de $NiW(Mo)/Al_2O_3$ evaluados a condiciones similares de reacción.

Por otro lado, es de gran importancia el estudio de nanomateriales de tipo trimetálico que puedan incidir en este campo; ya que es bien conocido que, al disminuir el tamaño de partícula, se puede lograr un incremento en el número de sitios activos en el catalizador. Este efecto varía dependiendo de las condiciones de síntesis y el tipo de precursor utilizado.

La técnica de síntesis por microondas se encuentra en la cumbre de la investigación, pero para ello es necesario determinar y confirmar las mejores condiciones que favorecen a dicha experimentación. El motivo por el cual se eligió dicha técnica, es que nos permite obtener grandes beneficios, como son tiempos muy cortos de síntesis, mayor rendimiento, procedimientos económicos y sobre todo ser amigable con el medio ambiente. Sin embargo, la necesidad de emplear altas temperaturas de reacción, su elevado consumo de energía, la volatilidad de ciertos reactivos a altas temperaturas son algunas desventajas de este método.

Tomando como referencia lo anterior, en este trabajo se presenta la síntesis hidrotérmica asistida por microondas de catalizadores de NiMoW soportados en Al-Ti y su aplicación en la reacción de hidrodeshidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

CAPITULO 1

1. MARCO TEORÍCO

1.1. Petróleo

Petróleo, proviene del latín “petroleum”, que se deriva del latín “petra” (piedra) y “oleous” (aceite), Figura 1.

El petróleo entonces llamado también aceite de piedra, es y ha sido un descubrimiento importante en la historia de la humanidad. Por más de trescientos años, México se ha beneficiado de los yacimientos petrolíferos de su territorio, los cuales se han convertido prácticamente en el sostén económico del país. El petróleo, es uno de los recursos económicos más importantes de México; quien tiene más de 12 mil 350 millones de barriles de reservas probadas de este material; lo que convierte al país en uno de los de mayores reservas de crudo en el mundo.



Figura 1. Petróleo Crudo.

Desde el siglo XX, el papel del petróleo en México ha sido esencial, sobre todo desde la creación de Petróleos Mexicanos (PEMEX) en 1938; es y ha sido el pilar económico de la nación. PEMEX es una de las compañías más importantes del país y es la única de la industria que desarrolla toda la cadena productiva, desde la exploración, hasta su distribución y comercialización.

En México, cerca del 88% de la energía primaria que se consume viene del petróleo. Llega a nosotros cada día en una gran variedad de formas; es la principal fuente de insumos para generar la energía eléctrica y permite la producción de combustibles para los sectores de transporte y ambiental. Además, es materia prima para una gran cantidad de productos, como telas, medicinas y una gran variedad de objetos de plástico.

La importancia del producto como fuente de energía y como motor de la economía nacional ha requerido una regulación constante de la industria y sus procesos. Para garantizar la calidad del producto, la administración de los recursos y el cuidado del medio ambiente.

1.1.1. Componentes del petróleo.

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, compuesto en mayor medida de carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre.

La composición aproximada del petróleo se puede observar en la Tabla I:

Crudos	Composición
	% peso
Carbono	84 – 87
Hidrógeno	11 – 14
Azufre	0 – 5
Nitrógeno	0 - 0.2
Oxígeno	0 - 0.5

Tabla I. Composición en % peso de algunos crudos.

Aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos. En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) cerca de 300 hidrocarburos individuales fueron identificados en el petróleo. Alrededor de 200 compuestos de azufre fueron identificados en 20 años de estudios sistemáticos

de 4 tipos de petróleo. Las moléculas de hidrocarburos son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas.

1.1.2. Tipos de petróleo.

Son cientos los compuestos que constituyen el petróleo. Y entre muchas propiedades se pueden diferenciar o caracterizar de la siguiente manera:

- Composición química
- Densidad
- Presencia de azufre

Composición Química: Depende de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos, en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en: parafínico, nafténicos y mixtos.

Por su densidad: La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”. La Gravedad API, se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua. A mayor gravedad API, el petróleo será más liviano. Los petróleos ligeros son los más requeridos en el mercado, y al mismo tiempo los de mayor precio, en la tabla II podemos ver su clasificación:

Petróleo	Densidad (g/cm³)	Gravedad (° API)
Extrapesado	> 1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31. 1 - 39. 0
Superligero	< 0.83	> 39. 0

Tabla II. Clasificación en base a los grados °API.

Por la presencia de azufre:

-Petróleo Dulce (Sweet Crude Oil): es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso; es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina.

-Petróleo Agrio (Sour Crude Oil): es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor. Razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel, dado su menor costo de tratamiento.

En México, los cuatro tipos de petróleo crudo que exporta son:

- Pánuco: Pesado con densidad de 10.0 grados API y 3.0% de azufre en peso.
- Maya. Pesado con densidad de 22.6 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- Istmo. Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso
- Olmeca. Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

1.2. Aspectos generales del azufre.

Elemento químico azufre (S), de número atómico 16, del latín sulphur que significa “quemar”. Es un no metal abundante con un olor característico. El azufre se encuentra en forma nativa en regiones volcánicas y en sus formas reducidas formando sulfuros y sulfosales o bien en sus formas oxidadas como sulfatos. La proporción del azufre en la corteza terrestre es de 0.03-0.1%.

Este no metal tiene un color amarillento Figura 2, amarronado o anaranjado; es blando, frágil, ligero, desprende un olor característico a huevo podrido al combinarse con hidrógeno. Arde con una llama de color azul, desprendiendo dióxido de azufre. Es insoluble en agua pero se disuelve en disulfuro de carbono a temperatura ambiente. La transformación del azufre monoclinico en ortorrómbico; es más estable y muy lenta. Al fundir el azufre se obtiene un líquido que fluye con facilidad formado por moléculas de S. Sin embargo, si se calienta, el color se torna marrón algo rojizo y se incrementa la viscosidad.

Enfriando rápidamente este líquido viscoso, se obtiene una masa elástica, de consistencia similar a la de la goma, denominada: «azufre plástico» (azufre γ) formada por cadenas que no han tenido tiempo de reordenarse para formar moléculas de S; transcurrido cierto tiempo la masa pierde su elasticidad cristalizando en el sistema rómbico.



Figura 2. Azufre en su estado natural.

El azufre es un elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos. Y puede formar compuestos iónicos, así como covalentes y covalentes coordinados. Su empleo se limita principalmente a la producción de compuestos de azufre. Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho. También en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas. En la manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos. Además, en aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos. Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y otros productos.

1.2.1. Azufre como contaminante.

Los óxidos de azufre que son el dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son dos clases de químicos que son las principales causas de la acidificación tanto del suelo como el de las aguas. Ya que los compuestos con

azufre son responsables de dos tercios del total de la lluvia ácida (figura 3). El contaminante principal es el SO_2 , éste se produce en la combustión de carbón y de petróleo crudo. Aunado a esto, la contaminación de azufre que proviene de las emisiones volcánicas, de los mares y suelos.



Figura 3. Ciclo de la lluvia ácida.

El contenido de azufre en el petróleo puede variar del 0.05 al 8% en peso, pero generalmente se encuentra entre el 1 y 4% en peso. Los avances en las técnicas de separación y análisis han facilitado el trabajo de caracterización de estos compuestos en los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT).

Crudo	% Azufre en peso
Árabe AVY	3.0
Maya	3.3
Istmo	1.8
Olmecca	0.8

Tabla III. Contenido de azufre de diferentes crudos (ligeros y pesados) mexicanos.

1.2.2. Efectos en el medio ambiente.

El azufre puede encontrarse en el aire en formas diferentes. Puede provocar irritación en la garganta y ojos de los animales, cuando la forma de adquirirlo es a través de la inhalación del azufre en su fase gaseosa.

Los efectos dañinos del azufre en los animales son: principalmente daños cerebrales, a través de un malfuncionamiento del hipotálamo, y perjudicar el sistema nervioso. Pruebas de laboratorio con animales han indicado que el azufre puede causar graves daños vasculares en las venas del cerebro, corazón y riñones. Además, de que también han indicado que ciertas formas del azufre pueden causar daños fetales y efectos congénitos. Las madres pueden incluso transmitirles envenenamiento por azufre a sus hijos a través de la leche materna. Por último, el azufre puede dañar los sistemas enzimáticos internos de los animales.

Los efectos de los contaminantes sobre la vegetación dependen de una serie de factores. Entre ellos el tiempo de exposición y características morfológicas de las plantas; tales como el tamaño de la hoja, el índice del área foliar y la cobertura.

1.2.3. Efectos en la salud.

El azufre se puede encontrar frecuentemente en la naturaleza en forma de sulfuros. Los compuestos del azufre presentan un olor desagradable y a menudo son altamente tóxicos. En general, las sustancias sulfurosas pueden tener los siguientes efectos en la salud humana:

- Dificultad para respirar.
- Inflamación de las vías respiratorias
- Efectos neurológicos
- Alteración de la circulación sanguínea
- Daños cardiacos
- Efectos en los ojos y en la vista

- Fallos reproductores
- Daños al sistema inmunológico
- Desórdenes estomacales y gastrointestinales
- Daños en las funciones del hígado y los riñones
- Defectos en la audición
- Alteraciones del metabolismo hormonal
- Efectos dermatológicos
- Asfixia y embolia pulmonar

El dióxido de azufre (SO₂) también se ha asociado a problemas de asma y bronquitis crónica, aumentando la morbilidad y mortalidad en personas mayores y niños. Los asmáticos y las personas con enfermedades pulmonares obstructivas crónicas (EPOC) y con problemas cardíacos son los más sensibles a los efectos del SO₂.

Curiosamente, a pesar de ser un contaminante muy perjudicial, es también un aditivo alimenticio muy utilizado al tener características conservantes y antibacterianas. Se conoce como E220 y se emplea en vinos, los famosos sulfitos, cervezas, zumos, caramelos, yemas de huevo y otros productos con huevo. En cuanto a los efectos de su consumo, en dosis bajas provoca irritaciones en el tubo digestivo y hace inactiva la Vitamina B. En grandes dosis puede provocar dolores de cabeza, náuseas, vómitos, alergia, irritación de los bronquios y asma.

1.3. Normatividad de las emisiones contaminantes.

Los países desarrollados están respetando los límites de contenido de azufre (S), pero en base a esto; se están rebasando las capacidades de los procesos tecnológicos, con los que se cuentan actualmente para eliminar o disminuir la cantidad de S en los procesos del petróleo. Los laboratorios de investigación de las principales compañías petroleras; se han estancado en la idea de que ya no se puede hacer nada sobre catalizadores para los procesos de HDS, ya que las

necesidades están cubiertas. En la actualidad, necesitamos una gran cantidad de gasolina, diesel y combustóleo; productos que en condiciones normales no se pueden obtener fácilmente del petróleo. Es por eso, que se requieren catalizadores que cumplan con las normas establecidas, para la protección del medio ambiente y el cuidado del planeta Tierra. Con materiales eficientes, en menor tiempo y con bajo costo para la eliminación en específico del S.

Las normas ambientales del cuidado de contaminación son cada vez más estrictas, respecto a las emisiones como lo dicen las normas:

NOM-086-SEMARNAT, cumple con las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección del ambiente.

NOM-105-SEMARNAT, que establece los niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas de azufre, que provienen de los procesos químicos.

NOM-137-SEMARNAT, controla las emisiones de compuestos de azufre.

NOM-085-SEMARNAT, contaminación atmosférica.

NOM-042-SEMARNAT, establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales, partículas provenientes del escape de los vehículos automotores, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel.

En el 2006, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales en base a la norma NOM-086 especifica la calidad de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Que obligaba a PEMEX a importar gasolina con un límite máximo de 30 partes por millón (ppm) de azufre para todo el país. Sin embargo, PEMEX se amparó ante la NOM 86 porque le era imposible modernizar e instalar las plantas en los tiempos previstos por la norma de SEMARNAT y repartir así en todo el país gasolina Premium Ultra Baja en Azufre.

En 2013 y con la nueva Ley de Hidrocarburos, la responsabilidad sobre las gasolinas y su calidad pasó a manos de la Comisión Reguladora de Energía (CRE).

Con el amparo de PEMEX y la posibilidad de que haya importadores privados de gasolina, quedaba un vacío legal y la CRE decidió crear la norma emergente la NOM-EM-005-CRE-2015 en octubre de 2015 para homologar la calidad de la gasolina y que a partir del 31 enero de 2016 toda la gasolina que entre al país debe ser ultra baja en azufre o con un contenido de azufre de 30 ppm en promedio, sin rebasar un contenido máximo de 80 ppm.

A nivel internacional, las normas de otros países señalan límites en los niveles de azufre menores. Por ejemplo, en la Unión Europea el límite es de 10 ppm en las gasolinas; en Estados Unidos y Japón también es de 15 a 30 ppm y en Brasil es de 80 ppm. Para lograr una disminución importante del azufre a la atmósfera; se necesitan nuevos materiales y procesos de tecnología avanzada que permitan separar los compuestos órgano-azufrados presentes.

1.4. Hidrotratamiento.

El principal objetivo del Hidrotratamiento es: reducir los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos. El HDT, es una de las operaciones más importantes que se llevan a cabo durante la refinación del petróleo. Se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas; con el fin de lograr mejorar la calidad de productos. Este proceso ha cobrado una gran importancia en la actualidad, debido a que a partir de este proceso se disminuye la cantidad de impurezas en el petróleo; como el azufre (S , S_2 , S_8), nitrógeno (N_2) y algunos metales como el vanadio (V) que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos.

Algunas reacciones que se llevan comúnmente en el proceso de hidrotratamiento:

- Eliminación de azufre por HDS para formar H_2S .
- Eliminación del nitrógeno por HDN en forma de NH_3 .
- Eliminación de diolefinas para formar parafinas y naftenos.
- Hidrogenación de compuestos no aromáticos para formar naftenos.
- Eliminación de oxígeno para formar H_2O .

- Descomposición y eliminación de organometálicos, mediante retención de estos metales en el catalizador.

Aquí la gran importancia del HDT, ya que, al remover el azufre contenido en los hidrocarburos, se evitan problemas de:

- Corrosión del equipo de proceso.
- Disminución de la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de los catalizadores del proceso de reformación catalítica.
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles ya que pueden ser el origen de lluvia ácida. (Cruz, 2005).

1.4.1. Esquema de reacción.

La reacción de HDT, es exotérmica e irreversible bajo las condiciones típicas de proceso. Actualmente, la información termodinámica disponible de compuestos presentes en fracciones pesadas es muy limitada; sin embargo, proporciona información para la HDS del DBT. Los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular en general, son más activos que los BT y DBT presentes en el crudo, debido a su solubilidad y propiedades químicas.

En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos; siempre y cuando éstos no sean cuatro o más. En cuyo caso, la reactividad de los compuestos se incrementa con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes.

En lo general, las variables de proceso en la reacción de DBT, y por tanto en HDS, son la temperatura, presión y presión parcial. Estudios cinéticos han demostrado que la velocidad de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre, así como el aumento tanto de la temperatura como de la presión parcial de H₂ y velocidades espaciales bajas.

