

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**HIDRODESULFURACIÓN E
HIDRODESINITROGENACIÓN DE FRACCIONES DE
GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO NiMoW/Al₂O₃
COMO CATALIZADOR**

Tesis

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

PRESENTA:

Edgar Arevalo Basañez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Rafael Huirache Acuña

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Escobar Aguilar

Morelia, Michoacán de Ocampo, Agosto 2022.





HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
 $\text{NiMoW/Al}_2\text{O}_3$ COMO CATALIZADOR



Tenemos sueños y metas que nadie en el mundo vería



Asunto: Impresión de Tesis.

Lic. Ulises Gutiérrez Vázquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESINITROGENACIÓN DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR ", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Edgar Arevalo Basañez** con matrícula **1024195F** concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Codirector: Dr. José Escobar Aguilar EXT21220

Vocales:

Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 04 de agosto de 2022.

Dr. Luis Fernando Lira Barragán
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



LFLB/mcpa.

DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mojca S/N / Col. Felicitas del Río / C. P. 55060 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443 327 3564
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>



Dedicado a mis padres: Mi Pilar

**Si me dieran la
oportunidad de volver a
nacer primero que nada
volvería a buscar a mi
Dios, Escogería de
nuevo a esta familia
maravillosa, estudiaría
de nuevo Ingeniería
Química, y sería de
nuevo orgullosamente
Nicolaita.**

**De aqui somos de la
Universidad
Michoacana de San
Nicolas de Hidalgo**



DEDICATORIA

A DIOS, Primero por darme vida y haberme permitido encontrarlo desde que era pequeño y darme la oportunidad de estar aquí para culminar un sueño más sin ti no sería lo que hoy soy gracias mi Dios.

*A MIS PADRES, **ING. Enrique Arevalo Herrera**. PAPA, Gracias por tanto por estar siempre conmigo apoyándome en todo dándome buenos consejos y sobre todo enforzándote día a día para podernos dar una educación a mi hermana y a mí, no me alcanzaría la vida para pagarte todo lo que haces por nosotros; no se me olvida que un día me dijiste que si quería solo quedarme como tu un ingeniero de proceso pero te digo algo papa jamás superare a mi maestro eres el mejor ejemplo que puedo tener, cuando era niño siempre decía que quería ser como tú mi heroe **Te quiero mucho papa**, que dios te bendiga siempre y me permita siempre estar a tu lado te amo.*

***Enf. Qca. Orfa Basañez Cruz**. MAMA, Gracias por todo lo que haces por mi día a día, por tus consejos, por tus bromas, por toda mama **te amo no sabes cuánto**; que Dios me permita siempre estar contigo y que me veas crecer como persona y, si Dios quiere, formado una familia. Tu eres el pilar de mi mundo mama nunca olvides que te amo.*

A ambos les agradezco por todo su cariño, por toda su motivación, por todo su apoyo y confianza, que siempre han depositado en mí para realizar mis proyectos de vida sin ustedes no sería lo que hoy soy. Gracias, no tengo como pagarles todo lo que hacen por nosotros, los amo con todo mi corazón. Quiero también expresar que estoy muy orgulloso de ustedes como padres y me llena de orgullo llamarlos mis PAPAS; lo mejor de mi vida son ustedes, gracias por estar en este sueño, pero sobre todo por apoyarme los amo.

*A MI HERMANA **Leslie Morelia Arevalo Basañez**. Gracias por todos los momentos que compartimos juntos, que todos tus sueños se cumplan y siempre te acuerdes de Dios hermana, Gracias por ser la mejor hermana del mundo siempre estaré para ti, **te amo nunca lo olvides**.*

*A una persona que ya no está presente físicamente en este mundo, pero que me gustaría que estuviera aquí y poder compartirle este logro importante para mí con un fuerte abrazo y un te quiero mucho **Genaro Basañez Perez**, tantas cosas que contarte, sé que estarías muy orgulloso de mí, pero sé que te veré en el reino. **Te extraño viejo**.*



**HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR**



AGRADECIMIENTOS

Gracias especiales al CONACYT por la asignación de la Beca Nacional de excelencia para Estudios de Maestría.

*A MI ASESOR el **Dr. Rafael Huirache Acuña**, mi más sincero agradecimiento por darme la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección, compartiendo conmigo su tiempo y amplia experiencia, así como su aportación durante cada una de las etapas en el desarrollo de este trabajo.*

Al Instituto Mexicano del petróleo por abrirme sus puertas para poder desarrollar este proyecto en sus instalaciones un sueño que luce por hacerlo realidad y gracias a mi Dios se cumplió.

*Igualmente le agradezco a mi coasesor **Dr. Jose Escobar Aguilar**, por su orientación para la realización de esta de tesis. Gracias por toda su paciencia y sobre todo por estar siempre, de igual manera, al pendiente de este proyecto.*

*A la **Dr. Dora Alicia Solís Casados** por ayudarme con las técnicas de caracterización fue un placer coincidir con usted una gran persona y sobre todo amable muchas gracias por el apoyo jamás lo olvidare que Dios la bendiga hoy y siempre Doctora.*

A mi mesa de sinodales que formaron parte de mi formación académica siendo mis maestros en la carrera y ahora en la maestría muchas gracias por todo.

Sin duda son muchas personas que han formado parte de mi vida profesional, pero quiero dar las gracias a esta carrera que me ha enseñado tantas cosas y me hizo crecer como persona; y este es el comienzo, en el nombre de Dios, de muchos éxitos que con su ayuda vendrán.

A MI FAMILIA, en especial, por estar aquí acompañándome en este momento tan importante para mí; los quiero mucho Dios los bendiga siempre.

*A LA UNIVERSIDAD MICHOACAN DE SAN NICOLAS DE HIDALGO es un orgullo poder llamarme **NICOLAITA***

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



Créditos Institucionales

Esta tesis de Maestría fue elaborada en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), bajo la dirección del Dr. Rafael Huirache Acuña. La síntesis de los soportes e impregnación de las fases activas se llevó a cabo en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), a cargo del Dr. Rafael Huirache Acuña.

La activación de los catalizadores y pruebas catalíticas se realizaron en el Laboratorio de plantas piloto y escalamiento de catalizadores del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) bajo la supervisión del Dr. José Escobar Aguilar. La caracterización de los materiales se llevó a cabo en Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM a cargo del Dr. Dora Alicia Solís Casados, y en la división de investigación y posgrado de la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro a cargo de la Dr. Ireri Graciela Segura Gutiérrez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).



Índice

Contenido.....	página
Resumen.....	xi
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación.....	5
1.3. Planteamiento del Problema.....	6
1.4. Hipótesis.....	6
1.5. Objetivos	7
2. Marco Teórico.....	9
2.1. El petróleo	9
2.2. Separación del petróleo	11
2.3. El petróleo y los heteroátomos en sus moléculas	13
2.4. Riesgos para la salud.....	19
2.5. Normatividad mexicana e internacionales para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.....	19
2.6. Combustibles limpios: gasolina y diésel de bajo azufre.....	21
2.7. Hidrotratamiento (HDT) de fracciones de petróleo.....	23
2.8. Hidrodesulfuración (HDS).....	25
2.9. Hidrodesnitrogenación (HDN).....	27
2.10. Catalizador	27
2.11. Los sulfuros de metales de transición (SMT)	28
2.12. Catalizadores soportados para HDS: Papel del soporte en las fases de sulfuro activo.....	30
2.13. Soportes de Al ₂ O ₃	32
2.14. Estructura de la γ -Al ₂ O ₃	34
2.15. Incorporación de iones a la γ -Al ₂ O ₃	35
2.16. Acidez del soporte a base Alúmina	36
3. Metodología	39
3.1. Síntesis del soporte Gamma alúmina a partir de la pseudo-bohemita	41



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



3.2. Preparación del catalizador	Índice
3.2.1 Síntesis del catalizador trimetálico NiMoW/Al ₂ O ₃	42
3.2.2. Caracterización del soporte y catalizador.....	44
3.2.3. Fisisorción de N ₂ (BET)	44
3.2.4. Difracción de rayos-X (DRX)	45
3.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	46
3.2.6. Espectroscopia infrarroja (IR)	47
3.2.7. Espectroscopia Raman	48
3.2.8. Reflectancia difusiva UV-VIS	48
3.2.9. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad)	49
3.2.10. Activación del óxido precursor	53
4. Resultados y Discusión	55
4.1. Síntesis del soporte de Gamma alúmina.....	55
4.2. Fisisorción de N ₂ (BET).....	55
4.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	58
4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS)	60
4.5. Espectroscopía infrarroja (IR)	63
4.6. Espectroscopia Raman	64
4.7. Reflectancia Difusa UV-VIS.....	66
5. Conclusiones y Recomendaciones	71
5.1. Conclusiones	71
5.2. Recomendaciones para futuros trabajos	72
Referencias Bibliográficas	75
Anexos.....	83



Índice de Figuras

	<i>página</i>
Figura 2.1. Petróleo crudo (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).....	9
Figura 2.2. Torre de fraccionamiento (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).....	12
Figura 2.3. Contaminación atmosférica en Ciudad de México. (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).....	13
Figura 2.4. Compuestos que contienen nitrógenos presentes en el petróleo (Tomado de J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, Cut. Rev.- ai. Eng. 20, 1979).....	16
Figura 2.5. Compuestos nitrogenados de los combustibles fósiles. (Tomado de 10.A.R Katritzky, "Handbook of Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 2010)	18
Figura 2.6. Niveles de S en diesel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010- 2025, SENER).	21
Figura 2.7. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).....	25
Figura 2.8. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).....	26
Figura 2.9. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT, los números mostrados corresponden a las constantes de velocidad de pseudo primer orden a 300° C en [L/ (g de catalizador) (Tomado de M. Houalla. Y col 1980).....	27
Figura 2.10. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [Tomado de Chianelli, et al; 2002].....	29
Figura 2.11. Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo del uso previsto por Nie y col., (2018).....	31
Figura 2.12. Modelo "arista-borde" para sulfuros de metales de transición no promovidos [Tomado de Daage, y col 1994].....	31
Figura 2.13. Fases de la alúmina, obtenidas por la deshidratación de los hidróxidos de aluminio. [Tomado de Chagas, L. H.; y col., 2014]	33
Figura 2.14. Estructura spinel común de algunos óxidos complejos. [Tomado Peintinger, M. F., 2014].....	34
Figura 2.15. Diagrama esquemático que ilustra las posiciones relativas de los átomos solventes y solutos en una solución sólida: A) substitutiva aleatoria, B) substitutiva ordenada, C) intersticial. D) efecto de compresión, E) Efecto de tensión. [Tomado de Bataille, 2000]	36
Figura 2.16. Estructura de la γ -Al ₂ O ₃ : a) superficie hidratada, b) superficie calcinada totalmente o deshidratada. [Tomado de Haerberle, 2013]	37
Figura 2.17. Modelo superficial de la γ -Al ₂ O ₃ . [Tomado de Haerberle, J., 2013].....	37
Figura 3.1. Metodología del proceso	39
Figura 3.2. Método de preparación del catalizador trimetálico	41
Figura 3.3. Síntesis del soporte de alumina a partir de la pseudo-boehmita	42
Figura 3.4. Síntesis del catalizador trimetálico NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	43
Figura 3.5. Esquema de la deducción de la ley de Bragg	46



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



Índice

Figura 3.6. Esquema del proceso fotoelectrico (Tomado de Skoog et al. 2018).....	47
Figura 3.7. Contenido de nitrógeno total en diversas fracciones de gasóleo ligero primario.....	50
Figura 3.8. Contenido de azufre total en diversas fracciones de gasóleo ligero primario.....	51
Figura 3.9. Reactor batch para prueba catalitica.....	52
Figura 4.1. Figura Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para el soporte γ -Al ₂ O ₃	56
Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción para el soporte γ -Al ₂ O ₃	56
Figura 4.3. Figura Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para el soporte NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	57
Figura 4.4. Distribución de tamaño de poro de adsorción para el soporte NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	58
Figura 4.5. Señales de la fase γ -Al ₂ O ₃	59
Figura 4.6. Tarjeta JCPDS-ICDD 29-0063 para γ -Al ₂ O ₃ . Patrones de difracción: (a) del soporte γ -Al ₂ O ₃ ; y del catalizador trimetálico: (b) Ni _{2.5} MoW/ γ -Al ₂ O ₃	60
Figura 4.7. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃ . Espectro de Oxígeno.....	61
Figura 4.8. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃ . Espectro de Niquel.....	62
Figura 4.9. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃ . Espectro de Molibdeno.....	63
Figura 4.10. Espectros IR del catalizador trimetálico: NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	64
Figura 4.11. Espectros Raman: del catalizador trimetálico: Ni _{2.5} MoW/ γ -Al ₂ O ₃	66
Figura 4.12. Patrones de espectrograma de reflectancia difusa: del catalizador trimetálico: Ni _{2.5} MoW/ γ -Al ₂ O ₃	67



Resumen

Desarrollado por: **Edgar Arevalo Basañez (MCIQ-FIQ-UMSNH)**

Dirigido por: **Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)**

Co-dirigido por: **José Escobar Aguilar (IMP)**

En el presente trabajo se estudió las reacciones de hidrogenación (HDN) e hidrosulfuración (HDS) de fracciones de gasóleo ligero primario (GLP), utilizando un catalizador trimetálico a base de NiMoW/ γ -Al₂O₃. Se evalúa la actividad catalítica y la selectividad del sistema utilizando 10 fracciones obtenidas en la destilación de GLP, que contienen diferentes concentraciones de azufre y nitrógeno. Las reacciones se llevan a cabo en un reactor de acero inoxidable por lotes, operando a condiciones de temperatura y presión similares a las utilizadas en sistemas de hidrotatamiento a escala industrial.

La impregnación de las fases activas se realizó por el método de incipiente llenado de poro, manteniendo una concentración de 2.5 % en peso de NiO, 6 % en peso de MO₃ y 9.7 % WO₃ en el catalizador.

La caracterización del soporte y Catalizador preparado fue llevada a cabo mediante las siguientes técnicas: Fisorción de N₂, Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía infrarroja (IR), Espectroscopia Raman y Reflectancia Difusa UV-VIS.

Los resultados de las técnicas de caracterización del catalizador muestran que los materiales presentan una buena dispersión de las fases activas o bien, los posibles cristales formados son de un tamaño menor a 4 nm los cuales no alcanzan a ser detectados por el equipo. los resultados de XPS nos indican la presencia de Ni⁺² (Ni(OH)₂) y Mo⁺⁶ (MoO₃).

Palabras clave: Catalizadores trimetálicos soportados, gasóleo ligero primario, hidrogenación, hidrosulfuración, ingeniería de reacciones.



ABSTRACT

Developed by: **Edgar Arevalo Basañez (MScChemEng-FIQ-UMSNH)**

Directed by: **Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)**

Co-Supervised by: **José Escobar Aguilar (IMP)**

In the present work we study, hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodesulfurization (HDS) reactions of primary light gas oil (GLP) fractions are studied, using a NiMoW/ γ -Al₂O₃-based trimetallic catalyst. The catalytic activity and selectivity of the system are evaluated using 10 fractions obtained in the distillation of GLP, which contain different concentrations of sulfur and nitrogen. The reactions are carried out in a batch stainless steel reactor, operating at conditions of temperature and pressure alike to those used in hydrotreating systems on an industrial scale.

In the present work, the hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodesulfurization (HDS) reactions of primary light gas oil (LPG) fractions were studied, using a trimetallic catalyst based on NiMoW/ γ -Al₂O₃. The catalytic activity and selectivity of the system are evaluated using 10 fractions obtained in the distillation of LPG, which contain different concentrations of sulfur and nitrogen. The reactions are carried out in a stainless-steel batch reactor, operating at temperature and pressure conditions similar to those used in industrial-scale hydrotreating systems.

The impregnation of the active phases was carried out by the method of incipient pore filling, maintaining a concentration of 2.5% by weight of NiO, 6% by weight of MO₃ and 9.7% WO₃ in the catalyst.

The characterization of the support and prepared catalyst was carried out using the following techniques: N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy and UV-Diffuse Reflectance. VIS.



*HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR*



Abstract

The results of the catalyst characterization techniques show that the materials present a good dispersion of the active phases or, the possible crystals formed are smaller than 4 nm which cannot be detected by the equipment. the XPS results indicate the presence of Ni⁺² (Ni(OH)₂) and Mo⁺⁶ (MoO₃).

Keywords: Supported trimetallic catalysts, primary light gas oil, hydrodenitrogenation, hydrodesulfurization, reaction engineering.



1. Introducción

1.1. Antecedentes

En la ciudad de México el mayor problema de contaminación del aire por la combustión de diésel son las partículas suspendidas (PM_{2.5} y PM₁₀) y el ozono. Las primeras se correlacionan con la calidad del diésel medida como contenido de aromáticos y compuestos de azufre, lo cual debido a una combustión incompleta en los vehículos; mientras que la generación de ozono es atribuida a la presencia de compuestos orgánicos volátiles y nitrógeno en el diésel generando, además NO_x en las emisiones del motor diésel.

Es importante resaltar que los yacimientos petroleros mexicanos producen principalmente crudos pesados con alto contenido de compuestos de azufre. Por otro lado, actualmente las regulaciones ambientales mexicanas en materia de combustibles han disminuido drásticamente, el límite permitido de azufre en gasolina y diésel en el país, lo que requiere la implementación de procesos más eficientes para la remoción de azufre (Anantharaj., y Col., 2011)

En este sentido, la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, establece el contenido máximo permisible en el diésel para el autotransporte, el cual no debe ser mayor a 15 ppm en peso. En consecuencia, se requiere de mejores procesos y de catalizadores más activos para lograr esos niveles de azufre en el combustible.

El azufre representa un contaminante que se puede remover hasta valores de 500 ppm mediante catalizadores convencionales como son NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃. A partir de este valor, el azufre remanente en los destilados intermedios representa compuestos de azufre muy estables con estructuras di-aromáticas del tipo dibenzotiofeno.

La hidrodesulfuración profunda requiere de catalizadores con mayor actividad de hidrodesulfuración La fase activa de los catalizadores convencionales de hidrodesulfuración está compuesta por especies sulfuradas como MoS₂ o WS₂, los cuales son promovidos con



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



1. Introducción

metales como Co, Ni y en algunos casos con ambos. La formación eficiente de la fase activa efectiva se logra cuando el promotor se localiza en los bordes y esquinas de los cristalitos de MoS₂. Por lo tanto, el método de preparación y activación del catalizador es determinante para obtener catalizadores más activos.

Por lo anterior, en este trabajo de tesis se preparó un catalizador de NiMoW/ γ -Al₂O₃, utilizando como precursor el acetato de níquel a diferencia que en otros trabajos utilizan nitrato de níquel, y se evaluó su efecto en la formación de sitios activos catalíticos mediante la activación del catalizador in situ, y su relación con la actividad catalítica en la hidrodesulfuración y hidrodesnitrogenación de gasóleo ligero bajo condiciones industriales.

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a reducir el porcentaje de azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo, el cual se realiza en presencia de hidrógeno y un catalizador. Las regulaciones ambientales en muchos países exigen combustibles de transporte más “amigables” con contenidos de azufre más bajos (10 ppm en diésel ultra bajo azufre) [Gabriel Alonso Nuñez y col. 2015, Stanislaus, A. y col., 2010].

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación debido a que, durante la combustión, éste se convierte en SO_x, el cual contribuye a la lluvia ácida; por lo tanto, conforme los niveles de azufre disminuyen más allá de cierto punto, los beneficios hacia la salud y el medio ambiente aumentan considerablemente.

Como resultado, la investigación relacionada con la producción de diésel de ultra bajo azufre (ULSD, Ultra Low Sulfur Diésel) ha ganado el interés de la comunidad científica en todo el mundo [Stanislaus, A. y col., 2010]. El renovado interés en investigación en ULSD está relacionado con la necesidad de tener una mejor comprensión de los factores que afectan la HDS profunda del diésel hasta niveles de azufre bajos. Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales metas de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores. El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que con ello se puede mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión. Uno de los procedimientos para



1. Introducción

la HDS y HDN, en la cual se basa esta propuesta de proyecto de investigación, es el incremento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores. En la síntesis de un catalizador de tipo heterogéneo es de gran importancia el definir el tipo y características del material de soporte y las fases activas que se incorporarán.

En las reacciones de HDS típicamente se utilizan catalizadores de Co (Ni)Mo(W) soportados en alúmina [Lu Wang, Yongna Zhang y col., 2009]. El origen del uso del soporte de alúmina está relacionado con sus notables propiedades mecánicas y texturales y su relativo bajo costo.

El desarrollo de los procesos de desulfuración se ha reportado con el uso de solventes, zeolitas y vía catalítica (Alvarez & Ancheyta, 2008; Babich & Moulijn, 2003; Huirache-Acuña et al., 2014), siendo este último el motor principal del hidrotratamiento catalítico (Liu et al., 2007), con formulaciones de metales en transición como molibdeno (Mo), tungsteno (W), cobalto (Co), níquel (Ni) y hierro (Fe), que presentan una alta actividad frente a otros elementos.

Varios métodos han sido desarrollados para preparar fases más activas, en este contexto mejorar el grado de dispersión de las fases activas es de gran importancia para incrementar la actividad de los catalizadores de HDS.

