



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

**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN:
EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y
DEL PROCESADO**

Tesis

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

PRESENTA: SBA-15

Edgar Arevalo Basañez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Rafael Maya Yescas

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Gladys Jiménez García

Morelia, Michoacán de Ocampo, Enero 2026.



¡Tenemos sueños y metas que nadie en el mundo vería!



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 me enseñas cada día hacer mejor persona y sobre todo tener esa hambre de comerse al mundo te debo lo que hoy soy porque ni me la creo es un sueño que jamás pensé que lo iba a realizar viejo hoy soy Doctor y es gracias a ti, cuando era niño siempre decía que quería ser como tú **mi héroe** **Te quiero mucho** papa, que dios te bendiga siempre y me permita siempre estar a tu lado te amo Viejo.

Enf.Qca. Orfa Basañez Cruz. MAMA, Gracias por todo lo que haces por mí 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 mis viejos.

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 llamado Doctorado, 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 mis **abuelitos** que hoy en día los extraño como no tienen idea si Dios me diera la oportunidad de verlos los abrazaría tan fuerte les agradecería tantas cosas, pero la más importante que me dieron a unos padres maravillosos que hoy en día yo quiero ser como ellos **Gracias** por eso, pero sobre todo por ser mis abuelitos nunca se olvidan siempre están en mi corazón y en mi mente



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



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 Pérez**, tantas cosas que contarte (errores, metas, sueños cumplidos), sé que estarías muy orgulloso de mí, pero sé que te veré en el reino. **Te extraño viejo.**

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

A MI ASESOR el Dr. Rafael Maya Yescas, 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 luche por hacerlo realidad y gracias a mi Dios se cumplió. A la universidad de Málaga España por abrirme la puerta para la realización de este proyecto.

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!



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 Maya Yescas. 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 Maya Yescas. 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. Frankie, y en Facultad de Ciencias Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la universidad de Málaga España.

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



Índice

Contenido	página
Resumen.....	ix
1.1. Antecedentes	13
1.2. Justificación	15
1.3. Planteamiento del Problema.....	16
1.4. Hipótesis	16
1.5. Objetivos	17
1.6. Metas.....	17
2. Marco Teórico.....	19
2.1. El petróleo.....	19
2.2. Separación del petróleo	20
2.3. El petróleo y los heteroátomos en sus moléculas	22
2.4. Riesgos para la salud.....	25
2.5. Normatividad mexicana e internacionales para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles	25
2.6. Combustibles limpios: gasolina y diésel de bajo azufre	27
2.7. Hidrotratamiento (HDT) de fracciones de petróleo.....	29
2.8. Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación (HDS, HDN)	31
2.9. Catalizador	33
2.10. Los sulfuros de metales de transición (SMT)	34
2.11. Catalizadores soportados para HDS: papel del soporte en las fases de sulfuro activo	36
3. Metodología	39
3.1 Soporte	39
3.2 Método de preparación del soporte	39
3.3.1. Síntesis del soporte catalítico Gama alúmina a partir de la pseudo-bohemita.....	40
3.3.2. Síntesis del soporte catalítico, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	40



	Índice
3.3.3. Síntesis del soporte catalítico SBA-15.....	40
3.3.4. Síntesis del soporte catalítico SBA-15-TiO ₂	41
3.5 Función del soporte en HDS.....	41
3.7. Síntesis del soporte catalítico SBA-15-TiO ₂	42
3.8. Preparación del catalizador.....	42
3.8.1 Síntesis del catalizador trimetálicos NiMoW	43
3.8.2. Caracterización del soporte y catalizadores	43
3.8.3. Fisisorción de N ₂ (BET).....	44
3.8.4. Difracción de rayos-X (DRX)	45
3.8.5 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).....	46
3.8.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	46
3.8.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	47
3.8.8. Espectroscopia Raman	47
3.8.9. Reflectancia difusiva UV-VIS.....	48
3.9. Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad)	50
3.9 Activación del óxido precursor	51
4. Resultados y Discusión.....	55
4.1 Catalizadores NiW	57
4.2 Catalizadores NiMo.....	58
4.3 Catalizadores CoMo	58
4.4 Soportes de Al ₂ O ₃	59
4.5 Estructura de la γ -Al ₂ O ₃	61
4.6 Incorporación de iones a la γ -Al ₂ O ₃	62
4.7. Acidez del soporte a base Alúmina.....	64
4.8. Desactivación de catalizadores de HDT	66
4.9 Reactivación catalítica	67
4.10. Reactivación <i>ex-situ</i>	68
4.11. Reactivación <i>in-situ</i>	68
4.12. Regeneración industrial.....	69
4.13 Daños ambientales.....	70



	Índice
4.14 Efectos de los combustibles desulfurados en los motores	73
5. Conclusiones y Recomendaciones	75
Referencias Bibliográficas.....	77

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1. Plataforma petrolera empleada para la extracción de crudo (Tomado de Revista Forbes, 2017).	19.
Figura 2.2. Torre de fraccionamiento (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).	21.
Figura 2.3. Contaminación atmosférica en Ciudad de México. (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).....	23.
Figura 2.4. Niveles de S en diesel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010- 2025, SENER).....	27.
Figura 2.5. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).	31.
Figura 2.6. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col2009).....	32.
Figura 2.7. 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).....	32.
Figura 2.8. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [Tomado de Chianelli, et al; 2005].....	35.
Figura 2.9. Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo del uso previsto por Nie y col., (2018).....	36.
Figura 2.10. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos [Tomado de Daage, y col 1994].....	37.
Figura 3.1. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.....	43.
Figura 3.2. Esquema del proceso fotoeléctrico (Tomado de Skoog et al. 2018).....	45.
Figura 3.3. Reactor batch para prueba catalítica.....	49.
Figura 4.1. Ciclo de vida de un catalizador.....	54.
Figura 4.2. Fases de la alúmina, obtenidas por la deshidratación de los hidróxidos de aluminio. (Tomado de Gitzen, 1970)	58.
Figura 4.3. Estructura espinela común de algunos óxidos complejos (Tomado de Haber, 1981).....	59.
Figura 4.4. Diagrama esquemático que ilustra las posiciones relativas de los átomos solventes y solutos en una solución solida: A) substitutiva aleatoria, B) substitutiva ordenada, C) intersticial. D) efecto de compresión, E) Efecto de tensión. [Tomado de Bataille, 2000].....	62.



Figura 4.5. Estructura de la γ -Al ₂ O ₃ : a) superficie hidratada, b) superficie calcinada totalmente o deshidratada. [Tomado de Haber,1981].....	63.
Figura 4.6. Modelo superficial de la γ -Al ₂ O ₃	63.
Figura 4.7. Esquema de la formación de óxido nitroso.....	70.
Figura 4.8. Esquemas del cambio climático a partir del óxido nitroso y otras moléculas comunes en la atmósfera.....	70.
Figura 4.9. Esquemas de la longevidad del óxido nitroso y otras moléculas comunes en la atmósfera.....	70.



Resumen

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

Dirigido por: **Rafael Maya Yescas (FIQ-UMSNH)**

El contenido de azufre en el petróleo crudo varía entre 1000 y 30 000 ppm (partes por millón), lo que significa que su eliminación de los combustibles requiere un esfuerzo técnico y económico considerable. La creciente preocupación por la contaminación, acompañada de regulaciones ambientales más estrictas, ha impulsado el desarrollo de estrategias para mitigar los efectos negativos de los compuestos azufrados presentes en el petróleo, que pueden causar fallos de funcionamiento en plantas y refinerías, como el envenenamiento del catalizador en los equipos de reformado catalítico y las emisiones de dióxido de azufre generadas por el uso de combustibles en vehículos, buques y hornos, entre otros.

El azufre es uno de los principales contaminantes del diésel y la gasolina. El método de hidrodesulfuración elimina, usando catalizadores, los compuestos azufrados y nitrogenados del diésel y la gasolina, garantizando así el cumplimiento de la normativa ambiental establecida para la importación y exportación de combustibles con concentraciones inferiores a 8 ppm y 0,31 % en peso en mezclas diésel. Además, contribuye a reducir las emisiones de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno a la atmósfera y previene la corrosión, lo que aumenta la seguridad tanto de las plantas como de los consumidores finales.

Palabras clave: Catalizadores para hidrodesulfuración, heterocompuestos de azufre, proceso hidrodesulfuración, regulaciones ambientales.



ABSTRACT

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

Directed by: **Rafael Maya Yescas (FIQ-UMSNH)**

Sulfur content in crude oil varies between 1,000 and 30,000 ppm (parts per million), meaning its removal from fuels requires significant technical and economic effort. Growing concerns about pollution, accompanied by stricter environmental regulations, have led to the development of strategies to mitigate the negative effects of sulfur-containing compounds in petroleum, which can cause malfunctions in plants and refineries, such as catalyst poisoning in catalytic reforming equipment and sulfur dioxide emissions generated using fuels in vehicles, vessels, furnaces, among others.

Sulfur is one of the main pollutants in diesel and gasoline. The hydrodesulfurization method removes sulfur and nitrogen-containing compounds from diesel and gasoline, ensuring compliance with environmental regulations established for the import and export of fuels with concentrations below 8 ppm and 0.31 wt.% in diesel blends. In addition, it contributes to reducing sulfur dioxide and nitrogen dioxide emissions into the environment and prevents corrosion, which increases safety for both plants and end consumers.

Keywords: Catalysts for hydrodesulphurization, sulfur heterocompounds, environmental regulations, hydrodesulphurization process.



1. Introducción

1.1. Antecedentes

En muchas ciudades de México y el Mundo, el mayor problema de contaminación del aire por la combustión de diésel son las partículas suspendidas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) 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 la 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, SO_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 $NiMo/Al_2O_3$, $CoMo/Al_2O_3$. 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 capacidad de remoción de azufre. La fase activa de los catalizadores convencionales de



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



1. Introducción

hidrodesulfuración está compuesta por especies sulfuradas como MoS_2 o WS_2 , los cuales son promovidos con 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 cristallitos de MoS_2 . Por lo tanto, el método de preparación y activación del catalizador es determinante para obtener catalizadores más activos.

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 bajo 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 la HDS, en la cual se basa esta propuesta de proyecto de investigación, es el incremento de la actividad catalítica mediante la formulación de



1. Introducción

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.

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.
- Los compuestos azufrados dan lugar a óxidos de azufre (SO_x) durante la combustión, que es uno de los factores importantes que causa la lluvia ácida y la neblina. La calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados, por tal motivo se pretende atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera desde su origen, es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles.
- 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.
- 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



1. Introducción

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 profunda y de apoyar el desarrollo de catalizadores y de esquemas de reacción más eficientes que permitan cumplir con las nuevas regulaciones ambientales.

1.3. Planteamiento del Problema

Tanto en Estados Unidos como en la Unión Europea se está proponiendo reducir el límite del contenido de azufre de 500 ppm a 15 ppm, y en México se están generando propuestas similares. 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, como resultado de diversos factores relacionados principalmente con su estructura y propiedades químicas. Por esta razón surge la necesidad de realizar estudios referentes a la utilización de los catalizadores para la remoción S, de los procesos de hidrotratamiento y de la evolución y el futuro de catalizadores y proceso.

1.4. Hipótesis

Los catalizadores y el proceso de hidrodesulfuración de gasóleo atmosférico está llegando al límite de sus capacidades para cumplir con la meta de 15 ppm de azufre en el diésel; por ello, se requiere del análisis profundo de los catalizadores utilizados, los procesos vigentes y el futuro de ambos, a fin de proponer mejoras y alternativas capaces de lograr cumplir con estas metas.



1.5. Objetivos

1.5.1. General

Revisar a fondo el funcionamiento de los catalizadores y de los procesos de hidrodesulfuración de gasóleo atmosférico, a fin de encontrar áreas de mejora y proponer estrategias para lograr bajar el contenido de azufre a 15 ppm.

1.5.2. Particulares

- Analizar el petróleo y los heteroátomos en sus moléculas, los riesgos para la salud al usar el petróleo como combustible, la normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.
- Analizar el catalizador de hidrodesulfuración de gasóleo atmosférico, con énfasis en los sulfuros de metales de transición (SMT) usados en la actualidad.
- Analizar los efectos del soporte de los catalizadores sobre las fases de sulfuro activo.
- Analizar al proceso de hidrodesulfuración de gasóleo atmosférico, su funcionamiento general y su interacción con el catalizador.
- Proponer estrategias a futuro, haciendo énfasis en la mejora de los catalizadores para los procesos actuales, para lograr cumplir con la meta de 15 ppm de azufre en el diésel de transporte.