Uno de los mayores retos del HDS de diesel y otros derivados del petróleo es: la optimización de las condiciones de proceso. Así como de los sistemas catalíticos empleados. Con el fin de remover los compuestos refractarios que contengan azufre y nitrógeno y adicionalmente el contenido de aromáticos.

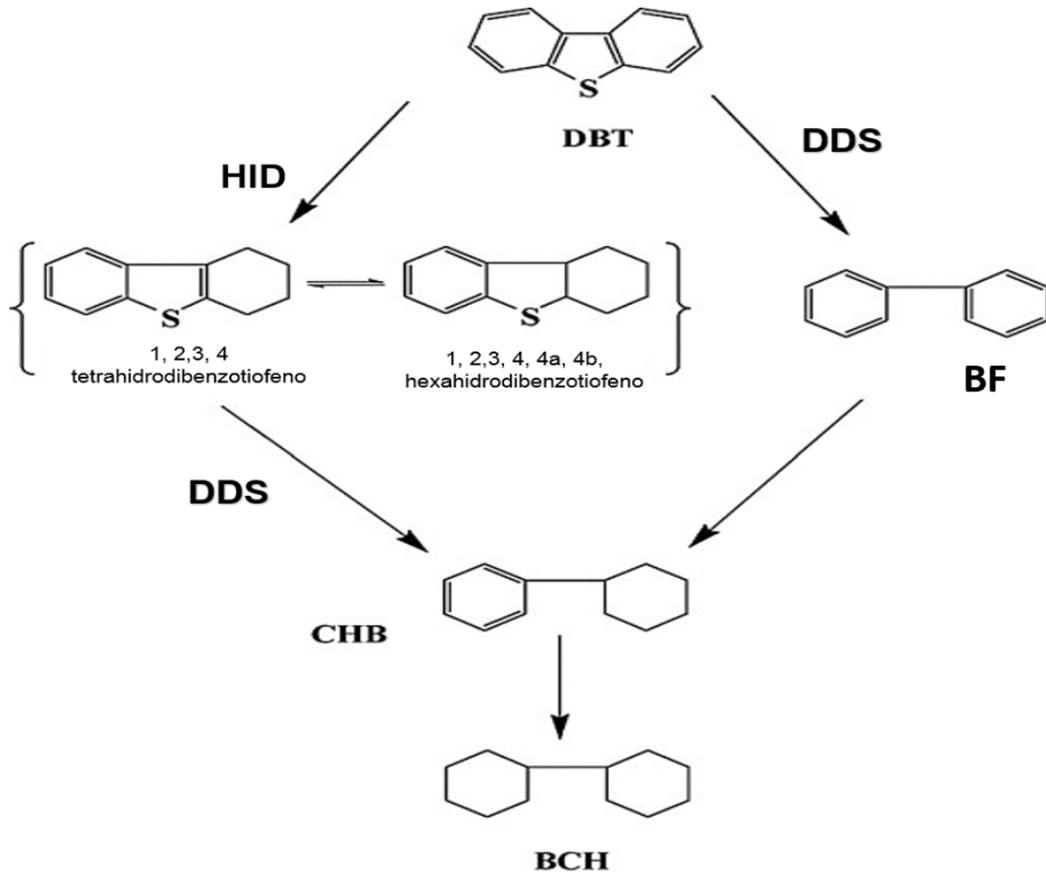


Figura 4. Rutas de reacción para HDS de DBT.

La HDS, se lleva a cabo después de la hidrogenación de un anillo aromático; en donde el DBT, primeramente, es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) o en algunos casos el hexahidro-dibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB). A esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID).

La hidrogenólisis, en donde el azufre del DBT es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le denomina desulfuración directa (DDS). (Houlla, et al., 1978).

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

1.5. El proceso de hidrodesulfuración.

La HDS, es un hidrotratamiento que se aplica a crudos pesados; livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son: mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad. Durante el proceso, se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

Durante este proceso se depositan sobre los catalizadores carbón y metales que no han sido totalmente extraídos en procesos previos. Que compiten con los compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador disminuyendo su actividad durante el tratamiento.

El uso de catalizadores en las reacciones de HDS, se comenzó a utilizar desde los años 1940 hasta la actualidad. Encontrándose al paso de éstos que los catalizadores con mayor actividad y con menor costo son los de Co, Ni, Mo, W, junto con sus mezclas.

Aunado a esto, el nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores. Entre ellos, la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar, de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.). Además, de las condiciones de reacción (presión, temperatura, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido. Porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

En el proceso de HDS, la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y puesta en contacto con un catalizador; y pasada por un catalizador; bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. En un proceso así, el objetivo es: el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados, en tal paso de desdoblamiento. En este proceso, el objetivo es: convertir tanto como sea posible el contenido de azufre orgánico en hidrocarburos.

1.5.1. HDT de dibenzotiofeno.

En este mecanismo, el compuesto azufrado y el hidrógeno se adsorben en sitios adyacentes de la superficie del catalizador generando productos. Para el DBT, el mecanismo de hidrodesulfuración de la Figura 5, propuesto por Houalla en 1978, ha sido ampliamente aceptado.

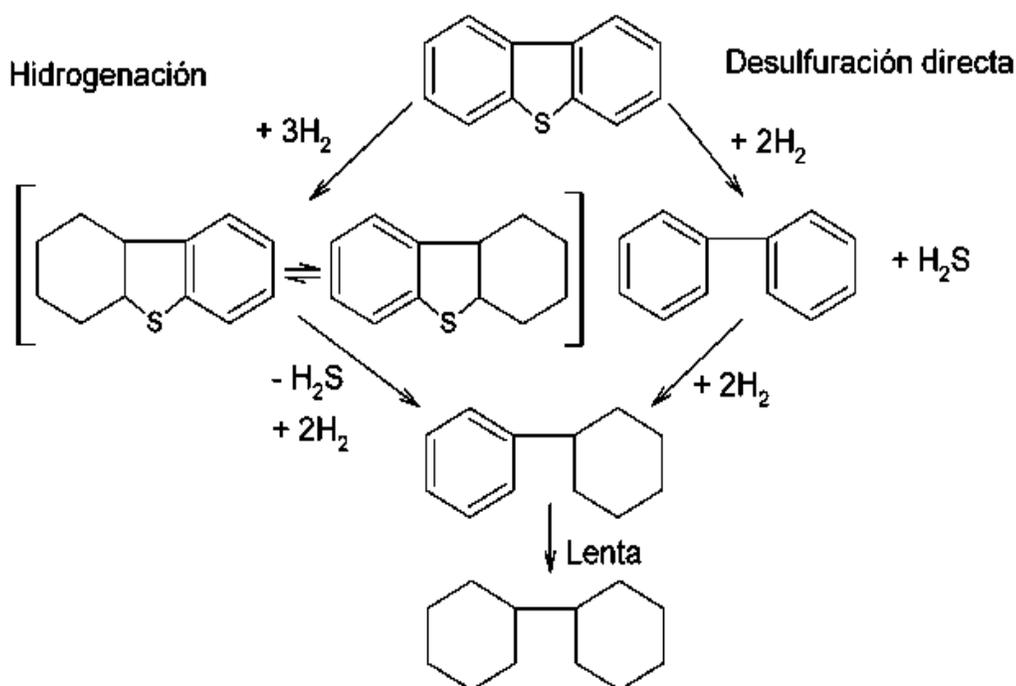


Figura 5. Mecanismo de reacción de HDS del DBT, propuesto por Houalla.

Las dos rutas de reacción de este mecanismo son: la hidrogenólisis directa (derecha) y la hidrogenación del anillo aromático, antes de la hidrogenólisis (izquierda).

1.5.2. Eliminación de azufre en la gasolina.

Recientemente, la industria de la refinación ha logrado un enorme progreso en el desarrollo de catalizadores más activos y procesos más económicos para remover el azufre de la gasolina. Al mismo tiempo, las refinerías a lo largo del mundo han demostrado que los combustibles de bajo azufre pueden ser producidos con costos razonables mediante la tecnología actual.

La capacidad de las refinerías para reducir los niveles de azufre aún más, depende de varios factores a considerar.

- * Los niveles de azufre en los combustibles actualmente producidos
- * La configuración de la refinería
- * La disponibilidad de equipos de desulfuración
- * La calidad del petróleo crudo usado
- * El tipo y la calidad de los combustibles que se producen.

1.6. Catalizadores.

El término catalizador fue introducido por J. J. Berzelius en 1835, para referirse a cualquier sustancia que, con su presencia provoca reacciones químicas. Que, de otro modo, no ocurrirían. Más tarde, en 1902 W. Ostwald dio una definición más ajustada. Él definió un catalizador como: una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso. En 1981, finalmente, la definición aceptada por la IUPAC es la siguiente: “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción, sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma, el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”. En el caso de catalizadores sólidos, la superficie catalítica ofrece un camino para efectuar la reacción. Camino que está formado por una serie de transformaciones parciales. Cuyas energías de activación son todas significativamente más pequeñas que la energía de activación del proceso térmico. Por tanto, el catalizador, además de aumentar la velocidad de la transformación, puede cambiar la selectividad de una reacción si el nuevo camino es capaz de favorecer o de dificultar la formación de determinados productos finales (Averill, 1999). Los catalizadores de metales

nobles se reportan como los sulfuros más activos. Se pueden encontrar grandes diferencias, con respecto a las actividades del catalizador, que depende de la naturaleza de los reactivos, del soporte, las condiciones de la activación del catalizador y las condiciones de operación.

En algunos casos, un catalizador consiste en diminutas partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa, llamada soporte y el material activo suele ser un metal puro o una aleación. Estos catalizadores soportados para distinguirlos de los no soportados o másicos suelen contener sustancias llamadas promotores, que incrementan la actividad catalítica.

1.6.1. Componentes de un catalizador.

Pueden estar compuestos por diversas sustancias y cada una aporta características especiales al conjunto.

Componentes:

- Soportes: Sirven de matriz sobre el que se deposita el agente catalítico; aportan al conjunto:

-Alta porosidad, aumentando así la superficie efectiva al extenderse el agente activo en una capa delgada.

-Alta estabilidad, manteniendo las partículas catalíticas suficientemente separadas como para impedir su unión por cohesión y fusión por efecto de la presión y la temperatura (sinterización).

-Reducción de la sensibilidad a los inhibidores por aumento de la superficie activa.

-Mejora de las propiedades del agente catalítico por interacción química.

- Agentes activos: Intervienen en la reacción química modificando su desarrollo (los propios catalizadores).
- Promotores: Aditivos que aumentan la actividad del catalizador; pueden ejercer diferentes acciones:

-Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador.

-Distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.

-Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.

- Inhibidores: Reducen la actividad del catalizador bloqueando los centros activos; se utilizan cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción. Pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador.

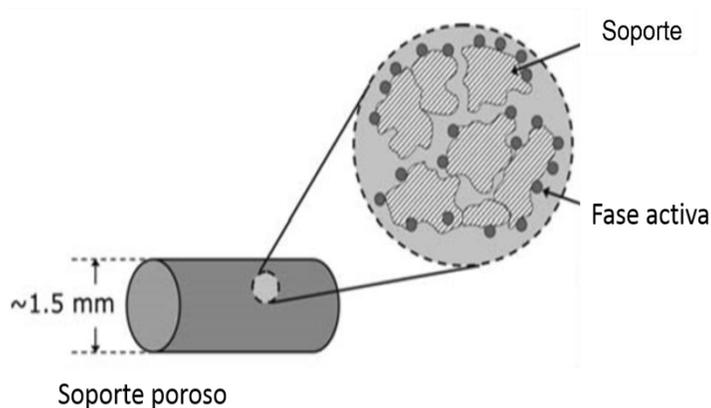


Figura 6. Estructura de las partes de un catalizador.

Aunque los promotores son adicionados relativamente en pequeñas cantidades; es decisivo para el catalizador.

Componente	Material	Ejemplos
fase activa	Metales óxidos metálicos sulfuros metálicos	nobles: Pt, Pd básicos: Ni, Fe, metales de transición: MoO ₂ , TiO metales de transición y del grupo IIIA: SiO ₂ , MgO, TiO ₂
Promotor	óxidos metálicos	alcalinos o alcalinotérreos: K ₂ O, PbO
Soporte	óxidos metálicos o carbones estables	Óxidos metálicos del grupo IIIA, de alcalinotérreos y de metales de transición: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, zeolitas

Tabla IV. Materiales de los que pueden estar hechos los componentes (Tabasco, U. J. (s.f.). Catalizadores.)

1.6.2. Tipos de catalizadores.

- ✓ Catalizadores soportados: son aquellos en los que se utiliza un material de soporte para dispersar la fase activa en su superficie.
- ✓ Catalizadores másicos o no soportados: están exclusivamente constituidos por sustancias activas y en la industria del petróleo no son muy frecuentes utilizarlos.
- ✓ Catalizadores heterogéneos: es mucho más estable y se degrada mucho más lento.
- ✓ Catalizadores homogéneos: son aquellos que están presentes en la misma fase con respecto a los reactivos, es más fácil de separar.

1.6.3. Métodos de preparación de catalizadores.

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en forma de polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la depositación sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos, como son:

- * Impregnación
- * Precipitación
- * Mezclado
- * Sulfhridración
- * Pulverización
- * Electro-deposición

1.6.4. Catalizadores convencionales utilizados en HDS.

Todos los catalizadores utilizados para HDS, consiste en metales en una base porosa (óxidos de Al, Ti, Mg). Los metales se dispersan en una delgada capa sobre toda la superficie del soporte dentro de los poros.

El Cobalto y el Molibdeno son los dos metales más utilizados como catalizadores de hidrosulfuración, normalmente se emplean juntos en los

catalizadores ya que esta combinación es la menos sensible a los venenos y la más aplicada en la HDS. Otra combinación de metales es la de Níquel y molibdeno, pero a diferencia de la anterior, ésta es más activa para la HDS y consume más hidrógeno por mol de azufre eliminado que los catalizadores de Co y Mo.

1.6.5. Estructuras de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS, corresponde a una superficie empacada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo(W), las fuerzas entre placa y placa de átomos de azufre son de tipo Van Der Waals (Daage y Chianelli, 1994).

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

- ψ Sitios arista: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuesto al ambiente reaccionante como se muestra en la figura 7, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).
- ψ Sitios borde: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de los planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

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

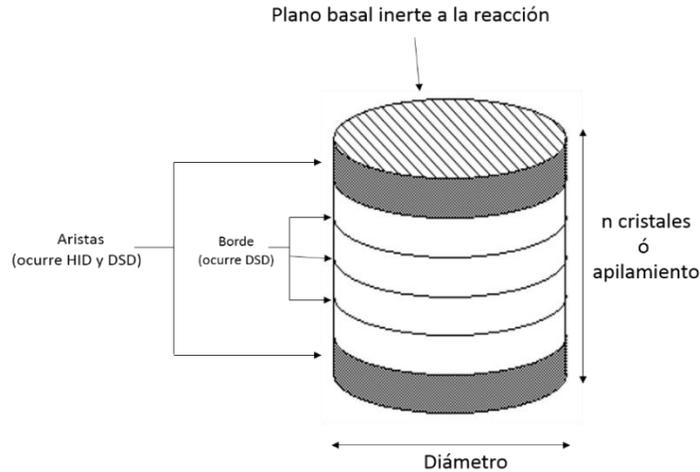


Figura 7. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición.
(Daage y Chianelli, 1994).