Respecto a la fase activa, generalmente se han utilizado formulaciones bimetálicas; sin embargo, en el año 2001, Soled y colaboradores patentaron un nuevo catalizador trimetálico no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en metales de transición (Ni, Mo y W), el cual presenta la mayor actividad catalítica registrada en la literatura para reacciones de HDS [S.L Soled. y col., 2001].

Posteriormente, R. Huirache-Acuña y colaboradores [R. Huirache-Acuña. Y col., 2006] reportaron la síntesis de catalizadores trimetálicos no soportados con alta actividad catalítica en la HDS de DBT. Sin embargo, los catalizadores no soportados presentan un mayor costo comparados con los de tipo soportado.

Posteriormente SL.Gonzalez-Cortes [SL.Gonzalez-Cortes 2010] y colaboradores reportan un catalizador trimetálico NiMoW soportado en alúmina, el fuerte efecto inhibitor de los



1. Introducción

compuestos que contienen N y efecto débil de los aromáticos sobre la reactividad HDS de la alimentación real. La presencia de tungsteno en el NiMo. El catalizador mejora selectivamente las velocidades de reacción HDS en comparación a las reacciones de HDN, particularmente de compuestos S refractarios a través de la vía de hidrogenación. Este hallazgo es proporcional considerando una mayor accesibilidad de estéricamente impedidos compuestos orgánicos para interactuar con la estructura de Ni-(Mo/W)-S de tipo II y un factor electrónico que mejora el vínculo S-Me.

Tiempo después Ling Lan y colaboradores [Ling. Lan y col.,2010] reportaron un catalizador trimetálico El NiMoW se introdujo en γ -Al₂O₃ apoyado en Ni₂P-MoW como catalizador por descomposición térmica de níquel a baja temperatura. Los resultados mostraron que las especies de Ni₂P, Ni, Mo y W estaban muy dispersas sobre γ -Al₂O₃. La hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) mostró que la presencia de Ni₂P trajo un fuerte efecto promocional sobre la actividad de HDS, lo que fue confirmado por la HDS y la hidrodesnitrogenación (HDN) del petróleo diésel en condiciones industriales. La mejora en la actividad y estabilidad de HDN por la adición de Ni₂P podría atribuirse más al efecto de los nuevos sitios activos de Ni₂P que a la modificación de la acidez. El catalizador Ni₂P-NiMoW/ γ -Al₂O₃ tal como se preparó mostró un mejor rendimiento de hidrotratamiento que NiMoW/ γ -Al₂O₃ y los catalizadores comerciales.

Posteriormente Fouad K Mahd y colaboradores [Fouad K Mahd y col.,2021] reportaron el efecto sobre la actividad catalítica de insertar metal de tungsteno (W) en W-Mo-Co trimetálico soportado sobre una Gamma-Alúmina (γ -Al₂O₃) utilizado catalizador heterogéneo para la hidrodesulfuración (HDS) en una refinería de petróleo. Un catalizador Bimetálico Co₅Mo₁₅/ γ -Al₂O₃ y un trimetálico Co₅Mo₁₄W₁/ γ -Al₂O₃ Los catalizadores se sintetizaron utilizando impregnación incipiente de humedad. El catalizador trimetálico de Co₅Mo₁₄W₁/ γ -Al₂O₃ sintetizado exhibió mejor desempeño catalítico, con un 88% de porcentaje de hidro-remoción de azufre basado en una reacción de HDS de nafta de petróleo en comparación con el 82% para el bimetálico Co₅-15Mo / γ -Catalizador de γ -Al₂O₃ en las mismas condiciones operativas a una presión de 11.5 bar, una temperatura 598° K, y un tiempo de reacción de 3 h. Esta actividad catalítica mejorada se puede atribuir a la presencia de tungsteno aumentando el número de sitios metálicos en la superficie de reacción del catalizador.



1. Introducción

Por otro lado, es bien conocido que la presencia de compuestos nitrogenados como el carbazol y la quinolina tienen un efecto de inhibición en reacciones de HDS profunda debido a la adsorción competitiva de los compuestos de azufre y nitrógeno en los sitios activos del catalizador [T.A. Zepeda, y col., 2016].

De acuerdo a la literatura, no existen reportes del estudio de reacciones de HDN y HDS de fracciones de gasóleo ligero (LGO) utilizando un catalizador trimetálico a base de NiMoW/ γ -Al₂O₃. Por tal motivo se propone realizar la investigación sistemática y detallada del sistema catalítico antes mencionado y evaluar su eficiencia en la remoción de azufre (HDS) y nitrógeno (HDN) de 10 fracciones obtenidas en la destilación del GLP conteniendo diferentes concentraciones de azufre y nitrógeno.

1.2. Justificación

Existen razones válidas para eliminar los heteroátomos de las fracciones de petróleo; estas incluyen reducción, o eliminación, de la corrosión durante el refinado, manejo o uso de los diversos productos, aumento del rendimiento y la estabilidad de combustibles. Por ello hay importantes incentivos para eliminar esos heteroátomos:

- La reducción del contenido de heteroátomos en combustibles mejora las características de combustión y lo hace ambientalmente aceptable.
- El estudio del efecto inhibitorio de compuestos nitrogenados característicos del Gasoleo ligero puro y en la mezcla, a las condiciones del proceso industrial de hidrotratamiento, permitirá comprender mejor los fenómenos de inhibición de las reacciones que se llevan a cabo a las condiciones de hidrodesulfuración y apoyar el desarrollo de catalizadores y esquemas de reacción más eficientes que permitirán cumplir con las especificaciones previstas para este producto a mediano plazo.
- La presencia de compuestos nitrogenados también puede afectar la eliminación de compuestos de azufre, y se consideran inhibidores del proceso de hidrodesulfuración (HDS) la presencia de estas especies, incluso a bajas concentraciones puede limitar la actividad



catalítica y requerir el uso de presiones y temperaturas más altas para obtener las conversiones deseadas.

1.3. Planteamiento del Problema

El proceso de hidrotratamiento se ve afectado por el envenenamiento del catalizador, el cual procede de la alimentación, ciertos reactivos, productos intermedios o productos finales de la reacción por lo que produce una disminución en la actividad del catalizador. Los compuestos nitrogenados son los venenos más comunes en virtud de su fuerte adsorción en los sitios del catalizador. Por lo que, debido a su naturaleza básica, se adsorben en sitios ácidos de catalizador y pueden adsorberse reversible o irreversiblemente, dependiendo de las condiciones de reacción. Existe una necesidad creciente de estudiar sistemas de reacción con moléculas más complejas o con compuestos de diferentes tipos que pueden estar en competencia, tal y como ocurre en los procesos de hidrotratamiento de cargas reales, con el propósito de comprender mejor los fenómenos que se llevan a cabo en el proceso de hidrodesulfuración y de apoyar el desarrollo de catalizadores y de esquemas de reacción más eficientes que permitan cumplir con las nuevas regulaciones ambientales.

La EPA en Estados Unidos está proponiendo reducir el límite del contenido de azufre de 500 ppm a 15 ppm. Lograr tan bajos niveles de contenido de azufre no es fácil debido a que los compuestos que permanecen en el diésel producto después del proceso de hidrotratamiento son altamente refractarios. Una de las alternativas para atacar y resolver este problema es sintetizar catalizadores que reúnan características tales como alta actividad, estabilidad térmica y mecánica, área superficial alta y selectividad, así como menor índice de desactivación.

1.4. Hipótesis

Se espera que el método de síntesis del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃ utilizado para su preparación, así como la manera de incorporar la fase activa y el promotor, mejoren las propiedades fisicoquímicas del catalizador de sulfuros de NiMoW (fases activas, acidez superficial, propiedades texturales, estructurales y electrónicas). Esto permitirá obtener una



1. Introducción

disminución de la inhibición provocada por compuestos de nitrógeno favoreciendo la remoción de azufre en la reacción de HDS de GP.

1.5. Objetivos

1.5.1. General

Desarrollar un catalizador trimetálico a base de sulfuros de NiMoW soportados en Al₂O₃ y estudiar el efecto que tienen las propiedades fisicoquímicas en la inhibición provocada por compuestos de nitrógeno en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de gasóleo primario.

1.5.2. Particulares

- a. **O**btener un catalizador trimetálico (NiMoW), soportado en alúmina que sea activo para reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de GP.
- b. **D**eterminar las propiedades fisicoquímicas del catalizador fases activas, acidez superficial, propiedades texturales, estructurales y electrónicas. Mediante diferentes técnicas analíticas para determinar dichas propiedades: fisisorción de N₂ (BET), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia infrarroja (IR), Espectroscopia Raman, Reflectancia Difusa UV-VIS.
- c. **E**valuar la actividad del catalizador en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación utilizando 10 fracciones obtenidas en la destilación del gasóleo ligero.
- d. **E**valuar las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica y selectividad.



2. Marco Teórico

2.1. El petróleo

El petróleo es un combustible fósil que aporta un porcentaje elevado del total de energía que se consume a nivel mundial y además constituye una fuente muy importante de materias primas para la industria de la Química Orgánica. El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo sin refinar es un líquido viscoso de color café oscuro, al que se le llama petróleo crudo (**Figura 2.1**).



Figura 2.1. Petróleo crudo (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante y, de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente (2.84%) en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo [James., Exall Speight., 20021., Kabe y col., 1999].



2. Marco Teórico

En México, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos, los cuales exhiben diferentes características. En la **Tabla 2.1** se muestran algunas características físicas y químicas de estos crudos.

Tabla 2.1. Propiedades de los tipos de petróleo en México [LÓPEZ-SALINAS Y COL., 2005].

Características	Maya	Istmo	Olmeca	Altamira
Gravedad API	21.3	33.1	38.7	16.5
Análisis elemental (%p)				
Carbón	83.96	85.4	85.91	84.96
Hidrógeno	1.8	12.68	12.8	1.7
Oxígeno	0.35	0.33	0.23	0.36
Nitrógeno	0.32	0.14	0.07	0.34
Azufre	3.57	1.45	0.99	6.0
Relación de H/C	1.687	1.782	1.788	1.69
Metales (ppmp)				
Níquel	53.4	10.2	1.6	53.9
Vanadio	298.1	52.7	8	299
Asfaltenos (%p)				
nC5	14.1	3.63	1.05	15
nC7	11.32	3.34	0.75	12

El crudo maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México, se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinerías de México operan con mezclas de crudo (55-60% Istmo y 45-40% Maya) [López-Salinas y col., 2011].



2.2. Separación del petróleo

Las separaciones del crudo se efectúan en las torres de fraccionamiento, a medida que sube la temperatura, los compuestos con menos átomos de carbono en sus moléculas se desprenden fácilmente; después los compuestos líquidos se vaporizan y también se separan y así sucesivamente, se obtienen las diferentes fracciones. Los primeros vapores que se licuan son de gasolina y gases combustibles, esta fracción se envía a otra torre de destilación en donde se separan los gases de la gasolina. El queroseno licua a 175° C, los gasóleos ligeros aproximadamente a 200° C y por último los gasóleos pesados a 300° C aproximadamente [Climent, M, 2021].

La torre de fraccionamiento destila a presión atmosférica (**Figura 2.2**), por lo que sólo se pueden separar, sin descomponerse los Hidrocarburos (HC), que contienen hasta 20 átomos de carbono. En esta torre de fraccionamiento se destila el gasóleo primario ligero (GPL), en el intervalo de ebullición de 250° C a 310° C; el GPL contiene moléculas parafínicas, nafténicas y aromáticas de 15 a 18 átomos de carbono. Para recuperar más combustibles de los residuos de la destilación primaria es necesario pasarlos a una torre de fraccionamiento a vacío, para evitar descomposición térmica. En la **Tabla 2.2** se muestran los cortes de destilación de hidrocarburos obtenidos mediante el fraccionamiento del petróleo.

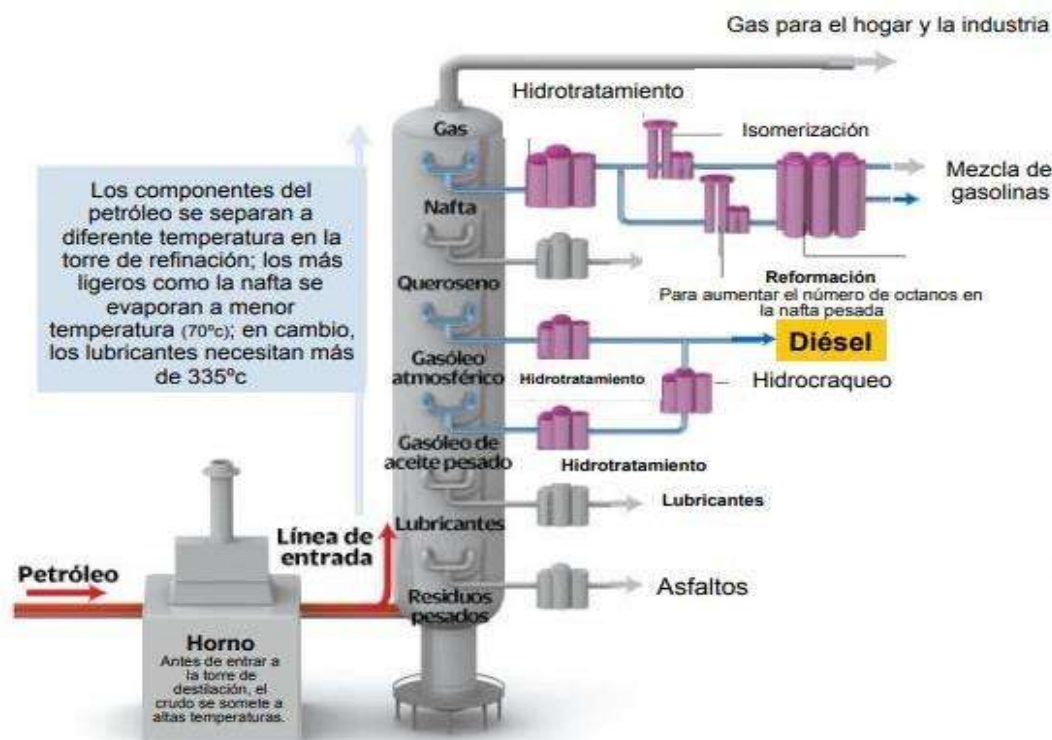


Figura 2.2. Torre de fraccionamiento (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).

Tabla 2.2. Mezclas de hidrocarburos obtenidos en la destilación del petróleo

Fracción	Número de átomos de carbono por molécula
Gas incondensable	C ₁ -C ₂
Gas licuado (LP)	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₉
Queroseno	C ₁₀ -C ₁₄
Gasóleo	C ₁₅ -C ₂₃
Lubricantes y parafinas	C ₂₀ -C ₃₅
Combustóleo pesado	C ₂₅ -C ₃₅
Asfaltos	>C ₃₉



2.3. El petróleo y los heteroátomos en sus moléculas

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

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas”.

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO_x, SO_x), provocando daños al ambiente (**Figura 2.3**).



Figura 2.3. Contaminación atmosférica en Ciudad de México. (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).



2. Marco Teórico

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados en la movilidad. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles.

Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O₃). [INECC.,2017].

En México la norma oficial mexicana NOM-076-SEMARNAT-2016, que establece los niveles máximos permisibles de emisiones provenientes de vehículos propulsados por motores que usan gasolina, gas licuado de petróleo. Esta norma es de observancia obligatoria para los fabricantes, importadores y ensambladores de motores nuevos que se desee comercializar en México.

Entre los diversos procesos para la obtención de productos derivados del petróleo libres de heteroátomos indeseables, se encuentran operaciones de gran importancia para la refinación del petróleo (**Tabla 2.3**).

Tabla 2.3. Principales procesos de eliminación de heteroátomos [CLIMENT, M,2021].

Proceso	Función
Hydrocracking	Convertir el diésel a gasolina y eliminar heterocompuestos.
Hidrodesulfuración de gasolina	Eliminar de la gasolina el contenido de productos indeseables como azufre y nitrógeno.
Hidrodesulfuración de nafta catalítica	Disminuir el contenido de azufre por debajo de 15 partes por millón en las gasolinas.
Hidrodesulfuración de gasóleos de coquización y de vacío	Disminuir el contenido de azufre en el diésel y en el gasóleo producto.



En los últimos años, la hidrodesulfuración catalítica (HDS) se ha vuelto más importante debido a las crecientes condiciones ambientales y menor calidad del petróleo crudo. En este contexto, nuevas especificaciones se han establecido para azufre en diésel en diferentes países, por ejemplo, menos del 0,0015% en peso (diésel ultra bajo en azufre) en Estados Unidos y Canadá, mientras que en Japón y Europa la concentración de azufre se ha proyectado por debajo de 0,0010–0,0015% en peso. En consecuencia, las diferentes reacciones involucradas en este proceso han sido cuidadosamente estudiadas y revisadas. Compuestos de nitrógeno que están contenidos naturalmente en el gasóleo atmosférico y el aceite de ciclo ligero utilizado como alimentación para la producción de combustible diésel, se han identificado como fuertes inhibidores de las reacciones de hidrodesulfuración, incluso si están presentes a concentraciones muy bajas (Anantharaj.,Banerjee, 2011).

Debido a su importancia, existe un gran interés en el desarrollo y comercialización de tecnologías catalíticas para HDS. [H. Topsøe y col., 1996]. Estas comprenden el hidrotratamiento convencional, hidrotratamiento con catalizadores avanzados y/o el diseño de reactores y la combinación de HDT con algún proceso adicional para cumplir con las especificaciones de los combustibles [D.D.Whitehurst, y col., 1998]. La HDS del crudo en la refinería, llevada a cabo a temperaturas elevadas y presión parcial de hidrogeno en presencia de un catalizador, convierte a los compuestos orgánicos azufrados en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos.

Los compuestos nitrogenados que se encuentran en los derivados del petróleo (combustibles o aceites lubricantes) se clasifican en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Los últimos abarcan las anilinas y las aminas alifáticas. Los compuestos nitrogenados heterocíclicos se dividen usualmente en dos grupos: aquellos que tienen anillos piridínicos de seis miembros y aquellos que tienen anillos pirrólicos de cinco miembros [A.R Katritzky,2010]. Estos dos grupos de compuestos nitrogenados heterocíclicos tienen diferentes configuraciones electrónicas, y por lo tanto interaccionan con la superficie del catalizador en diferente forma, (en la **Figura 2.4** se muestran algunos ejemplos).



Compuesto	Fórmula	Estructura
Compuestos no heterocíclicos		
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	
Pentilamina	C ₅ H ₁₁ NH ₂	
Compuestos heterocíclicos no básicos		
Pirrol	C ₄ H ₅ N	
Indol	C ₈ H ₇ N	
Carbasol	C ₁₂ H ₉ N	
Compuestos heterocíclicos básicos		
Piridina	C ₅ H ₅ N	
Quinolina	C ₉ H ₇ N	
Indolina	C ₈ H ₉ N	
Acridina	C ₁₃ H ₉ N	
Benz(a)acridina	C ₁₇ H ₁₁ N	
Benz(a) acridina	C ₁₇ H ₁₁ N	
Diben(c,h)acridina	C ₂₁ H ₁₃ N	

Figura 2.4. Compuestos que contienen nitrógenos presentes en el petróleo (Tomado de J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, *Cut. Rev.- ai. Eng.* 20, 1979).

En los anillos heteroaromáticos de nitrógeno de cinco miembros, el par de electrones extra del nitrógeno, que usualmente confiere la basicidad a los compuestos nitrogenados, está involucrado en la nube electrónica del anillo y por lo tanto no está disponible para interactuar con ácidos. Dado que el nitrógeno en el anillo aromático del pirrol actúa como fuente de electrones, un anillo pirrólico es relativamente rico en electrones (π -excesivo) comparado con un anillo de benceno. Se puede esperar que el contacto inicial de estos heterociclos nitrogenados con la superficie del catalizador esté asociado principalmente con la alta densidad electrónica del anillo en lugar de con el nitrógeno.

En contraste, debido a que el par de electrones del nitrógeno de los anillos heteroaromáticos de seis miembros no está involucrado en la nube electrónica π , está por lo tanto disponible para ser compartido con ácidos. Estos compuestos son bases fuertes; debido a su tendencia atractora de electrones del átomo del nitrógeno en el anillo piridínico, los anillos heteroaromáticos de seis miembros son relativamente deficientes en electrones (π -deficientes)



comparados con su contraparte bencenoide. Es probable que los compuestos de este tipo utilicen preferentemente el nitrógeno para llevar a cabo el contacto inicial con la superficie del catalizador, si este heteroátomo no se encuentra impedido estéricamente.

La basicidad de estos compuestos nitrogenados permite que interactúen con los sitios activos ácidos que se encuentran sobre la superficie del catalizador en una de las dos siguientes formas: pueden aceptar protones de la superficie (acidez Brönsted) o pueden donar pares de electrones desapareados a sitios deficientes en electrones sobre la misma superficie (acidez Lewis).

En la **Figura 2.5** se muestran algunos valores de pKa (logaritmo del recíproco de la concentración de iones ácidos) de los compuestos nitrogenados típicos provenientes de las fracciones ligeras de petróleo [A.R Katritzky,2010]. A mayor valor de pKa, mayor basicidad del compuesto.