1.6. Metas

- Generar el conocimiento necesario, en base al trabajo experimental y la operación de los diversos procesos de hidrodesulfuración, para proponer estrategias de mejora de los catalizadores, primeramente, y de los procesos, enseguida, a futuro, para lograr cumplir con la meta de 15 ppm de azufre en el diésel de transporte.
- Escribir la tesis de este proyecto como un reporte técnico-científico con las estrategias de mejora propuestas.
- Publicar un artículo científico, en alguna revista indizada en el JCR con los resultados obtenidos.



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. Plataforma petrolera empleada para la extracción de crudo (Tomado de Revista Forbes, 2017).

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., 2010].

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



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



2. Marco Teórico

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.

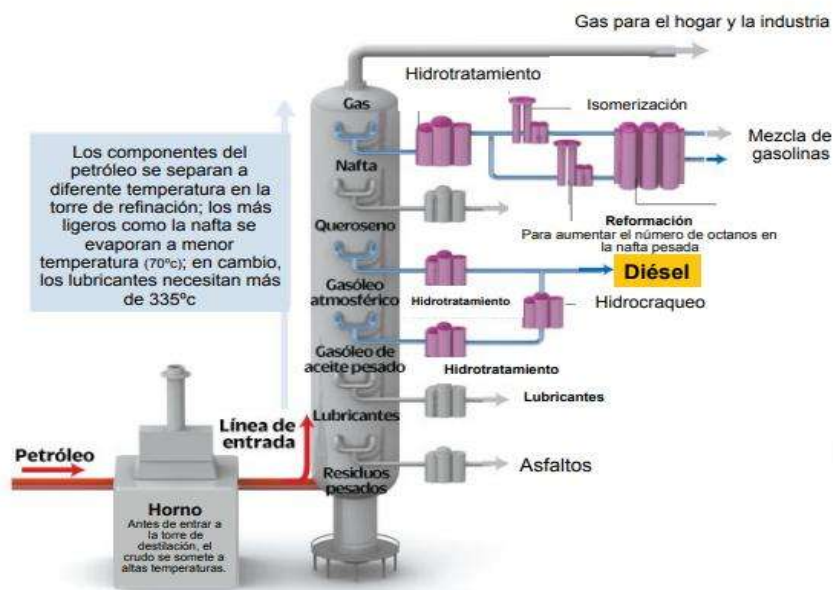


Figura 2.2. Torre de fraccionamiento (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2021).



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).

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 (O_3). [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**).



2. Marco Teórico

Tabla 2.3. Principales procesos de eliminación de heteroátomos [CLIMENT, M, 2012].

Proceso	Función
Hidrocracking	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].



2. Marco Teórico

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.

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 2.4**.

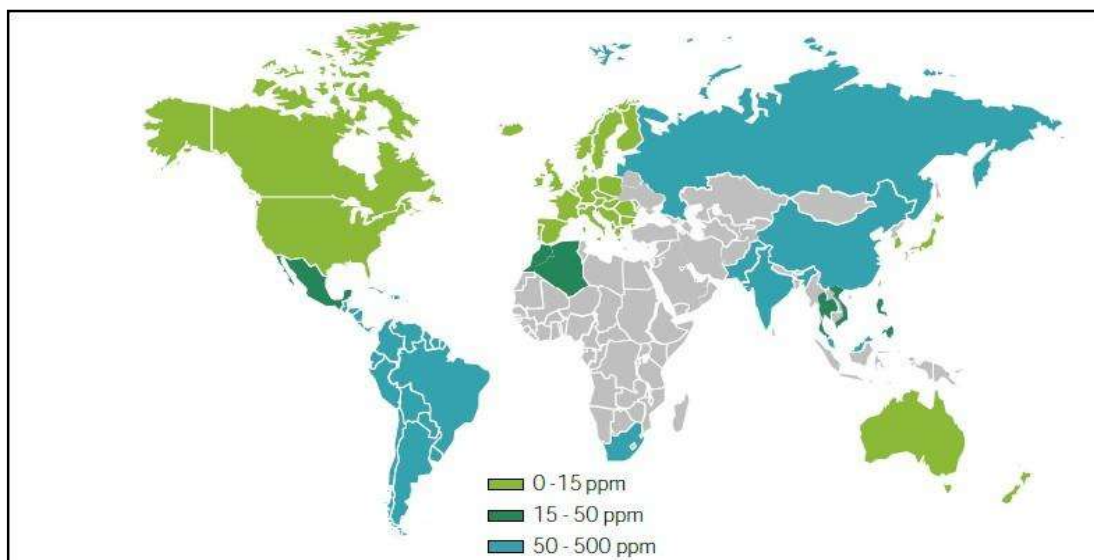


Figura 2.4. Niveles de S en diésel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010- 2025, SENER).

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 (SO_2) o como partículas de sulfatos [Climent, M.,2012]. 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,



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



2. Marco Teórico

Japón y Hong Kong. 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.,2012].

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., 2012].:

- **Hidrodesulfurización (HDS).** Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H_2S 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



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



2. Marco Teórico
(Ni_3S_2 , V_3S_4 y V_2S_3). 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 2.5**) 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 2.5**):

- 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.



2. Marco Teórico

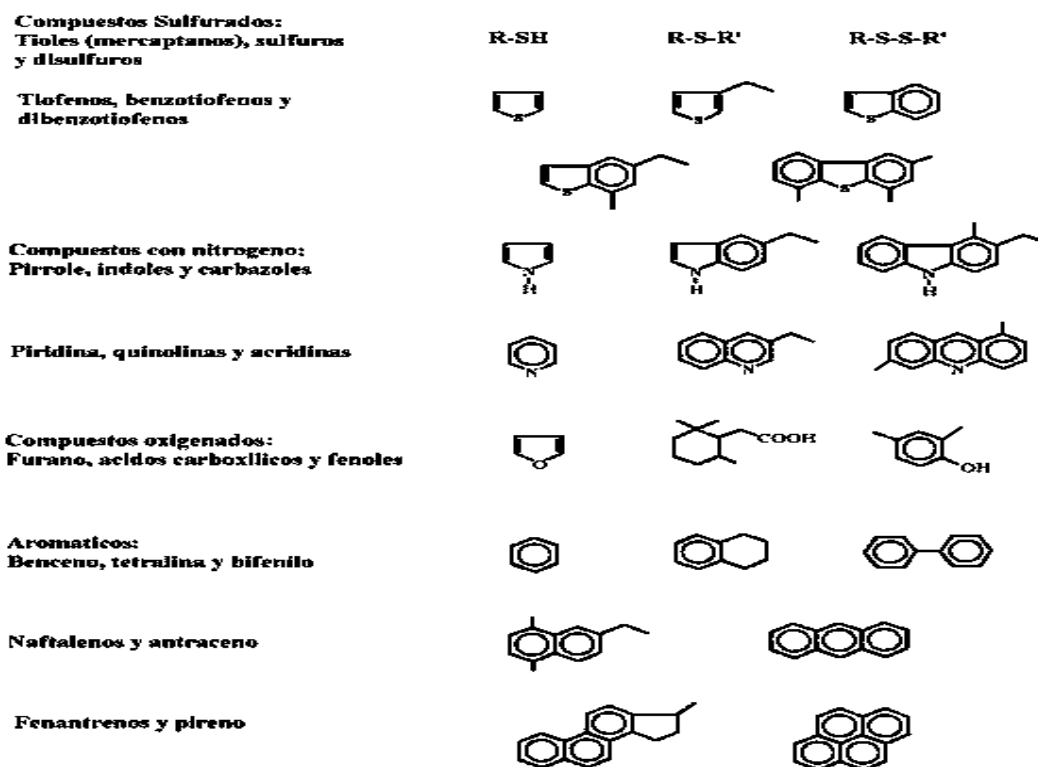


Figura 2.5. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo
(Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

2.8. Hidrodesulfuración e hidrodesnitrógenación (HDS, HDN)

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 2.6**). Estos compuestos por ser menos reactivos son más difíciles de transformar por HDT. De ahí que el compuesto DBT es considerado molécula modelo para estudio del proceso de HDS.



2. Marco Teórico

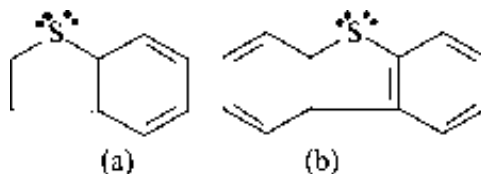


Figura 2.6. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

En 1980, Houlla y col [M. Houalla. Y col 1980] propusieron a detalle las rutas que siguen las reacciones de HDS del DBT (**Figura 2.7**), 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).

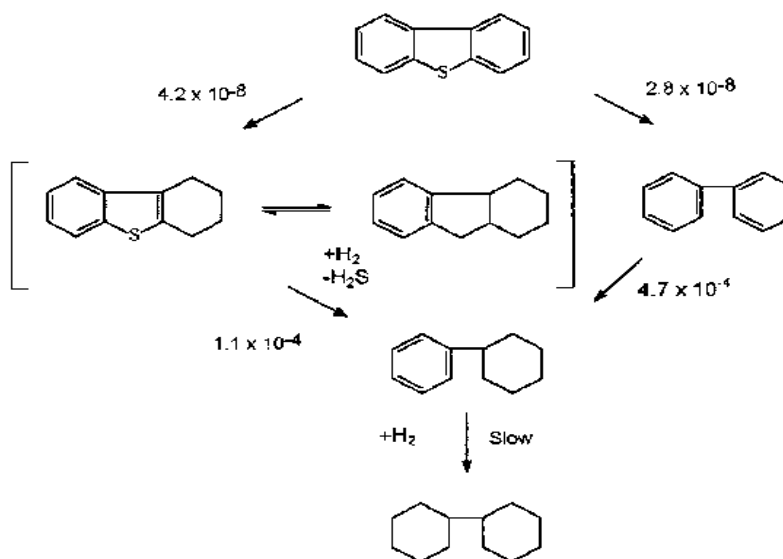


Figura 2.7. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT, los números mostrados corresponden a las constantes de velocidad de pseudo primer orden a 300° C en [L/ (g de catalizador)] (Tomado de M. Houalla. Y col 1980).



2.9. 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 (SiO_2)
 2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas (Al_2O_3) aluminosilicatos y zeolitas.
 3. Soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la Titania (TiO_2).
- **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



2. Marco Teórico

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].

2.10. 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 Ni y Co [Ledoux, y col., 1986; Chianelli, et al., 2005]. 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., 2005]. 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 2.8**. 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 presentó 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., 2005]. El orden de actividad observado fue el siguiente:

Tercera fila: $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$

Segunda fila: $\text{OsS}_x > \text{IrS}_x > \text{ReS}_2 > \text{PtS} > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$



2. Marco Teórico

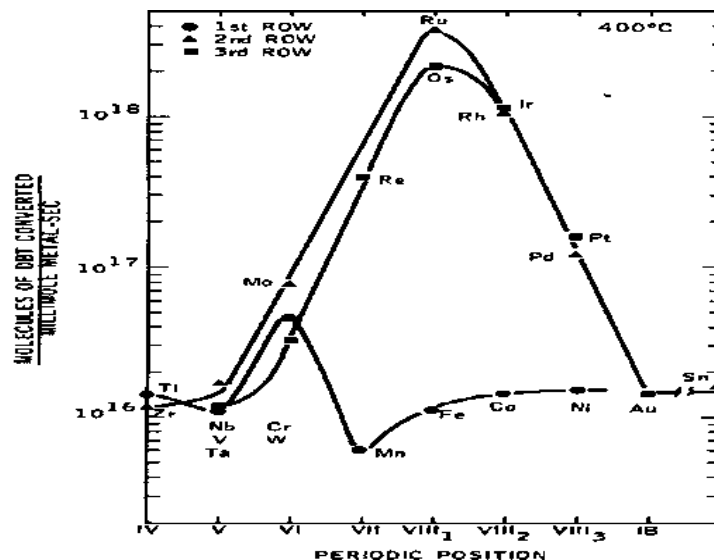


Figura 2.8. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición [Tomado de Chianelli, et al; 2005].

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 a un costo razonable, la búsqueda del mejor catalizador comienza inmediatamente [Pecaro, T.A, 1981; Chianelli, et al; 2005].

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 gama de catalizadores de hidroprocesamiento para aplicaciones comerciales [Che., M.S., y col., 2006].



2.11. 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 esos iones. 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 2.9**).

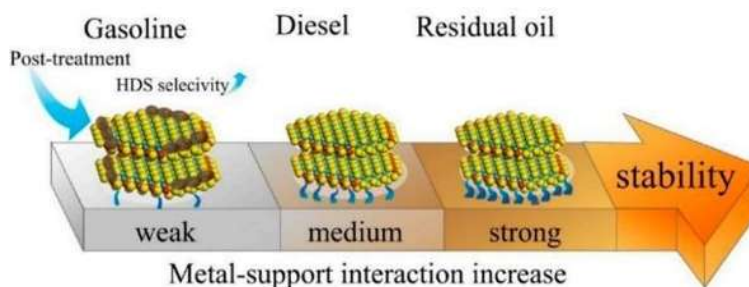


Figura 2.9. Interacciones metal-soporte en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo del uso previsto por Nie y col., (2018).