1.7. Técnica Sol-Gel.

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicas a temperaturas considerablemente bajas. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo, este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros; los cuales presentan un gran potencial tecnológico (De León, 2008).

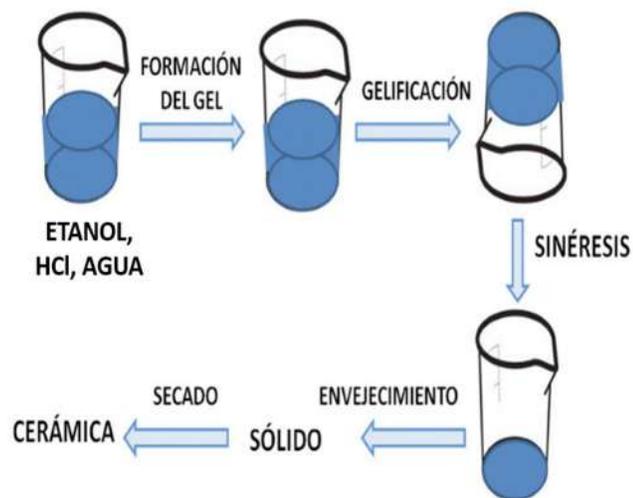


Figura 9. Proceso de Sol-Gel

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación. Estas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, éste último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen un sol. Es decir, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (Si OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al eliminarse el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso; lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas; dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son: la temperatura, del tipo de catalizador. Así como de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación. El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento; siendo éste, un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento, ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel además de que también puede ocurrir una disolución y precipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel.

Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba

del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera; mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada (Dimitirev, et al., 2008).

1.8. Microondas.

En la actualidad, los equipos de microondas científicos están disponibles comercialmente y están generando una creciente popularidad como una herramienta para la síntesis química en el laboratorio.

La síntesis por microondas representa una técnica alternativa para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos. La optimización de rendimientos y la obtención de productos en un menor número de pasos. Sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones.

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con muy baja dispersión de tamaño. Aunque no siempre se logra un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energías de colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica, y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa para la síntesis de materiales a escala nanométrica. Dado que es un método rápido, uniforme y efectivo. Que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes.

CAPITULO 2

2.1. JUSTIFICACIÓN

La industria de la refinación del petróleo presenta una creciente preocupación, por este recurso no renovable. Además, de un reto mayor; hacer cumplir las estrictas normas para la producción de combustibles de mejor calidad. En los países más desarrollados el límite permitido de azufre es de 10 ó 15 ppm. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en México de acuerdo con la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 exige que se produzcan combustibles con 15 ppm de azufre, por lo que enfrenta una problemática seria dado que se producen de 30 hasta 80 ppm. Es por esta razón que los catalizadores para HDS se han convertido en un importante tema de estudio. Desarrollar tecnologías que permitan obtener combustibles más limpios y disminuir la contaminación ambiental.

Actualmente el proceso de hidrodesulfuración ha venido cobrando gran importancia debido a que los productos derivados del petróleo han causado daños en el ambiente por los altos contenidos de azufre. De ahí que se necesite eliminar o disminuir la cantidad de azufre presente en el crudo. Ya que es una impureza contaminante y que al estar presente en la combustión de los automóviles y equipos que utilizan gasolina o diesel causan corrosión en los motores y envenenamiento de los mismos.

Además, es una de las principales preocupaciones a nivel mundial, debido al creciente índice de contaminación en todos los ámbitos de la naturaleza. Actualmente, los catalizadores empleados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con estas nuevas normas. Por lo que es urgente y de importancia desarrollar catalizadores con mejores propiedades texturales, superficiales y estructurales, las cuales les permitan obtener mayor remoción de azufre en las reacciones de HDS.

2.2. OBJETIVO

2.3.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar catalizadores de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti utilizando el método hidrotérmico asistido por microondas y realizar su evaluación en la HDS de DBT.

2.3.1.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar el efecto del tiempo de síntesis en el método hidrotérmico asistido por microondas sobre las propiedades texturales, estructurales, superficiales y morfológicas de catalizadores a base de sulfuro de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti.
- Evaluar los catalizadores a base de sulfuros NiMoW en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) para estudiar su eficiencia en la remoción de azufre.

2.3. HIPÓTESIS

Utilizando el método asistido por microondas obtener catalizadores a base de sulfuros de Ni Mo W soportados en óxidos mixtos de Al-Ti con mejores propiedades para la remoción de azufre en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno comparados con un catalizador comercial.

CAPITULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1. Preparación del soporte.

La preparación del soporte se realizó mediante el proceso Sol-Gel usando como precursores alcóxidos (tri-sec-butóxido de aluminio y butóxido de titanio IV), con relación atómica Ti/Al de 80-20%, el cual se obtuvo de la manera siguiente:

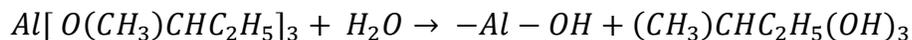
- a) En un vaso de precipitados se adicionaron 122 ml de isopropanol como solvente, con agitación mecánica constante y calentamiento a 60 °C.
- b) Alcanzada la temperatura, se adicionaron 3.56 ml de butóxido de titanio y posteriormente 16.62 ml del tri-sec-butóxido de aluminio, manteniendo constante la temperatura a 60° C y la agitación mecánica durante una hora.
- c) Mientras pasaba el tiempo se preparó la solución para la reacción de hidrólisis: agua destilada, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado a relación 13: 8.5: 5.5: 0.5 ml respectivamente.
- d) Una vez transcurrido el tiempo, el sistema fue enfriado en baño de hielo hasta la temperatura de 3°C.

Una vez alcanzada la temperatura, se adicionó 4 ml de la solución de hidrólisis, por goteo manteniendo temperatura y agitación mecánica constante, hasta la formación de un gel.

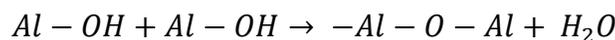
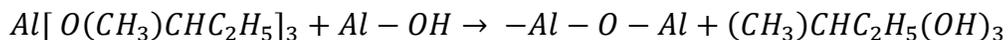
Durante la adición de la solución ocurren reacciones de hidrólisis y condensación. Estas reacciones se presentan de la siguiente manera:

Para el tri-sec-butóxido de aluminio:

Hidrólisis

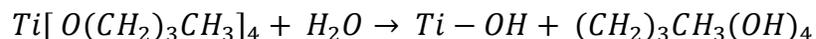


Condensación

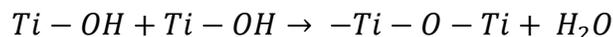
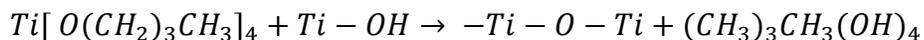


De la misma manera para el butóxido de titanio

Hidrólisis



Condensación



- e) Una vez formado el gel, la agitación se detuvo y fue colocado en un congelador para envejecerlo por 24 horas a temperatura aproximadamente de -3°C , durante este tiempo, siguieron ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación.
- f) Transcurrido el tiempo de envejecimiento, el gel fue retirado y secado a temperatura ambiente de 10 a 12 días. Exponiendo el material en vidrios de reloj o cristalizadores grandes para permitir la evaporación lenta del solvente y agua, obteniendo como productos sólidos, a los cuales se les llama Xerogeles.
- g) Posteriormente, el material seco fue calcinado a 500°C durante 4 horas, este tratamiento se hizo con la finalidad de obtener el óxido mixto, remover materia o residuos que quedaron durante la preparación y dar estabilidad al soporte.
- h) Con la finalidad de darle uniformidad al tamaño de las partículas, el soporte obtenido fue tamizado en mallas número 25-40.

3.2. Punto isoeléctrico.

El punto isoeléctrico se define como el pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas que aportan los grupos ionizables de una molécula. En el punto isoeléctrico la carga neta de la molécula es cero (0).

Para calcular el punto isoeléctrico de los soportes, se prepararon soluciones salinas de KCl de concentración 1 mili molar con variaciones de pH de 3.5 a 7 utilizando NaOH y HCl respectivamente.

- a) En un vaso de precipitados se colocó 150 ml de agua desionizada, como solvente, con agitación mecánica constante y sin temperatura.
- b) Se agregaron 0.01117 gr de KCl y así se tuvo una solución con una concentración de 1 mili molar y se midió el pH.
- c) Una vez disuelto, se comenzó a agregar HCl con micro-pipeta para alcanzar un pH de 3.5 utilizando un volumen de 0.18 microlitros.
- d) Para todos los pH ácidos se utilizó HCl 0.1 molar y para los pH básicos se utilizó NaOH 0.1 molar.

A continuación, se presentan los volúmenes utilizados para cada una de las soluciones:

pH	Volumen (microlitros)
3.5	0.18
4	0.13
5	0.08
6	0.03
7	0.16

Tabla V. Volumen gastado en cada solución de pH.

- e) Teniendo preparadas cada una de las soluciones, 20 ml de ellas se filtraron por un micro filtro de 0.40 μm .



Figura 9. Filtrado de soluciones de pH.

- f) La solución filtrada se guardó en un frasco ámbar, para posteriormente utilizarlo en el equipo Nanobrook 90 plus Zeta Particle Size & Zeta Potential Analyzer.
- g) Ya en el equipo se colocó 0.02 gr de soporte Al-Ti en una celda y 1 ml de las soluciones preparadas de KCl de pH de operación 3.5 a 7, y se midieron en el equipo Nanobrook 90 plus Zeta Particle Size & Zeta Potential Analyzer, de la marca Brookhaven Instruments.



Figura 10. Equipo para medir Potencial Z, Nanobrook 90 plus Zeta.

3.3. Impregnación de las fases de Ni W y Mo sobre el soporte de Al-Ti.

Los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados por el método asistido por microondas con relación atómica constante $Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5$; y una relación molar de Mo: W 1:1 (18% en peso). Como precursores se utilizaron: heptamolibdato de amonio (HMA), metatungstato de amonio (MTA) y nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Síntesis a 10 minutos (muestra a)

Las sales de amonio, el nitrato de níquel y el soporte fueron disueltos en 16 ml de agua desionizada y agitación constante para obtener una solución de color verde claro. La solución resultante se vertió dentro de un vial de 30 ml para colocarlo dentro del equipo de microondas Microwave Synthesis Monowave 300 (Anton Parr). Las condiciones de operación en el equipo fueron:

Temperatura 120°C

Sin agitación

Tiempo de 10 min

Rampa de calentamiento de 2° C/min

Concluido el tiempo de reacción, se retiró el vial del equipo, y la solución resultante se guardó en un frasco color ámbar, para posteriormente realizar los lavados. Transcurridas 24 horas, se filtró la solución y se realizó únicamente un lavado, y se dejó secar a temperatura ambiente. Después del lavado el sólido se mantiene a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó calcinación en una mufla por 12 horas a 500°C.

Síntesis a 15 minutos (muestra b)

Se realizó el mismo procedimiento que la muestra a, modificando el tiempo de síntesis. Las condiciones de operación en el equipo fueron:

Temperatura 120°C

Sin agitación

Tiempo de 15 min

Rampa de calentamiento de 2° C/min

Concluido el tiempo de reacción, se retiró el vial del equipo, y la solución resultante se guardó en un frasco color ámbar, para posteriormente realizar los lavados y proceder con los siguientes pasos como en el caso de la muestra a.

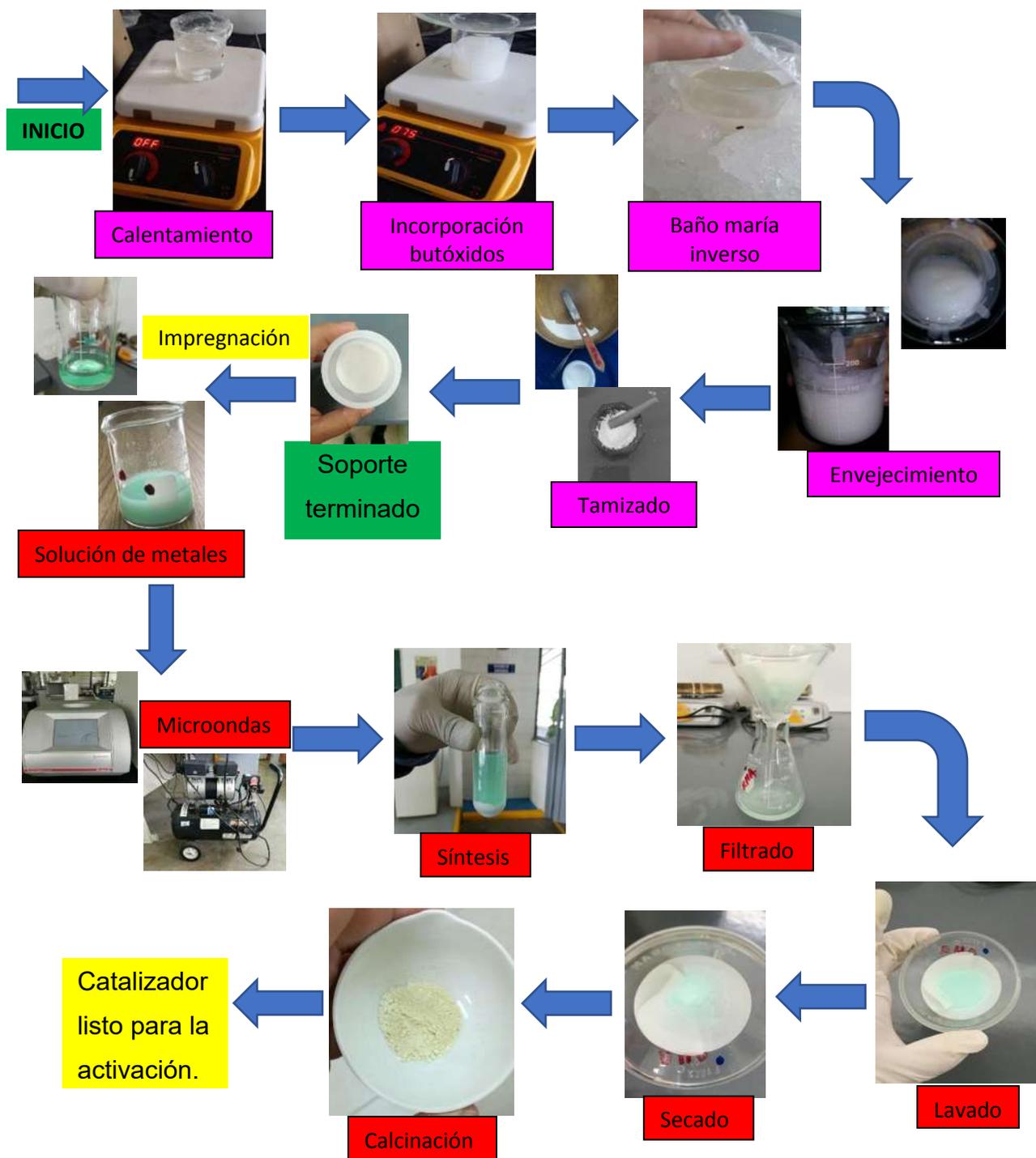
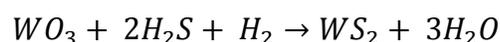
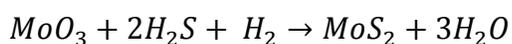


Figura 11. Metodología para la preparación de catalizadores.