Como se puede ver, el nitrógeno saturado de un heterociclo puede conducir a un mayor pKa que el correspondiente nitrógeno insaturado (**Figura 2.5**). Es importante señalar que, en términos de pKa, la indolina y la tetrahydroquinolina se comportan como anilinas substituidas.



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



2. Marco Teórico

Compuesto	Estructura	pK _a
Heterocíclicos		
Anillos de seis miembros		
Piridina		5.2
Quinolina		4.9
Tetrahidroquinolina		5.0
Acridina		5.6
Anillos de cinco miembros		
Pírol		0.4
Indol		-3.6
Indolina		5.6
Carbazol		6.0
No Heterocíclicos		
Anilina		5.0

Figura 2.5. Compuestos nitrogenados de los combustibles fósiles. (Tomado de 10.A.R Katritzky, "Handbook of Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 2010).



2.4. Riesgos para la salud

Estudios de la Organización Mundial de la Salud, muestran que alrededor de 1,3 millones de personas mueren cada año de forma prematura como consecuencia de la contaminación atmosférica urbana. En España, la Sociedad Española de Neumología y Cirugía Torácica estima el número de víctimas en 16000, casi 11 veces más que las 1480 muertes registradas en 2011 [Flores, O. y col., 2020].

NO_x es el término genérico para referirse a todos los óxidos de nitrógeno. El NO₂ y el NO₃ son gases altamente reactivos, capaces de reaccionar con diversas sustancias orgánicas volátiles que se encuentran en la atmósfera, sólo bajo la presencia de la luz solar y el calor. Su reacción da como resultado el denominado ozono troposférico (O₃). Aunque el ozono no es un contaminante por sí mismo, pues forma parte de la composición natural de la atmósfera y es el responsable principal de contener a los rayos UV que provienen del sol, su presencia a baja altura sí resulta perjudicial para el ser humano. En esa condición causa irritaciones en el aparato respiratorio, el agravamiento de alergias respiratorias y diversas enfermedades crónicas. Adicionalmente, los óxidos de nitrógeno contribuyen activamente a la acidificación del agua en el proceso conocido como lluvia ácida, cuya capacidad para reaccionar con compuestos de la atmósfera deriva en la generación de numerosos agentes mutagénicos y cancerígenos que se encuentran presentes en el aire que se respira cada día [Flores, O. y col., 2020].

2.5. Normatividad mexicana e internacionales para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles

Ante la existencia y gravedad del problema de la presencia de contaminantes en los combustibles han sido creadas y modificadas algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como punto de apoyo para la solución del problema.



2. Marco Teórico

Ante la creciente demanda de combustibles limpios con menor contenido de azufre, será necesario realizar importantes inversiones en el campo de refinación. La disponibilidad de instalaciones para la producción de gasolinas y diésel de bajo y ultra bajo azufre será un factor esencial para los países que deseen participar del mercado de petrolíferos a nivel mundial. Así como el desarrollar investigaciones sobre catalizadores que permitan cumplir con las especificaciones ambientales [Flores, O. y col., 2020].

Los catalizadores son materiales que facilitan la aceleración de una reacción química y que éste no se modifica durante la misma; el proceso por el cual existe una transformación química con ayuda de un catalizador se le llama catálisis. (Levenspiel, 2007).

En particular a lo que se refiere al contenido de azufre, en México, los límites máximos permisibles en diferentes derivados del petróleo se encuentran establecidos en la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011, los cuales se resumen en la **Tabla 2.4**

Tabla 2.4. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011.

Producto	Contenido de azufre (ppm S peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2011: 80
Gasolina MAGNA	Enero 2011 : 500
	Octubre 2011: 80
	Enero 2009 30
PEMEX DIESEL	Enero 2011: 500
	Enero 2011: 15
	Enero 2011: 10
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500
Turbosina	3000
Gas LP	140
Gasóleo Doméstico	500



Sin embargo, a nivel internacional los niveles de S permitido diésel son más rigurosos tal como se observa en la **Figura 2.6**.

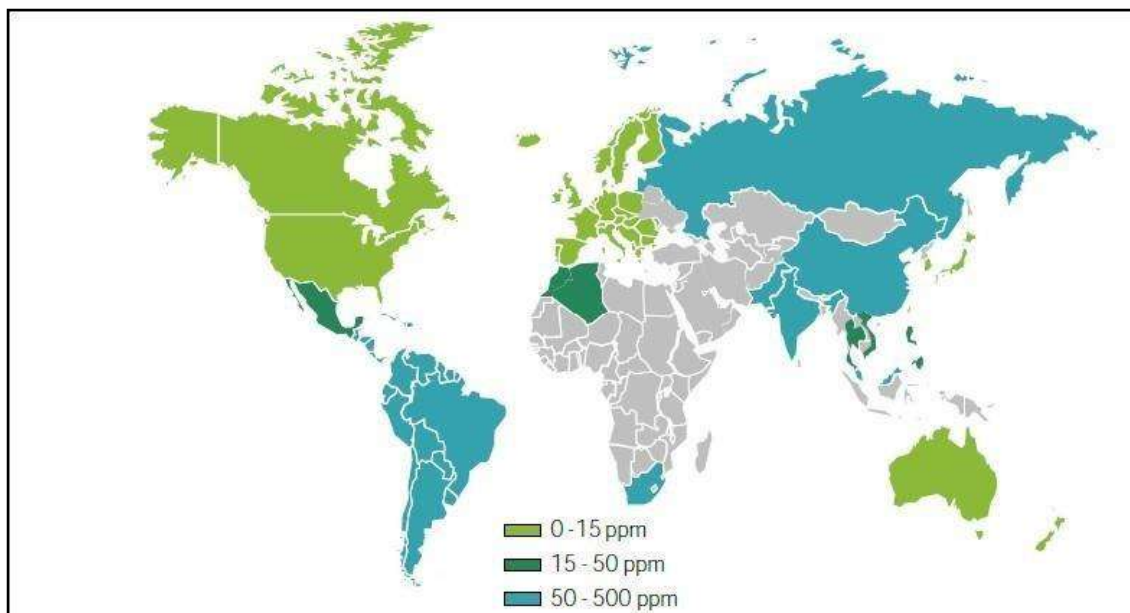


Figura 2.6. Niveles de S en diésel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010- 2025, SENER).

2.6. Combustibles limpios: gasolina y diésel de bajo azufre

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra tanto en el gasoleo primario. Cuando esta corriente es quemada, el azufre se emite como bióxido de azufre (SO₂) o como partículas de sulfatos [Climent, M.,2021]. Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos y cuando este contenido disminuye más allá de cierto punto, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales de contaminantes. A lo largo del mundo, la experiencia y los estudios han demostrado que la producción de combustibles de bajo azufre es costeable con la tecnología actual. Los incentivos, la creciente normatividad y los impuestos han llevado a una introducción completa de los combustibles de bajo y ultra bajo azufre mucho más rápido de lo esperado en Estados Unidos, Europa, Japón y Hong Kong.



2. Marco Teórico

Los combustibles de bajo azufre (50 ppm) permiten mayores beneficios al incorporar tecnologías avanzadas de control para vehículos diésel. Los filtros de partículas del diésel pueden usarse con combustibles de bajo azufre, pero sólo alcanzan un 50% de eficiencia de control, aproximadamente. La reducción catalítica selectiva puede aplicarse en este caso para lograr control de emisiones de NOx superior al 80% [Climent, M.,2021].

Combustibles de ultra bajo azufre (10 ppm) permiten el uso de equipo de absorción de NOx, incrementando su control hasta niveles superiores al 90%, tanto en vehículos a diésel como de gasolina. Esto permite diseños de motores más eficientes, que son incompatibles con los actuales sistemas de control de emisiones. Los filtros de partículas alcanzan su máxima eficiencia con combustibles de ultra bajo azufre, cerca del 100% de reducción de PM. A continuación, en la **Tabla 2.5** se describen las unidades de post-tratamiento en las refinerías del país.

Tabla 2.5. Construcción pos-tratamiento en las refinerías del país.

REFINERÍA	CONSTRUCCIÓN
Cadereyta	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 42 mil 500 barriles por día, con unidad de regeneración de Amina, quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
Madero	Dos plantas desulfuradoras de Gasolina Catalítica de 20 mil barriles por día de carga, dos Unidades de Regeneración de Amina, Quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
Minatitlán	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, de una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
Salina Cruz	Dos plantas desulfuradoras de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, dos plantas regeneradoras de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.



Tula	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 30 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
Salamanca	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.

2.7. Hidrotratamiento (HDT) de fracciones de petróleo

El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles [Alonso, G. y col., 2005].

Durante el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Todas las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación. El HDT consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, las cuales se mencionan brevemente a continuación [Climent, O. y col., 2021].:

- **Hidrodesulfurización (HDS)**. Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H₂S y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- **Hidrodesnitrogenación (HDN)**. Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.



- **Hidrodesoxigenación (HDO).** Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- **Hidrodesmetalización (HDM).** En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (330 ppm de Ni+V en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas ó compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición (Ni₃S₂, V₃S₄ y V₂S₃). Esta depositación envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de **sitios activos** (es la zona en la que se une el sustrato para ser catalizado) e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros [Gosselink, J.W. 1998].

En las fracciones del petróleo, los compuestos que contienen azufre (**Figura 2.7**) son clasificados generalmente en 2 tipos:

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

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos (**Figura 2.7**):

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.
- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

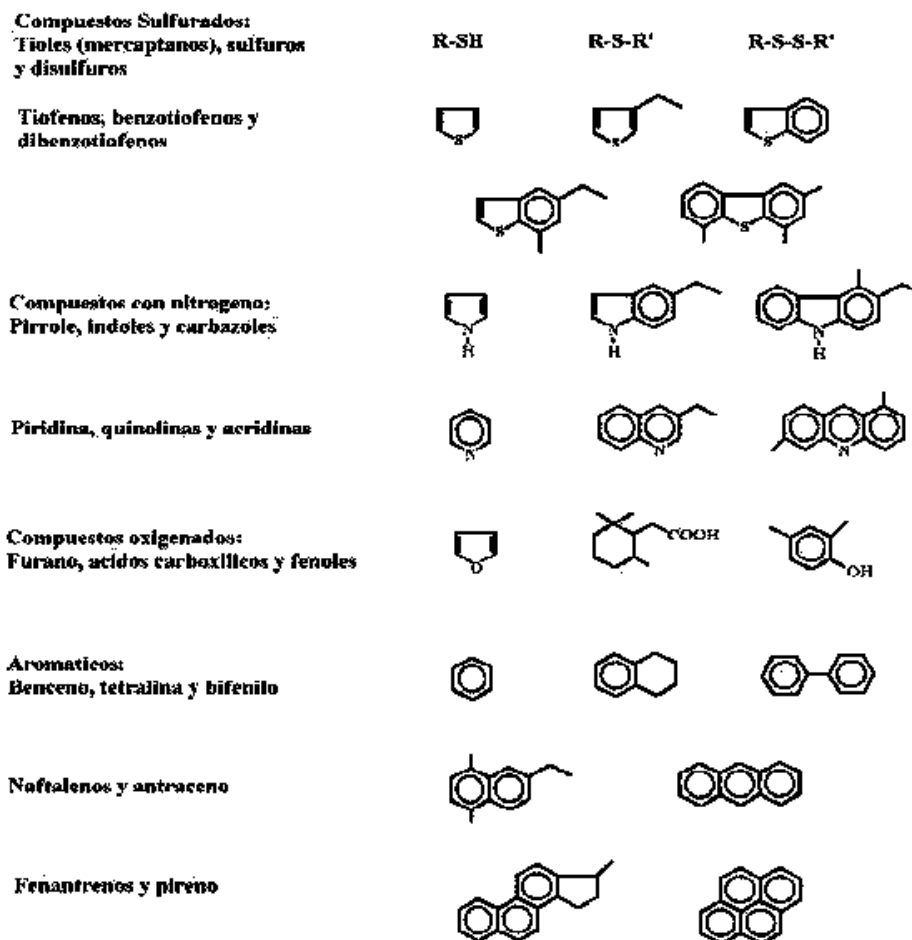


Figura 2.7. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

2.8. Hidrodesulfuración (HDS)

El nitrógeno junto con el azufre son los elementos de mayor presencia que se encuentran en el crudo Maya. La mayoría del azufre se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco se encuentra como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental. Las especies sulfuradas que mayormente se encuentran en los aceites crudos son los derivados del benzotiofeno de alquilo, dibenzotiofeno (DBT), benzonaftiofeno y pentiofeno (Figura 2.8). Estos compuestos por ser menos reactivos son más



2. Marco Teórico

difíciles de transformar por HDT. De ahí que el compuesto DBT es considerado molécula modelo para estudio del proceso de HDS.

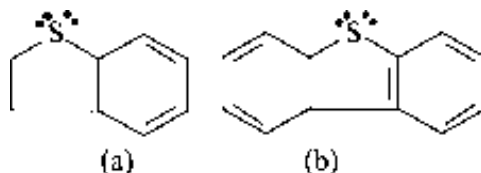


Figura 2.8. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

En 1980, Houlla y col [M. Houalla. Y col 1980] propusieron a detalle las rutas que siguen las reacciones de HDS del DBT (**Figura 2.9**), y que actualmente siendo la base de estudio de estas reacciones. Se observa que la conversión del DBT, se puede llevar a cabo a través de dos rutas paralelas: mediante hidrodesulfuración directa (DSD), produciéndose bifenilo (BF), y la segunda por hidrogenación (HID) adquiriéndose tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), seguida de una desulfuración para formar ciclohexilbenceno(CHB) y posteriormente biciclohexilo (BCH).

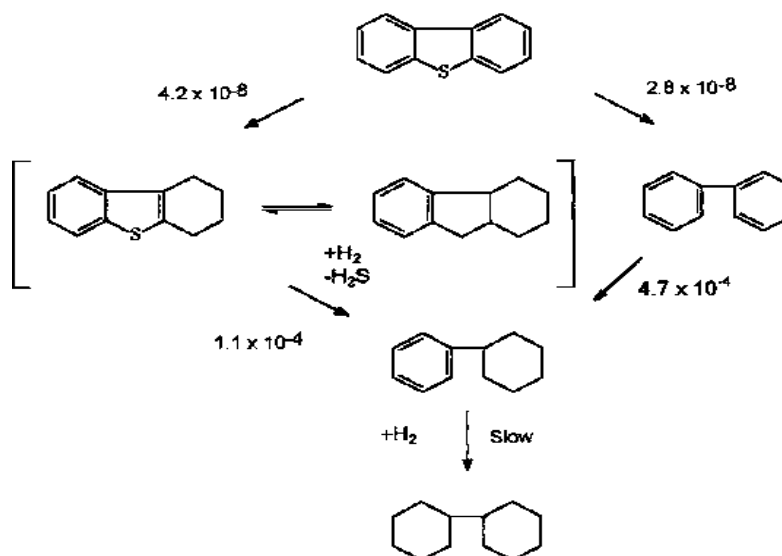




Figura 2.9. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT, los números mostrados corresponden a las constantes de velocidad de pseudo primer orden a 300° C en [L/ (g de catalizador)] (Tomado de M. Houalla. Y col 1980).

2.9. Hidrodesnitrogenación (HDN)

La hidrodesnitrogenación (HDN) catalítica es un proceso en el cual los compuestos órgano-nitrogenados se eliminan de las corrientes de hidrocarburos para producir aceites lubricantes y combustibles líquidos estables y aceptables para el medio ambiente. Este proceso se acopla con el de hidrodesulfuración (HDS) durante el proceso de hidrotratamiento. Aunque se ha reconocido desde hace mucho tiempo que la HDN es más difícil que la HDS, las refinerías les han concedido poca importancia debido a las cantidades comparativamente pequeñas de compuestos nitrogenados presentes en las fuentes convencionales de petróleo y al desconocimiento de los efectos negativos de estos compuestos sobre la estabilidad de los productos. Esta situación, sin embargo, está cambiando debido principalmente a la necesidad de procesar crudos pesados o de baja calidad, los cuales son ricos en compuestos nitrogenados. Actualmente la tecnología convencional para HDS ha sido adaptada para llevar a cabo la HDN [T. Ohtsuka, 1977, P. Grange, 1980- H. Tops, 1984], a pesar del hecho de que frecuentemente no es la más adecuada para llevar a cabo la remoción del nitrógeno [J.R. Katzer, y col., 1979].

2.10. Catalizador

Antes de abordar el tema, es importante mencionar los componentes básicos de los catalizadores y los diferentes tipos que existen [Green y Perry, 2008].

- **Agente activo.** Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- **Soporte.** Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna). Los soportes se clasifican en la siguiente forma:



1. Soportes inertes como la sílice (SiO₂)
2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas (Al₂O₃) aluminosilicatos y zeolitas.
3. Soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la Titania (TiO₂)
- **Promotor.** Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores su finalidad es mejorar las propiedades catalíticas, aumentando su actividad, selectividad y la resistencia a la desactivación. Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en el catalizador en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción. Existen dos tipos de promotores:
 1. Texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa
 2. Electrónicos los que aumentan la actividad.

La presencia de los promotores de Ni o Co en los sulfuros de Mo o W, mejoran la resistencia del catalizador hacia el envenenamiento. Estos tipos de Promotores son muy empleados para una gran variedad de alimentaciones, pero principalmente en el tratamiento de crudos pesados y residuos de vacío [Green y Perry, 2008]. Los catalizadores en base a NiMo son más activos en las reacciones de hidrogenación que los catalizadores en base a CoMo y consumen mayor cantidad de hidrógeno por mol de azufre eliminado. Los catalizadores en base a NiMo son más selectivos para la eliminación de nitrógeno y más tolerantes al contenido de nitrógeno de las corrientes que los catalizadores en base a CoMo [Green y Perry, 2008].

2.11. Los sulfuros de metales de transición (SMT)

Los sulfuros de metales de transición juegan un papel importante en la industria del petróleo. Debido a su resistencia a envenenamientos, los SMT son catalizadores únicos para la remoción de heteroátomos (S, N, O) en presencia de grandes cantidades de hidrógeno. La HDS de moléculas orgánicas como las mencionadas anteriormente se lleva a cabo generalmente con sulfuros de Mo y W y promovidos por elementos del grupo VIII como el



2. Marco Teórico

Ni y Co [Ledoux, y col., 1986; Chianelli, et al.,2002]. La actividad catalítica de los SMT ha sido estudiada de manera sistemática como una función de la posición del metal en la tabla periódica [Ledoux, y col., 1986; Chianelli, et al.,2002] Para lo cual se utilizó como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400° C a altas presiones, obteniendo una curva de variación de actividad en HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición la cual se muestra en la **Figura 2.10**. Los resultados señalaron que la segunda y tercera fila (con carácter 4d y 5d respectivamente)de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII. Sin embargo, la primera fila (con carácter 3d) no presento un comportamiento claro, fueron menos activos presentando la menor actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT [Ledoux, y col., 1986; Chianelli, et al.,2002]. El orden de actividad observado fue el siguiente:

Tercera fila: RuS₂>Rh₂S₃>PdS>MoS₂>NbS₂>ZrS₂

Segunda fila: OsS_x>IrS_x>ReS₂>PtS>WS₂>TaS₂

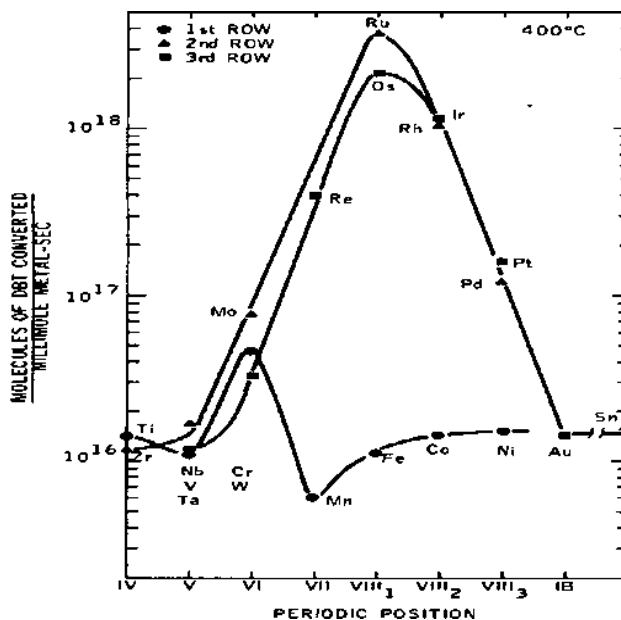


Figura 2.10. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [Tomado de Chianelli, et al; 2002].



La selección del catalizador para ciertos procesos se basa en estudios de actividad, selectividad y vida útil. Esta suele ser una tarea muy larga y difícil. Y luego, una vez que se encuentra el catalizador adecuado que proporciona la calidad de producto deseada aun costo razonable, la búsqueda de un mejor catalizador comienza inmediatamente [Pecaro, T.A, 1981; Chianelli, et al; 2002].

En el hidroprocesamiento, la selección de un catalizador depende principalmente de la conversión requerida y las características de la materia prima procesada. Como se mencionó anteriormente, las características de la alimentación varían bastante y el número de impurezas y las propiedades físicas determinan así la elección del catalizador. Esto sugiere que no existe un catalizador universal o un sistema catalítico adecuado para el hidroprocesamiento de las alimentaciones de diferentes crudos. Con respecto a las propiedades físicas y químicas, se ha desarrollado una amplia gamma de catalizadores de hidroprocesamiento para aplicaciones comerciales [che., M.S., y col., 2006].