2. Marco Teórico

En este sentido, se ha buscado ampliamente comprender el efecto del soporte. La dispersión, el apilamiento promedio y longitud de las láminas de MoS_2 o WS_2 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 MoS_2 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 2.10**).

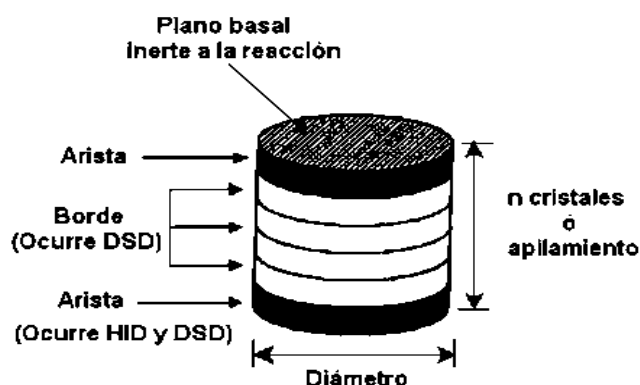


Figura 2.10. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos [Tomado de Daage, y col 1994]

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 MoS_2 como 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 MoS_2 pequeñas y débilmente apiladas y un grado de sulfuración muy bajo.



3. Metodología

El rendimiento de HDS depende de múltiples factores: la naturaleza del catalizador, la composición del crudo, la temperatura, la presión de hidrógeno y la cinética de las reacciones. Este capítulo aborda los principios termodinámicos, cinéticos y de transporte que subyacen al proceso, así como los modelos matemáticos empleados en la ingeniería de reactores HDS.

3.1 Soporte

El soporte es un material poroso, en el cual se deposita y se dispersa la fase activa y provee la estabilidad térmica y mecánica al catalizador. Los soportes generalmente utilizados en procesos de hidrotratamiento son los de óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio-óxido de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2) y zeolitas. Estos soportes poseen áreas superficiales que van desde los 100 hasta 300 m^2/g . El tamaño y la forma del poro son factores a investigar ya que puede haber obstrucción por depósito de metales o formación de coque (Topsøe et al., 1996).

El óxido de aluminio (Al_2O_3) es el soporte más utilizado en catalizadores industriales por sus propiedades texturales, mecánicas y su costo. El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ industrial tiene área superficial específica de alrededor de 270 m^2/g (Zuo et al., 2004b). Los catalizadores generalmente se soportan en Al_2O_3 y se le realizan modificaciones adicionando otros óxidos.

3.2 Método de preparación del soporte

hablar de la preparación de los soportes es fundamental, porque el soporte determina gran parte de la dispersión metálica, la acidez y la estabilidad del catalizador de hidrodesulfuración (HDS).

A continuación, se describe a detalle cómo se preparan los soportes más comunes, especialmente alúmina y ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y algunos soportes mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, etc.)



3. Metodología

que se han preparado, pero no podemos poner los resultados de estos ya que pertenecen a otro proyecto de investigación que se realizó, pero de los cuales no podemos presentar estos resultados por no tener el permiso para ello. Cabe mencionar que el método de preparación de estos se ha tomado de referencia de literatura,

3.3.1. Síntesis del soporte catalítico Gama alúmina a partir de la pseudo-boehmita

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. 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.2016].

3.3.2. Síntesis del soporte catalítico, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Se utiliza 2.0 g de isopropóxido de aluminio se disuelve en 10 ml de etanol anhidrido se deja reposar agitando a Ambiente durante 4 hr. luego se disuelve 1.6 mL de ácido nítrico al 68-70% en peso y 5.0 mL de etanol anhidrido. una vez disueltas las dos soluciones se combinaron para transferir completamente la solución de isopropoxido de aluminio se añade gota por gota la cantidad apropiada de isopropoxido de titanio al 98% y se deja la solución agitando a temperatura ambiente durante 5 hr. La evaporación del solvente se realizó a 60°C durante 48 h en aire sin agitación. La muestra se calcina con una velocidad de calentamiento de 1°C/min a 700°C durante 4 hr .

3.3.3. Síntesis del soporte catalítico SBA-15

Mediante el proceso Sol-Gel, se preparan los soportes catalíticos de SBA-15, sílica mesoporosa hexagonal. Utilizando como precursor un copolímero de tres bloques (Pluronic 123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) como agente director de estructura y el tetraetilortosilicato [TEOS,



3. Metodología

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] como fuente de sílice. En una síntesis típica, el Pluronic P123 se disuelve con agua desionizada y HCl 4M a 40°C agitando vigorosamente hasta la disolución completa del surfactante.

Posteriormente, se agrega a la solución el TEO y la agitación de la mezcla se mantiene a 40°C por 24 h. El gel de sílice obtenido se madura a 80°C durante 48 h sin agitación. El sólido se recupera mediante filtración, se lava con 400 mL de agua desionizada y 250 mL de etanol anhidrido se seca a temperatura ambiente por 24 hr. Finalmente, el material se calcina a 550°C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

3.3.4. Síntesis del soporte catalítico SBA-15-TiO₂

El método utilizado para la incorporación de titanio (TiO₂) en el material tipo SBA-15 fue el injertado químico [Jarupatrakorn J y Col.,2002]. Los reactivos utilizados para la incorporación del titanio fueron los siguientes: isopropóxido de titanio ((iPrO)₄Ti, 97% Aldrich, Ti[OCH(CH₃)₂]₄) como precursor de titanio y etanol anhidro absoluto (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.9%, J. T. Baker).

El procedimiento para la incorporación del titanio en el material SBA fue el siguiente: 0

1. Se agregaron 2 g del material tipo SBA-15 en 200 mL de EtOH anhidro.
2. Se adicionaron 3.83 mL de isopropóxido de titanio correspondiente en la solución preparada en el punto anterior.
3. La disolución obtenida se dejó agitando por 3 horas, después de este tiempo, el sólido se filtró a vacío y se lavó con EtOH anhidro.
4. El producto obtenido se dejó secando a temperatura ambiente durante 24 h, posteriormente se calcinó a 100 °C por 1 h y a 550 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento en ambas rampas de 1 °C/min.

3.5 Función del soporte en HDS

El soporte tiene varias funciones:

- Dispersar los metales activos (Mo, W, Ni, Co).
- Aportar área superficial alta para mayor cantidad de sitios activos.



- Controlar la acidez y por tanto la selectividad del catalizador.
- Aumentar la resistencia mecánica y térmica.

El soporte ideal debe tener:

- Área superficial: 150–300 m²/g
- Tamaño de poro: 6–15 nm
- Volumen de poro: 0.4–1.0 cm³/g
- Alta estabilidad térmica y mecánica

3.7. Síntesis del soporte catalítico SBA-15-TiO₂

El método utilizado para la incorporación de titanio (TiO₂) en el material tipo SBA-15 fue el injertado químico [Jarupatrakorn J y Col.,2002]. Los reactivos utilizados para la incorporación del titanio fueron los siguientes: isopropóxido de titanio ((iPrO)₄Ti, 97% Aldrich, Ti[OCH(CH₃)₂]₄) como precursor de titanio y etanol anhidro absoluto (EtOH, CH₃CH₂OH, 99.9%, J. T. Baker).

El procedimiento para la incorporación del titanio en el material SBA fue el siguiente: 0

5. Se agregaron 2 g del material tipo SBA-15 en 200 mL de EtOH anhidro.
6. Se adicionaron 3.83 mL de isopropóxido de titanio correspondiente en la solución preparada en el punto anterior.
7. La disolución obtenida se dejó agitando por 3 horas, después de este tiempo, el sólido se filtró a vacío y se lavó con EtOH anhidro.
8. El producto obtenido se dejó secando a temperatura ambiente durante 24 h, posteriormente se calcinó a 100 °C por 1 h y a 550 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento en ambas rampas de 1 °C/min.

3.8. Preparación del catalizador

Para la incorporación de la fase activa se utilizan como metales activos al Mo y W, y como promotor Ni. Los metales activos y el promotor serán incorporados en la superficie del soporte



3. Metodología

de (γ -Al₂O₃, SBA15, γ -Al₂O₃-TiO₂, SBA-15-TiO₂) mediante el método de impregnación incipiente de llenado de poro.

El método de impregnación empleado consiste, en preparar una disolución con las sales precursoras de acuerdo con el volumen de impregnación del material a impregnar. Esto, con el fin de incorporar una cantidad específica de metales en una solución acuosa que penetren dentro de los poros del soporte. El volumen de impregnación de cada material se determinó de forma experimental, a fin de conocer la cantidad de líquido que el soporte es capaz de alojar en sus poros sin que estos se inunden. Para conocer este valor, se agregó agua desionizada gota a gota a una cantidad específica del material (1 g), hasta que sus poros se encontraron totalmente humedecidos. Los valores de volumen de impregnación se utilizan para calcular las cantidades necesarias de las sales precursoras y así preparar las soluciones a impregnar en cada uno de los soportes sintetizados.

Después de realizar la impregnación de los soportes, éstos se dejan secar por 24 h a temperatura ambiente y son calcinados usando dos rampas de calentamiento.

3.8.1 Síntesis del catalizador trimetálicos NiMoW

En primer lugar, se prepara una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·6H₂O (6.0 wt% MoO₃), (NH₄)₆W₁₂O₃₉·xH₂O (9.7 wt% WO₃) y (5.5 wt% NiO) en 5 mL de agua. Con las sales precursoras del MoO₃, WO₃ y del NiO 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, se colocaron en capsulas de porcelana y se dejaron en un cuarto seco por 24 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se procedió a calcar a 500° C por 4h con una velocidad de calentamiento de 5° C/min.

3.8.2. Caracterización del soporte y catalizadores

En esta sección se describirán brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización de soporte y catalizadores

La caracterización del soporte y catalizador se lleva a cabo mediante diferentes técnicas analíticas: fisisorción de N₂ (BET), difracción de rayos X (DRX), adsorción de piridina,



3. Metodología

microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), 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.

3.8.3. 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:

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

$$c = \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.}$$

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:



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

Aquí:

N Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.

Ps Presión estándar, 1 atm.

S Área específica del adsorbente, m^2 .

S_{N_2} Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , 16 nm^2 /molécula.

T_0 Temperatura estándar, 273.15° K .

3.8.4. Difracción de rayos-X (DRX)

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, con longitud de onda de $0.5 \text{ \AA}$ a $2 \text{ \AA}$. 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 3.1**).

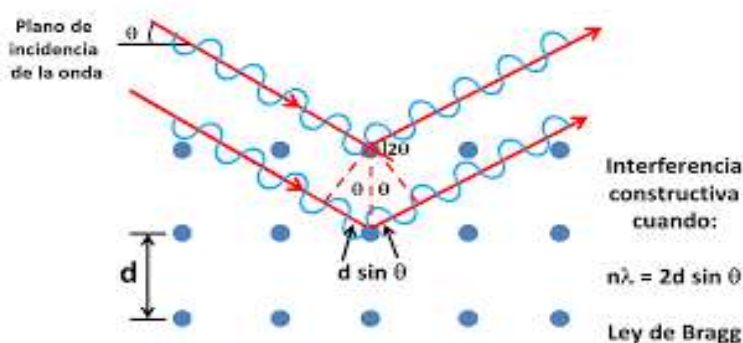


Figura 3.1. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

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



3.8.5 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta definición (HRTEM) se forman por medio de un proceso llamado contraste de fase. Este se basa en las diferencias en el índice de refracción de diferentes materiales para diferenciar entre las estructuras bajo análisis. Este proceso permite obtener imágenes de muy alta resolución, por lo que es posible distinguir los átomos individuales entre sí por sus diferentes índices de refracción. El contraste se logra por la interferencia constructiva o destructiva de la onda electrónica cuando atraviesa un material. No es usada la apertura del objetivo; la apariencia de la imagen puede ser cambiada alterando el enfoque. Las imágenes se forman mediante la eliminación de la apertura del objetivo total o mediante el uso de una abertura de objetivo muy grande. Esto con el fin de que no sólo el haz transmitido sirva, sino también los difractados se les permita contribuir a la imagen. La simulación de imágenes es necesaria para verificar la interpretación de la imagen grabada. Como consecuencia de que la formación de imágenes de contraste de fase se basa en las diferencias de fase entre los electrones que salen de la muestra, los cambios de fase adicionales que se producen entre la muestra y la pantalla de visualización pueden hacer que la imagen sea difícil de interpretar. Por lo que es necesario un muy bajo grado de aberración del objetivo y por ende los avances en la corrección de la aberración esférica han permitido alcanzar resoluciones más complejas [Marisol Faraldos, y col., 2011].