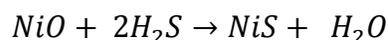
3.4. Activación de los catalizadores

Para la activación de los catalizadores (calcinados) se procedió a ingresar los materiales a un horno tubular con atmósfera de H_2S/H_2 (15% v/v) desde una temperatura ambiente hasta $400^\circ C$. La temperatura adecuada para la activación va desde los $200^\circ C$ hasta los $500^\circ C$, pero es más recomendable entre los 350 y los $400^\circ C$ (Alonso, et al., 2002, Rivera Muñoz, et al 2004). En esta etapa los óxidos metálicos presentes en el soporte se convierten en fases activas para la HDS (sulfuros metálicos).

De acuerdo a las reacciones siguientes:



Para la activación del níquel utilizado como promotor en estado NiO, es sulfurado de acuerdo a la siguiente reacción:



Pasos para la activación; primeramente, se midió los flujos para ambos gases, y posteriormente se realizó la activación, donde en 2 horas y 35 minutos alcanzó la temperatura de $400^\circ C$, ya estando en esta temperatura se mantuvo ahí durante 4 horas, para posteriormente llegar hasta la temperatura ambiente, para su posterior caracterización y evaluación catalítica.



Figura 12. Horno tubular para la activación de los catalizadores.

3.5. Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

Los catalizadores activados y sulfurados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Las pruebas fueron llevadas a cabo en un reactor de 0.5 L tipo “batch”, a 350 °C, 400 psi y 400 rpm, durante 5 horas y empleando 0.5 gr de catalizador.



Figura 13. Reactor tipo “batch” 0.5 L de la marca Parr modelo 4842.

- El reactor fue alimentado con 2.7 g de dibenzotiofeno 98% y 75 ml de decahidronaftaleno (cis + trans 98%).
- El reactor se purgó 3 veces con H₂, presurizándolo hasta llegar a 100 psi y liberando la presión; con la finalidad de eliminar el oxígeno y finalmente se cargó con 160 psi de hidrógeno y se comenzó a calentar.
- Alcanzada la temperatura y mientras transcurría la reacción, se tomaron muestras líquidas cada 30 minutos de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 y 300 minutos. Éstas fueron analizadas por cromatografía de gases, en un equipo de HP 4890.



Figura 14. Cromatógrafo de gases HP 4890.

La cromatografía, es una técnica que permite, separar e identificar compuestos químicos en mezclas complejas, contando siempre con una fase móvil y una fase estacionaria.

El análisis cualitativo está basado en los tiempos y volúmenes de retención y el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas bajo la curva de los picos y estos resultados se reflejan en forma de gráficos llamados cromatogramas. La actividad catalítica se midió en términos de % de conversión de dibenzotiofeno al ir transcurriendo el tiempo de reacción.

3.6. Técnicas de caracterización de los materiales

La composición química además de ser un factor importante para la actividad de un catalizador, en muchos casos las características físicas, influyen para la selectividad del catalizador. A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, texturales y superficiales.

3.6.1. Punto Isoeléctrico

Se define como el pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas que aportan los grupos ionizables de una molécula. En el punto isoeléctrico la carga neta de la molécula es cero.

Primeramente, se mide el potencial Z para poder graficar en base al pH y así obtener el punto isoeléctrico de cada soporte (R.O. James, 1987).

En el eje "x" se coloca el pH de cada una de las soluciones preparadas, y en el eje "y" se coloca la medición de la potencia Z de las mismas.

3.6.2. Fisisorción de nitrógeno (BET)

La técnica de Fisisorción de gases es la más usual en la determinación de área superficial y distribución de tamaño de poro de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar mediante una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc. El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (Sing K, 1985).

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como ultramicroporos, y de acuerdo al tipo de poro (figura 15), la IUPAC los clasifica como poros cerrados (a), poros abiertos (b, c, d, e, f), poros discontinuos (b, f), poros continuos (e), poros cilíndricos (c,

f), poros de entrada angosta (b), poros en forma de embudo (d) y poros en forma de rendija (g) (Leofanti G, 1998).

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

Tabla VI. Clasificación de porosidades de acuerdo a la IUPAC.

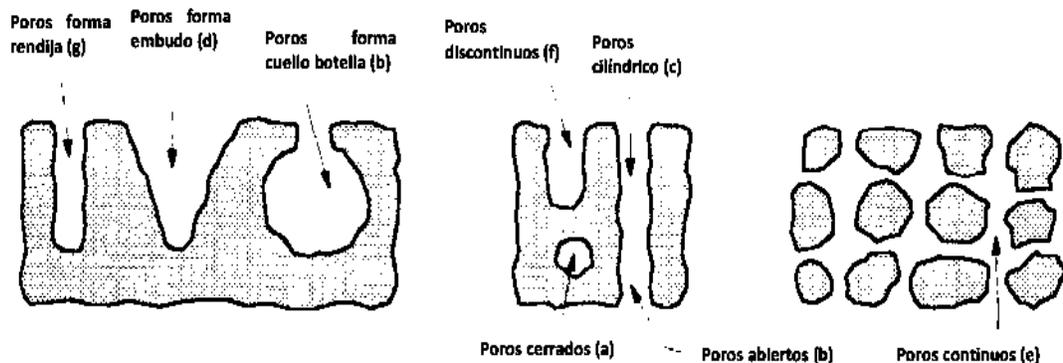


Figura 15. Tipos de poros

3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es fundamental, no destructiva de caracterización estructural, la cual nos ayuda a determinar las distancias interplanares y cristalinidad de una muestra. La cual se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina. Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 1 \AA (10^{-10} m). Se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma (Nanocentro, IPN).

3.6.4. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución. (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para examinar la morfología de los polvos de síntesis, así como las superficies de los materiales.

Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz, y así obtiene una imagen tridimensional de la superficie de las muestras, permitiendo la observación y la caracterización de los materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir o bombardear en la muestra un haz de electrones que hace que aparezcan diferentes señales, las cuales son utilizadas para formar una imagen. (A. M. Balu, 2009)

3.6.5. Análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Con la técnica EDS es posible obtener información acerca de la composición química de este tipo de materiales y saber si existen impurezas de otros elementos sin embargo no es posible hacer una cuantificación. El análisis químico va en conjunto con la microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico de barrido mediante el uso de un detector de rayos X. Los requisitos indispensables que se deben cumplir en las muestras son; estar completamente en ausencia de líquido y ser conductoras de corriente. Este último requisito se cumple, por lo general en los metales, pero no así en otros materiales, por lo que es necesario estando lista la muestra recubrirla con una capa de algún material conductor tal como carbón u oro, para que circule la corriente eléctrica (Delannay, 1984).

CAPITULO 4

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Resultados para punto isoeléctrico.

pH	Pz
3.5	-114.94
4	22.84
5	20.38
6	16.58
7	22.57

Tabla VII. Valores reportados en el Equipo para pH vs Pz.

A continuación, se presenta en la figura 16, la gráfica en la cual, se muestra los valores del punto isoeléctrico para el soporte Al-Ti antes de la impregnación de los metales. Se observa que el punto isoeléctrico se encuentra entre 3.8 y 3.9 aproximadamente. Debido a que la solución que contiene los precursores de las fases activas se encuentra a un pH de 3.9, no fue necesario modificarlo para realizar la impregnación.

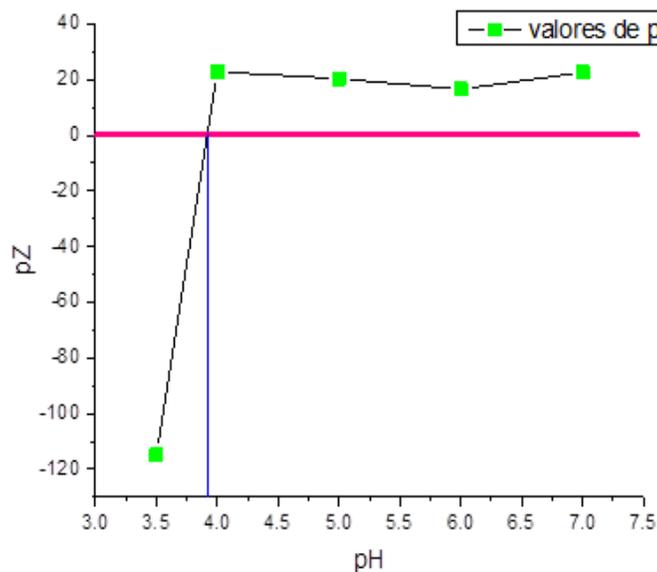


Figura 16. Gráfica de resultados de punto isoeléctrico.

4.2. Caracterización de los catalizadores

4.2.1. Área superficial específica mediante la Fisorción de N₂ (BET)

El área superficial para los catalizadores antes de la reacción de HDS se reporta en la Tabla VIII.

Catalizador	Antes de HDS	
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
Soporte	324.8	6.5
NiMoWS (a)	191.5	3.8
NiMoWS (b) _j	143.9	3.4

Tabla VIII. Área superficial específica y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW.

Como se puede observar en la Tabla VIII, se obtuvieron valores muy diferentes en el área superficial específica de los catalizadores sintetizados. El área va disminuyendo en el catalizador debido a la incorporación de las fases activas en el interior de los poros del soporte. En el caso del material sintetizado a un tiempo de 15 minutos se observa un mayor decremento del valor del área superficial debido a la formación de una mayor cantidad de “cúmulos” de fases de sulfuros de Mo(W) y Ni que bloquean los poros y disminuyen el área superficial. Un mayor tiempo de síntesis (15 min) permitió la formación y crecimiento de las fases activas.

4.2.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

La Figura 17, muestra el comportamiento de las isotermas de adsorción- desorción de nitrógeno antes de la reacción de HDS. La forma de la histéresis de cada isoterma, está relacionada con la forma de los poros del catalizador. Es decir, que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que el de la desorción corresponde al diámetro de entrada del poro.

En general, se puede observar que ambas isothermas, pertenecen a isothermas del tipo IV; las cuales son características de materiales mesoporosos, ya que la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presión relativa (0.05-0.03), con este tipo de isothermas se facilita la determinación del área superficial.

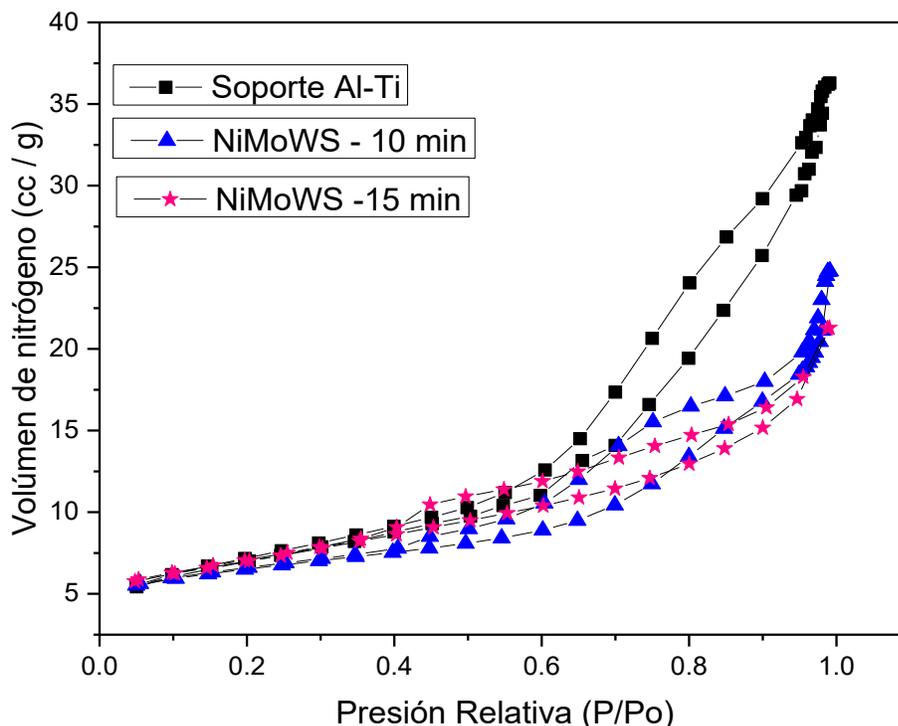


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores de NiMoW antes de reacción.

El catalizador NiMoWS 10 min presentó el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (23.74 cc/g) y también pertenece a la mayor área superficial obtenida para los catalizadores (tabla VII).

Con la forma de la isoterma se puede concluir con la forma de los poros, existe una clasificación por la IUPAC de los ciclos de histéresis (Leofanti G,1998), están relacionados con la forma y tamaño de los poros y su uniformidad mostrando un comportamiento distinto para cada curva.

Tipo H1: Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme

Tipo H2: Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme

Tipo H3: Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme

Tipo H4: Poros en forma de red con forma y tamaño de poro uniforme

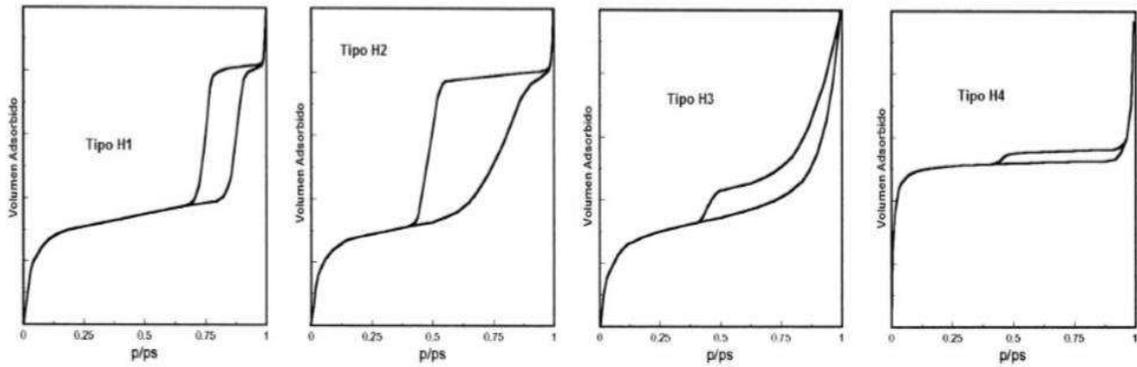


Figura 18. Cuatro tipos de ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de N₂.