2.12. Catalizadores soportados para HDS: Papel del soporte en las fases de sulfuro activo

La naturaleza del soporte generalmente juega un papel clave en la morfología, dispersión, y obviamente en la actividad catalítica de los catalizadores preparados [che., M.S., y col., 2006]. Además, es bien sabido que la alúmina convencional no es un portador totalmente inerte en condiciones de reacción y podría permitir la migración de los promotores activos, como Ni o Co, a su superficie más externa formando espinelas sub-superficiales [Gutierrez, O.Y., y col., 2014] o promover reacciones de isomerización dependiendo del carácter ácido de esas especies. En reportes previos, [Topsøe y col., 2007] reconocieron que, si la interacción entre las fases CoMoS y el portador alúmina se puede eliminar o al menos disminuir considerablemente, las nuevas estructuras sulfuradas tendrían más actividad intrínseca. Este hecho les permitió proponer la existencia de una estructura diferente con menor interacción de soporte, a la que denominaron fase CoMoS tipo II. Desde entonces, se han realizado muchas investigaciones tratando de modular la interacción del soporte con las fases activas [Shimada., 2003]. Actualmente está bien aceptado que los catalizadores para diferentes fracciones de petróleo deben presentar ligeras diferencias relacionadas con las interacciones



del soporte metálico. Por lo tanto, la modulación de la dispersión de la fase activa sobre la alúmina es el factor determinante de actividad, selectividad y la estabilidad (**Figura 2.11**).

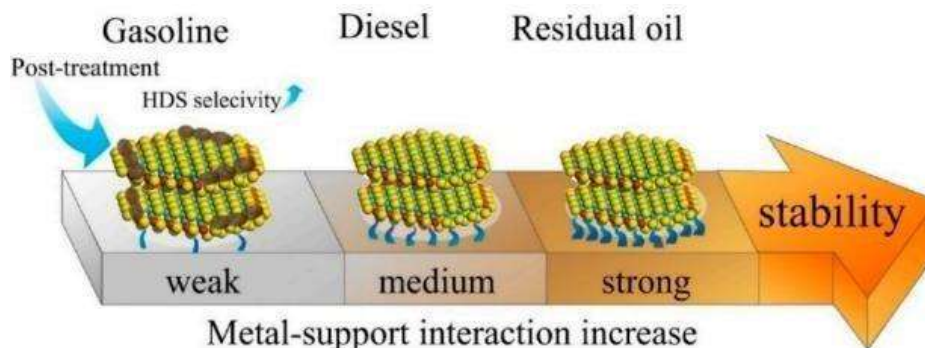


Figura 2.11. Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo del uso previsto por Nie y col., (2018).

En este sentido, se ha buscado ampliamente comprender el efecto del soporte. La dispersión, el apilamiento promedio y longitud de las láminas de MoS₂ o WS₂ y la forma en la que los sulfuros metálicos se adhieren a la superficie del soporte son el tema de varias investigaciones [Nihn, y col., 2011]. Los primeros informes mencionaron que el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en MoS₂ depende en gran medida de su morfología, pero también de la orientación, ya que las láminas pueden estar unidas por el borde o por los planos basales [Shimada., 2003] según el soporte (**Figura 2.12**).

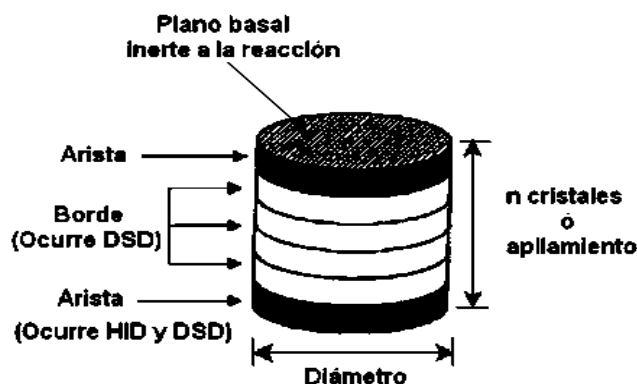


Figura 2.12. Modelo "arista-borde" para sulfuros de metales de transición no promovidos [Tomado de Daage, y col 1994]



Usualmente, sobre la gamma-alúmina, la unión preferencial es por los planos basales (111) y (100) ya que estos muestran interacciones relativamente débiles e intermedias con estructuras de MoS₂ Barat y col., 2016 [Bara., y col., 2016] han mostrado recientemente. Por el contrario, el plano (110) presentó partículas de óxido altamente dispersas y orientadas con fuerte interacción metal-soporte. Debido a esto, los autores asociaron este plano con láminas de MoS₂ pequeñas y débilmente apiladas y un grado de sulfuración muy bajo.

2.13. Soportes de Al₂O₃

La alúmina es uno de los soportes más empleados en la industria de la refinación debido a sus propiedades fisicoquímicas superficiales que pueden regularse según el grado de deshidratación. La cual, a su vez, se modifica por la temperatura de calcinación. Dentro de las alúminas, la fase gamma es muy importante debido a sus características: áreas específicas (180 a 320 m²/g), volumen de poros, diámetros de poro entre otras que la hacen adecuada para usarse como soporte de sustancias activas de los catalizadores HDT.

Las alúminas se encuentran fácilmente en la naturaleza como hidróxidos de aluminio, estos son "gibbita" (α -Al₂O₃·3H₂O), "bohemitita" (α -Al₂O₃·H₂O) y "diáspora" (β -Al₂O₃·H₂O). La "bauxita" está compuesta por los tres principales hidróxidos de aluminio. Otra fase, aunque poco frecuente en la naturaleza es la "bayerita" (β -Al₂O₃·3H₂O), pero que se prepara fácilmente por varios métodos con otros compuestos de aluminio [Chagas, L. H.; y col., 2014].

La deshidratación de hidróxidos de aluminio produce una serie de alúminas de transición conocidas como óxidos con propiedades y aplicaciones diversas dependiendo de los grupos hidroxilos (OH) remanentes en la estructura. La deshidratación alcanzada por el tratamiento térmico de las alúminas es irreversible, la deshidratación total de los hidróxidos de aluminio ($T > 1373^\circ \text{K}$) resulta en la fase más estable conocida: α -Al₂O₃ cristalina con áreas específicas muy bajas de 1 a 5 m²/g. La fase es estable térmicamente desde el cero absoluto a su punto de fusión (2273° K) [Chagas, L. H.; y col., 2014].

La **Figura 2.13**, esquematiza las fases de la alúmina obtenidas por deshidratación con calentamiento en presencia de aire. La transición de fases depende del material de partida, su cristalinidad, la velocidad de calentamiento, e impurezas (Chagas, L. H.; y col., 2014). De



2. Marco Teórico

esta manera, se puede obtener alúminas con características muy específicas, por ejemplo, para obtener alúminas con tamaños de cristal grandes (100 μm) se puede seguir la ruta b que se favorece por la humedad, alcalinidad. Mientras que la ruta a se obtienen alúminas con tamaños de cristal muy pequeños (menor a 10 μm). La fase de alúmina utilizada para la preparación del soporte fue la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), debido a que se calcina temperaturas de 773° K por lo que muy probablemente se cuente con un material que inicia el cambio de fase (boehmita a gamma), por lo que, se cree tener pequeños cristales sobre su superficie.

La deshidratación o eliminación de grupos oxidrilos provoca la formación de cavidades u orificios que hacen que este material posea un área específica alta (180 hasta 500 m^2/g) lo que lo hace de gran utilidad para dispersar sustancias catalíticas bajando el costo de metales (o fases activas) que requieren de una máxima dispersión sobre la superficie del soporte.

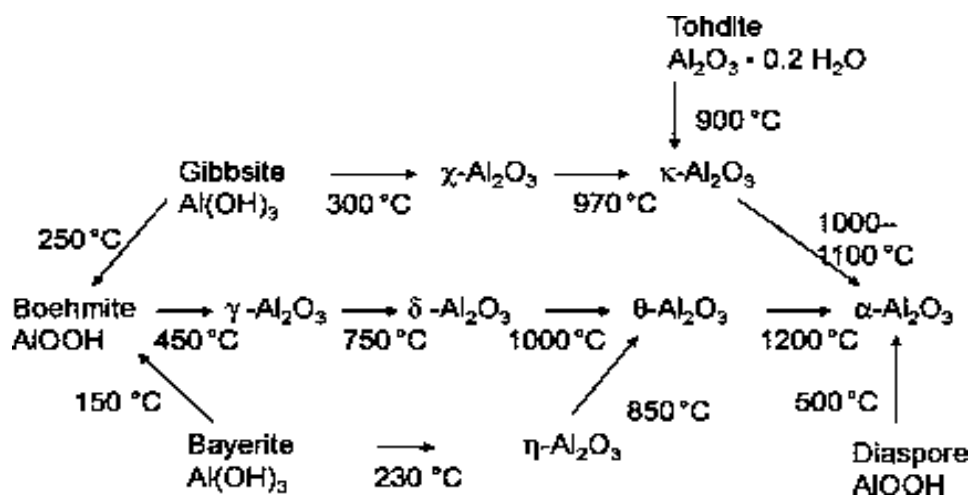


Figura 2.13. Fases de la alúmina, obtenidas por la deshidratación de los hidróxidos de aluminio. [Tomado de Chagas, L. H.; y col., 2014].



2.14. Estructura de la γ -Al₂O₃

De acuerdo a la literatura, esta fase de la alúmina presenta una estructura característica llamada *spinel* (o defecto *spinel*). Muchos óxidos binarios o ternarios utilizados frecuentemente en la catálisis cristalizan en estructuras como esta. En la **Figura 2.14**, muestra la estructura *spinel* la cual presenta celdas más o menos empaquetadas de iones oxígeno y iones aluminio (Al³⁺) en posiciones octaédricas y tetraédricas, y que difieren secuencialmente con capas empacadas de oxígeno superpuestas (Peintinger, M. F., y col., 2014). En esta figura, se observan tetraedros y octaedros donde algunos átomos de oxígeno se comparten entre estos tetraedros y octaedros que componen la celda. Hay muchas maneras en que los defectos *spinel* pueden formarse en la estructura, dependiendo de las vacancias del catión en la celda en tetraedros y octaedros. En la estructura solo 1/8 de los sitios tetraédricos y 1/2 de los sitios octaédricos están ocupados, por lo que la solubilidad de cationes en la estructura *spinel* se debe aparentemente a la ocupación de cationes en los intersticios de tetraedros y octaedros o la sustitución por átomos de la estructura (celda unitaria). Muchos otros cationes pueden ocluirse en las vacancias intersticiales dependiendo de sus propiedades o características tanto físicas como químicas; tamaños atómicos, valencias, electronegatividad, etc. Por consiguiente, se pueden obtener muchos sistemas multicomponentes, regulando sus propiedades por la adición de cationes adecuados y su apropiada composición ya que se cree que tienen influencia sobre la actividad catalítica de estos óxidos (binarios o ternarios).

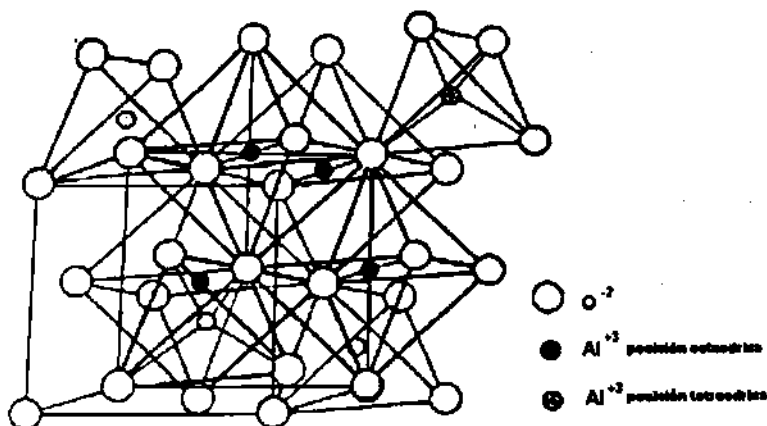


Figura 2.14. Estructura *spinel* común de algunos óxidos complejos. [Tomado Peintinger, M. F., 2014]



2.15. Incorporación de iones a la γ -Al₂O₃

Hoy en día, se desarrollan catalizadores capaces de mantener sus propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) por más tiempo y orientar hacia cierta reacción; por ejemplo, en el caso de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ en estado sulfuro (Bataille, 2000, Sung, D. M., y col., 2011), se orienta a mantener alta actividad hidrodessulfurante y controlada hidrogenación por medio del control de las propiedades ácidas del catalizador (número y tipo de sitios ácidos o básicos) por la incorporación de algunos iones metálicos, alcalinos, alcalinotérreos e incluso con algunas tierras raras, en especial de series de lantánidos (Lewandowsky, 2003., Nastova, I., y col., 2011).

La adición de iones al soporte del catalizador, tiene por objeto modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales (ácidos y número de sitios ácidos), propiedades texturales (volumen de poro, diámetro de poro, área superficial, etc.), propiedades térmicas y mecánicas del catalizador. La forma de interacción de estos iones modificadores con el soporte, se analizan a través de las propiedades atómicas de esos iones y las reglas de soluciones sólidas de Hume-Rothery. Las cuales se ajustan normalmente a dos modelos: **solución sólida sustitutiva** o **solución sólida intersticial**. Por otro lado, las reglas de Hume-Rothery no son absolutas, pero pueden servir como guía sobre los factores que favorecen una solubilidad sólida amplia. Estos factores son los siguientes:

1. Solución sólida sustitutiva

- A. **Tamaño atómico:** La diferencia relativa entre los diámetros atómicos de las dos especies debe ser menor de 15% si no es si la solubilidad es muy limitada
- B. **Estructura cristalina:** Los átomos solventes y solutos se deben cristalizar en la misma estructura, por ejemplo, cúbica centrada en las caras, hexagonal, etc.
- C. **Valencia:** Los átomos solutos y solventes deben tener la misma valencia.
- D. **Reactividad:** Las dos especies se deben parecer químicamente y deben estar cerca en las series electroquímicas. Las reacciones químicas entre las especies tienden a favorecer la formación de compuestos estables antes de formar soluciones sólidas.

2. Solución sólida intersticial

- A. **Tamaño atómico:** Los diámetros del átomo soluto deben ser pequeños en comparación con el átomo solvente (la relación de diámetros menor a 0.59).



- B. **Estructura cristalina:** No importa la estructura del átomo solvente y del soluto.
- C. **Solubilidad en metales:** Los átomos solutos se disuelven con mucha mayor facilidad en **metales de transición** que en otros metales, debido a su configuración electrónica (orbitales *d* y *f*, libres de electrones).

las posibles formas en las que se pueden acomodar los iones y los efectos producidos por los átomos solutos en la red estructural, aparecen en la **Figura 2.15**.

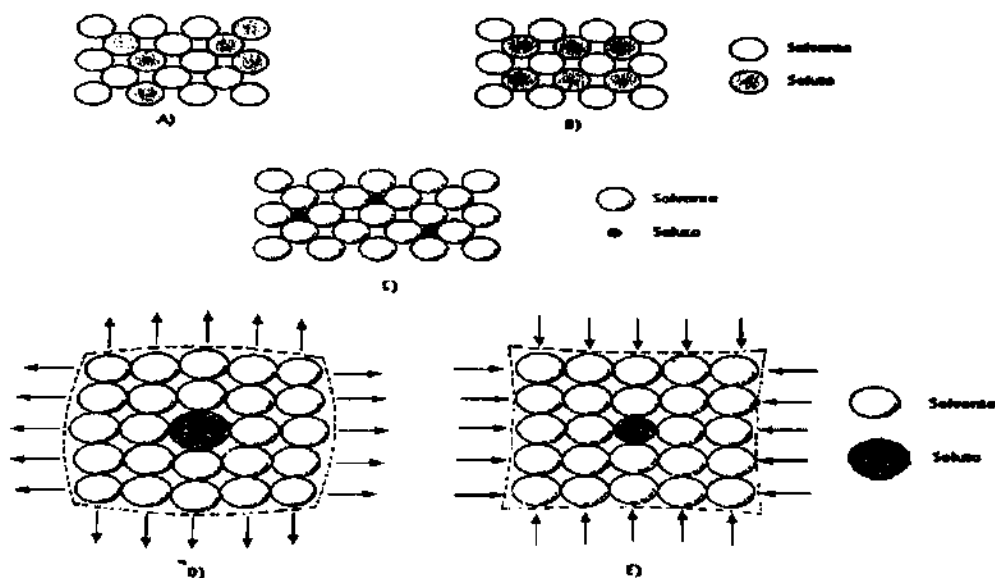


Figura 2.15. Diagrama esquemático que ilustra las posiciones relativas de los átomos solventes y solutos en una solución sólida: A) substitutiva aleatoria, B) substitutiva ordenada, C) intersticial. D) efecto de compresión, E) Efecto de tensión. [Tomado de Bataille, 2000].

2.16. Acidez del soporte a base Alúmina

La alúmina se caracteriza por contener de manera natural agua esencial en su estructura (grupos OH) y por la hidratación en procesos de síntesis. Cuando se hidrata forman una monocapa de iones OH⁻¹ (**Figura 2.16a**), los cuales son los responsables de sus propiedades fisicoquímicas, especialmente de la acidez del soporte. Durante la calcinación, los iones hidroxilos (OH⁻¹) adyacentes se combinan de forma aleatoria para formar una molécula de



2. Marco Teórico

agua (evacuada por la temperatura) y un ion oxígeno (O²⁻), disminuyendo la presencia de sitios ácidos. En una calcinación total de la alúmina dará por resultado una estructura libre de grupos OH⁻¹ tal como se muestra en la **Figura 2.16b**. los grupos hidroxilos (OH) remanentes de la calcinación y la salida de agua, provocan cierto desorden a la estructura de la alúmina; la cual presenta diferentes tipos de sitios dependiendo de los OH presentes y los iones O²⁻ cercanos. La **Figura 2.17**, presenta esquemáticamente, los sitios probables de los grupos OH⁻¹ remanentes después de la calcinación, que son los causantes de la acidez del soporte.

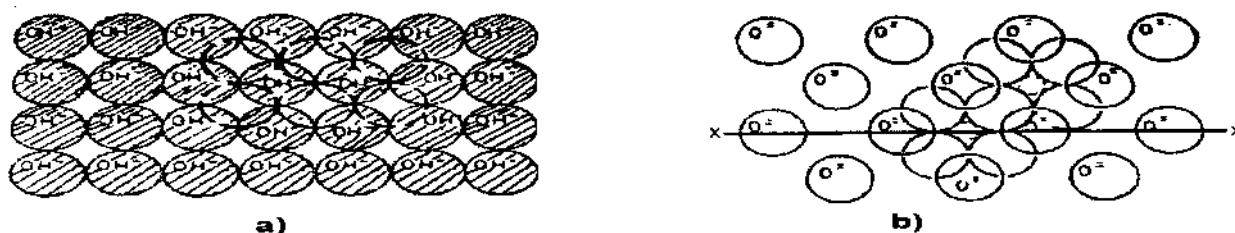


Figura 2.16. Estructura de la γ -Al₂O₃: a) superficie hidratada, b) superficie calcinada totalmente o deshidratada. [Tomado de Haeberle, 2013].

La distribución aleatoria de estos sitios en toda la matriz de la alúmina da una heterogeneidad en la superficie, encontrando hasta cinco tipos de sitios con cuatro o ningún ion óxido cercano; tal como se muestra en la **Figura 2.17**.

Para esta figura, los sitios señalados por A son los más básicos, debido al exceso de electrones; mientras que los sitios más ácidos están señalados por C, ya que poseen una deficiencia de electrones respecto al sitio señalado por A. Los sitios B, D Y E, representarían sitios de acidez o basicidad intermedia (Haeberle. J., y col., 2013).

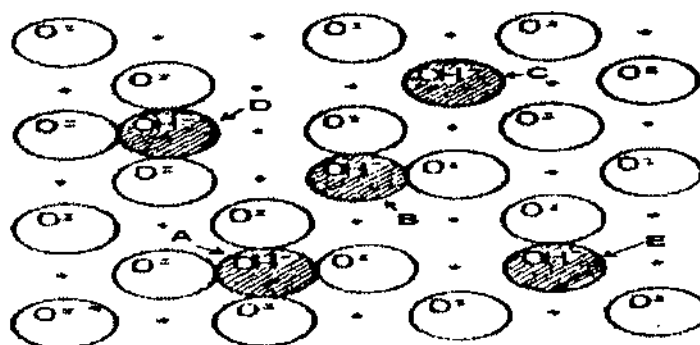


Figura 2.17. Modelo superficial de la γ -Al₂O₃. [Tomado de Haeberle. J., 2013].



3. Metodología

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma en que fue preparado, esto es, las propiedades físicas y químicas de un catalizador serán determinadas por el método que se haya seguido para su preparación. Los procedimientos para su preparación requieren que las condiciones de síntesis sean muy particulares y algunas veces complejas. A continuación, se explicará el método de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en la presente tesis.