3.8.6. 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 3.2**) 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

3. Metodología

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 fotoelectrónico [Skoog, Douglas A. y col., 2018].

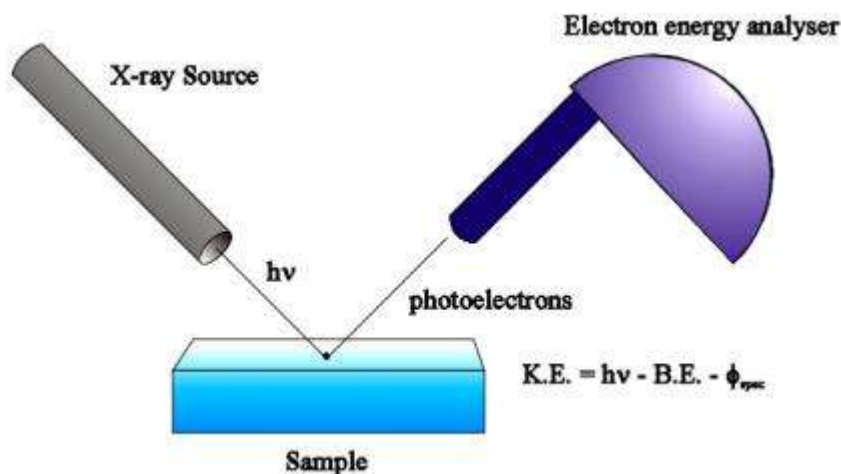


Figura 3.2 Esquema del proceso fotoeléctrico (Tomado de Skoog et al. 2018).

3.8.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

En la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) se realiza un barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada. Como consecuencia de ello, en la superficie se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retro-dispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficie, pero las más usuales son las que corresponden a los electrones retro-dispersados y secundarios. [D.A. Skoog., y col., 2009]. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, así como un análisis de la composición química de los mismos. En este trabajo de investigación, se utilizó el microscopio electrónico de barrido para analizar la composición química de los soportes y los catalizadores preparados. El microscopio de barrido utilizado fue JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

3.8.8. Espectroscopia Raman



3. Metodología

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].

3.8.9. 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 3.1.** 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.
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



3. Metodología

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	Adquirir imágenes para el análisis estadístico de tamaño de partícula y de distribución de las fases activas en el catalizador sulfurado.	Equipo Microscopio Jeol 2010 (poder de resolución de 1,9 Å a 200 kV).
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 ($h\nu = 1486.71 \text{ eV}$) como fuente de rayos X.
Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	Determinar la composición química de los catalizadores preparados.	El microscopio de barrido utilizado fue JEOL JSM-7800F con el equipo de análisis químico OXFORD INSTRUMENT X-MAX EDS spectrometer coupled to FE-SEM.
Espectroscopia Raman	Provee 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
Reducción a temperatura programada (TPR)	Obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.	AutoChem III 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica
Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3)	Obtener información sobre la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los	



	centros activos.	
--	------------------	--

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

La HDS del GP se llevará a cabo en un reactor de 500 cm³ (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 N₂ 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 H₂ hasta llegar a 800 psi (55 atm). El sistema de reacción se muestra en la **Figura 3.3**.

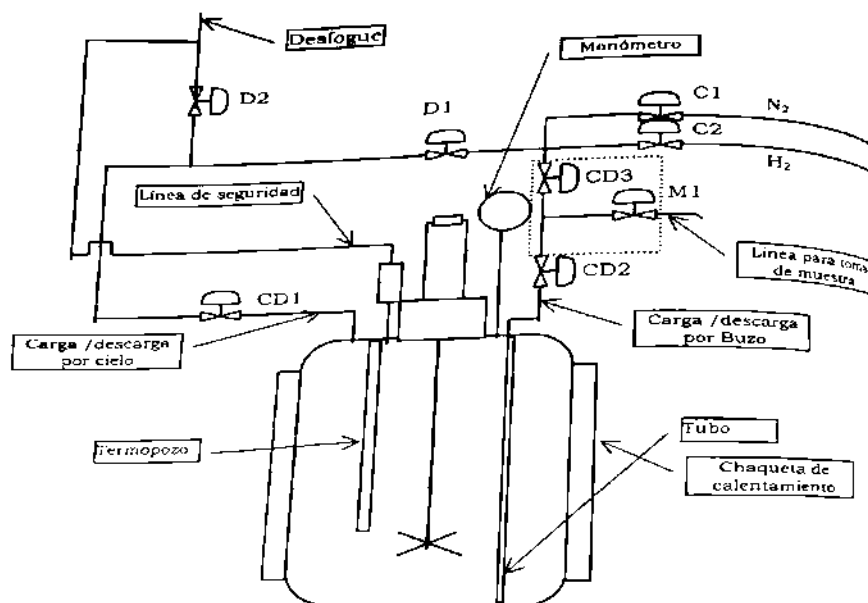


Figura 3.3. Reactor batch para prueba catalítica.

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 trimetalico a base de NiMoW/ γ -Al₂O₃, NiMoW/SBA-15, NiMoW/Al₂O₃-TiO₂, NiMoW/SBA-15-TiO₂, se evaluó el efecto de varias especies de compuestos 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).

3.9 Activación del óxido precursor

La sulfuración del catalizador se realizará 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 2h 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



3. Metodología

La hidrodesulfuración es un proceso catalítico heterogéneo controlado por cinética y transporte de masa. El mecanismo principal incluye adsorción, hidrogenólisis y desorción, con rutas DDS y HYD según la estructura del compuesto sulfurado. La cinética puede modelarse mediante primer orden o Langmuir-Hinshelwood, considerando adsorción competitiva. La optimización de reactores requiere considerar difusión interna/externa y control térmico. Este fundamento teórico sirve como base para el diseño de catalizadores avanzados y estrategias de operación industrial.



4. Resultados y Discusión

Este proyecto de investigación se desarrolló en paralelo a un conjunto de proyectos de colaboración entre la DEP-FIQ-UMSNH y otras instituciones nacionales e internacionales. Entre las etapas de investigación, se incluyó la síntesis de soportes, la preparación de catalizadores complejos bimetálicos y sus respectivas caracterizaciones por técnicas como TGA, SEM/EDS, TEM, DRX, FTIR, UV-Vis y RMN. Además, se realizaron pruebas de desulfuración, tanto de moléculas modelo (DBT) como de gasóleos atmosféricos provenientes de una refinería típica. Estos resultados quedaron en propiedad de otro proyecto, que no incluye a este dentro de su jurisdicción. Por esta razón, los resultados experimentales de preparación de los materiales no pueden ser publicados por los autores del reporte de tesis.

A principios de la década de 1970, la mayoría de las refinerías regeneraban sus catalizadores in situ mediante reactores de lecho fijo. Este proceso requiere sistemas de aire y contacto para incinerar el coque del catalizador gastado, así como instalaciones de depuración para evitar problemas ambientales relacionados con la emisión de gases generados durante la regeneración, como óxidos de azufre, nitrógeno y carbono. Durante la combustión del coque, se monitorizan la temperatura y la concentración de oxígeno para evitar la sinterización de la fase activa y su pérdida debido a reacciones con el soporte. Durante el proceso de regeneración in situ se producen puntos calientes y variaciones de temperatura. Además, las partículas finas del catalizador que quedan en el lecho pueden causar ensuciamiento y una distribución deficiente del catalizador al reiniciarse. Actualmente, más del 90 % en peso de las refinerías optan por servicios de regeneración de catalizadores mediante hidrotratamiento fuera de planta. Los procesos de regeneración de catalizadores de hidrotratamiento ex situ mejoran la recuperación de la actividad gracias a un riguroso control de temperatura durante la regeneración, una evaluación más precisa para la reutilización del catalizador mediante caracterización y pruebas de control de calidad para eliminar finos y virutas que pueden causar problemas de caída de presión. A nivel mundial, tres empresas principales ofrecen este servicio de regeneración ex situ: Eurecat™,



4. Resultados y Discusión

Porocel™ y Tricat™, cada una con su propia tecnología, que incluye un horno rotatorio, un horno de banda y un horno de lecho fluidizado, respectivamente.

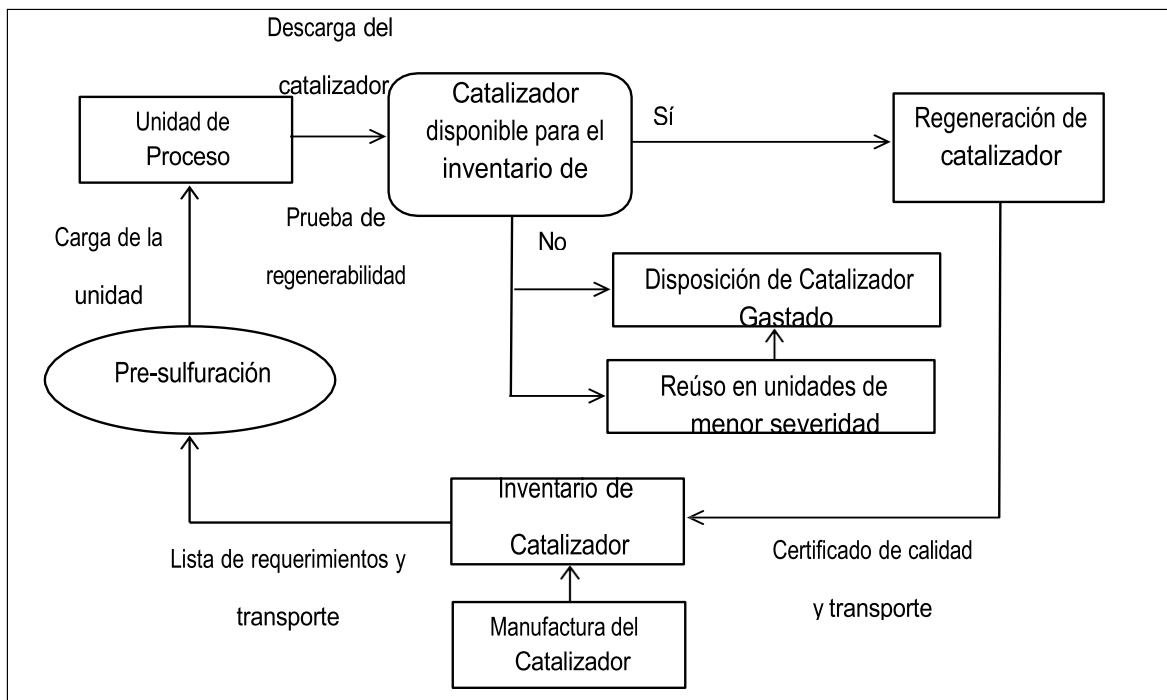


Figura 4.1. Ciclo de vida de un catalizador.

Una vez que la planta industrial ha estado en funcionamiento durante un período determinado, se retira el catalizador y se decide si se regenera, se almacena en el inventario de catalizadores para su uso posterior en el mismo proceso o en otros procesos menos intensivos, o si se elimina como residuo industrial. Los catalizadores utilizados en el hidrotratamiento se basan en γ -alúmina y generalmente incluyen óxidos de molibdeno o tungsteno, combinados con óxidos de níquel o cobalto. Los catalizadores utilizados para el hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo pierden su eficacia debido a la acumulación de coque y metales en sus superficies, sustancias inherentes a la naturaleza de los hidrocarburos que procesan gastado (Absi-Halabi.M; y col., 1991). Estos catalizadores experimentan una rápida desactivación inicial por la formación de coque. Con el tiempo, la formación de coque disminuye, pero el catalizador continúa desactivándose, principalmente debido a la acumulación de metales en su



4. Resultados y Discusión

superficie. Al final del proceso, este catalizador se denomina catalizador gastado (Furimsky.E; y col., 1999). Los catalizadores gastados pueden contener entre un 5 % y un 25 % en peso de carbono (en ocasiones incluso más) y azufre. La cantidad de metales acumulados depende en gran medida de la concentración de metales como el vanadio y el níquel en la mezcla. Otros contaminantes comunes incluyen el hierro procedente de la corrosión de tanques, tuberías e intercambiadores de calor, así como la sílice, resultante de la descomposición de aditivos antiespumantes, etc.

Además, aunque es probable que aumente la capacidad de reciclaje y regeneración de catalizadores, la demanda de nuevos catalizadores no disminuirá debido al aumento de su uso, impulsado por regulaciones más estrictas sobre emisiones contaminantes. Se requieren grandes cantidades de estos catalizadores en el proceso de hidrotratamiento de fracciones pesadas, lo que resulta en la acumulación de grandes inventarios de catalizadores gastados. Estos catalizadores constituyen una fuente importante para la recuperación de metales, generando beneficios tanto económicos como ambientales.