4.2.1.2. Distribución de tamaño y diámetro de poro

En catálisis, es muy importante determinar el diámetro de poro de los materiales, ya que todas las reacciones catalíticas ocurren en la superficie y dentro de los poros. El diámetro de entrada del poro, juega un papel primordial en la difusión de los reactantes hacia dentro y hacia afuera del mismo.

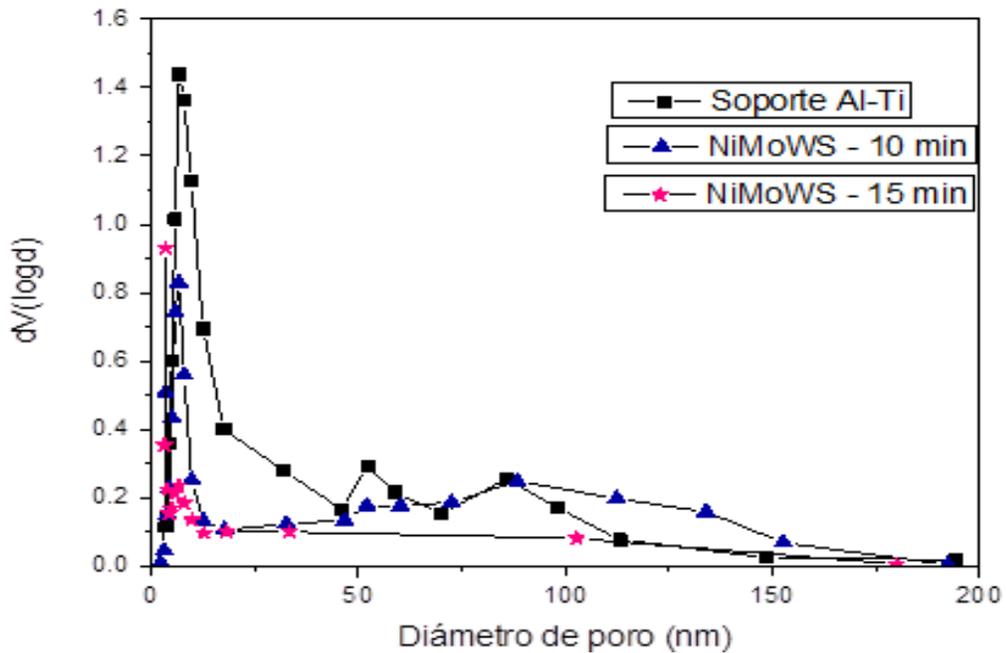


Figura 19. Distribución de tamaño y diámetro de poro de catalizadores NiMoW antes de la reacción de DBT.

Antes de HDS		
Catalizador	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
Soporte	0.777	6.5
NiMoWS 10 min	0.422	3.8
NiMoWS 15 min	0.255	3.4

Tabla IX. Volumen de poro y diámetro de poro de catalizadores de NiMoW.

Se puede apreciar que el diámetro de poro de los catalizadores, se encuentra en el intervalo de 3 a 4 nm y que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la mayor parte de sus poros se encuentran dentro de los materiales mesoporosos (2-50 nm).

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 20, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores sulfurados antes de reacción de DBT. En estos patrones se puede observar los planos típicos (002), (100), (103), (110), correspondientes a estructuras cristalinas representativas de los planos de MoS₂ y WS₂ las cuales son pobremente cristalinas con una débil señal a $2\theta=14$ que corresponde al apilamiento de las capas en la dirección “c” del sistema cristalino hexagonal. Adicionalmente, se observa la presencia de señales correspondientes a óxidos de molibdeno, sulfuro de níquel y alúmina. El catalizador sintetizado a 10 minutos presenta mayor apilamiento en el plano (002) y fases como alúmina y sulfuros de molibdeno y/o tungsteno, así como de Níquel, el catalizador sintetizado a 15 minutos al igual que el catalizador anterior, presenta fases correspondientes a sulfuros de molibdeno y/o tungsteno y níquel, pero ya no de alúmina. Respecto al apilamiento en la dirección “c” se presenta una disminución.

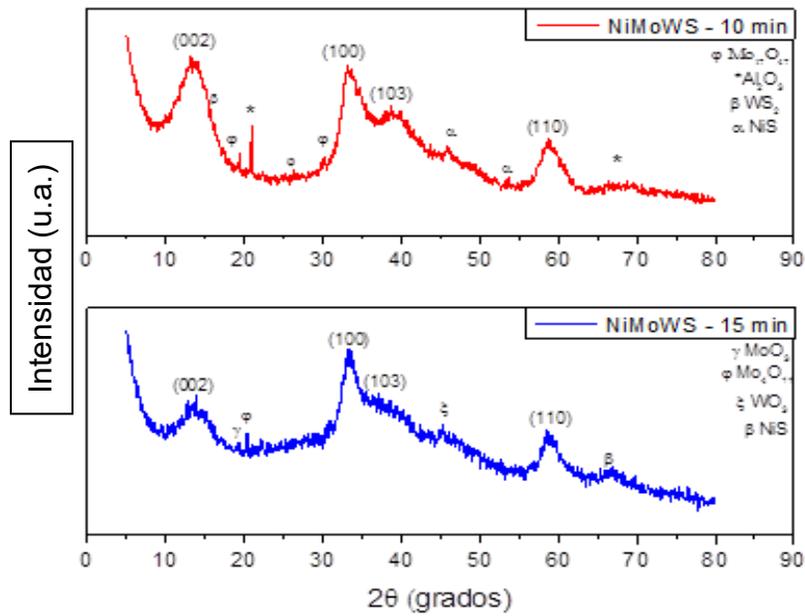


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW (antes de reacción del DBT).

Después de reacción (figura 21), se observa modificación del apilamiento de las capas de los sulfuros de molibdeno(tungsteno) en el plano (002). Para el catalizador preparado a 10 minutos el apilamiento disminuye. Por el contrario, en el catalizador sintetizado a 15 minutos, el apilamiento aumenta.

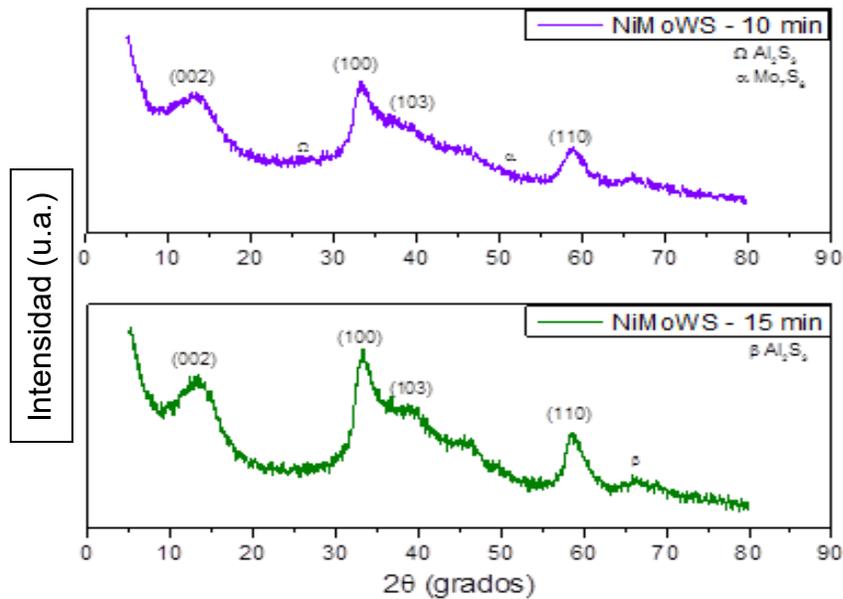


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores de NiMoW (después de reacción del DBT).

4.2.3. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM).

En la figura 22 (a-b) se presentan las micrográficas del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Se observa la presencia de partículas de forma irregular con ligeros cambios de morfología, ya que esta compactada ligeramente. Las partículas presentan tamaños diferentes y formando aglomerados.

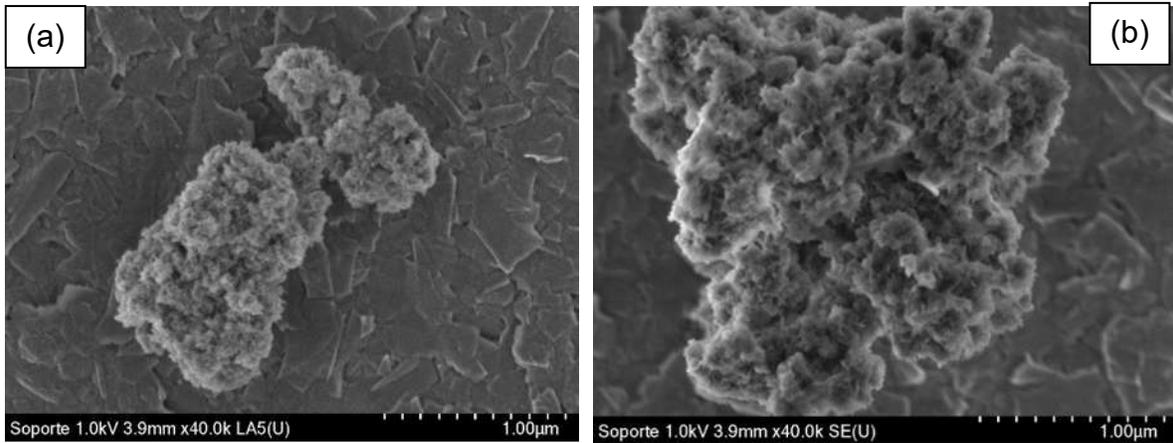
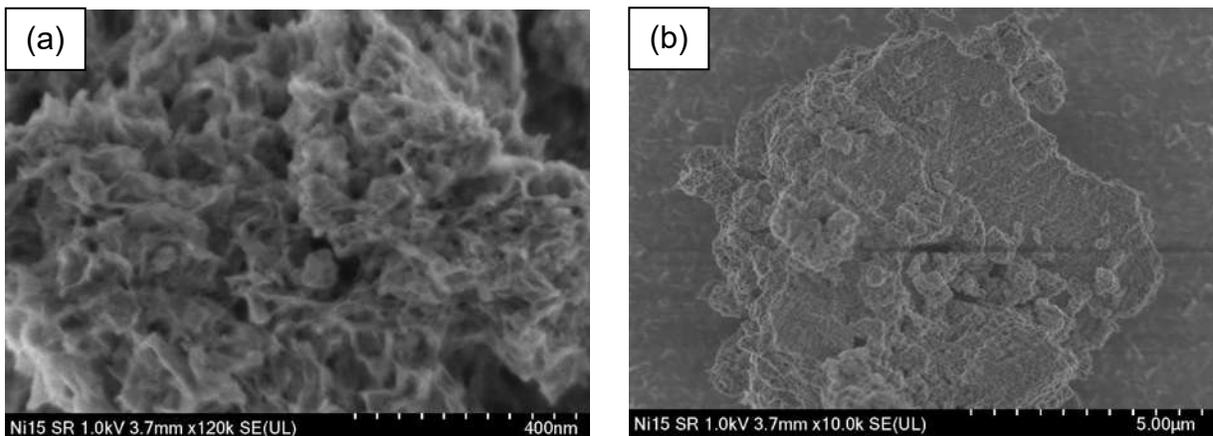


Figura 22. Micrográficas (a-b) del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

En la figura 23 (a-d) se presentan las micrográficas del catalizador de NiMoW a 15 minutos de síntesis en el equipo de microondas. Se observa que la morfología se mantiene muy similar después de la impregnación de los metales, se puede observar un poco más compacta. Aún sigue presentando aglomerados de partículas de diferentes tamaños y morfología.



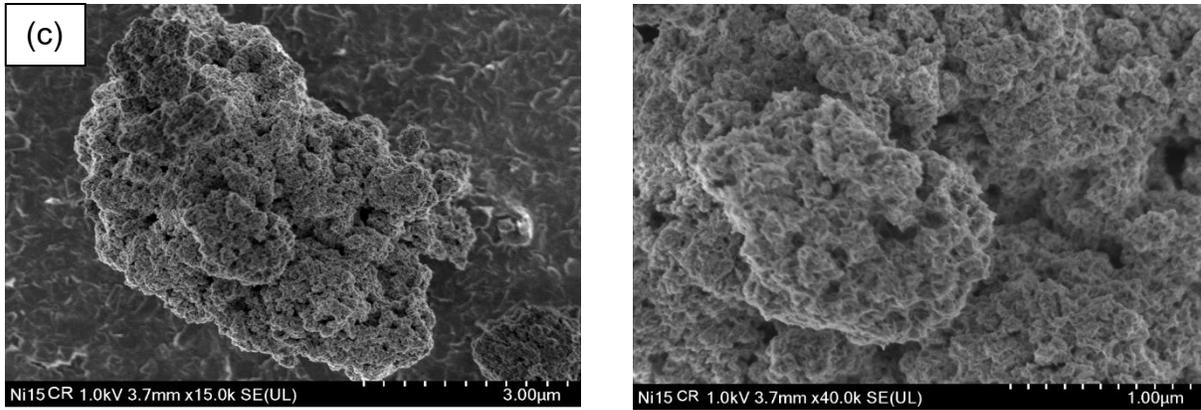


Figura 23. Micrografía del catalizador NiMoW/Al-Ti sintetizado a 15 minutos (a-b) antes y (c-d) después de la reacción de DBT.

4.2.4. Análisis elemental de energía dispersiva (EDS).

La composición química de los catalizadores se analizó mediante espectroscopía de energía dispersa (EDS). En la figura 24, se observa el perfil del material NiMoW/Al-Ti a 15 minutos de síntesis antes de llevarse a cabo la reacción del DBT, donde se comprueba que se tiene presentes los elementos que fueron incorporados durante la síntesis.

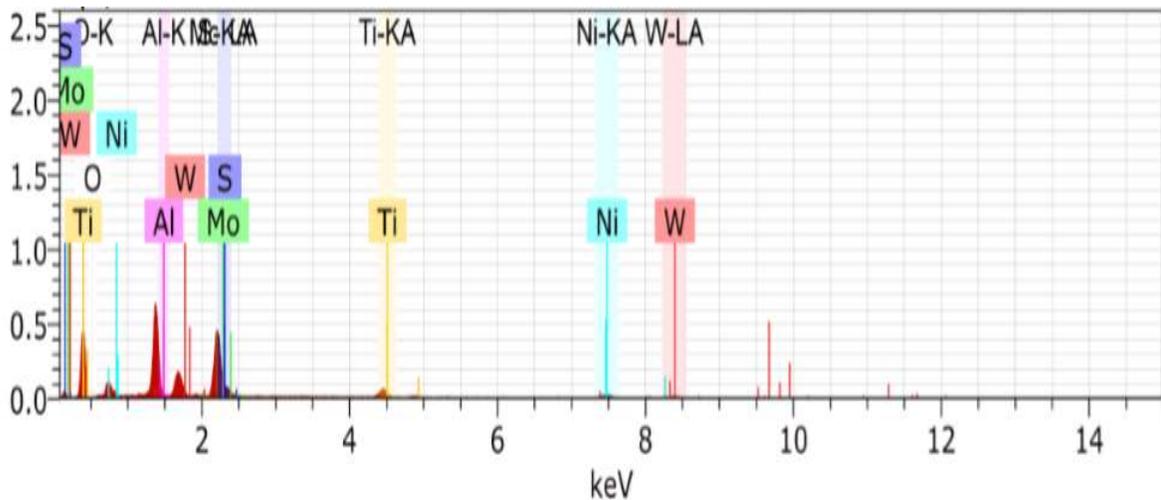


Figura 24. Perfil EDS del material sintetizado a 15 minutos antes de la reacción de DBT.