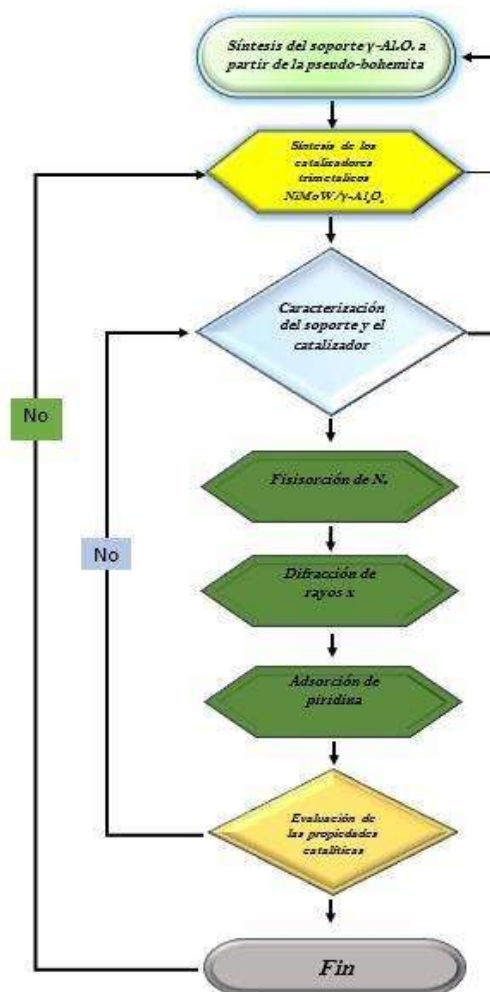


Figura 3.1. Metodología del proceso.



3. Metodología

La impregnación es el procedimiento por el cual un material activo o potencialmente activo se añade, generalmente desde una fase líquida, en un soporte sólido, en polvo o granulado previamente. El solvente casi siempre es agua. Con el fin de aprovechar completamente la superficie del soporte, toda el área debe recubrirse uniformemente. [Perego C., 1997].

La preparación del catalizador se realizó con disoluciones acuosas de los diferentes componentes del catalizador. Para impregnar molibdeno (Mo) se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado (sigma-aldrich, A.C.S. reagent 99.98%) para tungsteno (W) metatungstato de amonio (sigma-aldrich, A.C.S. reagent 99.9%) y para el níquel (Ni) Acetato de Níquel.

En el presente proyecto se preparó un catalizador trimetálico de sulfuro de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel, utilizando alúmina (γ -Al₂O₃) como soporte con una carga de (6.0 wt% MoO₃), (9.7 wt% WO₃) y acetato de níquel (2.5 wt% NiO). La nomenclatura del catalizador preparado tiene letras mayúsculas que indican su composición Ni (níquel), Mo (molibdeno), W (tungsteno). La tabla 3.1 presenta el catalizador estudiado, incluye la nomenclatura que se usa en el trabajo y sus componentes completos.

Tabla 3.1. Catalizador sintetizado.

#	Catalizador	Nomenclatura
1	NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃	Ni _{2.5} MoW/ γ -Al ₂ O ₃

En los siguientes esquemas se exhibe el método de preparación, el esquema muestra la preparación del catalizador trimetálico (**Figura 3.2**).

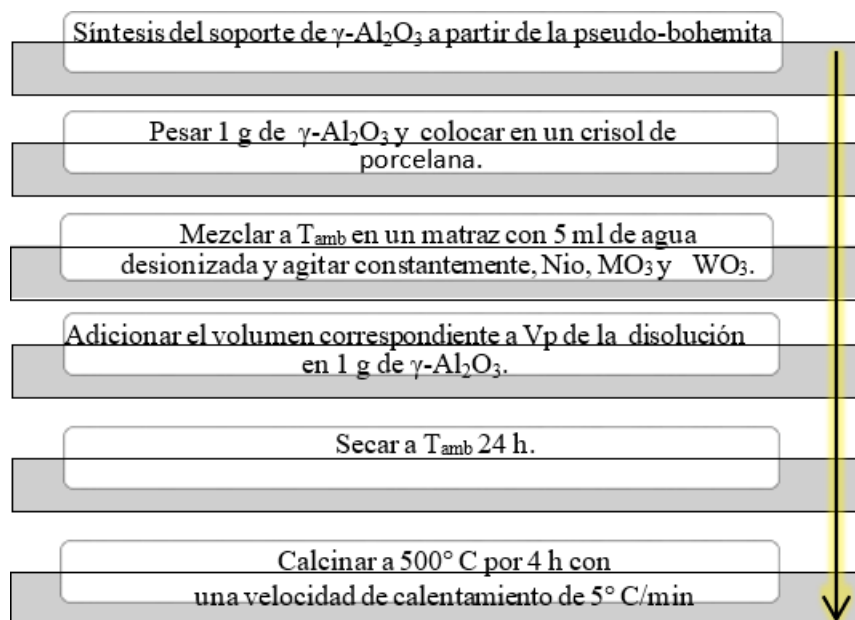


Figura 3.2 Método de preparación del catalizador trimetálico.

3.1. Síntesis del soporte Gamma alúmina a partir de la pseudo-bohemita

La pseudo-boehmita es el mejor precursor durante la síntesis de gamma alúmina, porque solo la eliminación de agua por calcinación a aproximadamente 450° C se requiere (**Figura 3.3**). En este trabajo, la síntesis de pseudo-boehmita fue desarrollada por el método de precipitación. El control de las variables operativas durante la síntesis de pseudo-boehmita: la sobresaturación de las soluciones es un factor de especial importancia, además el pH, la temperatura, las impurezas y la naturaleza de los reactivos. Asegurar la pureza de este material y estas variables determinan la morfología, textura y estructura del precipitado. Por lo tanto, es relevante seguir los fenómenos que ocurren durante la síntesis, con el fin de predecir el rendimiento y la calidad del producto final [Gilberto.T.C, y Col.2015].



Figura 3.3. Síntesis del soporte de alúmina a partir de la pseudo-boehmita.

3.2. Preparación del catalizador

Para la incorporación de la fase activa se utilizarán como metales activos al Mo y W, y como promotor Ni. Los metales activos y el promotor serán incorporados en la superficie del soporte de alúmina mediante el método de impregnación incipiente de llenado de poro.

3.2.1 Síntesis del catalizador trimetálico NiMoW/Al₂O₃

En primer lugar, se prepara una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·6H₂O (6.0 wt% MoO₃), (NH₄)₆W₁₂O₃₉·xH₂O (9.7 wt% WO₃) y (2.5 wt% NiO) en 5 mL de agua. Con las sales precursoras del MoO₃, WO₃ y del NiO (figura 3.4A y 3.4B y 3.4C) basados en experimentación previa (Huirache et al. 2013). Posteriormente la solución es incorporada al soporte de alúmina mediante el método de impregnación incipiente de llenado de poro (figura 3.4D), se colocaron en capsulas de porcelana (figura 3.4E y 3.4F) y se dejaron en un cuarto seco por 24 h a temperatura ambiente (figura 3.4G). Una vez transcurrido el tiempo se procedió a calcinar a 500° C por 4h con una velocidad de calentamiento de 5° C/min (figura 3.4H). Finalmente, el catalizador Trimetálico se nombró como: Ni_{2.5}MoW se guardó en un frasco.



Disolución de sales



INCORPORACIÓN EN EL SOPORTE

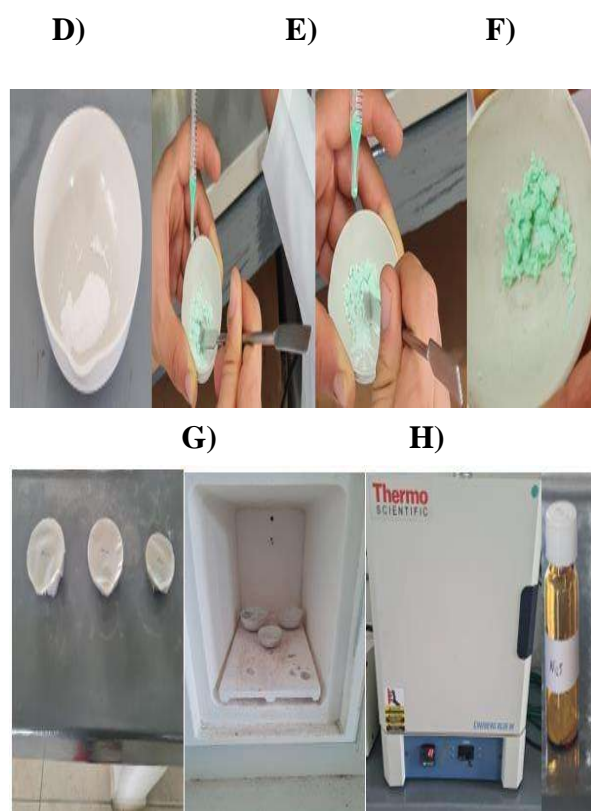


Figura 3.4. Síntesis del catalizador trimetálico $\text{NiMoW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



3.2.2. Caracterización del soporte y catalizador

En esta sección se describirán brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización del soporte y catalizador sintetizado en este trabajo.

La caracterización del soporte y catalizador se lleva a cabo mediante diferentes técnicas analíticas: fisisorción de N₂ (BET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia infrarroja (IR), Espectroscopia Raman y Reflectancia Difusiva UV-VIS.

La caracterización tiene como principal objetivo, recaudar y analizar la información obtenida mediante las técnicas descritas en la metodología, además de conocer las propiedades del material en estudio.

3.2.3. Fisisorción de N₂ (BET)

Para determinar el área específica, volumen de poro y el diámetro promedio de poros se utiliza un equipo de fisisorción (Micromeritics ASAP 2010). El fundamento de este equipo es el método de adsorción de un gas, el cual puede ser nitrógeno (a -196° C), Argón, o CO₂. El análisis del área específica se obtiene mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría BET está basada en la formación de multicapas y supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al resto de las otras capas, las cuales presentan el mismo calor de adsorción [Brunauer S. y col., 1938]. Este método se basa en la isoterma de BET en su forma linealizada de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_{mc}} + \frac{c-1}{V_{mc} P_0} P \quad \text{Ec. 1.}$$

$$c = \exp\left(\frac{s_1-s_2}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.}$$

Aquí:



P Presión de N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.

P₀ Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm.

V Volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura estándar, m₃.

V_m Volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura estándar que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³.

ε₁ Calor de adsorción de la primera capa de N₂, cal/mol.

ε₂ Calor de condensación del N₂, cal/mol.

R Constante de gases ideales, cm³ •atm/mol•K.

T Temperatura absoluta, K.

El área específica (S) del material (área BET) se obtiene una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), a partir de la ecuación siguiente:

$$S = \left(\frac{P_s V_m \epsilon}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad \text{Ec. 3.}$$

Aquí:

N Número de Avogadro, 6.023 x 10²³ moléculas/mol.

P_s Presión estándar, 1 atm.

S Área específica del adsorbente, m².

S_{N₂} Área proyectada que ocupa una molécula de N₂, 16 nm² /molécula.

T₀ Temperatura estándar, 273.15⁰ K.

3.2.4. Difracción de rayos-X (DRX)

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, con longitud de onda de 0.5 Å a 2 Å. El haz es difractado por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción 2θ. La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas [Reyes Rojas, A., 2005].



Los rayos X con una longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg (**Figura 3.5**).

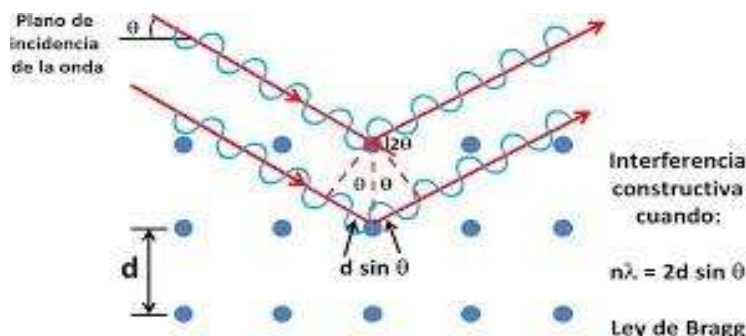


Figura 3.5. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

Aquí, λ es la longitud de onda conocida, θ es el ángulo de difracción y (d) es la distancia interplanar.

3.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es un método de caracterización ampliamente utilizado hoy en día, se basa en el efecto fotoelectrónico (**Figura 3.6**) que consiste en la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos que se produce cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X monoenergético de alta energía (Ec. 3.4).

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi \quad \text{Ec. 4.}$$

Aquí:

E_c es la energía cinética del electrón emitido

$h\nu$ es la energía de excitación

E_b la energía de enlace del electrón excitado

Φ la función de trabajo del espectrómetro



Cuando la energía del fotón excede la energía de enlace del electrón excitado, éste se emitirá con una cierta energía cinética, que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico [Skoog, Douglas A. y col., 2018].

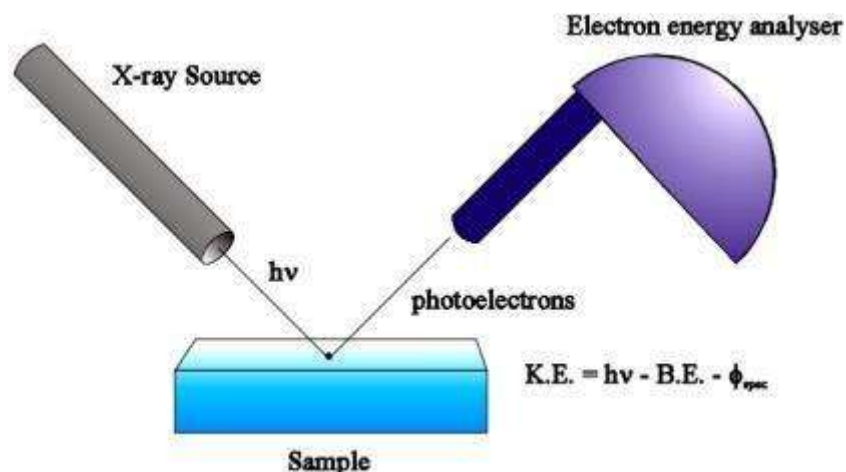


Figura 3.6. Esquema del proceso fotoeléctrico (Tomado de Skoog et al. 2018).

3.2.6. Espectroscopia infrarroja (IR)

La región del infrarrojo abarca desde la zona del visible hasta la región de las microondas. La mayoría de las moléculas absorben radiación debido a transiciones en sus estados vibracionales y rotacionales. Para que esto sea posible es necesario que las moléculas sean polares o que se produzca una variación en el momento dipolar de las mismas como consecuencia de los cambios vibracionales o rotacionales que experimenten al interactuar con la radiación IR. [Ríos Castro., y col., 2012].

En el campo de estudio de la presente tesis de maestría, la catálisis heterogénea, los espectros de IR de los catalizadores nos dan información muy valiosa sobre el material. En la mayoría de los casos, se pueden extraer conclusiones generales que conciernen a grupos hidroxilo y algunas especies estables en superficie, tales como sulfatos, grupos -oxo, etc. Sin embargo, los espectros IR de la muestra no nos proporciona información sobre la naturaleza de los centros activos del catalizador, los cuales juegan un papel fundamental en el comportamiento catalítico del material [Hadjivanov K.I., y col., 2002].



3.2.7. Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos o inorgánicos, permitiendo su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial, que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

El análisis se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente [S. J. Sandoval y col.,2011].

3.2.8. Reflectancia difusiva UV-VIS

El fenómeno de reflectancia difusa toma lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En donde, se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm sin la modificación de la radiación entrante. Los efectos de dispersión (reflexión, refracción y difracción) causan severas pérdidas en transmitancia cuando se trata de sólidos, por lo que no es empleada la ley de Lambert-Beer, que propone que la luz absorbida es determinada como la absorbancia relacionada con la concentración y el grosor de la muestra [M. BAERNS.,2004].

Tabla 3.4. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPO
Fisorción N ₂ (BET)	Determinar el área superficial del soporte mediante la ecuación de BET. Estimar la distribución del diámetro de poro y volumen de poros por medio del método BJH.	Micromeritics Tristar.



3. Metodología

Difracción de rayos X (DRX)	Identificar de manera cualitativa las fases cristalinas presentes del soporte y catalizador en estado oxido, a través del método de polvos.	Difractómetro <i>Xpert-Powder PANalytical</i> con radiación K α Cu, filtro de níquel y tubo de cobre con una longitud de onda de 5406 nm
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS)	Determinar el tipo de coordinación y la naturaleza de las especies oxidadas de Ni, Mo y W del catalizador.	Equipo marca SPECS, con un ánodo de aluminio (hv = 1486.71 eV) como fuente de rayos X.
Espectroscopia infrarroja (IR)	Provee información sobre la naturaleza de los centros activos del catalizador	Equipo Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR
Espectroscopia Raman	propvee información acerca de la naturaleza de las especies superficiales de óxidos metálicos presentes en el soporte y catalizador.	HR LabRam800 acoplado con un microscopio con focal Olympus BX40
Reflectancia Difusa UV-VIS	Determinar las concentraciones Químicas de las especies diluidas en el catalizador.	PerkinElmer UV/VIS Spectrometer Lambda 35

3.2.9. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad)

Las reacciones de HDN y HDS se efectuaron en un reactor tipo “batch” de acero inoxidable operando a condiciones de temperatura y presión similares a las utilizadas en sistemas de hidrotratamiento a escala industrial. Se evaluará la actividad catalítica y la selectividad del sistema utilizando 10 fracciones obtenidas en la destilación del GLP conteniendo diferentes concentraciones de azufre y nitrógeno y diferentes especies.

En la **Figura 3.7** se reportan los resultados de nitrógeno total en 10 fracciones obtenidas en la destilación del GP. Se puede observar como en las primeras 5 fracciones, esto es hasta el



3. Metodología

50% en volumen de destilado, la concentración está por debajo de las 200 ppm mostrando tendencia lineal. A partir del 50% volumen la pendiente cambia y la concentración de nitrógeno se eleva hasta casi 700 ppm.



Figura 3.7. Contenido de nitrógeno total en diversas fracciones de gasóleo ligero primario.

En la **Figura 3.8** se reportan resultados de azufre total en 10 fracciones obtenidas en la destilación de GP. Se puede observar como en las primeras 6 fracciones, el contenido de azufre se incrementa de 4600 ppm en la primera fracción hasta 16,000 ppm en fracción 7. En las últimas 3 fracciones el contenido de azufre total se mantiene similar entre ellas. Es claro que, si bien el contenido de azufre total no aumenta considerablemente en las últimas fracciones, el grado de complejidad de las moléculas de compuestos orgánicos azufradas se incrementa, concentrándose las moléculas más refractarias a la HDS en los cortes de mayor temperatura de ebullición.

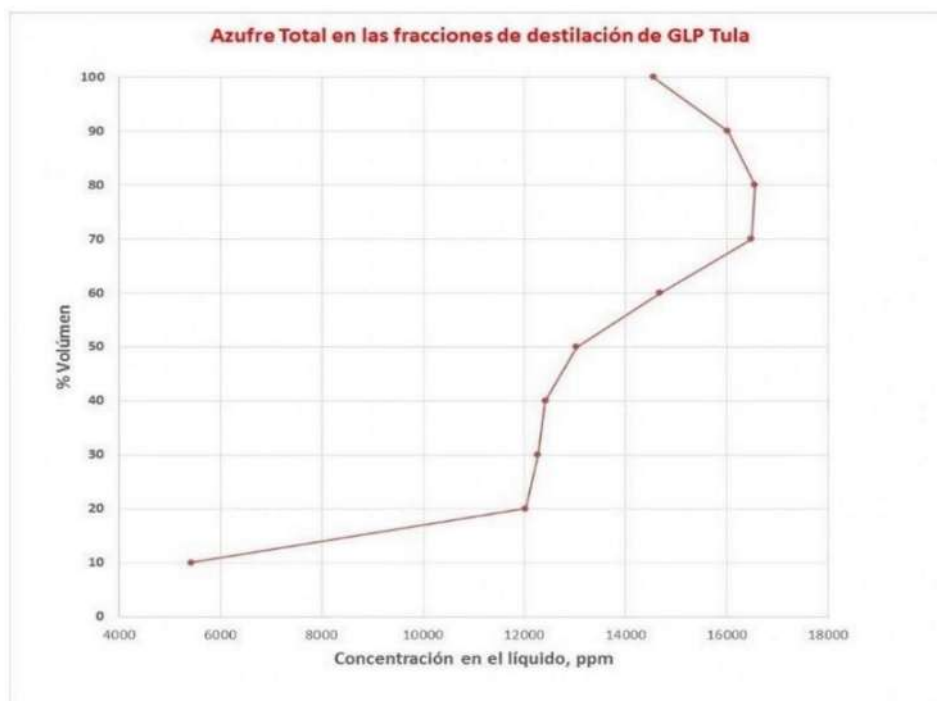


Figura 3.8. Contenido de azufre total en diversas fracciones de gasóleo primario.

La mezcla de reacción se compone de 20 ml de una fracción de GLP diluida con 60 ml de n-hexadecano y 1 g de catalizador sulfurado. La dilución de corrientes reales con n-hexadecano es necesario para obtener altas conversiones a condiciones de temperatura y presión muy similares a las utilizadas en unidades comerciales, durante la duración de la prueba catalítica (6 h). Las condiciones de operación serán de $T = 350^\circ \text{C}$, $P = 70 \text{ N/cm}^2$, 1000 rpm (105 rad/velocidad de mezclado). El contenido de azufre en las muestras líquidas de la corriente original diluida será determinado mediante fluorescencia de rayos X dispersiva (WDXRF, Sindie 7039 Analyzer). El nitrógeno total será determinado por Quimiluminiscencia a través de un aparato Antek Multitek.