4.1 Catalizadores NiW

Los sulfuros de NiW son utilizados menos frecuentemente en las reacciones de hidrodesulfuración debido a sus costos (Guisnet and Gilson, 2002).

La adición de Ni en catalizadores NiW soportados en Al_2O_3 para hidrodesulfuración de tiofeno, aumenta aproximadamente 30 veces la velocidad de reacción en tiofeno en comparación a un catalizador de W soportado en Al_2O_3 . Además, al agregar Ni a los catalizadores de W, se mejora la dispersión del WS_2 en la superficie (Zuo et al., 2004b). El incremento de la concentración del promotor incrementa la actividad catalítica. Este incremento pasa a un máximo con relaciones molares $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ de 0.3 a 0.5 (Topsøe et al., 1996).

Investigaciones han mostrado que las modificaciones del soporte y los precursores del catalizador influyen en la actividad con diferentes moléculas modelo. Además, el uso de agentes quelantes permiten que las especies de Ni y W tengan una mejor sulfuración para formar las fases activas, ya que las especies de Ni y W se sulfuran



4. Resultados y Discusión

a diferente temperatura (Scheffer et al., 1990). La hidrodeshulfuración de molécula refractaria, el 4,6-dimetidibenzotiofeno, requirió una relación molar Ni/W de 0.55 utilizando EDTA como agente quelante en catalizadores NiW soportados en zeolitas (Zhang et al., 2018). Mientras que en reacciones de hidrodeshulfuración con tiofeno, que es la molécula modelo menos impedida estéricamente, usando un catalizador NiW soportado en Al_2O_3 la relación óptima de Ni/Ni + W fue de 0.41 (Zuo et al., 2004a). Otras investigaciones han reportado que la actividad de catalizadores para hidrodeshulfuración puede ser debida a la presencia de politungstos formados desde la síntesis del catalizador (Mogica-Betancourt et al., 2014). Por lo tanto, las investigaciones sobre las estructuras responsables de la formación de fases activas NiWS se deben realizar desde la síntesis del catalizador.

4.2 Catalizadores NiMo

Los catalizadores NiMo poseen una alta actividad de hidrogenación. Por esta razón, estos catalizadores se prefieren para hidrodeshulfurar corrientes que necesitan una hidrogenación extensiva. La ventaja de utilizar catalizadores de Mo promovidos por Ni es que la cantidad requerida de promotor es menor que en catalizadores NiW. Investigaciones indican que la relación molar óptima de Ni/Mo es 0.3 para hidrodeshulfuración de tiofeno en catalizadores soportados en Al_2O_3 (Vissenberg et al., 2001). Además de que es más fácil de sulfurar que el W (Hensen, 2007).

Algunos cambios a este tipo de catalizadores se han realizado modificando el soporte de Al_2O_3 con el uso de soportes ácidos adicionando dióxido de titanio (TiO_2) y el uso de soportes básicos a los que se les adiciona óxido de magnesio (MgO). El uso de soportes básicos ha mostrado una mejora en la dispersión del Mo en la superficie del catalizador para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno (Chary et al., 1991).

4.3 Catalizadores CoMo



4. Resultados y Discusión

Este tipo de catalizadores son los que realizan la desulfuración con un consumo de H_2 bajo. Esta característica hace a este tipo de catalizadores atractivos para utilizarse en corrientes de hidrocarburos insaturados.

La relación molar óptima de Co/Mo es 0.5 para la hidrodesulfuración de tiofeno en catalizadores soportados en Al_2O_3 (Vissenberg et al., 2001). Es decir, se utiliza mayor cantidad de promotor en catalizadores CoMo que en los catalizadores NiMo. Otro tipo de investigaciones realizadas a los catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 son la adición de ácido fosfórico (H_3PO_4) en la solución de impregnación, lo cual mejora la actividad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Vatutina et al., 2019).

Los catalizadores CoW no se discuten en este trabajo ya que se ha encontrado que no existe efecto promotor entre el Co y el W (Vissenberg et al., 2001).

4.4 Soportes de Al_2O_3

El óxido de aluminio (Al_2O_3), llamado 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 m^2/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" ($\gamma-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), "bohemitita" ($\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$) y "diáspora" ($\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$). La "bauxita" está compuesta por los tres principales hidróxidos de aluminio. Otra fase, aunque poco frecuente en la naturaleza es la "bayerita" ($\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), 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



4. Resultados y Discusión

dependiendo de los grupos oxidrilos (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 ($T > 1373\text{ K}$) resulta en la fase más estable conocida: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina con áreas específicas muy bajas de 1 a 5 m^2/g . La fase es estable térmicamente desde el cero absoluto a su punto de fusión (2273 K) (H. J. Eding, y Col.1962).

La **Figura 4.2**, 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 (Gitzen, 1970). De esta manera, se puede obtener alúminas con características muy específicas, por ejemplo, para obtener alúminas con tamaños de cristal grandes ($100\text{ }\mu\text{m}$) 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 $10\text{ }\mu\text{m}$). 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.

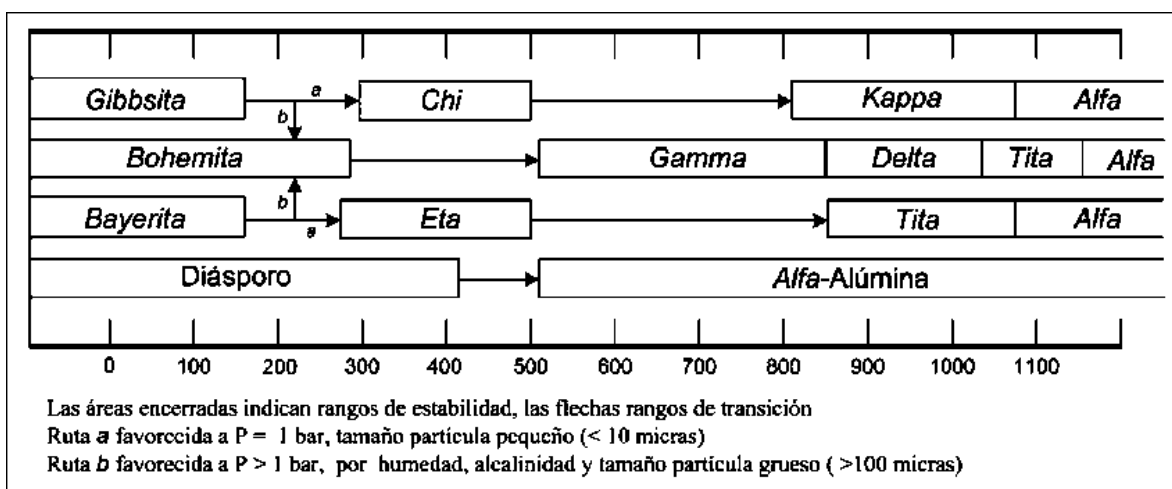


Figura 4.2. Fases de la alúmina, obtenidas por la deshidratación de los hidróxidos de aluminio. (Tomado de Gitzen, 1970).



4. Resultados y Discusión

La deshidratación o eliminación de grupos oxidrilo provoca la formación de cavidades u orificios que hacen que este material posea un área específica alta (180 hasta 500 m²/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.

4.5 Estructura de la γ -Al₂O₃

De acuerdo a la literatura, esta fase de la alúmina presenta la estructura característica llamada espinela (o defecto spinel). Muchos óxidos binarios o ternarios utilizados frecuentemente en la catálisis cristalizan en estructuras como ésta. En la **Figura 4.3**, muestra la estructura spinel la cual presenta celdas más o menos empaquetadas de iones oxígenos y iones aluminio (Al³⁺) en posiciones octaédricas y tetraédricas, y que difieren secuencialmente con capas empacadas de oxígeno superpuestas (Haber,1981).

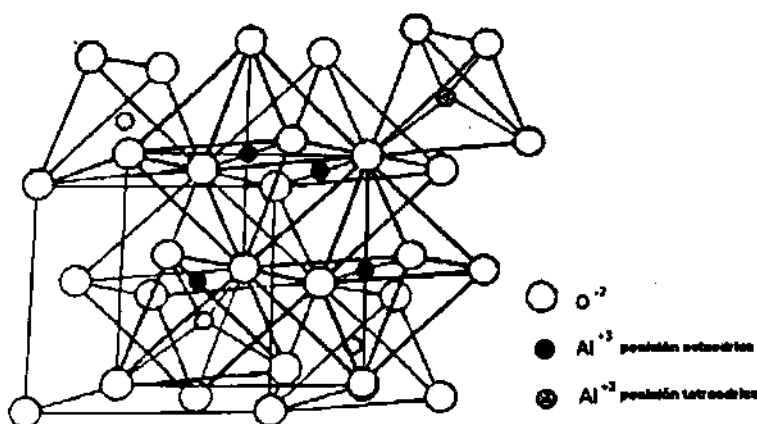


Figura 4.3. Estructura espinela común de algunos óxidos complejos (Tomado de Haber, 1981).

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 espinela 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



4. Resultados y Discusión

espínela se debe aparentemente a la ocupación de cationes en los intersticios de tetraedros y octaedros o la substitución 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).

4.6 Incorporación de iones a la γ - Al_2O_3

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 - Al_2O_3 en estado sulfuro (Bataille, 2000), se orienta a mantener alta actividad hidrodesulfurante 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 (Iewandowsky, 2003).

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: **solida sustitutiva** o **solución solida 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:

Solución sólida sustitutiva

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 limitada.



4. Resultados y Discusión

Estructura cristalina: Los átomos solventes y solutos se deben cristalizar en la misma estructura, por ejemplo, cubica centrada en las caras, hexagonal, etc.

Valencia: Los átomos solutos y solventes deben tener la misma valencia.

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 solidas.

Solución sólida intersticial

- **Tamaño atómico:** Los diámetros del átomo soluto deben ser pequeños en comparación con el átomo solvente (la relación de diámetros menor a 0.59).
- **Estructura cristalina:** No importa la estructura del átomo solvente y del soluto.
- **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 4.4**.

4. Resultados y Discusión

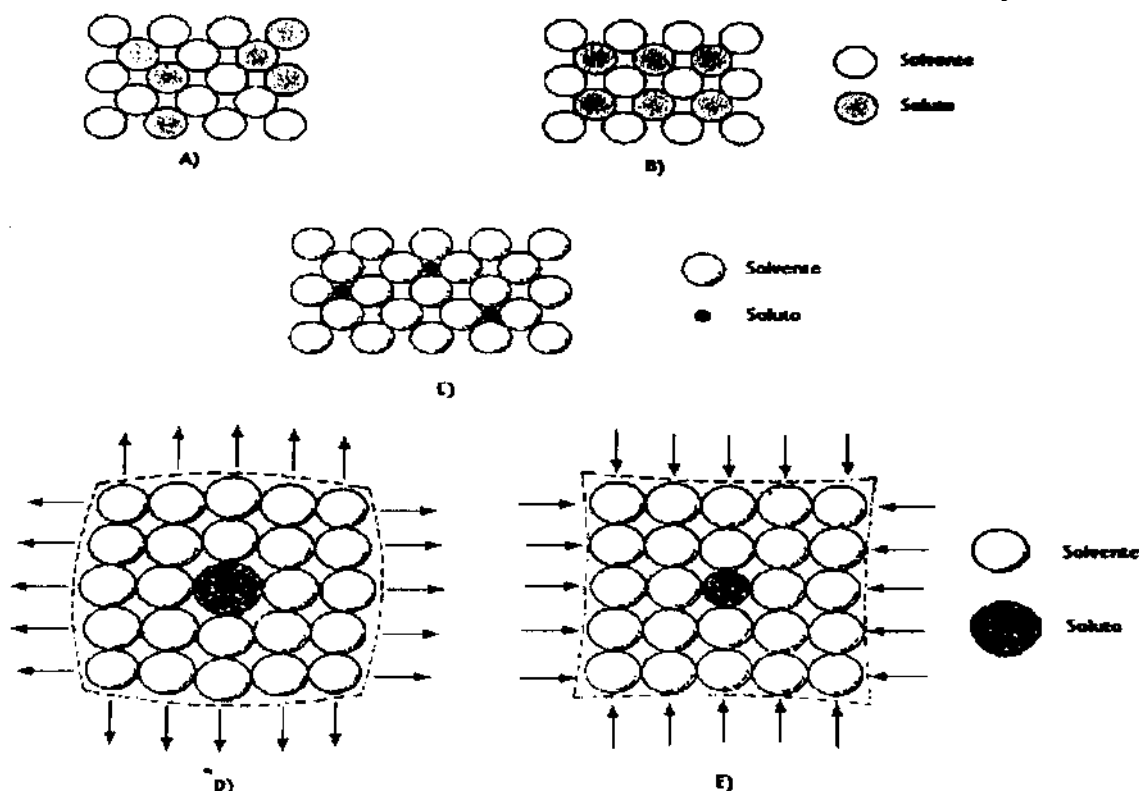


Figura 4.4. Diagrama esquemático que ilustra las posiciones relativas de los átomos solventes y solutos en una solución sólida: A) substitutiva aleatoria, B) substitutiva ordenada, C) intersticial. D) efecto de compresión, E) Efecto de tensión. [Tomado de Bataille, 2000].