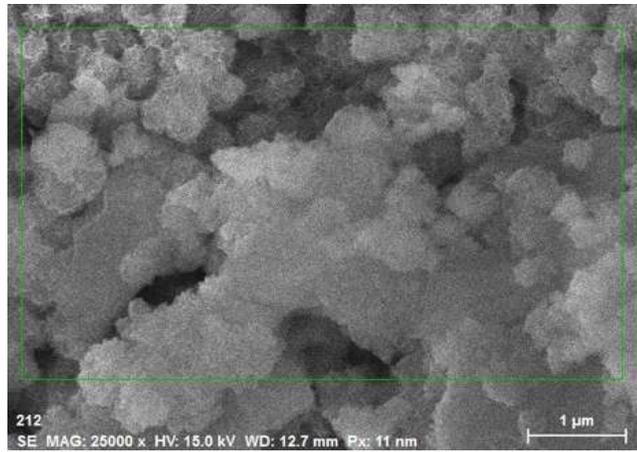
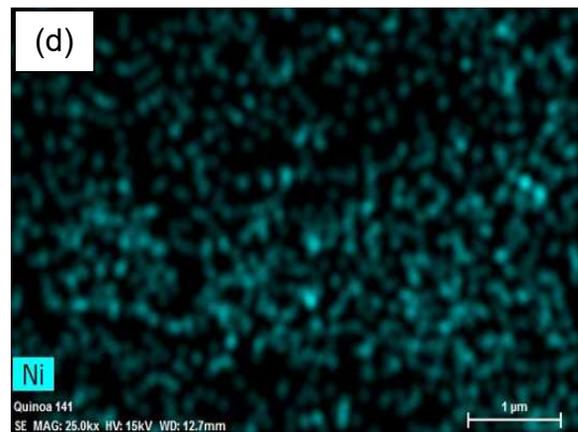
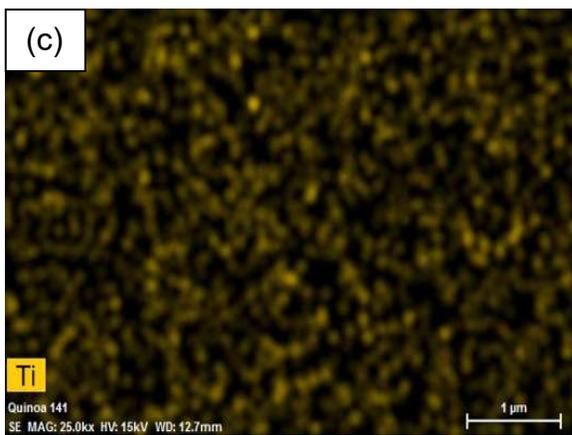
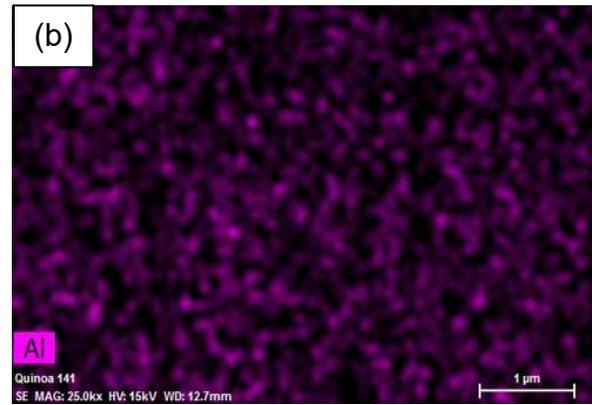
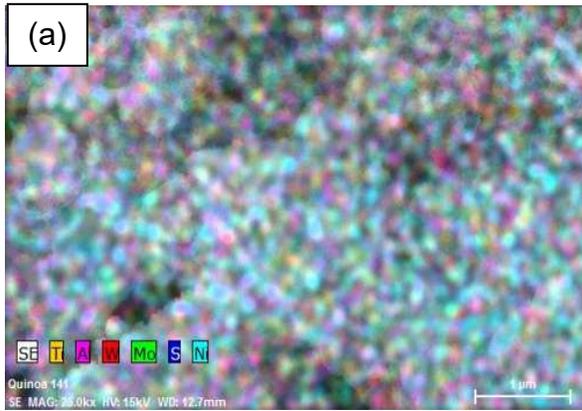


Figura 25. Zona del análisis EDS del catalizador NiMoW/Al-Ti a 15 minutos de síntesis antes de la reacción de DBT.



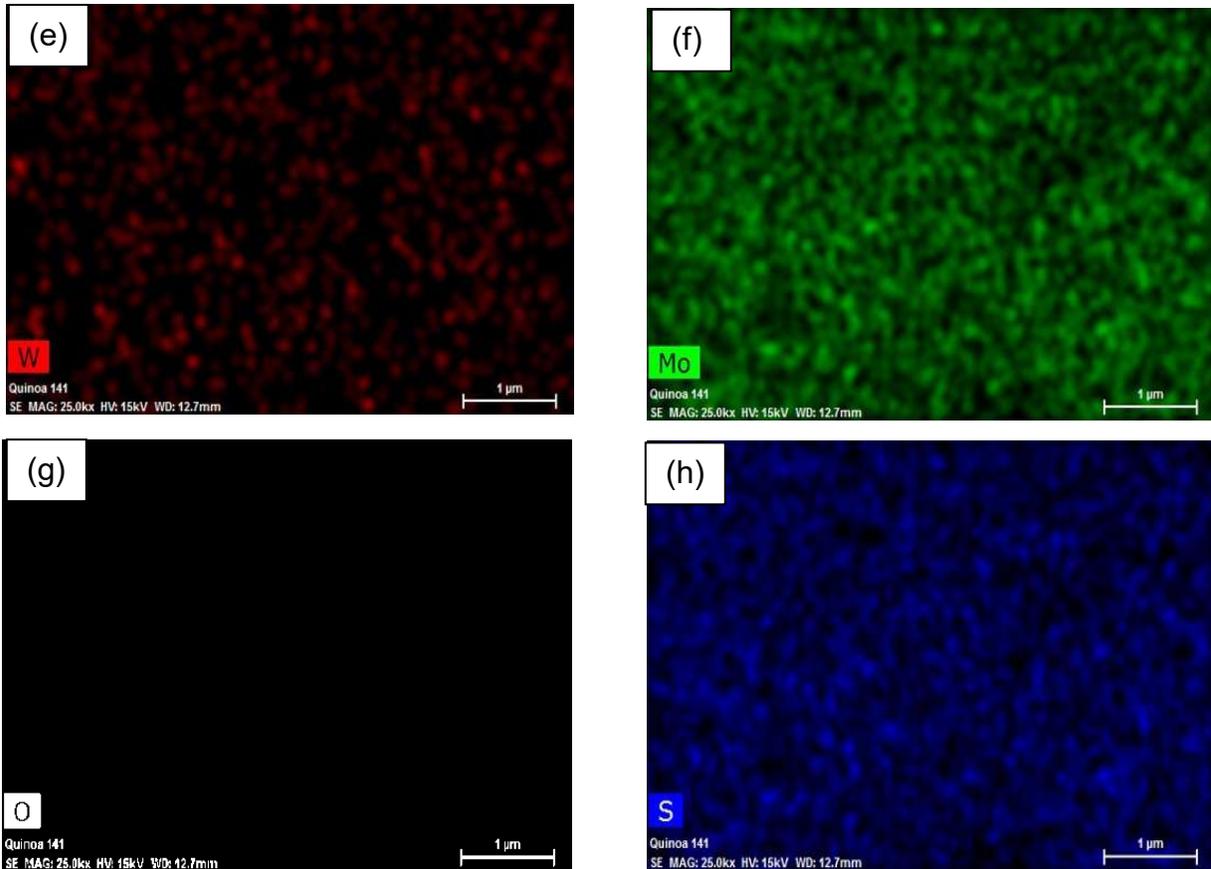


Figura 26. En las figuras (a-h) se presentan los diferentes elementos antes de la reacción del DBT, (a) todos los elementos presentes, (b) aluminio, (c) titanio, (d) níquel, (e) tungsteno, (f) molibdeno, (g) oxígeno, (h) azufre.

En la figura 26 se muestra antes de la reacción del DBT, en cada una de las imágenes los diferentes elementos, podemos observar en la (b) y (c) una buena distribución de las partículas, no se observa aglomeración alguna y tampoco segregación, a diferencia de la (d) y (e) que presentan poca pocos espacios vacantes de las partículas, en las imágenes (f) y (h) no existen espacios vacantes y se nota poca aglomeración y en la imagen (g) se notan las partículas muy dispersas lo que provoca muchos espacios vacantes.

En la figura 27 se observa el perfil del material NiMoW/Al-Ti a 15 minutos de síntesis después de llevarse a cabo a cabo la reacción del DBT, donde se comprueba que se tienen presentes todos los elementos que deberían.

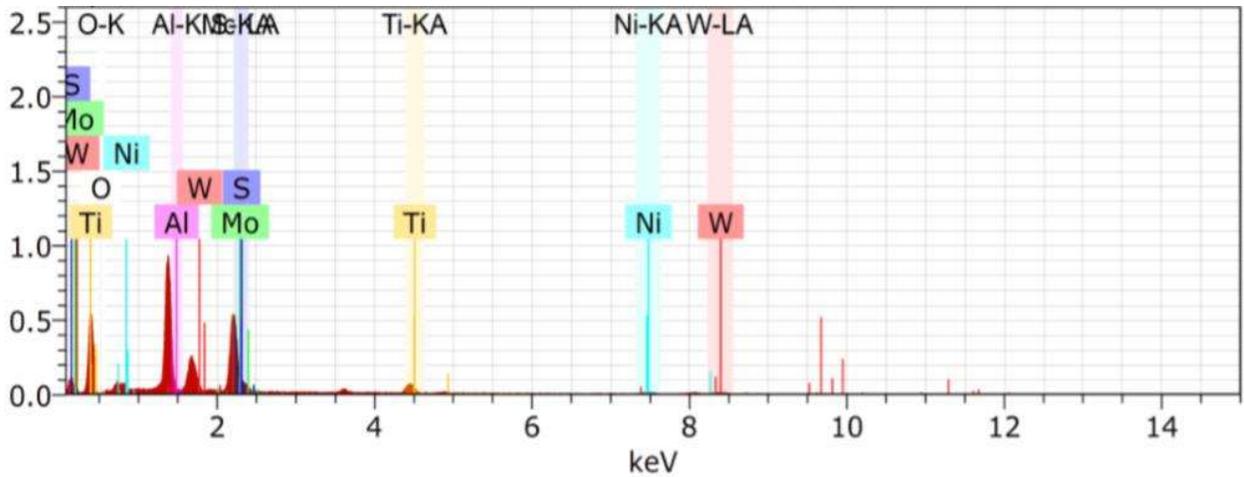


Figura 27. Perfil EDS del material, 15 minutos después de la reacción de DBT.

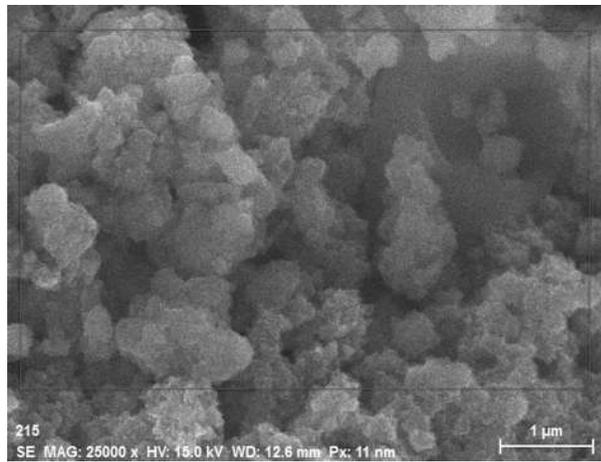
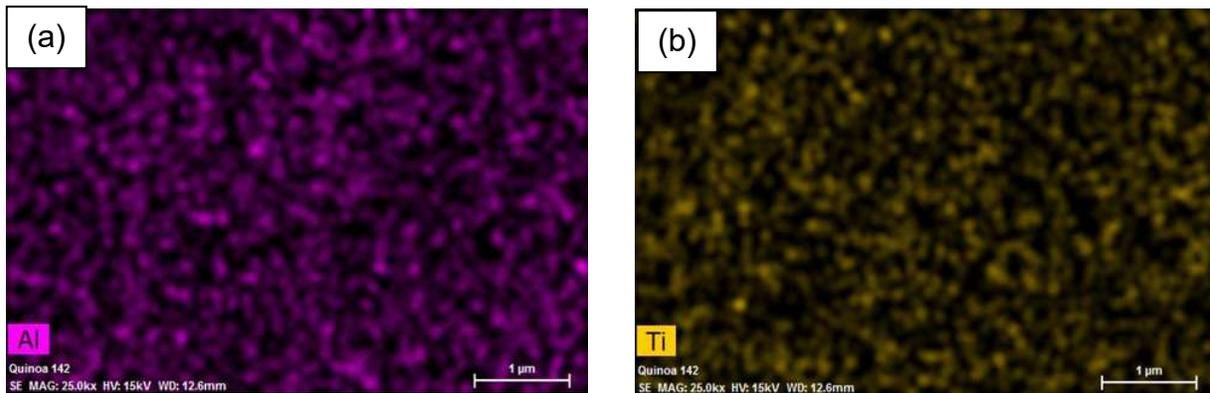


Figura 28. EDS del catalizador NiMoW/ Al-Ti a 15 minutos de síntesis después de la reacción de DBT.