La cinética de remoción de azufre será descrita mediante la ecuación 5:

$$k_{HDS} = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{S_{n-1}} \right] - \left[\frac{1}{S_{n-1}} + \frac{1}{t} \right] \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{1}{F} \right) \quad \text{Ec. 6.}$$

Aquí:



k_{HDS} : Constante cinética aparente de HDS ($\text{ppm S}^{1-n} \text{h}^{-1}$)

n: Orden de reacción (HDS)

SP: Azufre en productos (ppm)

SF: Azufre en alimentación (ppm)

t: Tiempo de reacción (h^{-1})

El orden de reacción en la HDS se determinará mediante el mejor ajuste de los resultados experimentales ($R = 1$) evaluados para tres valores de n (1.5, 1.75 y 2.0), [Ancheyta J y col., 2002].

La HDS del GP se llevó a cabo en un reactor de 500 cm^3 (Parr 4842) operado por lotes, esta provisto con un agitador mecánico de hélice de 4 hojas movido por un motor a 1000 rpm aproximadamente. El reactor se cargó con una solución de 500 ppm de azufre (20 ml de GP) en hexadecano (100 ml) y 1 g de catalizador para cada prueba. El procedimiento experimental para cada prueba se ejemplifica como sigue: al inicio se presuriza el reactor a 200 psi (14 atm) con N_2 para probar fugas y llevar al reactor hasta la temperatura deseada (320°C). Al llegar a esta temperatura la presión del reactor aumento cerca de 600 psi (40 atm) por lo que se desfoga la presión hasta 200 psi, para iniciar la reacción se introdujo H_2 hasta llegar a 800 psi (55 atm). El sistema de reacción se muestra en la **Figura 3.9**.

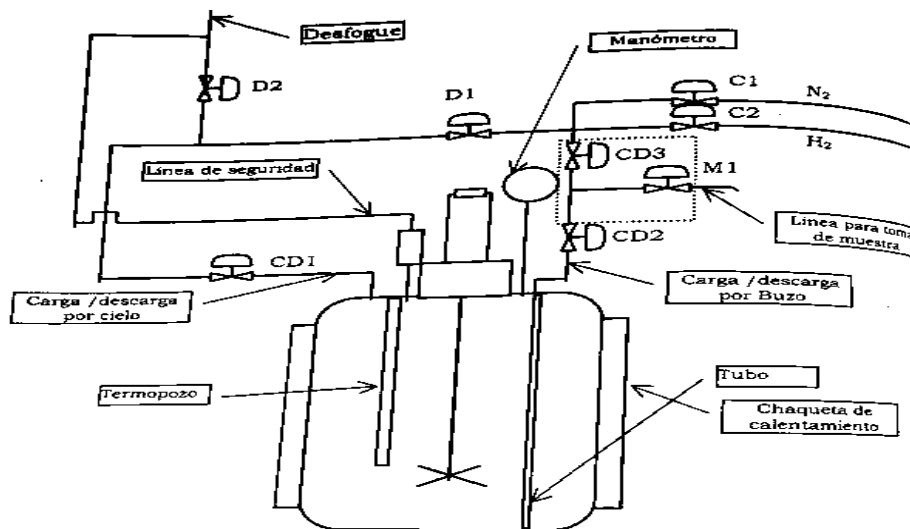


Figura 3.9. Reactor batch para prueba catalítica.



El reactor está provisto de agitación mediante un motor que comunica el torque por banda y una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica la temperatura se mide con un termopar tipo K colocado dentro del termopozo especificado en el diagrama previo. La temperatura se controla con un controlador PID. Mediante el uso del catalizador trimetálico a base de NiMoW/ γ -Al₂O₃ se evaluó el efecto de varias especies de compuestos organonitrogenados y organo-sulfurados (tipo y concentración) en diferentes cortes de GP. Los materiales deberán ser activados previamente usando una velocidad de calentamiento de 5° C/min con una mezcla de gas H₂S/H₂ (10% vol/vol, 4 l/h) a 400° C durante 2 h, con la finalidad de obtener las fases activas para reacciones de HDS (sulfuros de metales de transición).

3.2.10. Activación del óxido precursor

La sulfuración del catalizador se realizó en un reactor pirex con una mezcla de 10% H₂S/H₂ (4 L/h). La rampa de temperatura fue de 5 ° C/min, hasta 400° C, temperatura a la que el catalizador permaneció durante 2 h para reacción. Después, la muestra se enfrió sin quitar el flujo de la mezcla 10% H₂S/H₂ El catalizador se almaceno en un frasco con Hexadecano para evitar contacto con el oxígeno de la atmosfera.



4. Resultados y Discusión

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos y su correspondiente discusión sobre la caracterización a la que fue sometida el catalizador y el soporte.

4.1. Síntesis del soporte de Gamma alúmina

La pseudo-boehmita es el mejor precursor durante la síntesis de gamma alúmina, porque solo la eliminación de agua por calcinación a aproximadamente 450° C se requiere. En este trabajo, la síntesis de pseudo-boehmita fue desarrollada por el método de precipitación, La pseudoboehmita se obtiene comúnmente mediante la hidrólisis de sales como sulfato de aluminio y nitrato de aluminio a través de reacciones de precipitación con agentes productores de iones OH⁻ como NaOH y NH₄OH. Además, se han desarrollado muchas otras técnicas para su preparación, como deposición en fase gaseosa y otras técnicas hidrotérmicas para la preparación de estos compuestos hidroxilados. Entre estos métodos, la precipitación es el más utilizado, no sólo porque puede producir polvos de alta calidad, sino también por su accesibilidad debido a su bajo costo. [Toledo-Chávez, G., y col., 2016].

4.2. Fisisorción de N₂ (BET)

En la **Figura 4.1**, se muestran las isotermas de adsorción–desorción de N₂ para el soporte γ -Al₂O₃. De acuerdo a la IUPAC, la forma de la isoterma del soporte es de tipo IV, relacionada con materiales mesoporosos. La isoterma del soporte γ -Al₂O₃ presenta histéresis del tipo H₂, relacionadas con poros cilíndricos de tamaño uniforme y poros con cuello de botella no uniformes, respectivamente. [IUPAC Technical Report., 2015].



4. Resultados y Discusión

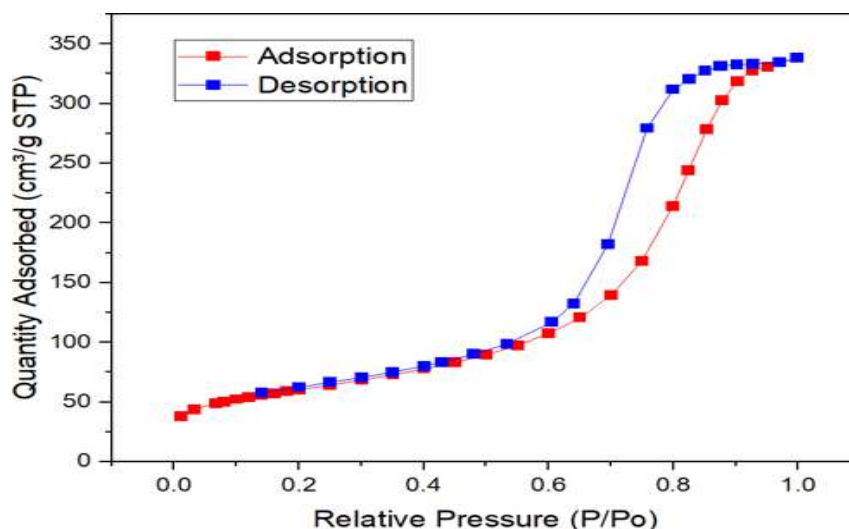


Figura 4.1. Figura Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte γ -Al₂O₃

En la **Figura 4.2**, se muestra que la distribución de tamaño de poro para el soporte mesoporoso es monomodal. De forma adicional, se aprecia que el soporte convencional de alúmina, presenta un intervalo de tamaño de poros amplio entre 2-40 Å con máximo en aproximadamente 72 Å.

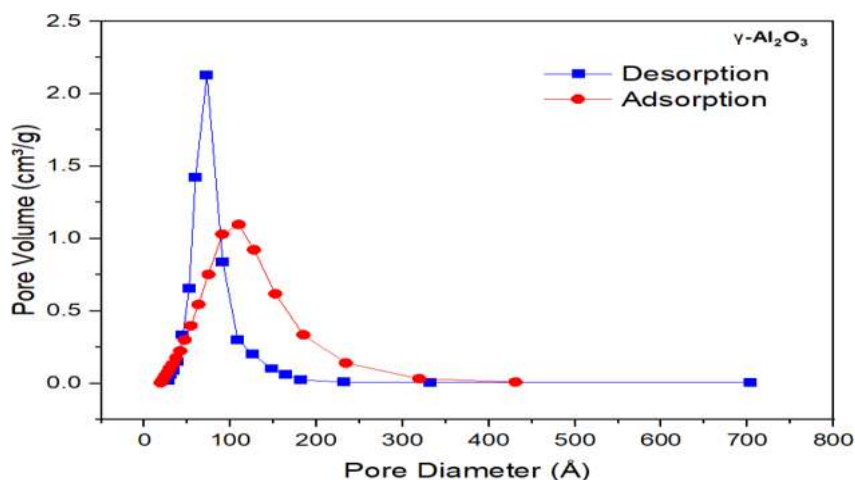


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción para el soporte γ -Al₂O₃.



4. Resultados y Discusión

En la **Figura 4.3**, se muestran las isothermas de adsorción–desorción de N₂ para el catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃. De acuerdo a la IUPAC, la forma de la isoterma del Catalizador es de tipo IV, relacionada con materiales mesoporosos. La isoterma del catalizador presenta histéresis del tipo H₃, relacionadas con poros en forma de rendija de tamaño uniforme y poros con forma de rendija no uniformes, respectivamente. [IUPAC Technical Report., 2015].

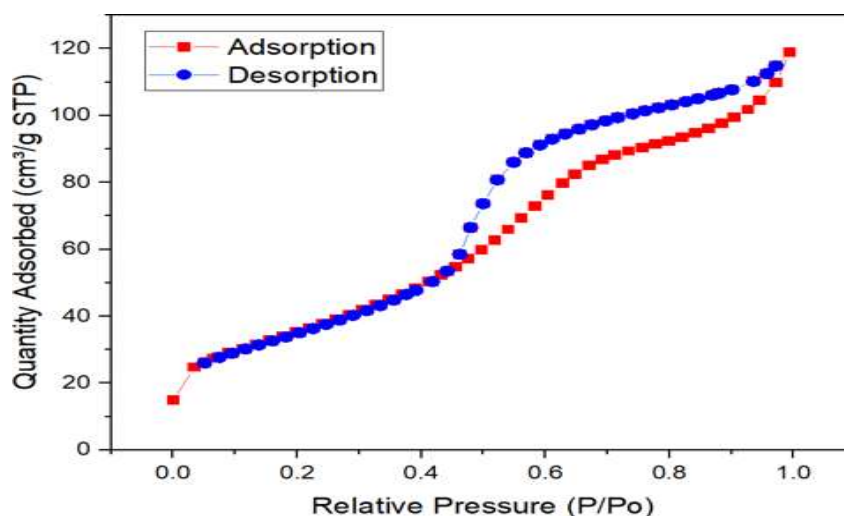


Figura 4.3. Figura Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el Catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃

En la **Figura 4.4**, se muestra que la distribución de tamaño de poro para el soporte mesoporoso es monomodal. De forma adicional, se aprecia que el soporte convencional de alúmina, presenta un intervalo de tamaño de poros amplio entre 18-30 Å con máximo en aproximadamente 35 Å.



4. Resultados y Discusión

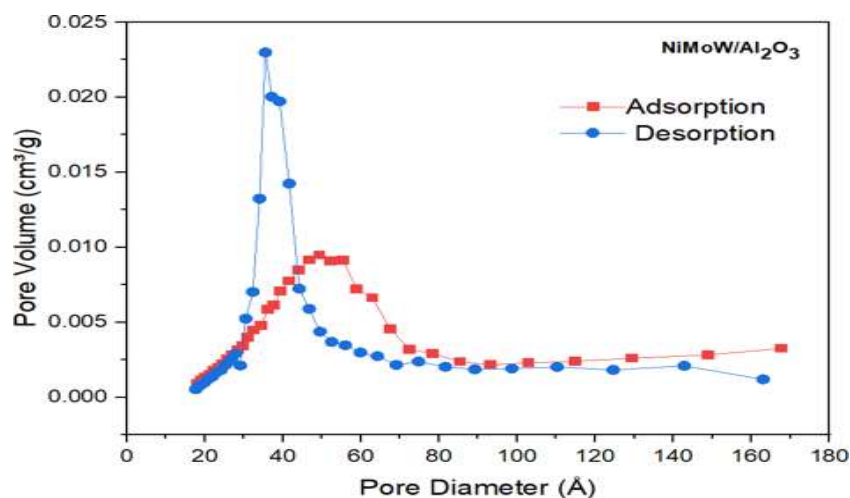


Figura 4.4. Figura Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el Catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃

Finalmente, se determinaron los valores de área superficial específica (S_{BET}) y de microporos (S_{μ}), volumen de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}), diámetro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), que se en listan en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Características texturales del soporte y catalizador trimetálico.

Material	SBET [m ² /g]	S _μ [m ² /g]	VP [cm ³ /g]	V _μ [cm ³ /g]	D _{ads} [Å]	D _{des} [Å]
γ -Al ₂ O ₃	216	-----	0.52	-----	110	72
NiMoW	130	-----	0.028	-----	50	35

4.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica espectroscópica que permite identificar fases cristalográficas del material. Con el objetivo de estudiar posibles cambios en la red cristalina en el catalizador preparado, se estudiaron en fase oxidada por la técnica DRX. En tanto que en la **Figura 4.5** se muestra los patrones de difracción de rayos de la muestra de Al₂O₃ pura tratada a 500° C y el catalizador. Se puede apreciar la presencia de una de las fases cristalinas



4. Resultados y Discusión

de la alúmina, específicamente la fase gamma. Tarjeta JCPDS-ICDD 29-0063 para γ -Al₂O₃ (Anexo 2) (a), patrones de difracción del soporte γ -Al₂O₃.

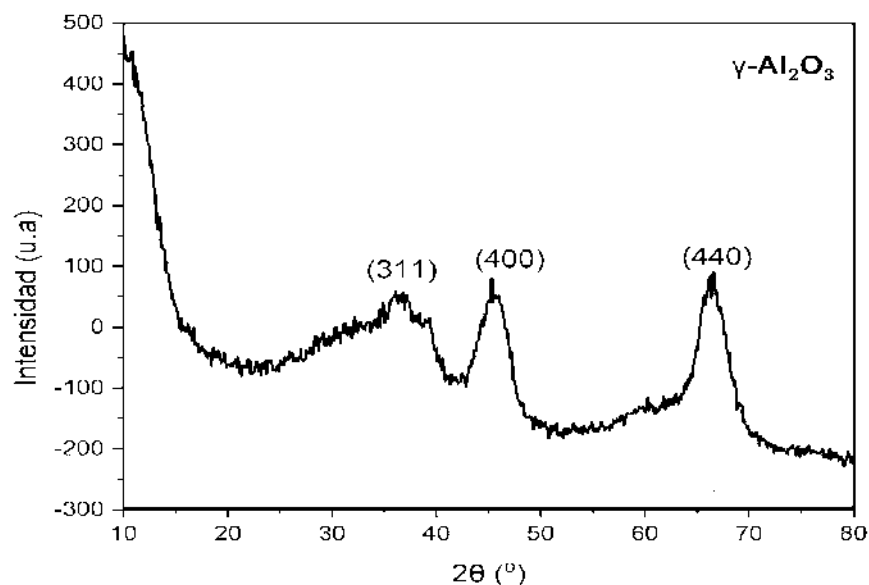


Figura 4.5. Señales de la fase Gamma alúmina γ -Al₂O₃.

Los resultados de DRX del soporte de alúmina y del correspondiente catalizador NiMoW preparado, mostraron únicamente la presencia de reflexiones asociadas al soporte de alúmina en su fase cristalina gamma. La identificación de la fase cristalina del soporte se realizó con base en la tarjeta JCPDS-ICDD 29-0063, como se muestra en la **Figura 1 (Anexo B)**.

En los difractogramas del catalizador trimetálico soportado en alúmina, no hay evidencia de reflexiones asociadas a la aglomeración de fases cristalinas de óxidos de Mo, W o Ni con tamaño superior a 50 Å, como se muestra en las Figuras (4.6).



4. Resultados y Discusión

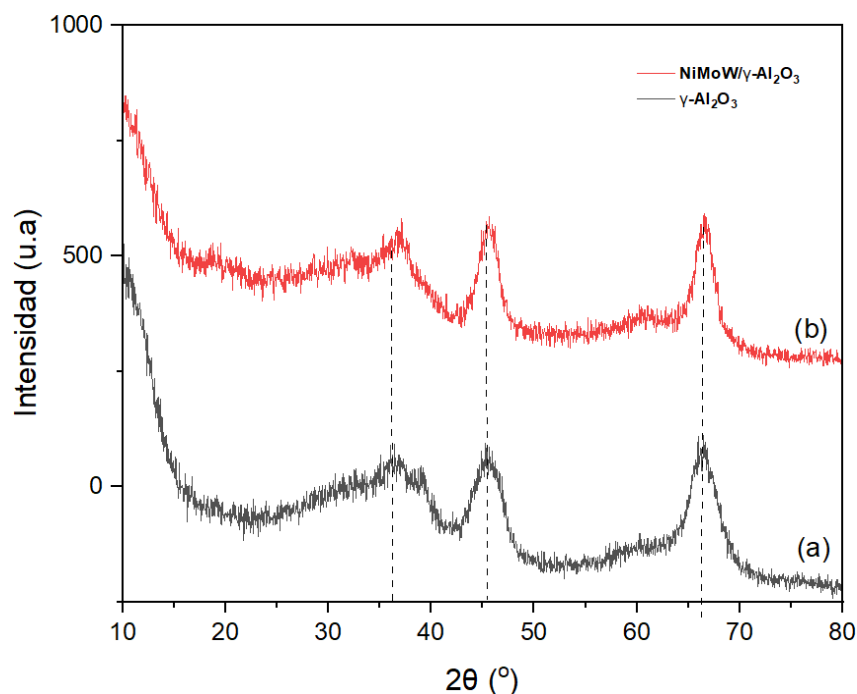


Figura 4.6. Tarjeta JCPDS-ICDD 29-0063 para γ -Al₂O₃. Patrones de difracción:
(a) del soporte γ -Al₂O₃; y del catalizador trimetálico: (b) Ni_{2.5}MoW/ γ -Al₂O₃.

4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS)

A continuación, se presentan los espectros XPS de los elementos que componen el catalizador Trimetalico NiMoW/ γ -Al₂O₃

En la **Figura 4.7** el espectro del O₂ se muestra un pico a 536 eV correspondiente a O₂ oxidado (O⁻²) del nivel O 1_s [Bartolo P., y col., 2014].



Figura 4.7. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃. Espectro de Oxígeno.

En cuanto al Ni, en la **Figura 4.8** se observa la presencia del pico principal a 859 eV, correspondiente al nivel de energía Ni 2_p, Ni 2_{p3/2}, la posición y forma de este pico corresponde con los valores de energía de enlace para el catión Ni⁺², específicamente de la señal del Ni(OH)₂. Aparece otro pico a 877 eV, característico del nivel de energía Ni 2_{p1/2} (Ni(OH)₂) [Biesinger, M., y col., 2009, María del Rosario Galindo.,2013].