4.7. 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 4.5a**), 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 agua (evacuada por la temperatura) y un ion oxígeno (O^{-2}), 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 4.5b**. los grupos hidroxilos (OH) remanentes de la calcinación y la salida de agua, provocan cierto desorden a la estructura de la

4. Resultados y Discusión

alúmina; la cual presenta diferentes tipos de sitios dependiendo de los OH presentes y los iones O^{2-} cercanos. La **Figura 4.6**, presenta esquemáticamente, los sitios probables de los grupos OH^{-1} remanentes después de la calcinación, que son los causantes de la acidez del soporte.

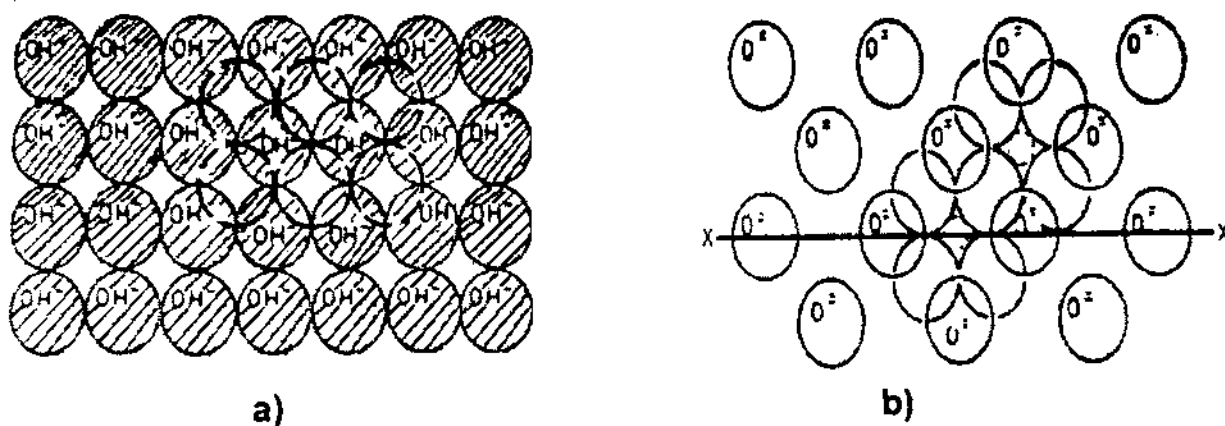


Figura 4.5. Estructura de la $\gamma-Al_2O_3$: a) superficie hidratada, b) superficie calcinada totalmente o deshidratada. [Tomado de Haber,1981].

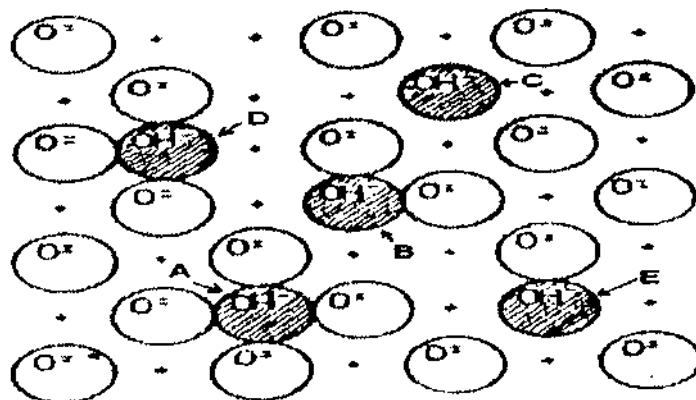


Figura 4.6. Modelo superficial de la $\gamma-Al_2O_3$. [Tomado de Haber,1981].

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 4.6**. 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



4. Resultados y Discusión

deficiencia de electrones respecto al sitio señalado por A. Los sitios B, D Y E, representarían sitios de acidez o basicidad intermedia (Haber,1981).

4.8. Desactivación de catalizadores de HDT

La pérdida de eficacia se manifiesta durante el funcionamiento, ya que la velocidad de las reacciones de hidrotratamiento disminuye con el tiempo. En la práctica dentro de una refinería, esta reducción de actividad se contrarresta elevando la temperatura (Meena Marafi, et al. 2010). Por esto, se están realizando esfuerzos para crear catalizadores más eficientes y estables, con el fin de minimizar la merma de actividad. Así se logra reducir el uso de catalizadores y la necesidad de regenerar aquellos que ya están agotados. La evaluación de la desactivación depende de múltiples factores, como las características de la materia prima, las condiciones operativas y la configuración de los catalizadores, entre otros. Es importante señalar que hay una notable diferencia en la desactivación de catalizadores en el hidrotratamiento de materias pesadas en comparación con las ligeras; en el caso de las pesadas, el proceso es más complicado.

La mayoría de los catalizadores no pueden mantener su eficacia constante durante toda su vida útil. Estos catalizadores son propensos a la desactivación, lo que significa que su rendimiento disminuye con el tiempo.

La desactivación de los catalizadores es un elemento clave en la planificación y funcionamiento de los procesos catalíticos. Tal como se indica en la Tabla 4.1 (Dufresne P. , 2007), en el hidrotratamiento, las tres principales razones de desactivación son: el taponamiento de la estructura porosa debido a la acumulación de coque o de metales sulfuros (también conocido como ensuciamiento), el cual ocurre durante los primeros días de funcionamiento; así como la sinterización de la fase activa y la distribución, donde la velocidad de desactivación varía en función de las condiciones del proceso, la alimentación y el propio catalizador y el mecanismo de desactivación y por el envenenamiento de los sitios activos del catalizador por adsorción fuertemente de moléculas como compuestos de nitrógeno o de coque.



Tabla 4.2. Principales causas de desactivación en catalizadores de hidrotratamiento.

Proceso catalítico	Catalizador	Causa de la desactivación		
		Depósitos de coque	Sinterización de la fase activa	Envenenamiento
<i>Hidrodesulfuración de diésel</i>	CoMo-NiMo/Al ₂ O ₃	+++	++	+ ^a
<i>Hidrotratamiento de residuos</i>	NiMo-CoMo/Al ₂ O ₃	+++	+	+++ ^b

a. Contaminación por sodio, silicio, arsénico, nitrógeno.

b. Contaminación por vanadio, níquel, fierro, sodio, silicio, arsénico, nitrógeno.

El final del ciclo útil de los catalizadores de HDT generalmente se determina por el grado de actividad que cumpla con las exigencias del producto, pero también puede ser causado por un mal funcionamiento en la unidad (como un incremento en la presión, un fallo en el compresor o falta de hidrógeno), o a un cierre programado de la planta. Por ende, ciertos catalizadores no se consideran agotados cuando se retiran del reactor y se envían a su regeneración, mientras que otros llegan a su límite, lo que significa que experimentan altas temperaturas al final de su ciclo, acumulando así una considerable cantidad de coque. Por esta razón, el porcentaje de coque en los catalizadores de HDS usados varía significativamente, entre el 5 y el 25% en peso, siendo el promedio en unidades diésel de entre el 10 y el 15% en peso. Los ciclos de vida de los catalizadores en sistemas de procesamiento de aceites atmosféricos (ULSD) o gasóleos de vacío son de entre 1 y 2 años, para plantas de tratamiento de residuos es de 0.5 a 1 año, y para el hidrotratamiento de nafta puede extenderse a 5 años o más.

4.9 Reactivación catalítica

Meena Marafi y colaboradores (2010) definen la reactivación catalítica como el método que consiste en eliminar el coque acumulado en la superficie del catalizador, con el fin de restaurar al máximo su actividad catalítica inicial, recuperando tanto la



4. Resultados y Discusión

superficie activa como la porosidad. Por lo general, para llevar a cabo una regeneración efectiva, el nivel de contaminantes metálicos (Ni y V) en el catalizador utilizado debe ser inferior al 5% en peso. De no ser así, no se podría alcanzar al menos un 80% de la recuperación de la actividad original durante el proceso de reactivación. Este grado de recuperación de actividad del catalizador es fácil de lograr con aquellos que han sido usados en el hidrotratamiento de destilados atmosféricos ligeros. Alcanzar tal nivel de recuperación se complica cuando la superficie del catalizador contiene tanto coque como metales depositados de la alimentación. El procedimiento que permite restaurar la actividad mediante la eliminación de coque y metales se llama rejuvenecimiento del catalizador.

4.10. Reactivación *ex-situ*

El método más comúnmente empleado para recuperar la actividad consiste en la eliminación de coque mediante un proceso de regeneración oxidativa que utiliza aire diluido o una combinación de aire y vapor a temperaturas de 400-500 °C. También hay otras sustancias oxidantes que pueden ser utilizadas, siendo la Regeneración Ex-situ la más efectiva, ya que se lleva a cabo fuera del reactor y así se previenen problemas de corrosión. Este método de regeneración oxidativa ha estado en uso comercial durante varias décadas. Adicionalmente, se aplica vapor y dióxido de carbono (CO₂) como oxidantes. Algunos investigadores, como Meena Marafi y otros en 2010, indican que esta técnica puede producir catalizadores muy activos, ya que se logra una recuperación del 94% en la actividad HDS y del 89% en el área específica. Otro método disponible es la eliminación de coque a través de una regeneración reductora utilizando H₂. No obstante, este procedimiento aún no se ha desarrollado a nivel comercial. La mayoría de los métodos para revitalizar catalizadores que emplean enfoques no oxidativos se centran en la lixiviación selectiva de metales contaminantes de catalizadores que han perdido efectividad, utilizando ácidos orgánicos.

4.11. Reactivación *in-situ*

La reactivación que se lleva a cabo dentro del reactor, o in-situ, busca eliminar las acumulaciones en la superficie del catalizador mediante la utilización de varios



4. Resultados y Discusión

disolventes. No obstante, el efecto de esta alternativa es limitado, por lo que después de calentar para obtener la resistencia mecánica necesaria y eliminar el disolvente del catalizador, se logra una mayor dispersión de los metales activos a través del uso de agentes quelantes (compuestos que forman complejos con iones de metales pesados). Este mismo método se aplica también a los catalizadores que han sido regenerados.

4.12. Regeneración industrial

A inicios de los años setenta, la mayoría de las refinerías llevaban a cabo la regeneración de sus catalizadores en el mismo lugar, utilizando reactores de lecho fijo. Este proceso requiere la provisión de aire y sistemas de contacto para incinerar el coque del catalizador usado, así como instalaciones de depuración para prevenir problemas ambientales relacionados con la emisión del gas generado durante la regeneración, que incluye óxidos de azufre, nitrógeno y carbono. Se supervisan tanto la temperatura como la concentración de oxígeno durante la combustión del coque para impedir la sinterización de la fase activa y su pérdida debido a reacciones con el soporte. Durante el proceso de regeneración *in situ* se producen puntos calientes y variaciones de temperatura. Además, los finos del catalizador que quedan en el lecho pueden provocar obstrucciones en el reactor y una distribución deficiente al reiniciarlo. En la actualidad, más del 90% de las refinerías optan por servicios de regeneración de catalizadores de hidrotratamiento *ex situ*.

Los procesos de regeneración *ex situ* de catalizadores de hidrotratamiento logran una mejor recuperación de su actividad gracias a un control riguroso de la temperatura durante la regeneración, una evaluación más precisa para la reutilización del catalizador mediante caracterización, y la calidad de las pruebas de control para eliminar finos y virutas que pueden generar problemas de caída de presión. A nivel mundial, hay tres empresas principales que ofrecen este servicio de regeneración *ex situ*: Eurecat, Porocel y Tricat, cada una empleando su propia tecnología, que incluye horno rotatorio, horno de cinta y horno con lecho fluidizado, respectivamente.



4.13 Daños ambientales

Estudios de la Organización Mundial de la Salud muestran que aproximadamente 1,3 millones de personas mueren prematuramente cada año debido a la contaminación atmosférica urbana. La Sociedad Española de Neumología y Cirugía Torácica estimó el número de víctimas en España en 2019 en 16.000, casi 11 veces más que las 1.480 muertes registradas en 2011 (Flores, O.; y col., 2020).