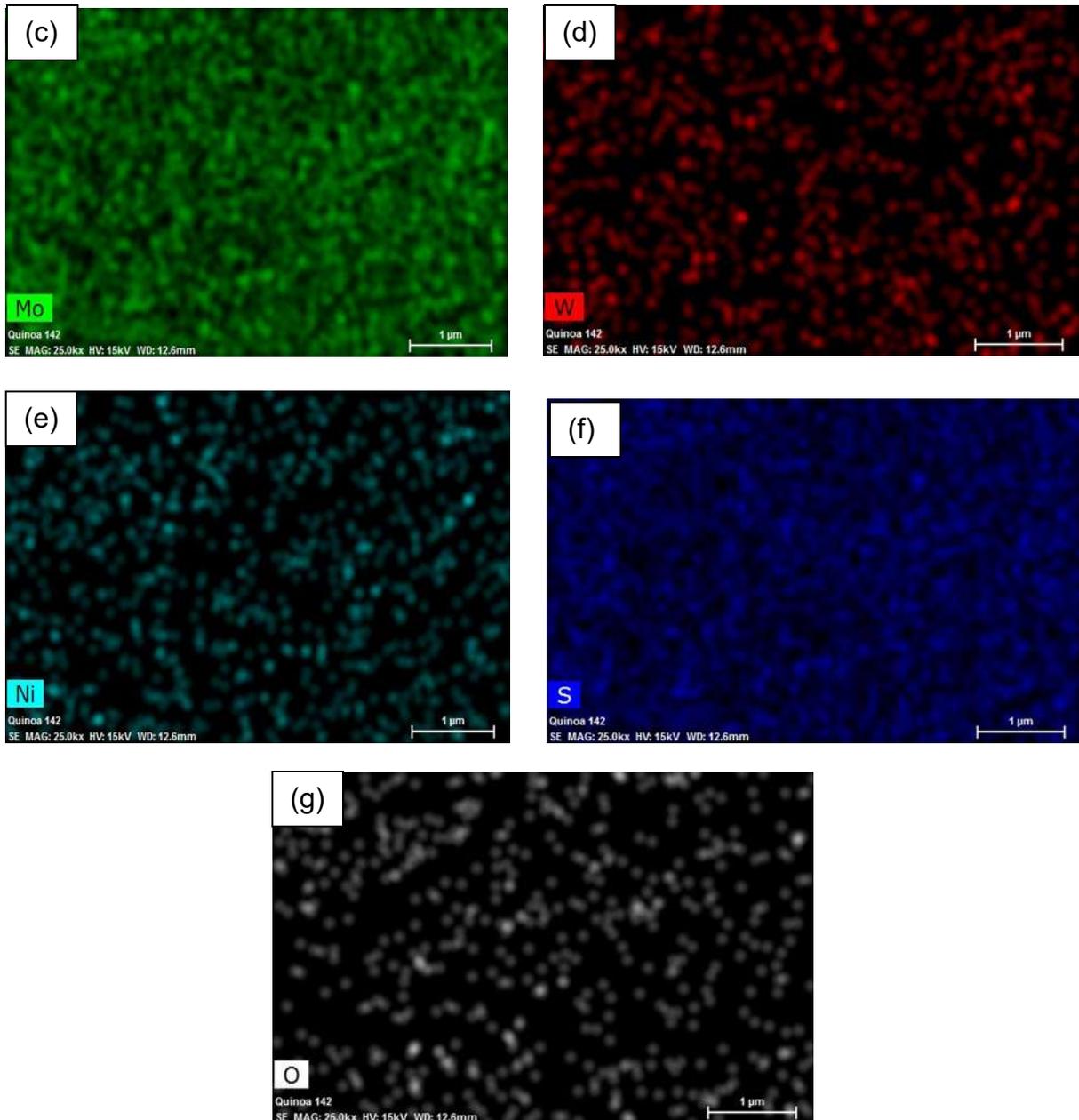


Figura 29. En las figuras (a-g) se presentan los diferentes elementos presentes después de la reacción del DBT, (a) Aluminio, (b) Titanio, (c) Molibdeno, (d) Tungsteno, (e) Níquel, (f) Azufre, (g) Oxígeno.

En la figura 28 se muestra después de la reacción del DBT, en cada una de las imágenes los diferentes elementos, podemos observar en la (a), (b) y (d) una buena distribución de las partículas, se observa muy poca segregación y por lo tanto pocos

espacios vacantes, a diferencia de la (e) y (g) que presentan segregación en las partículas y espacios vacantes de las partículas, únicamente en la (c) y (f) se observa buena distribución de las partículas con un poco de aglomeración en ellas.

4.2.5. Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

La actividad catalítica y el % de conversión de DBT a 5 horas de reacción para los catalizadores, se presentan en la siguiente tabla:

Catalizador	k (mol/ g s)	% conversión de DBT	HID / DSD	Tiempo
NiMoW/Al-Ti	1.61E-06	38.9	0.43	10 min
NiMoW/Al-Ti	2.01E-06	61.8	0.49	15 min
Catalizador comercial	1.08E-06	53.5	0.53	----

Tabla X. Constante de velocidad de reacción (k) específica (mol/g s) y % de conversión de DBT de catalizadores.

Las pruebas realizadas nos permiten establecer una relación entre las propiedades estructurales, morfológicas y texturales con las propiedades catalíticas. En los catalizadores es evidente una relación entre el área superficial y la actividad de estos catalizadores en la HDS de DBT. A pesar de presentar una mayor área superficial específica en el caso del catalizador sintetizado a 10 minutos se observa una menor actividad catalítica con respecto a la observada en el catalizador sintetizado a 15 min. Este resultado muestra que a pesar de que se espera una mayor cantidad de sitios activos al incrementar el área superficial, un aumento en la actividad no fue detectado. Este comportamiento es común en materiales “anisotrópicos” que crecen en capas y representa un reto en caracterización en este campo (R. Huirache-Acuña y col. 2006).

Por otro lado, la actividad catalítica también podría relacionarse con la presencia de fases de óxidos superficiales como se observa en el caso del catalizador

sintetizado a 10 minutos de reacción. Lo anterior podría disminuir la actividad catalítica. Como es bien conocido, la fase activa para la reacción de HDS de DBT son los sulfuros de metales de transición. 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:

$$X_{DBT} = \frac{1-n_{DBT}}{n_{DBT,0}} = \frac{k}{n_{DBT,0}} t \quad (1.0)$$

Donde:

X_{DBT} : es la fracción de conversión del DBT

n_{DBT} : es el número de moles de DBT

k : es la constante de reacción de pseudo orden cero

t : es el tiempo en segundos

$\frac{k}{n_{DBT,0}}$ = es la pendiente

La HDS de DBT produce principalmente dos productos de reacción: Bifenilo (BF) a través de la ruta de desulfuración directa (DSD) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la ruta de hidrogenación (HID), ambas rutas de reacción son paralelas y competitivas, la selectividad se calculó con la siguiente ecuación:

$$\frac{HID}{DSD} = \frac{(THDBT)+(CHB)}{(BF)} \quad (2.0)$$

Desulfuración Directa (DSD): en esta reacción el DBT se transforma dando como resultados el BF.

Hidrogenación (HID): en esta reacción el DBT se transforma en THDBT y CHB.

La selectividad se ve favorecida hacia la trayectoria de **Desulfuración Directa**.



Figura 29. % de conversión y selectividad (HID/DSD) de catalizadores de NiMoW de dos tiempos diferentes a 5 horas de reacción.

Los valores de selectividad (DSD) podrían relacionarse con el modelo “Rim-Edge” propuesto por Daage y Chianelli en 1994 (Daage y Chianelli, 1994). En el modelo mencionado, los autores mencionan de la existencia de sitios “borde” los cuales participan en la reacción de DSD y sitios “arista” que intervienen tanto en HID como en DSD (Figura 7). En nuestro caso se observa un mayor apilamiento en la dirección “c” para el caso del catalizador sintetizado a 10 minutos, lo anterior pudo beneficiar la selectividad hacia la trayectoria de DSD (HID/DSD = 0.43), al contar con mayor cantidad de sitios “borde”.

CAPITULO 5

5. CONCLUSIONES

Los catalizadores obtenidos a base de sulfuros de Ni Mo W soportados en óxidos mixtos de Al-Ti utilizando el MHM, presentaron características de textura, morfología y área superficial adecuadas en la reacción de HDS de DBT. Se observó una mayor actividad catalítica en la HDS de DBT del catalizador sintetizado a 15 minutos (% Conversión de DBT =61.8) comparada con la observada en un catalizador comercial evaluado a condiciones similares (% Conversión de DBT = 53.5). Por lo anterior se puede mencionar que la hipótesis fue confirmada.

Cabe mencionar que, en este proyecto, se mostró que, a mayor tiempo de síntesis en el microondas se obtiene mejor tamaño, distribución y dispersión de partículas comprobado así con las pruebas de caracterización.

El soporte y los catalizadores presentados poseen un área superficial entre 100-200 nm, un volumen de poro entre 0.15-0.45 cc/g y un diámetro de poro entre 3-4 nm (1 nm= 10 Å) y se encuentran en el rango de los mesoporos (30 y 70 Å), los cuales son apropiados para ser utilizados como catalizadores para HDS.

Los catalizadores sintetizados, muestran isoterma tipo IV, características de los materiales mesoporosos con valores elevados de área superficial específica, así como histéresis tipo II poros de forma y tamaño no uniforme, en este caso corresponde a poros de cuello de botella, donde el diámetro de la cavidad es mucho más ancho que el diámetro del cuello del poro.

Se obtuvo un material amorfo, en base a lo mostrado en DRX, donde la presencia de fases pobremente cristalinas de sulfuros de Ni, Mo y W, en el catalizador sintetizado a 10 minutos, es punto clave en el apilamiento de las fases activas del catalizador, lo cual se ve disminuido después de la reacción de HDS del DBT, respecto a la dirección "c", a su vez el catalizador sintetizado a 15 minutos, su apilamiento aumento después de la reacción de DBT.

La actividad catalítica en la HDS de DBT podría relacionar con los valores obtenidos de área superficial, en específico con una mayor exposición de sitios activos. Adicionalmente se observa un efecto de la presencia de óxidos superficiales que no favorecen la remoción de azufre.

Los dos catalizadores presentan mejor selectividad hacia el bifenilo, demostrando su preferencia por la trayectoria de desulfuración directa (DSD).

REFERENCIAS

- Alemán Vázquez, L. O. (2005). Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo MoOxCy y Pt/WOx/ZrO₂ y su evaluación en la isomerización de alcanos de 7 y 8 de carbono. Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Alonso, G., & Chianelli, R. R. (2004). WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis*, 657-661.
- A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, Activity of amino-functionalized mesoporous solid bases in the microwave-assisted Michael reactions, 42nd IUPAC CONGRESS, Póster, 2-7 de Agosto, 2009, Glasgow (Reino Unido).
- Ardila Arias, A. N. (2010). Caracterización de catalizadores 0,8% PD/TiO₂ sol-gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 164-180.
- Averill B.A., Santen S.A., Leeuwen P.W., Moulijn J.A., (1999). *Catalysis: Integrated Approach* (2ª Ed.) Amsterdam, Holanda:Elsevier. p.p. 109-208.
- Balu, A. M. (2012). Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido. España: Universidad de Córdoba.
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., & de Rio Amador, E. (2015). Hydrodesulfurization of crude oil: basis for improving fuel. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 37-50.
- Blumberg, K. O., Walsh, M. P., & Pera, C. (2003). Gasolina y diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares. Michigan USA: Hewlett.
- Breyse, M., Portefaix, J. L., & Vrinat, M. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 489-565.
- Cabañas Polo, S. (2012). Síntesis asistida por ultrasonido de nanoestructuras de compuestos de níquel. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid.
- Carriles, L. (13 de 09 de 2016). Piden normas de combustibles de la EPA para México. *El Economista*.

- Cedeño Caero, L., Rodríguez, A., Martínez, C., Cuevas, R., & Ramírez Solís, J. (2003). Characterization of titania modified NiMo catalysis for hydrotreating. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15-19.
- Cervantes Gaxiola, M. (2013). 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 densidad. Morelia, Michoacán: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Cervantes Gaxiola, M., Arroyo Albiter, M., Maya Yescas, R., Rico Cerda, J., Guevara Lara, A., & Espino Valencia, J. (2012). Synthesis, Characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO. *FUEL*, 57-65.
- Chemistry, R. S. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Obtenido de <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/CS/C5CS00376H>
- Chianelli, R. R., Berhault, G., & Torres, B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, 275-286.
- Cortés Romero, C. M. (1999). Cinética de Hidrodesulfuración de los dimetildibenzotiofenos presentes en diesel. México, DF: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Cruz, S. (2005) "Diseño de un control difuso para la relación de alimentación de hidrógeno en un reactor para una planta piloto de hidrotratamiento", Instituto Politécnico Nacional.
- Daage, M.; Chianelli, R.R 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis*. 149:414-427.
- Dávila Viva, K. J., Dugarte S, M., Gutiérrez, M., & Muñoz, C. P. (2012). Planta de Hidrodesulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado. Venezuela: Universidad de los Andes.

- De León Santillán (2008). Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada, Tesis Licenciatura, Instituto Tecnológico de Zacatecas.
- Delannay F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. 1ª edición 1984, ed. Marcel Dekker.
- Díaz Oliva, C. (2010). Catálisis. Madrid: UAM.
- Dimitirev Y.; Y. Ivanova; R. Iordanova (2008) "History of Sol-Gel Science and Technology (review)", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 43(2).
- Donoso, M. G., González Martín, M. L., Gallardo Moreno, A. M., Villas, A. M., Bruque, J. M., & González Carrasco, J. L. (2006). Bioadhesión sobre Alúmina: Propiedades Superficiales. Biomecánica, 40-45.
- Eijsbouts, S., Mayo, S. W., & Fujita, K. (2007). Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. Applied Catalysis, 58-66.
- Energía, S. d. (2015). Prospectiva de petróleo y petrolíferos. México, DF: SENER.
- Fernández Feal, C., Fernández Feal, L., Escudero, P., & Pérez Prado, J. R. (2003). Evolución del contenido de azufre en la gasolina comercializada. España: Universidad de Coruña.
- Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades Coloidales de Partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de Aguas. Granada: Universidad de Granada.
- Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades Coloidales de Partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de Aguas. Granada: Universidad de Granada.
- Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. Colloids and Surfaces, 99-110.
- Geoambiental, F. p. (18 de 10 de 2002). El dióxido de azufre SO₂. Obtenido de <http://www.saludgeoambiental.org/dioxido-azufre-so2>.