4. Resultados y Discusión

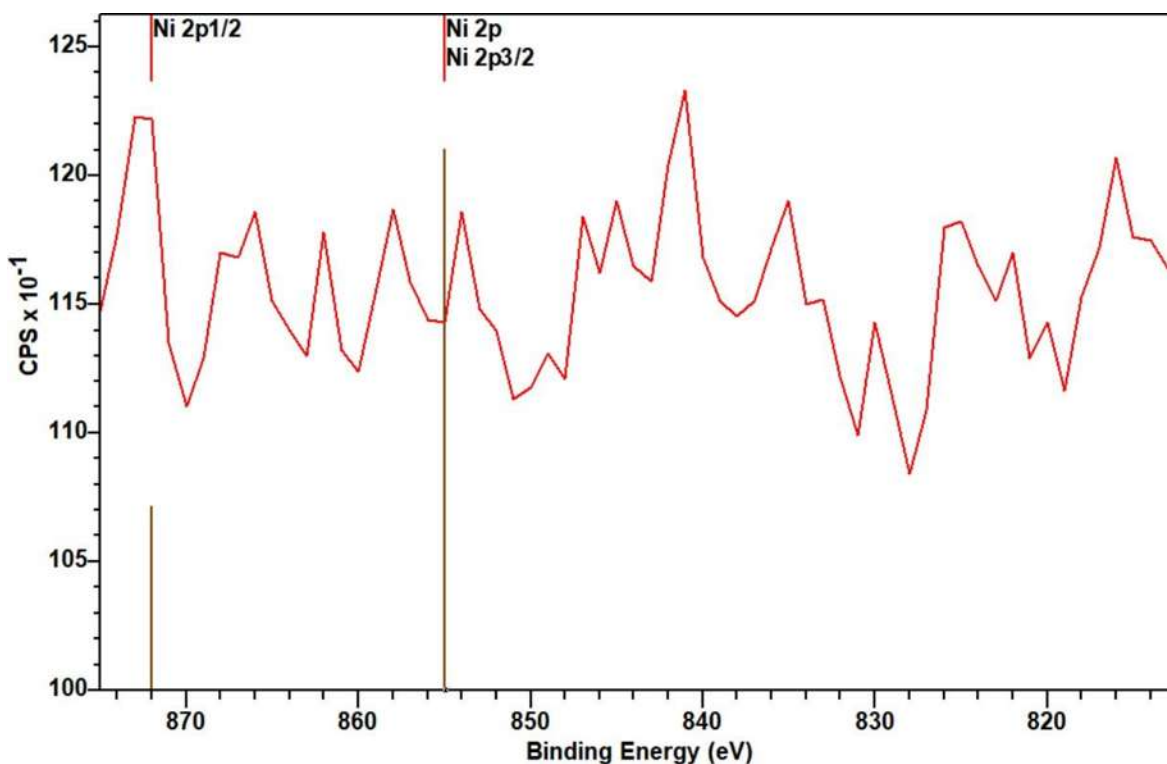


Figura 4.8. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃. Espectro de Níquel.

En la **Figura 4.9** del espectro de Mo, aparece un pico a 391 eV, correspondiente a al nivel de energía Mo 3_p3/2, y específicamente a Mo (VI), lo cual nos indica la presencia de MoO₃ en la superficie del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃, el pico obtenido a 285 eV es un pico satélite del pico a 391 eV [BALTRUSAITIS, J., y col.,2015]



4. Resultados y Discusión

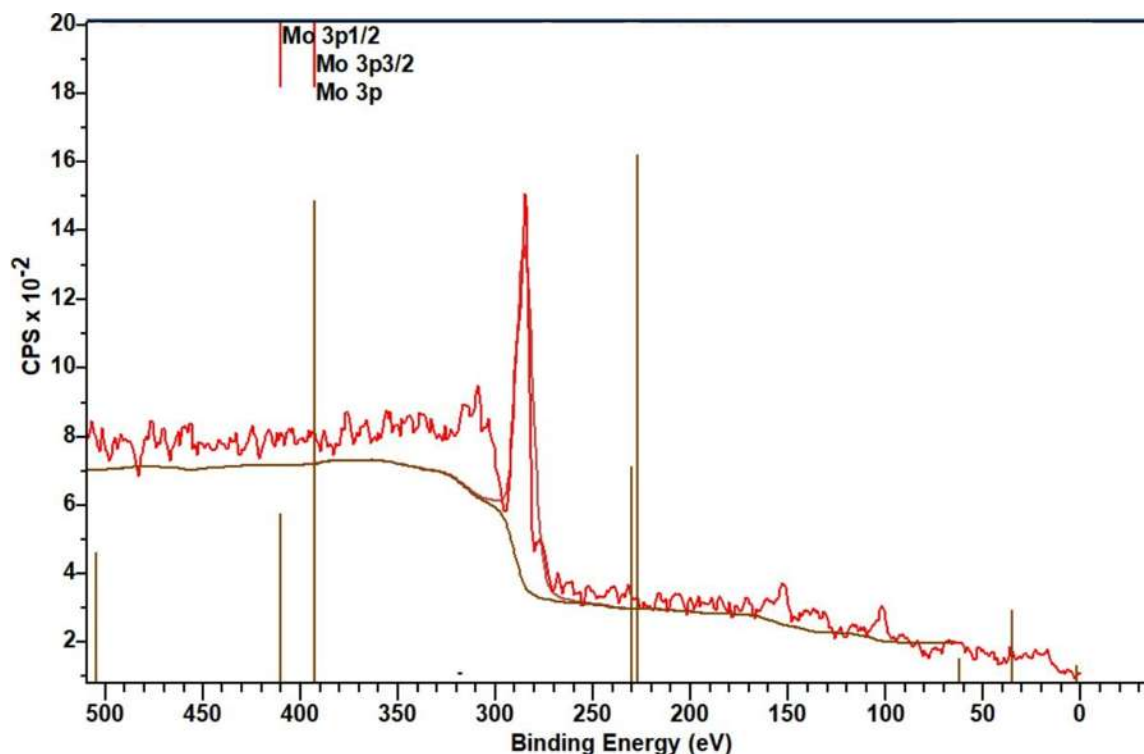


Figura 4.9. Espectros XPS del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃. Espectro de Molibdeno.

4.5. Espectroscopía infrarroja (IR)

Los rangos de [800-1000] y [500-7500] cm⁻¹ son característicos de los enlaces del tipo Mo=O y Mo-O-Mo (Pouchert, 1986), esto da indicios acerca de la presencia de óxidos Mo en los precursores.

El espectro IR presenta frecuencia Iniciando con la banda de [300-3700] cm⁻¹ que corresponde al enlace O-H (Wade, 2006), lo que indica presencia de humedad en las muestras por contacto con el aire.

se ha descrito que las vibraciones de alargamiento del enlace Al-O podrían originar una banda ancha entre 1000 y 300 cm⁻¹ que incluiría varias especies con modos de alargamiento asimétrico normal y de flexión de arreglos tetraédricos y octaédricos (Fripiat et al., 2001). En los materiales soportados en alúmina de esta serie, las bandas observadas entre 831 y 827



4. Resultados y Discusión

cm⁻¹ podrían estar asociadas con vibraciones de alargamiento del enlace Al-O, mientras que las que aparecen entre 634 y 653 cm⁻¹ podrían atribuirse a modos de flexión de enlaces O-Al-O (Chowdhuri & Takoudis, 2004).

El espectro IR muestra las bandas características que alcanzan su punto máximo en 1385 cm⁻¹ 1627 cm⁻¹ 3287 cm⁻¹, 3843 cm⁻¹. sugieren la presencia de NiO

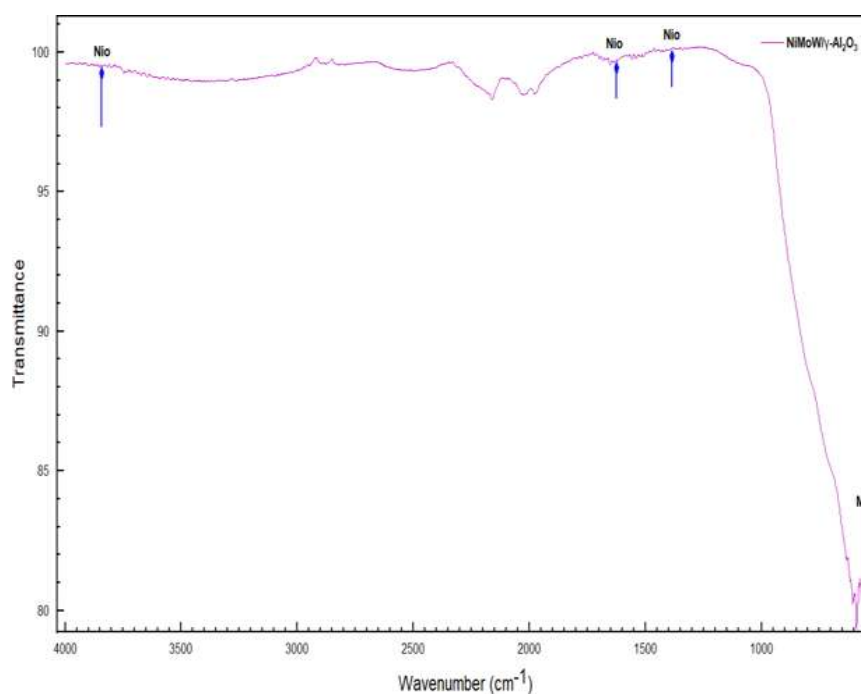


Figura 4.10. Espectros IR del catalizador trimetálico: NiMoW/ γ -Al₂O₃

4.6. Espectroscopia Raman

Esta técnica provee información acerca de la estructura superficial del catalizador con base en Mo y W. En la espectroscopia Raman generalmente se presentan señales intensas para óxidos soportados. Esta técnica puede proveer información acerca de las especies oxidadas presentes en el soporte especificando su localización en el soporte, la cobertura superficial, su estructura molecular, influencia del ambiente en la estructura molecular y acidez y basicidad en el soporte. En este caso particular, se recurre a la técnica porque provee



4. Resultados y Discusión

información acerca de la naturaleza de las especies superficiales de óxidos metálicos presentes en el soporte. De acuerdo con Wachs I. (1996) las especies oxidadas del metal en soportes oxidados presentan enlaces terminales M=O y tipo puente M-O-M. (Wachs, 2001).

En la figura se muestran el espectro del catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃, en donde se observa la presencia de tres picos en el catalizador, de la banda característica de la muestra a 1000 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 1078 cm⁻¹, que corresponde a NO⁻ proveniente de la sal de níquel [Carter y col., 2004].

En el catalizador NiMoW/ γ -Al₂O₃ muestra unas bandas correspondientes a 210 cm⁻¹, 230 cm⁻¹ y 945 cm⁻¹, que de acuerdo con Harpo P. et al (1998) corresponden a la fase cristalina de la concentración de especies Mo₇O₂₄ de coordinación octaédrica (Oh). Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces Mo-O. Las bandas Raman en las regiones entre 830-970 y 890-1000 cm⁻¹ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O, respectivamente. Las bandas 210 y 560 cm⁻¹ son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente [Hu y col., 1995].

Las bandas características de WO₃ también están presentes en el catalizador una pequeña banda a 980 cm⁻¹ correspondiente al cristal WO₃ [K. Nonaka y col., 1993]. Las bandas Raman en aproximadamente 716 y 806 cm⁻¹ se asignan a los modos vibracionales de estiramiento O-W-O, mientras que las bandas cercanas a 272 y 325 cm⁻¹ se relacionan con los modos vibracionales de flexión O-W-O del monoclinico WO₃.



4. Resultados y Discusión

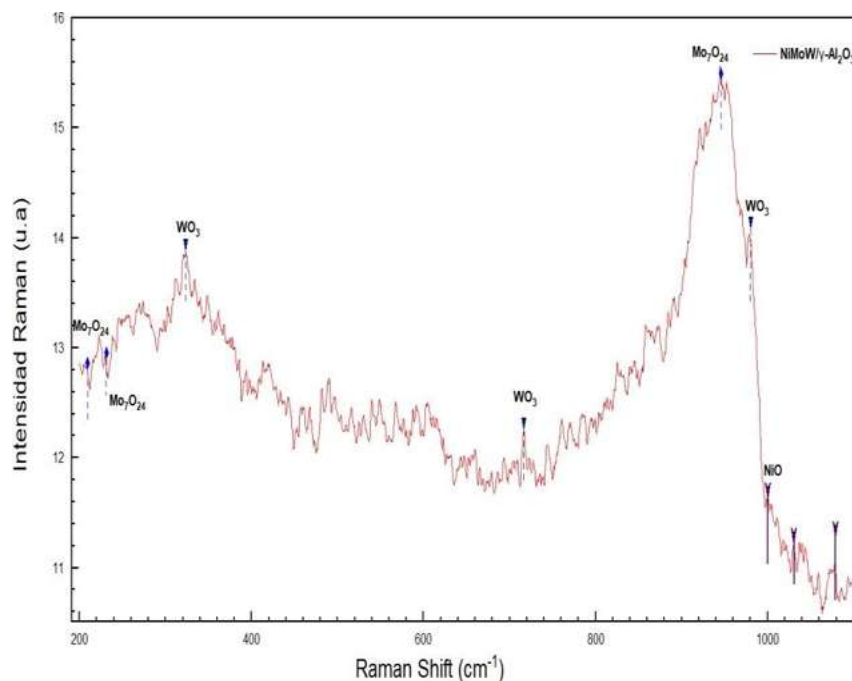


Figura 4.11. Espectros Raman: del catalizador trimetálico: Ni_{2.5}MoW/ γ -Al₂O₃

4.7. Reflectancia Difusa UV-VIS

La caracterización de catalizadores con UV-vis, permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de las especies depositadas en el soporte, el estudio se hizo con muestras oxidadas.

De acuerdo con Liu Z. et al (1998) en la región entre 200 nm – 290 nm se observa el borde correspondiente a la transición de transferencia de carga entre oxígeno y molibdeno $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ (W^{6+}); la figura aparece un hombro en la region de 280 nm - 330 nm que se asigna a especies de molibdeno octaédrico Mo(OH) de acuerdo a lo reportado por Torres M. et al (2006). El máximo en 230 nm se asocia a especies de molibdeno octaédrico y tetraédrico, presente en el catalizador.

En la zona de 300 nm a 800 nm (**Figura 4.14**), las bandas asignadas por Scheffer et al (1987) en 395 nm o 635 nm para especies de níquel octaédrico Ni(OH) o níquel tetraédrico Ni(Th) respectivamente, se ha identificado la presencia de níquel tetraédrico en el catalizador convencional. Se sabe que el Ni(Th) o Mo(Th) da lugar a especies fuertemente unidas al



4. Resultados y Discusión

soporte o especies que se pierden en la red del soporte con lo que se esperaría una concentración baja de especies de fase activa después del proceso de sulfuración. El preparar con precursores azufrados, se favorece la concentración de Molibdeno o Tungsteno en coordinación octaédrica lo que a su vez facilitará la formación de la fase activa $NiMoS$ (Torres M. et al ; 2006).

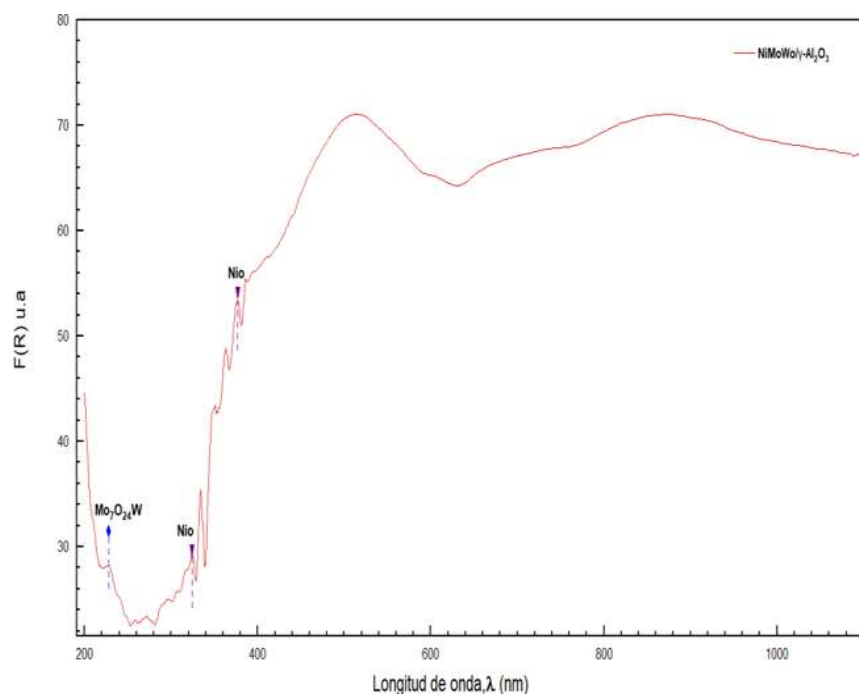


Figura 4.12. Patrones de espectrograma de reflectancia difusa: del catalizador trimetálico $Ni_{2.5}MoW/\gamma-Al_2O_3$.



*HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR*



4. Resultados y Discusión



5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

La importancia de la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario es la remoción de azufre con el propósito de proteger los catalizadores empleados en otros procesos de la refinería y la elaboración de combustible ultra bajo azufre para cumplir con la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2011.

Se demostró la presencia de las tres fases activas propuestas en esta tesis (Ni, Mo y W) en sus especies Oxidadas.

En el difractograma de DRX podemos concluir que los materiales presentan una buena dispersión de las especies metálicas sobre la superficie del soporte o bien, los posibles cristales formados son de un tamaño menor a 4 nm los cuales no alcanzan a ser detectados por el equipo. El catalizador presenta las tres señales características de Gamma alúmina, planos (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0), los cuales son característicos de una simetría 3mm de una estructura cristalina hexagonal con poros ordenados.

se observó por medio de la técnica Raman una buena dispersión de los catalizadores y del activador sobre el soporte. El incremento en el número de sitios activos se atribuyó a la presencia de especies poliméricas en coordinación octaédrica bien dispersas presentes en el catalizador antes del proceso de activación (espectroscopia UV-Vis-DR y Raman). Los resultados de XPS muestran la formación de los óxidos MO₃ y NiO Respectivamente. Los resultados del Ni indican la existencia de Ni⁺², en específico la presencia de Ni(OH)₂ y en cuanto al Mo existe la presencia de Mo⁺⁶, específicamente para el MO₃.



Tabla 5. Tabla comparativa de trabajos previos en referencia con el soporte γ -Al₂O₃ y el sintetizado en este proyecto

Material	SBET (m ² ·g ⁻¹)	V poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	Referencia
NiMo/Al ₂ O ₃ ^a	(145.5)	(65)	(65)	
NiMoW/ γ -Al ₂ O ₃ *	130	50	50	
γ -Al ₂ O ₃ + P ₁₂₃ (sol-gel)	339	90	90	[19]
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	(182)	(55)	(55)	[5]
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	(223)	(66)	(66)	[25]

* En este trabajo

^a NiMo/Al₂O₃ catalizador comercial

Se utilizó este soporte por tener una Estructura cubica altamente ordenada un Área superficial ideal (500 m²/g) además de que cuenta con un tamaño de poro uniforme (4 – 30 nm) y una muy buena, estabilidad térmica y mecánica, comparando con otros trabajos se puede observar que el material que se sintetizo tiene un área superficial relativamente menor el cual puede estar relacionado a que las fases activas depositadas se encuentran bloqueando los poros del material y esto provoca que el diámetro de poro sea menor a comparación de otros materiales sintetizados en otros trabajos.

5.2. Recomendaciones para futuros trabajos

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

Evaluación del catalizador NiMoW soportado en Al₂O₃ en la reacción conjunta de hidrodesulfuración-hidrodesnitrogenación, con el fin de analizar el efecto de las fases activas en la actividad conjunta. Esto permitirá evaluar el comportamiento de los materiales de una manera más completa y en una mezcla más representativa de los compuestos de petróleo.

- El incorporar un cuarto metal al sistema una vez que se haya comprendido el papel y comportamiento de cada uno de los metales utilizados actualmente, así mismo



5. Conclusiones y Recomendaciones

estudiar su efecto en la reacción de HDS y HDS-HDN. El objetivo del cuarto metal además sería incrementar actividad catalítica y mejorar las propiedades del catalizador, así como el lograr disminuir costos al formular un catalizador de tipo híbrido.

- Se podrían realizar algunas técnicas de caracterización como el TGA y DTA con la finalidad de complementar las propiedades fisicoquímicas de los materiales.
- Profundizar en las propiedades catalíticas relacionadas con los sitios activos del material.
- Investigar la dependencia de las propiedades catalíticas con relación a las fases formadas, es decir, hacer mayor caracterización con otras técnicas como: Análisis de reducción a Temperatura Programada (TPR), estudiar el grado de envenenamiento del catalizador por análisis Termogravimétrico (TGA-TPO).



Referencias Bibliográficas

A.R. KATRITZKY, HANDBOOK OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, PERGAMON PRESS, (2010).

ALONSO, G., CHIANELLI, R.R., FUENTES, S. (2005). MOLYBDENUM SULFIDE/CARBIDE CATALYSTS. U.S. PATENT NO. 2005/0059545 A1.

ANCHEYTA J, ANGELES MJ, MACIAS MJ, MARROQUIN G, MORALES R. CHANGES IN APPARENT REACTION ORDER AND ACTIVATION ENERGY IN THE HYDRODESULFURIZATION OF REAL FEEDSTOCKS. ENERGY FUEL (2002); 16:189–93.

ARLO PEREGO, PIERLUIGI VILLA, CATALYST PREPARATION METHODS, CATALYSIS TODAY, VOLUME 34, ISSUES 3–4, (1997).

BALTRUSAITIS, J., MENDOZA-SANCHEZ, B., FERNANDEZ, V., VEENSTRA, R., DUKSTIENE, N., ROBERTS, A., FAIRLEY, N., “GENERALIZED MOLYBDENUM OXIDE SURFACE CHEMICAL STATE XPS DETERMINATION VIA INFORMED AMORPHOUS SAMPLE MODEL”, APPL. SURF. SCI. 326 (2015) 151-161.

BARA, CÉDRIC & LAMIC-HUMBLLOT, ANNE-FÉLICIE & FONDA, EMILIANO & GAY, ANNE-SOPHIE & TALEB, ANNE-LISE & DEVERS, ELODIE & DIGNE, MATHIEU & PIRNGRUBER, GERHARD & CARRIER, XAVIER. (2016). SURFACE-DEPENDENT SULFIDATION AND ORIENTATION OF MOS₂ SLABS ON ALUMINA-SUPPORTED MODEL HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS. JOURNAL OF CATALYSIS. 344. 591-605.