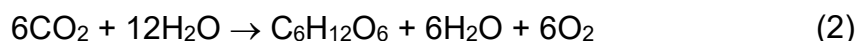
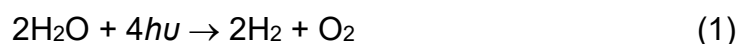
Debido a este importante impacto en la salud, existe un gran interés en el desarrollo y la comercialización de tecnologías catalíticas para HDS. Estas incluyen el hidrotratamiento convencional, el hidrotratamiento catalítico avanzado y/o el diseño de reactores, y la combinación de HDT con algunos procesos adicionales para cumplir con las especificaciones del combustible. El procesamiento de HDS del petróleo crudo en la refinería, realizado a temperaturas elevadas y presión parcial de hidrógeno en presencia de un catalizador, convierte los compuestos orgánicos de azufre en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos.

Además, los óxidos de azufre son perjudiciales para la salud humana. Los NO_x (término genérico para todos los óxidos de nitrógeno) provocan diversos tipos de daños ambientales. El NO₂ y el NO₃ son gases altamente reactivos que pueden reaccionar con diversas sustancias orgánicas volátiles que solo se encuentran en la atmósfera en presencia de luz solar y calor. Su reacción produce el ozono troposférico (O₃). Si bien el ozono no se considera un contaminante, ya que forma parte de la composición natural de la atmósfera y es el principal responsable de bloquear los rayos UV del sol, su presencia a bajas altitudes es perjudicial para los humanos. En estas condiciones, causa irritación respiratoria, agravamiento de alergias respiratorias y diversas enfermedades crónicas. Además, los óxidos de nitrógeno contribuyen activamente a la acidificación del agua en el proceso conocido como lluvia ácida, que tiene la capacidad de reaccionar con compuestos atmosféricos y conduce a la generación de numerosos agentes mutagénicos y cancerígenos presentes en el aire que respiramos a diario (Stanislaus, A.; y col., 2010). La composición de la atmósfera cambia continuamente debido a diversos factores, algunos de los cuales son antropogénicos. El nitrógeno molecular se ha convertido en el principal componente de la atmósfera debido a su relativa inercia



4. Resultados y Discusión

y, en consecuencia, a su acumulación. En contraste, el oxígeno en la atmósfera resulta, en parte, de dos vías principales: (1) la fotodisociación del vapor de agua (Ecuación (1)), asociada con el escape de hidrógeno al espacio; y (2) la fotosíntesis (Ecuación (2)), que, en el pasado, se ha asociado con la acumulación de carbono fósil orgánico (Dominguez Garcia, S.; y col., 2021). Además, la formación y el agotamiento del ozono en la atmósfera inferior (Morina A.; y col., 2007). también modifican la concentración de oxígeno; Este proceso sigue varios pasos que requieren luz (3a, 3c) y óxidos de nitrógeno (Ecuaciones (3d)–(3f)):



Finalmente, si las temperaturas de combustión del combustible superan los 876 °C, se produce la formación de Se observa óxido nitroso (N_2O) (Figura 4.7). Esta situación es poco frecuente en motores de vehículos; sin embargo, es muy común en plantas de generación de carbono y termoeléctricas (incluso con gas de vapor de petróleo). El N_2O es el agente más potente del cambio climático, con una prevalencia aproximadamente 212 veces mayor que el CO_2 (Figura 4.8), y su permanencia en la atmósfera es más de 6 veces superior a la del CO_2 (Figura 4.9). Por lo tanto, junto con los procesos de HDS, existen numerosos problemas paralelos que deben abordarse con urgencia.



4. Resultados y Discusión

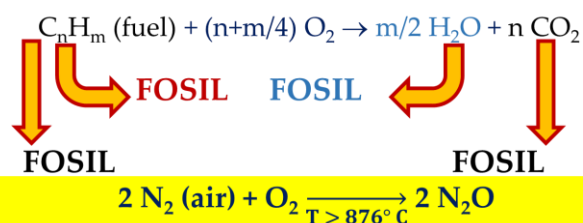


Figura 4.7. Esquema de la formación de óxido nitroso.

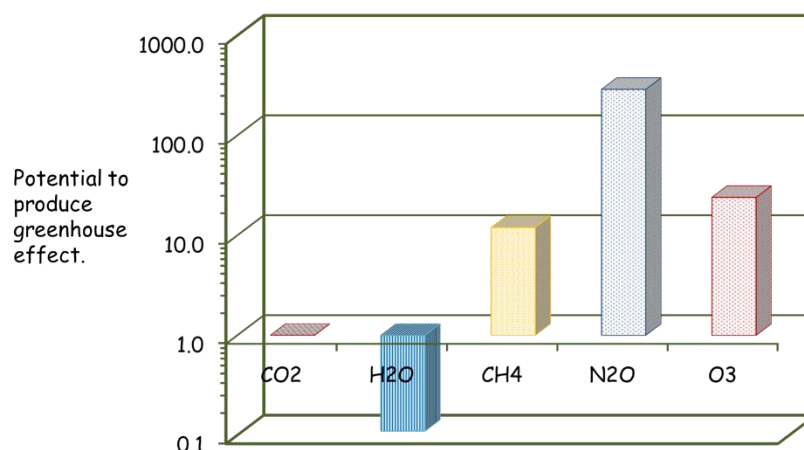


Figura 4.8. Esquemas del cambio climático a partir del óxido nitroso y otras moléculas comunes en la atmósfera.

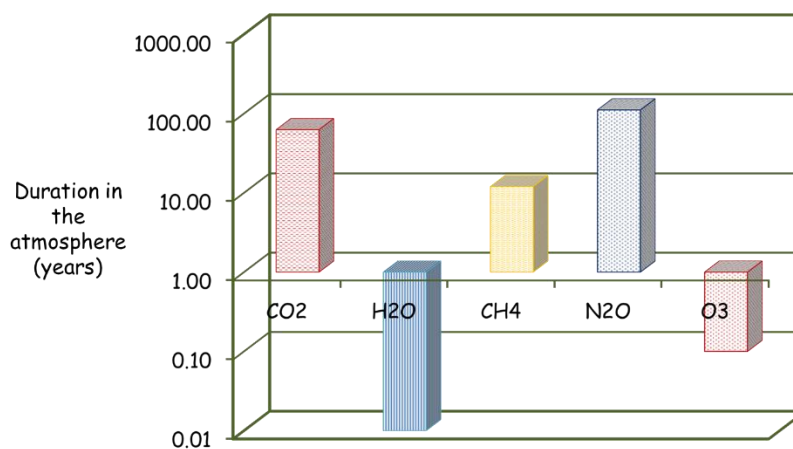


Figura 4.9. Esquemas de la longevidad del óxido nitroso y otras moléculas comunes en la atmósfera.



4. Resultados y Discusión

4.14 Efectos de los combustibles desulfurados en los motores

Si bien el azufre es un contaminante importante en los combustibles diésel y gasolina, sus propiedades lubricantes, en particular, ayudan a reducir los intervalos de mantenimiento de los motores y a prolongar su vida útil. Esta sección analiza brevemente las soluciones propuestas para la falta de lubricidad tras la desulfuración de la gasolina y el diésel.

Originalmente, el plomo desempeñaba esta función lubricante; el tetraetilo de plomo era la molécula que ayudaba a proteger cilindros, pistones, válvulas, etc., en los motores diésel y de gasolina. Posteriormente, se descubrió que el plomo era altamente tóxico para los seres vivos. Además, el plomo, el azufre y algunos compuestos de carbono, como el CaS_2 (Wang L.; y col., 2009), que se forman durante la combustión del combustible, causaron corrosión en el hormigón, destruyendo importantes edificios en todo el mundo. Para abordar estos problemas, los ambientalistas y, en consecuencia, las leyes gubernamentales declararon que el combustible debe limpiarse antes de su uso en motores.

Actualmente, la búsqueda de sustitutos de lubricantes es otro campo de investigación en continuo crecimiento, al igual que la de métodos para una mejor gestión de los aceites y sus residuos (Dominguez Garcia, S.; y col., 2021). Entre la amplia variedad de aditivos en el mercado, hay dos familias importantes de aditivos utilizados para reducir el desgaste y el cizallamiento: la primera familia consiste en dial-alquil-ditiofosfatos de zinc, también conocidos como ZDDPs ($\text{Zn}((\text{RS})_2\text{PO}_2)$); la segunda familia se utiliza para reducir el esfuerzo cortante y consiste en ditiocarbamatos de molibdeno, también conocidos como MoDTCs ($\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OSNR}_2)_2$) (Dominguez Garcia, S.; y col., 2021). Para una mayor comprensión de este tema, hay varios artículos disponibles en la literatura especializada (Klimova, T.; y col., 2008).



5. Conclusiones y Recomendaciones

Esta revisión del proceso HDS para gasolina y diésel, ha repasado varios aspectos importantes de esta tecnología. Su desarrollo es un ejemplo de la evolución paralela de la refinación de petróleo y el crecimiento humano, aunque también ilustra la gran dependencia humana de los recursos fósiles, especialmente del petróleo. Actualmente, existen diversas iniciativas para identificar sustitutos de productos derivados de fósiles; sin embargo, la descarbonización completa de la vida humana aún está lejos. Por lo tanto, los procesos asociados con la refinación de petróleo, como el HDS, deben mejorarse al máximo mediante el uso de catalizadores más activos, la optimización de las unidades de pretratamiento y la modificación de los objetivos de producción para lograr la mejor integración de la industria y la naturaleza en el futuro.

Los estudios sobre reacciones de hidrodeshulfuración revelan el impacto de los ajustes en los catalizadores de Mo o W. Estos ajustes han abarcado la incorporación de aditivos durante la creación del catalizador, como la inclusión de H_3PO_4 o compuestos quelantes, la investigación de los precursores en forma oxidada, la alteración de los soportes y la cantidad ideal de promotor.

La utilización de aditivos como el H_3PO_4 ha demostrado tener efectos positivos en la actividad catalítica. La inclusión de agentes quelantes ayuda a potenciar el efecto promotor. La modificación del soporte altera la distribución de la fase activa en la superficie. Además, la mejora de un catalizador debe tomar en cuenta el tipo de molécula modelo a analizar.

Aunque el propósito es investigar catalizadores más eficientes para procesos de hidrodeshulfuración, para realizar una comparación sobre cuál catalizador sería más viable, se deberían estandarizar las condiciones. Esto es porque se investigan bajo condiciones diferentes de presión, temperatura, moléculas modelo, concentración de metales, soportes, aditivos, etc. Las regulaciones ambientales respaldan este



5. Conclusiones y Recomendaciones
tipo de estudios. Este trabajo pone de manifiesto las variaciones y cambios entre los catalizadores más comunes como CoMo, NiMo y NiW.

Estos son algunos de los factores que se pueden ajustar para modificar la funcionalidad de un catalizador y lograr la desulfuración profunda, tal como exigen las normativas ambientales.



Referencias Bibliográficas

- A. G. AGRIOS AND P. PICHAT, "STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES ON MATERIALS AND APPLICATIONS OF PHOTOCATALYSIS OVER TiO_2 ", J. APPL. ELECTROCHEM, V. 35 (58), (2005), P. 655- 663.
- A. STANISLAUS, M. ABSI-HALABI, K. AL-DOLOMA, EFFECT OF PHOSPHORUS ON THE ACIDITY OF γ -ALUMINA AND ON THE THERMAL STABILITY OF γ -ALUMINA SUPPORTED NICKEL—MOLYBDENUM HYDROTREATING CATALYSTS, APPLIED CATALYSIS, VOLUME 39 (1988).
- A.R. KATRITZKY, HANDBOOK OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, PERGAMON PRESS, (2010).
- ABSI-HALABI, M.; STANISLAUS, A.Y.; TRIMM, D.L. COKE FORMATION ON CATALYSTS DURING THE HYDROPROCESSING OF HEAVY OILS. APPL. CATAL. 1991, 72, 193–215.
- AIJUN DUAN, GUOFU WAN, ZHEN ZHAO, CHUNMING XU, YANYING ZHENG, YING ZHANG, TAO DOU, XIAOJUN BAO, KENG CHUNG, CHARACTERIZATION AND ACTIVITY OF MO SUPPORTED CATALYSTS FOR DIESEL DEEP HYDRODESULPHURIZATION, CATALYSIS TODAY, VOLUME 119, (2007).
- ALONSO, G., CHIANELLI, R.R., FUENTES, S. (2005). MOLYBDENUM SULFIDE/CARBIDE CATALYSTS. U.S. PATENT NO. 2005/0059545 A1.
- 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).
- 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



**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS
DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL
PROCESADO**