- González, L. (21 de 10 de 2015). Gasolina baja en azufre, en el 2016. El Economista.
- Gusman Morales, A. (2014). Síntesis de Nanopartículas de óxido de aluminio mediante la técnica de Micro-Ondas. México, DF: Politécnico Nacional
- Hernández García, P. (2008). Síntesis y Evaluación de catalizadores soportados en óxidos mixtos en la hidrosulfuración de tiofeno. México, DF: Instituto Politécnico Nacional.
- Historia. (5 de abril de 2012). Hidrosulfuración. Obtenido de HDS: <http://hidrosulfuracion.blogspot.mx/2012/04/que-es-la-hidrosulfuracion.html?q=hds>.
- Holanda Albarrán, C. A. (2010). Síntesis de Catalizadores trimetálicos (M-W-Mo [M=Ni o Co]) nanoestructurados soportados en un oxido mixto Al-Ti. Morelia, Michoacán: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Houlla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., & Gates, B. C. (1978). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃-y-Al₂O₃. The reaction network. AIChE J., 1015-1021.
- Huirache Acuña, R., Sánchez Bautista, M. G., Lemus Ruíz, J., Ornelas, C., Paraguay Delgado, F., & Rivera Muñoz, E. M. (2010). Synthesis and Characterization of partially sulfided CoMoW oxides nanostructures and the their application in the HDS of DBT. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 209-218.
- Huirache Acuña, R., Albiter M, A., Paraguay- Delgado, F., Lumbreras-Pacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez Sánchez, R., & Alonso Nuñez, G. (2006). Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para HDS de DBT. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 285-292.
- Huirache-Acuña R., M.A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado. R. Martínez-Sánchez, G. Alonso-Núñez, Applied Catalysis A: General 308 (2006) 134-142.
- Inc, Z. M. (s.f.). Potencial Zeta: Un curso completo en 5 minutos.
- Jeffrey Brinker, C., & W Scherer, G. (1990). Sol-Gel Science. San Diego Ca: Academic Press.

- Kabe, T., Ishihara, A., & Qian, W. (1999). Introduction to hidrodesulfurization and hydrodenitrogenation. En Chemistry and Engineering (págs. 4-16, 36-37, 350-352). Tokio: Kodansha and WILEY-VCH.
- Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Catalysis. Surface area and pore texture of catalysts. Today 41, (1998), 207-219.
- L Hayes, B., & D, P. (2002). Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light. USA: CEM Publishing.
- Liang, K. S., & Chianelli, R. R. (1986). Structure of poorly crystalline MoS₂ a modeling study. Journal of Non-Crystalline Solids, 251-273.
- López Fonseca, R. (s.f.). Catalizadores Sólidos. Vizcaya: Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco.
- Martínez Rodríguez, N. (2005). Combustibles de ultra bajo azufre: razones y motivos de su demanda. Octanaje 57.
- Montessinos Castellanos, A., Lima, E., Vázquez Zavala, A., De los Reyes, J. A., & Vera, M. A. (2011). Alúmina industrial como soporte de MoP: actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Monterrey: Tecnológico de Monterrey.
- Nivel, A. (s.f.). Lo que debes saber de la gasolina de mala calidad en México. Obtenido de <https://www.altonivel.com.mx/la-historia-de-la-gasolina-limpia-que-salvaria-a-la-cdmx-56486/>
- Peña Obeso, P. J. (2016). Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg. Culiacán, Sinaloa: Universidad Autónoma de Sinaloa.
- Prado Baston, E., Boscardo Franca, A., Da Silva Neto, A. V., & Urquieta González, E. A. (2015). Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol-gel prepared Al₂O₃-ZrO₂ supports Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hidrodesulfurization. Catalysis Today, 184-190.
- Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G., & Hernández Padrón, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. Divulgador, 183-186.

- R.O. James, Characterisation of Colloids in Aqueous Systems, Advances in Ceramics: Ceramic Powder Science, vol. 21, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987, p.349.
- Rodríguez Gregorich, A., & Ramos Sánchez, L. B. (2011). Heterogeneous Catalysis: preparation of solid catalysts. Camagüey Cuba: Facultad de Química.
- Sing K, Everett D, Haul R. Reporting Physisorption data for gas/solid systems. Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- Skvarla, J. (1996). Evaluation of mutual interactions in binary mineral suspensions by means of electrophoretic light scattering (ELS). International Journal Of Mineral Proccesing, 95-1008.
- Tabasco, U. J. (s.f.). Catalizadores. Obtenido de Archivos: <http://www.archivos.ujat.mx/dacb/historial%20de%20eventos/2006/catalisis%20heterogenea/c5.pdf>
- Toledo, J. A. (2014). Los derechos son por un proceso para fabricar catalizadores que produzcan combustibles. Energía Global.
- Ung Medina, F. (2012). Estudio de la Actividad fotocatalítica de Dióxido de Titanio, obtenido por la síntesis solvo-hidrotérmica asistida por microondas. Morelia, Michoacán: Facultad de Ingeniería Química.
- Universidad. (18 de 03 de 2016). Historia y situación actual del petróleo en México. Universidad México.
- Valdés González, R., & Estrada Cervantes, H. J. (2002). Comparación de los métodos de estado sólido y sol-gel en la síntesis de catalizadores soportados $M^*/MO_3/SiO_2$ ($M^*=Ni, Co, Ru$; $M=Mo, W$) aplicables en procesos de hidrodesulfuración. Morelia, Michoacán: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Vázquez Salas, P. J. (2012). Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica en la HDS de DBT de catalizadores de NiMoW soportados en HMS pura y modificada con aluminio. Morelia, Michoacán: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Villarreal, A., Gutiérrez Alejandro, A., & Ramírez, J. (2016). Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido

cítrico-soporte. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 14-18.

- Wang, H., Wu, Y., Liu, Z., He, L., Yao, Z., & Zhao, W. (2014). Deposition of WO_3 on Al_2O_3 via microwave hydrothermal method to prepare highly dispersed W/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst. *FUEL*, 185-193.
- Wei, Z. B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., & Li, Z. (1997). Hydrodesulfurization activity of $NiMo/TiO_2-Al_2O_3$ catalysts. *Applied Catalysis*, 38-48.
- Zdrzil, M. (1988). Recent advances in catalysis sulphides, Institute of Chemical Process Fundamentals. Prague: Czechoslovak Academy of Sciences.

ANEXOS

Anexo 1

- Cálculos utilizados para la preparación de los soportes de Al-Ti:

Soporte Al_2O_3 - TiO_2 80-20%

Para la preparación de 4 gr se necesitan:

- ❖ Calcular la cantidad de tri-sec-butóxido de aluminio

La masa de Al_2O_3 necesaria para preparar 4 gr de Al_2O_3 - TiO_2 (80-20%) es:

$$m_{Al_2O_3} = 0.8 Al_2O_3(4 \text{ gr}) = 3.2 \text{ gr } Al_2O_3$$

Se calcula la masa de Al contenida en Al_2O_3 , esto es:

$$m_{Al} = m_{Al_2O_3} \left(\frac{2 * PM Al}{M Al_2O_3} \right)$$

m_{Al} = masa de aluminio.

$m_{Al_2O_3}$ = masa de alúmina.

PM Al = peso molecular del aluminio.

$M Al_2O_3$ = masa molar de la alúmina.

$$m_{Al} = 3.2 \text{ gr } Al_2O_3 \left(\frac{2 * 26.918 \text{ gr } Al}{101.834 \text{ gr } Al_2O_3} \right) = 1.691 \text{ gr } Al$$

Como la fuente de Al usada es el tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich 97% de pureza) es necesario hacer un balance de materia. De dicho balance de masa, se concluye que la masa de Al en Al_2O_3 debe ser igual a la masa de Al en $Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$ por lo tanto:

$$m_{Al|Al_2O_3} = m_{Al|Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = 1.691 \text{ gr } Al$$

$$m_{Al|Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = m_{Al|Al_2O_3} \left(\frac{M Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{PM Al} \right)$$

$m_{Al|Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}$ = masa del tri sec butóxido de aluminio.

$m_{Al|Al_2O_3}$ = gramos de aluminio.

$M_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}$ = masa molar de tri sec butóxido de aluminio.

PM_{Al} = peso molecular del aluminio.

$$m_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = 1.69 \text{ gr Al} \left(\frac{246.32 \text{ gr Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{26.918 \text{ gr Al}} \right) = 15.464 \text{ gr de Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$$

De acuerdo a las características del reactivo usado, se divide entre la pureza del mismo:

$$m_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = \left(\frac{15.464 \text{ gr Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{0.97} \right) = 15.942 \text{ gr Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$$

0.97 pureza del reactivo

Por tanto, para el volumen a utilizar es:

$$V_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = \left(\frac{m_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}}{\rho_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}} \right)$$

$V_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}$ = volumen de tri sec butóxido de aluminio.

$m_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}$ = masa de tri sec butóxido de aluminio.

$\rho_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}$ = densidad de tri sec butóxido de aluminio.

$$V_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = \left(\frac{15.942 \text{ gr Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{0.96 \frac{\text{gr Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{\text{ml Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}} \right) = 16.60 \text{ ml Al}[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$$

❖ Calcular la cantidad de butóxido de titanio:

La masa (M) de TiO_2 necesaria para preparar 4 gr de $Al_2O_3-TiO_2$ (80-20%) es:

$$M_{TiO_2} = 0.2 TiO_2(4 \text{ gr}) = 0.8 \text{ gr } TiO_2$$

Se calcula la masa (m) de Ti contenida en TiO_2 , esto es:

$$m_{TiO_2} = 0.8 \text{ gr } TiO_2 \left(\frac{47.867 \text{ gr Ti}}{78.5368 \text{ gr } TiO_2} \right) = 0.487 \text{ gr Ti}$$

Como la fuente de Ti usada es el butóxido de titanio (Aldrich 97% de pureza) es necesario hacer un balance de materia. De dicho balance de masa, se concluye que la masa de Ti en TiO_2 debe ser igual a la masa de Ti en $C_{16}H_{40}O_4Ti$ por lo tanto:

$$m_{Ti}|_{TiO_2} = m_{Ti}|_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = 0.487 \text{ gr Ti}$$

$$m_{Ti}|_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = 0.487 \text{ gr Ti} \left(\frac{340.3227 \text{ gr } m_{Ti}|_{C_{16}H_{40}O_4Ti}}{47.867 \text{ gr Ti}} \right) = 3.466 \text{ gr de } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

De acuerdo a las características del reactivo usado:

$$m_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = \left(\frac{15.476 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti}{0.97} \right) = 3.573 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

0.97 pureza del reactivo

$$V_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = \left(\frac{3.569 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti}{1 \frac{\text{gr } C_{16}H_{40}O_4Ti}{\text{ml } C_{16}H_{40}O_4Ti}} \right) = 3.573 \text{ ml } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

Anexo 2

- Cálculos utilizados para preparar las soluciones de pH para el cálculo del punto isoeléctrico

Masa requerida para preparar soluciones 1 mili molar de KCl

En un volumen de 1 L de agua desionizada

$$1 \text{ mol de KCl} = 74.55 \text{ g/mol}$$

$$0.001 \text{ mol} = 0.7455 \text{ g/mol}$$

Para un volumen de 0.15 L de agua desionizada

$$m = \left(74.55 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) \left(0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.15 \text{ L}) = 0.01118 \text{ gr de KCl}$$

Anexo 3

- Cálculos utilizados para la impregnación con los metales Ni, Mo, W a los soportes de Al-Ti:

Los catalizadores trimetálicos con relación atómica constante $Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5$; y una relación molar de Mo: W 1:1 (18% en peso).

Para un gramo de catalizador:

Suponiendo 1×10^{-3} mol de W y 1×10^{-3} mol de Mo.

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol de W} * \frac{183.84 \text{ gr de W}}{1 \text{ mol de W}} = 0.18284 \text{ gr de W}$$

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol de Mo} * \frac{95.94 \text{ gr de Mo}}{1 \text{ mol de Mo}} = 0.09594 \text{ gr de Mo}$$

Sumando los gramos de cada uno:

$$0.18284 \text{ gr de W} + 0.09594 \text{ gr de Mo} = 0.27878 \text{ gr totales.}$$

x = cantidad de gr de catalizador total.

$$0.18x = 0.27878 \text{ gr}$$

$$x = \frac{0.27878 \text{ gr}}{0.18} = 1.54878 \text{ gr de catalizador}$$

Para obtener los gramos de las sales que ocuparemos:

Para los gr de MTA:

$$\begin{aligned} & 1 \times 10^{-3} \text{ mol W} * \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{1 \text{ mol W}} \right) * \left(\frac{231.84 \text{ gr WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \right) \\ & = 0.23184 \text{ gr de WO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ gr de WO}_3} \right) \\ & * \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) * \left(\frac{2956.30 \text{ gr MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{1}{0.67} \right) = 0.36769 \text{ gr MTA.} \end{aligned}$$

$$\frac{0.36769 \text{ gr MTA}}{1.54878 \text{ gr catalizador}} = \frac{p \text{ sal MTA}}{1 \text{ gr catalizador}}$$

$$p = 0.23740 \text{ gr de MTA}$$

Comprobando moles

$$0.36769 \text{ gr de MTA} * \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{2956.30 \text{ gr MTA}} \right) * \left(\frac{12 \text{ mol WO}_3}{1 \text{ mol MTA}} \right) * \left(\frac{231.84 \text{ gr WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \right) \\ = 0.34602 \text{ gr WO}_3$$

$$0.34602 \text{ gr WO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ gr WO}_3} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol W}}{1 \text{ mol WO}_3} \right) * \left(\frac{0.67}{1} \right) = 9.999 \times 10^{-4} \text{ mol W}$$

Para los gramos de HMA:

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} * \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right) * \left(\frac{143.94 \text{ gr MoO}_3}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) = 0.14394 \text{ gr de MoO}_3$$

$$0.14394 \text{ gr de MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ gr de MoO}_3} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \\ * \left(\frac{1235.954 \text{ gr MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) * \left(\frac{1}{0.83} \right) = 0.21272 \text{ gr HMA.}$$

$$\frac{0.21272 \text{ gr HMA}}{1.54878 \text{ gr catalizador}} = \frac{q \text{ sal HMA}}{1 \text{ gr catalizador}}$$

$$q = 0.13734 \text{ gr de HMA}$$

Comprobando moles

$$0.21272 \text{ gr de HMA} * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.954 \text{ gr HMA}} \right) * \left(\frac{7 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol MTA}} \right) * \left(\frac{143.94 \text{ gr MoO}_3}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \\ = 0.17341 \text{ gr MoO}_3$$

$$0.17341 \text{ gr MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.84 \text{ gr MoO}_3} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) * \left(\frac{0.83}{1} \right) = 9.987 \times 10^{-4} \text{ mol Mo}$$

Para el Ni

$$\frac{Ni}{Ni + Mo + W} = 0.5 \text{ molar}$$

$$Ni = 0.5 (Ni + Mo + W)$$

$$0.5 Ni = 0.5 (Mo + W)$$

$$Ni = Mo + W = (9.999 \times 10^{-4} + 9.987 \times 10^{-4})$$

$$Ni = 1.9986 \times 10^{-3}$$

$$1.9986 \times 10^{-3} \text{ mol Ni} * \left(\frac{58.71 \text{ gr Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 0.11733 \text{ gr Ni}$$

$$0.11733 \text{ gr Ni} * \left(\frac{290.79 \text{ gr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{58.71 \text{ gr Ni}} \right) = 0.58117 \text{ gr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para el soporte necesario

$$S = 1 - 0.23740 - 0.13734 = 0.62526 \approx 0.6 \text{ gr soporte}$$

Nombre de la Sal	Cantidad (grs)
MTA	0.23740
HMA	0.13734
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O.	0.58117
Soporte Al-Ti	0.6

Tabla XI. Resumen de cantidad de sales necesaria.