BARTOLO P., RANGEL, R., “ANÁLISIS DE SUPERFICIES Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NI, CO, RU/WO₃, MOO₃/SIO₂”, REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA, 5 (2014), 143-146.

BATAILLE. (2000). ALKILDIBENZOTHIOPHENES HYDRODESULFURATION-PROMOTER EFFECT, REACTIVITY AND REACTION MECHANISM. JOURNAL OF CATALYSIS 191, P 409–422.

BIESINGER, M., PAYNE, B., LAU, L., GERSONB, A., SMART, R., “X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC CHEMICAL STATE QUANTIFICATION OF MIXED NICKELMETAL, OXIDE AND HYDROXIDE SYSTEMS”, SURF. INTERFACE ANAL, 49, (2009), 324–332. 58.

BRUNAUER S., EMMETT, P.H. Y TELLER E., (1938), ADSORPTION OF GASES IN MULTIMOLECULAR LAYERS, J. AM. CHEM. SOC. 60, 309-319.

CHAGAS, L. H.; DE CARVALHO, G. S. G.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITA-OA, A. A.; DINIZ, R. MATER. RES. BULL. (2014), 49, 216–222.

CHE, M.S.,GOODMAN,D.W,(2006),STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP IN SUPPORTED AU CATALYSTS, CATALYSIS TODAY VOL. 111,PP. 22-33.

CLIMENT, M. (2021). PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES. MEXICO: EDITORIAL LIMUSA.

CLIMENT, M. (2021). PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES. MEXICO: EDITORIAL LIMUSA.

EDING, H., PHASE TRANSFORMATIONS IN ALUMINA. TECHNICAL REPORT, MAY TO DECEMBER (1961). WASHINGTON, D.C.: U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION.



Referencias bibliográficas

FLORES C. (2013) MATERIALES A BASE DE CARBONO COMO ADSORBENTES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN AGUA CON DIFERENTES GRADOS DE SALINIDAD. TESIS DEL INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, SLP. MÉXICO.

FLORES, O., FABELA, M., BLAKE, C., VAZQUEZ, D., & HERNANDEZ, R. (2020). REGULACIÓN DE EMISIONES CONTAMINANTES DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA. INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO. RETRIEVED 22 SEPTEMBER 2020.

GABRIEL ALONSO NUÑEZ, TRINO ARMANDO ZEPEDA, SERGIO FUENTES MOYADO, ELENA SMOLENTSEVA, JORGE NOÉ DIAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ, PATENT 2015/0306585 A1. A.

GITZEN.W.H.ALUMINA AS A CERAMIC MATERIAL.THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY,OHIO,U.S.A. (1970).

GILBERTO TOLEDO-CHÁVEZ, JUAN-CARLOS PANIAGUA-RODRÍGUEZ, JUAN ZÁRATE-MEDINA, RAFAEL MAYA-YESCAS, REACTIONS ANALYSIS DURING THE SYNTHESIS OF PSEUDO-BOEHMITE AS PRECURSOR GAMMA-ALUMINA, CATALYSIS TODAY, VOLUME 271, (2016), PAGES 207-212

GOSELINK, J.W. (1998). SULFIDE CATALYST IN REFINERIES. CAT. TECH, 2(2) 127.

GUTIÉRREZ, O.Y., SINHG, S., SCHACHTL, E., KIM, J., KONDRATIEVA, E., HEIN, J., LERCHER, J.A, (2014), EFFECTS OF THE SUPPORT ON THE PERFORMANCE AND PROMOTION OF (Ni)MoS₂ CATALYSTS FOR SIMULTANEOUS HYDRODENITROGENATION AND HYDRODESULFURIZATION, ACS CATALYSIS VOL. 4, PP. 1487-1499.



Referencias bibliográficas

H. TOPSOE, B.S. CLAUSEN, F.E. MASSOTH, IN: J.R.ANDERSON, M. BOUDART (EDS), CATALYSIS SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL.11, SPRINGER, BERLIN,(1996).

HABER.J.CAP.2, CRYSTALLOGRAPHY OF CATALYST TYPES, CATALYSIS SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL.2. (1981).

HADJIIVANOV, K.I.; VAYSSILOV, G.N. CHARACTERIZATION OF OXIDE SURFACES AND ZEOLITES BY CARBON MONOXIDE AS AN IR PROBE MOLECULE. ADV. CATAL. (2002), 47, 307–511, DOI:10.1016/S0360-0564(02)47008-3.

HAEBERLE, J.; HENKEL, K.; GARGOURI, H.; NAUMANN, F.; GRUSKA, B.; ARENS, M.; TALLARIDA, M.; SCHMEIßER, D. BEILSTEIN J. NANOTECHNOL. (2013), 4, 732–742.

HUIRACHE-ACUÑA, R., ALBITER, M.A., ORNELAS, C., PARAGUAY, F., MARTÍNEZ, R., & ALONSO, G. (2006). NI(CO)-MO-W SULPHIDE UNSUPPORTED HDS CATALYSTS BY EX SITU DECOMPOSITION OF ALKYLTHIOMOLYBDOTUNGSTATES. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 308, 134–142.

HUIRACHE-ACUÑA, R., RIVERA-MUÑOZ, E.M., PAWELEC, B., OSTROUMOV, M., MAYA-YESCAS, R. & RICO, J.L. (2014). THE USE OF A NATURAL MEXICAN ZEOLITE AS SUPPORT OF NIMOW SULPHIDE HYDROTREATING CATALYSTS. CATALYSIS TODAY 220-222 (0), 301-309.

HYDRODESULFURIZATION AND HYDRODENITROGENATION, CHEMISTRY AND ENGINEERING. KODANSHA AND WILEY-VCH. TOKYO, 4-16, 36-37, 350-352. INECC. (2017). INFORME NACIONAL DE CALIDAD DEL AIRE 2016, MÉXICO.

INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO, COORDINACIÓN GENERAL DE CONTAMINACIÓN Y SALUD AMBIENTAL, DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN SOBRE LA CALIDAD DEL AIRE Y LOS CONTAMINANTES



Referencias bibliográficas

CLIMÁTICOS, CIUDAD DE MÉXICO. RECUPERADO EL SEPTIEMBRE DE 2018, DE
[HTTPS://WWW.GOB.MX/CMS/UPLOADS/ATTACHMENT/FILE/294715/INFORME_
NACIONAL_DE_CALIDAD_DEL_AIRE_2016.PDF](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/data/file/294715/informe_nacional_de_calidad_del_aire_2016.pdf)

J.R. KATZER, R. SIVASUBRAMANIAN, CUT. REV.- AI. ENG. 20 (1979) 155. HILL,
NEW YORK (1979).

KABE, T., ISHIHARA, A., QIAN, W. (1999). INTRODUCTION TO
HYDRODESULFURIZATION AND HYDRODENITROGENATION.

LEDOUX, M.J., MICRAUX, O., AGOSTINI, G., PANNISOD, P, (1986), THE
INFLUENCE OF SULFIDE STRUCTURES ON THE HYDRODESULFURIZATION
ACTIVITY OF CARBON-SUPPORTED CATALYSTS, JOURNAL OF CATALYSIS
VOL. 102, PP. 275-288.

LEVENSPIELD, O. (2007). INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. LIMUSA
WILEY, 3ª ED., P .677.

LÓPEZ-SALINAS, E., ESPINOSA, J. G., HERNÁNDEZ-CORTEZ, J.G., SÁNCHEZ-
VALENTE, J., NAGIRA, J. (2010). LONG-TERM EVALUATION OF NIMO/ALUMINA-
CARBON BLACK COMPOSITE CATALYSTS IN HYDROCONVERSION OF
MEXICAN 538° C+ VACUUM RESIDUE. CATAL. TODAY, 109 69-75.

LU WANG, YONGNA ZHANG, YULIANG ZHANG, ZONGXUAN JIANG AND CAN
LI. CHEM. EUR. J. (2009), 15, 12571 – 12575.

M. BAERNS. BASIC PRINCIPLES IN APPLIED CATALYSIS. ED. SPRINGER, 1A
EDICIÓN. BERLÍN, ALEMANIA, (2004).

M. HOUALLA, N.K. NAG, A.V. SAPRE, D.H. BRODERICK, B.C. GATES, AZCHE J. 24
(1980) 1015.

M. M. LEWANDOWSKI AND D. F. OLLIS, J. CATAL., (2003), 217, 38.



M. THOMMES, K. KANEKO, A. NEIMARK, J. P. OLIVER, F. RODRÍGUEZ, J. ROUQUEROL, K. S. SING, «PHYSISORPTION OF GASES, WITH SPECIAL REFERENCE TO THE EVALUATION OF SURFACE AREA AND PORE SIZE DISTRIBUTION (IUPAC TECHNICAL REPORT), LONDON, (2015).

MARÍA DEL ROSARIO GALINDO GONZÁLEZ, TESIS “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITA DE NÍQUEL Y SU APLICACIÓN COMO MATERIAL DE ELECTRODO”, MADRID, ESPAÑA, (2013).

MARISOL FARALDOS, CONSUELO GOBERNA. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS MADRID, (2011). 2A. EDICIÓN.

NASTOVA, I.; SKAPIN, T.; PEJOV, L. SURF. SCI. (2011), 605, 1525–1536.

NIHN, T.K.T., MASSIN, L., LAURENTI, D., VRINAT, M, (2011), A NEW APPROACH IN THE EVALUATION OF THE SUPPORT EFFECT FOR NIMO HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS, APPLIED CATALYSYS A: GENERAL VOL. 407, PP. 29-39.

PEINTINGER, M. F.; KRATZ, M. J.; BREDOW, T. J. MATER. CHEM. A (2014), 2, 13143–13158.

REYES ROJAS, A. (2005). NOTAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C. CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO.

RÍOS CASTRO, Á.; MORENO BONDI, M.C.; SIMONET SUAU, B.M. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN QUÍMICA ANALÍTICA; SÍNTESIS: MADRID:, (2012); ISBN 9788499589329 (O.C.).



S. J. SANDOVAL, L. E. ALARCÓN, M. A. CAMACHO-LÓPEZ. APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. 1ERA. EDICIÓN. SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES Y MATERIALES (2011).

S.L SOLED, S. MISEO, R. KRYCAK, H. VROMAN, T. C. HO, K. RILEY, UNITED STATES PATENT 6,299,760 OCTOBER 9, (2001).

SHIMADA, H, (2003), MORPHOLOGY AND ORIENTATIONS OF MOS₂ CLUSTERS ON AL₂O₃ Y TIO₂ SUPPORTS AND THEIR EFFECT ON CATALYTIC PERFORMANCE, CATALYSIS TODAY VOL. 86, PP. 17-29.

SKOOG, DOUGLAS A., HOLLER, F. J. AND NIEMAN, T. A. (2018). PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL (QUINTA, PP. 1028).

SPEIGHT, J., (2021). REFINING USED LUBRICATING OILS. [S.L.]: ROUTLEDGE.

STANISLAUS, A. MARAFI, M. S. RANA. CATALYSIS TODAY 153 (2010) 1–68.

SUNG, D. M.; KIM, Y. H.; PARK, E. D.; YIE, J. E. RES. CHEM. INTERMED. (2011), 36, 653–660.

T. OHTSUKA, CAT. REV.- AI. ENG. 16 (1977) 29.

T.A. ZEPEDA, B. PAWELEC, R. OBESO-ESTRELLA, J.N. DÍAZ DE LEÓN, S. FUENTES, G. ALONSO-NÚÑEZ, J.L.G. FIERRO. APPL. CATAL. B: ENVIRONMENTAL 180 (2016) 569.

TOLEDO-CHÁVEZ, G., PANIAGUA-RODRÍGUEZ, J.-C., ZÁRATE-MEDINA, J. & MAYA-YESCAS, R. REACTIONS ANALYSIS DURING THE SYNTHESIS OF PSEUDO-BOEHMITE AS PRECURSOR OF GAMMA- ALUMINA. CATAL. TODAY 271, 207–212 (2016).



*HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR*



Referencias bibliográficas

TOPSØE, H, (2007), THE ROLE OF CO-MO-S TYPE STRUCTURES IN HYDROTREATING CATALYSTS, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL VOL. 322, PP. 3-8.



Anexos

Siendo a partir de las siguientes sales precursoras, para la obtención de la forma de óxidos de Ni, Mo y W.

SAL PRECURSORA	FORMULA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)
Acetato de níquel (NiO)	(NiO)	248.86
Heptamolibdato de amonio (HMA)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .6H ₂ O	1235.86
Metatungstato de amonio (MTA)	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ X.H ₂ O	2956.1

Datos:

Peso molecular: NiO= 74.6928 g/mol, MoO₃= 144 g/mol, WO₃= 231.84 g/mol.

Carga metálica del catalizador	6.0% peso MoO ₃	*0.5051g MoO ₃
	9.7% peso WO ₃	*0.7073g WO ₃
	2.5 % peso NiO	*0.5719g NiO
	81.8% peso de soporte	
	Σ= 100% Catalizador	

A continuación, se presentan los cálculos estequiométricos para determinar la cantidad necesaria de las sales precursoras para la impregnación de los metales en el soporte:



HMA

$$\frac{g_{MoO_3}}{g_{soporte}} = \left(\frac{\%MoO_3}{\%soporte} \right)$$

$$\frac{0.06 \text{ g } MoO_3}{0.818 \text{ g } soporte} = 0.07334 \text{ g } MoO_3$$

$$\frac{0.07334 \text{ g } MoO_3}{144} = 0.0005093 \text{ g}$$

$$g_{HMA} = \left(\frac{g_{MoO_3}}{g_{soporte}} \right) \left(\frac{mol_{MoO_3}}{g_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{HMA}}{7 \text{ mol}_{MoO_3}} \right) \left(\frac{g_{HMA}}{1 \text{ mol}_{HMA}} \right)$$

$$(0.0005093) \left(\frac{1}{7} \right) (1235.86) = \mathbf{0.08991 \text{ g}}$$

$$\frac{0.08991 \text{ g}}{0.89} = 0.1010 \text{ g } (5) = \mathbf{0.5051 \text{ g}}$$

MTA

$$\frac{0.097 \text{ g } WO_3}{0.818 \text{ g } soporte} = 0.1185 \text{ g } WO_3$$

$$\frac{0.1185 \text{ g } WO_3}{231.84} = 0.0005111$$

$$g_{HMA} = \left(\frac{g_{WoO_3}}{g_{soporte}} \right) \left(\frac{mol_{WoO_3}}{g_{WoO_3}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{HMA}}{12 \text{ mol}_{WoO_3}} \right) \left(\frac{g_{MTA}}{1 \text{ mol}_{MTA}} \right)$$

$$(0.0005111) \left(\frac{1}{12} \right) (2956.1) = \mathbf{0.1259 \text{ g}}$$



$$\frac{0.1259 \text{ g}}{0.89} = 0.1414 \text{ g (5)} = \mathbf{0.7073g}$$

Ni_{2.5}O

$$\frac{0.025 \text{ g NiO}}{0.818 \text{ g soporte}} = 0.03056 \text{ g NiO}$$

$$\frac{0.03056 \text{ g Nb}}{74.69} = 0.0004091$$

$$g_{HMA} = \left(\frac{gNiO}{gsoporte} \right) \left(\frac{mol NiO}{g Nb} \right) \left(\frac{1 mol_{AC.Ni}}{1 mol Nb} \right) \left(\frac{g_{Ac.Ni}}{1 mol_{AC.Ni}} \right)$$

$$(0.0004091) \left(\frac{1}{1} \right) (248.86) = \mathbf{0.10180 \text{ g}}$$

$$\frac{0.10180 \text{ g}}{0.89} = 0.11438 \text{ g (5)} = \mathbf{0.5719 \text{ g}}$$

Cálculo de la relación molar

$$R_m = \frac{Ni}{Ni+Mo+W}$$

$$R_m = \frac{0.0004091}{0.0004091+0.0005093+0.000511} = \mathbf{0.2861}$$



ANEXO B.

JCPDS – γ -Al₂O₃

29-0063		Wavelength= 1.5418			
γ -Al ₂ O ₃	2θ	Int	h	k	l
Aluminum Oxide	19.596	35b	1	1	1
	31.962	45b	2	2	0
	37.635	65b	3	1	1
	39.524	40b	2	2	2
	45.827	80b	4	0	0
	60.511	10b	5	1	1
	66.822	100b	4	4	0

Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: d-sp.

Cut off: Int.: I/leor.:

Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)

Sys: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)

a: 7.924 b: c: A: C:

α : β : γ : Z: 10.9 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.709 Dm: SS/FOM: F $\gamma = 8(0.092, 9)$

Al₂ Mg O₄ type.

* Revised from 4.33.

PSC: cP54.50. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 497.55.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNNITROGENACIÓN
DE FRACCIONES DE GASÓLEO PRIMARIO UTILIZANDO
NiMoW/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR



Anexos

JCPDS - NiO

01-071-1179 Apr 24, 2015 12:16 PM (5HB8C5J)

4-Spccings (10) - 01-071-1179 (Fixed Silt Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	h	k	l	°	2θ	d(Å)	h	k	l	°	2θ	d(Å)	h	k	l	°
37.2449	2.412178	869	1	1	1	79.3848	1.209080	121	2	2	2	129.1648	0.852831	99	4	2	2
43.2748	2.088888	889	2	0	0	95.0315	1.044500	46	4	0	0	148.6681	0.804056	46	5	1	1
62.8610	1.477158	475	2	2	0	106.9566	0.958489	53	3	3	1						
76.3929	1.259710	170	3	1	1	111.0774	0.934229	124	4	2	0						

© 2015 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 2 / 2

01-071-1179 Apr 24, 2015 12:16 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: NiO
Empirical Formula: NiO Weight %: Ni78.58 O21.42 Atomic %: Ni50.00 O50.00 ANX: AX
Compound Name: Nickel Oxide Mineral Name: Burnsenite

Radiation: CuKα λ: 1.5406Å d-Spccing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 6.06

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)
Author's Cell [AuthCell a: 4.178(1)Å AuthCell Vol: 72.93Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MoVol: 18.23]
Density [Dcalc: 6.803g/cm³ Dmeas: 6.8g/cm³] SS/FORM: F(10) = 999.9(0.0003, 10)
Temp: 298.00K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.016

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 74.70
Crystal Data [XCell a: 4.178Å XCell b: 4.178Å XCell c: 4.178Å XCell α: 90.00° XCell β: 90.00°
XCell γ: 90.00° XCell Vol: 72.93Å³ XCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
Reduced Cell [RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell α: 60.00°
RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 18.23Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-001-9373

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operations:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,y	15	z,x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-x,x,-y	23	z,-y,x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,-z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	-y,x,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	z,-x,-y	34	y,-z,x	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,-y,x	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,-y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ni	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		8-a
O	2	4b	m-3m	0.5	0.5	0.5	1.0		8-a

Pearson: cF8.00 Prototype Structure: NaCl Prototype Structure (Alpha Order): ClNa

Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Common Phase, Alternate Pattern, Forensic, Mineral Related (Mineral, Natural)

Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

00-001-1239 (Deleted), 00-002-1218 (Deleted), 00-004-0835 (Alternate), 00-047-1048 (Primary), 01-071-4750 (Alternate), 01-071-4751 (Alternate), 01-073-1519 (Alternate), 01-073-1523 (Alternate), 01-075-0197 (Alternate), 01-075-0289 (Alternate), 01-075-0429 (Alternate), 01-080-5508 (Alternate), 03-065-2801 (Alternate), 04-001-9373 (Primary), 04-002-0885 (Alternate), 04-002-0885 (Alternate), 04-002-3058 (Alternate), 04-002-4405 (Alternate), 04-002-4789 (Alternate), 04-002-5335 (Alternate), 04-002-5667 (Alternate), 04-002-6535 (Alternate), 04-002-6556 (Alternate), 04-002-7138 (Alternate), 04-002-9096 (Alternate), 04-003-4315 (Alternate), 04-003-5840 (Alternate), 04-004-8982 (Alternate), 04-005-4393 (Alternate), 04-005-4472 (Alternate), 04-005-4791 (Alternate), 04-005-5695 (Alternate), 04-006-0196 (Alternate), 04-006-1675 (Alternate), 04-006-1894 (Alternate), 04-006-4880 (Alternate), 04-006-5353 (Alternate), 04-008-5513 (Alternate), 04-006-6545 (Alternate), 04-008-6925 (Alternate), 04-006-7439 (Alternate), 04-007-5695 (Alternate), 04-007-5986 (Alternate), 04-007-8202 (Alternate), 04-008-3533 (Alternate), 04-011-9441 (Alternate), 04-011-9039 (Alternate), 04-011-9041 (Alternate), 04-012-5501 (Alternate), 04-012-6347 (Alternate), 04-013-0288 (Alternate), 04-014-0442 (Alternate), 04-016-6316 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Additional Reference		Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LFP.
Structure		*X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms*, Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. Proc. Jpn. Acad. 55, 43 (1979).

Database Comments: ANX: AX. Analysis: Ni1 O1. Formula from original source: NiO. ICSD Collection Code: 0866. Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 523 K (2nd ref., Tomaszewski), below R3-m. Wyckoff Sequence: b a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

© 2015 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2