Referencias bibliográficas

- SULFIDATION AND ORIENTATION OF MoS_2 SLABS ON ALUMINA-SUPPORTED MODEL HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS. JOURNAL OF CATALYSIS. 344. 591-605.
- 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.
- CHANDRA, K., MOHANTY, S., “EFFECT OF HETERO ATOM ON DISPERSION OF NiMo PHASE ON M-SBA- 15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr)”, CATALYSIS TODAY, VOLUMEN 207 (2013) 133-144.
- CLIMENT, M. (2021). PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES. MEXICO: EDITORIAL LIMUSA.
- D.A. SKOOG, F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN. PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 6ª ED. MC GRAW HILL, ESPAÑA, 2009
- DOMÍNGUEZ-GARCÍA, S.; AGUILAR-RAMÍREZ, C.E.; BÉJAR-GÓMEZ, L.; MAYA-YESCAS, R. MASS BALANCE OF THE TRIBOFILM IN LUBRICATED SYSTEMS. TRIBOL. INT. 2021, 155, 106757. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.TRIBOINT.2020.106757](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106757).
- ESCOBAR, J., BARRERA, M.C., DE LOS REYES, J.A., TOLEDO, J.A., SANTES, V., Y COLÍN, J.A., “EFFECT OF CHELATING LIGANDS ON Ni-Mo IMPREGNATION OVER WIDE-PORE $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ”, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL. 287 (2008) 33-40.
- 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.
- FLORES, O.; FABELA, M.; BLAKE, C.; VAZQUEZ, D.; HERNANDEZ, R. REGULACIÓN DE EMISIONES CONTAMINANTES DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA; INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO: MEXICO CITY, MEXICO, 2020. AVAILABLE



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



Referencias bibliográficas

- ONLINE: [HTTPS://IMT.MX/RESUMEN-BOLETINES.HTML?IDARTICULO=396&IDBOLETIN=149](https://imt.mx/resumen-boletines.html?idarticulo=396&idboletin=149). (ACCESSED ON 22 SEPTEMBER 2020).
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F.E. DEACTIVATION OF HYDROPROCESSING CATALYSTS. CATAL. TODAY 1999, 52, 381–495.
- GABRIEL ALONSO NUÑEZ, TRINO ARMANDO ZEPEDA, SERGIO FUENTES MOYADO, ELENA SMOLENTSEVA, JORGE NOÉ DIAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ, PATENT 2015/0306585 A1.
- 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.
- GUZMÁN, M.; HUIRACHE-ACUÑA, R.; LORICERA, C.; HERNÁNDEZ, J.; DÍAZ DE LEÓN, J.; DE LOS REYES J.; PAWELEC, B. 2013. REMOVAL OF REFRACTORY S-CONTAINING COMPOUNDS FROM LIQUID FUELS OVER P-LOADED NIMOW/SBA-16 SULFIDE CATALYSTS. FUEL, 103: 321-333.
- H. TOPSOE, B.S. CLAUSEN, F.E. MASSOTH, IN: J.R. ANDERSON, M. BOUDART (EDS), CATALYSIS SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL.11, SPRINGER, BERLIN (1996).
- 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.
- Huirache, R.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E.; Nava, R.; Espino, J.; Fierro, J. 2009. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. Applied Catalysis B: Environmental, 92: 168-184.
- HUIRACHE-ACUÑA, R., RIVERA-MUÑOZ, E.M., PAWELEC, B., OSTROOUMOV, M., MAYA-YESCAS, R. & RICO, J.L. (2014). THE USE OF A NATURAL MEXICAN ZEOLITE



**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS
DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL
PROCESADO**



Referencias bibliográficas

- 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.
- J. OJEDA, N. ESCALONA, J.M. PALACIOS, M. YATES, J.L.G. FIERRO, A.L. AGUDO, F.J. GILLAMBIAS, APPL. CATAL. A 350 (2008) 6–15.
- J. VAKROS, C. PAPADOPOULOU, G.A. VOYIATZIS, A. LYCOURGHOTIS, C. KORDULIS, CATAL. TODAY 127 (2007) 85–91.
- JARUPATRAKORN, JONGGOL, TILLEY, T. DON. SILICA-SUPPORTED, SINGLE-SITE TITANIUM CATALYSTS FOR OLEFIN EPOXIDATION. A MOLECULAR PRECURSOR STRATEGY FOR CONTROL OF CATALYST STRUCTURE (2002).
- KABE, T., ISHIHARA, A., QIAN, W. (1999). INTRODUCTION TO HYDRODESULFURIZATION AND HYDRODENITROGENATION.
- KAROL SZCZODROWSKI, BENEDICTE PRELOT, SEBASTIEN LANTENOIS, JERZY ZAJAC, MARC LINDHEIMER, DEBORAH JONES, ANNE JULBE, ARIE VAN DER LEE, "EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PORE STRUCTURE AND DEGREE OF HETEROATOM INSERTION IN ZR DOPED SBA-15 SILICA-BASED MATERIALS PREPARED BY CLASSICAL OR MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL TREATMENT", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 110 (2008) 111–118.
- KLIMOVA, T.; REYES, J.; GUTIÉRREZ, O.; LIZAMA, L. NOVEL BIFUNCTIONAL NIMO/AL-SBA-15 CATALYSTS FOR DEEP HYDRODESULFURIZATION: EFFECT OF SUPPORT SI/AL RATIO. APPL. CATAL. A GEN. 2008, 335, 159–171. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.APCATA.2007.11.008](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.008).
- KRUK, MICHAL AND JARONIEC, MIETEK AND KO, CHANG HYUN AND RYOO, RYONG, CHARACTERIZATION OF THE POROUS STRUCTURE OF SBA-15, CHEMISTRY OF MATERIALS, VOLUME 12, NUMBER 7 (2000).
- 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



**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS
DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL
PROCESADO**



Referencias bibliográficas

- LEVENSPIELD, O. (2007). INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. LIMUSA WILEY, 3ª ED., P .677.
- López Cordero R, Gil Llambias F.J, López Agudo A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, catalysts Effect of the impregnation pH and molybdenum loading. Appl Catal 1991; 74:125–36.
- López Cordero R, López Agudo A. Effect of water extraction on the surface properties of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalysts. Appl Catal A Gen 2000; 202:23–35.
- LÓPEZ-SALINAS, E., ESPINOSA, J. G., HERNÁNDEZ-CORTEZ, J.G., SÁNCHEZ-VALENTE, J., NAGIRA, J. (2010). LONG-TERM EVALUATION OF NIMO/ALUMINACARBON 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. A. J. Nieto, V. O. Vallejo, E. L. Alarcón, S. D. Casados, T. Klimova, Fuel 110 (2013) 268 273.
- 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. 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).
- M.A. GUZMÁN, R. HUIRACHE-ACUÑA, C.V. LORICERA, J.R. HERNANDEZ, J.N. DÍAZ DE LEÓN, J. A. DE LOS REYES, B. PAWELEC, FUEL. 103 (2013) 321-333.
- MARISOL FARALDOS, CONSUELO GOBERNA. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS MADRID, (2011). 2A. EDICIÓN.
- MARITZA ELIZABETH CERVANTES-GAXIOLA, MANUEL ARROYO-ALBITER, ALEJANDRO PÉREZ-LARIOS, PERLA B. BALBUENA, JAIME ESPINO-VALENCIA, EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF NIMOW, NIMO, AND NIW SULFIDE



**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS
DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL
PROCESADO**



Referencias bibliográficas

- CATALYSTS SUPPORTED ON AN ALTIMG MIXED OXIDE DURING THE HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE (2013).
- MOJIE CHENG, FUMI KUMATA, TAKESHI SAITO, TAKAYUKI KOMATSU, TATSUAKI YASHIMA, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MO CATALYSTS OVER ALMCM-41/Γ-AL₂O₃ EXTRUDED SUPPORTS, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, VOLUME 183, ISSUE 1, (1999).
- MORINA, A.; NEVILLE, A. TRIBOFILMS: ASPECTS OF FORMATION, STABILITY AND REMOVAL. J. PHYS. D APPL. PHYS. 2007, 40, 5476–5487.
- NAVA, R.; ORTEGA, R.; ALONSO, G.; ÓRNELAS, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. 2007. COMO/TI-SBA-15 CATALYSTS FOR DIBENZOTHIOPHENE DESULFURIZATION. CATALYSIS TODAY 127: 70-84.
- 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 CATALYSIS A: GENERAL VOL. 407, PP. 29-39.
- OLIVER Y. GUTIÉRREZ, DIEGO VALENCIA , GUSTAVO A. FUENTES , TATIANA KLIMOVA, “MO AND NIMO CATALYSTS SUPPORTED ON SBA-15 MODIFIED BY GRAFTED ZRO₂ SPECIES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION IN 4,6-DIMETHYLDIBENZOTHIOPHENE HYDRODESULFURIZATION”, JOURNAL OF CATALYSIS 249 (2007) 140–153.
- P. R. BUENO, F. M. PONTES, E. R. LEITE, L. O. S. BULHÕES, P. S. PIZANI, P. N. LISBOA-FILHO, W. H. SCHREINER; STRUCTURAL ANALYSIS OF PURE AND DOPED AMORPHOUS ELECTROCHROMIC FILMS AND DISCUSSION ON COLORATION KINETICS. J. APPL. PHYS. 15 AUGUST (2004); 96 (4): 2102–2109.
- PEÑA, L., VALENCIA, D. Y KLIMOVA, T., “COMO/SBA-15 CATALYSTS PREPARED WITH EDTA AND CITRIC ACID AND THEIR PERFORMANCE IN HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE”, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. 147 (2014) 879-887.
- REVISTA FORBES, JUNIO 2017. DISPONIBLE EN INTERNET. WWW.FORBES.COM.MX
- 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 SUAÚ, B.M. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN QUÍMICA ANALÍTICA; SÍNTESIS: MADRID (2012); ISBN 9788499589329 (O.C.).



**EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS
DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL
PROCESADO**



Referencias bibliográficas

- 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).
- 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.
- 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).
- SONIA A. BOCANEGRA, PATRICIA D. ZGOLICZ, OSVALDO A. SCELZA, SERGIO R. DE MIGUEL, NEW TRIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED ON COPRECIPITATED MGAL₂O₄ FOR N-PARAFFINS SELECTIVE DEHYDROGENATION PROCESSES, CATALYSIS COMMUNICATIONS, VOLUME 10, ISSUE 10 (2009).
- STANISLAUS, A. MARAFI, M. S. RANA. CATALYSIS TODAY 153 (2010) 1–68.
- STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M.S. RECENT ADVANCES IN THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ULTRA LOW SULFUR DIESEL (ULSD) PRODUCTION. CATAL. TODAY 2010, 153, 1–68,
- T. KLIMOVA, J. REYES, O. GUTIÉRREZ, L. LIZAMA, APPLIED CATALYST. 335 (2008) 159-171.
- T. KLIMOVA, O. GUTIERREZ, L. LIZAMA, J. AMEZCUA. MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. 133 (2010) 91-99.
- TATIANA KLIMOVA, MARIO CALDERÓN, JORGE RAMÍREZ, NI AND MO INTERACTION WITH AL-CONTAINING MCM-41 SUPPORT AND ITS EFFECT ON THE CATALYTIC BEHAVIOR IN DBT HYDRODESULFURIZATION, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL 240, ISSUES 1–2, (2003).
- TATIANA KLIMOVA, OLIVER GUTIÉRREZ, LILIA LIZAMA, JUAN AMEZCUA, “ADVANTAGES OF ZrO₂- AND TiO₂-SBA-15 MESOSTRUCTURED SUPPORTS FOR HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS OVER PURE TiO₂, ZrO₂ AND SBA-15”, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. 133 (2010) 91–99.



Referencias bibliográficas

- 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).
- TOPSØE, H, (2007), THE ROLE OF CO-MO-S TYPE STRUCTURES IN HYDROTREATING CATALYSTS, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL VOL. 322, PP. 3-8.
- Vakros J., Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A. (2003) J. Phys. Chem. B107: 1804–1808
- VIERA DA SILVA, N., LEITE, N., “NIMOS HDS CATALYSTS – THE EFFECT OF THE TI AND ZR INCORPORATION INTO THE SILICA SUPPORT AND OF THE CATALYST PREPARATION METHODOLOGY ON THE ORIENTATION AND ACTIVITY OF THE FORMED MOS₂ SLABS”, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 528, (2016) 74-85.
- WANG, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; JIANG, Z.; LI, C. ULTRA-DEEPHYDRODESULFURIZATION OF DIESEL FUELS ON TRIMETALLIC NIMOW SULFIDE CATALYSTS. CHEM. EUR. J. 2009, 15, 12571–12575, [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/CHEM.200901997](https://doi.org/10.1002/chem.200901997).
- WEIR A, WESTERHOFF P, FABRICIUS L, HRISTOVSKI K, VON GOETZ N. TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN FOOD AND PERSONAL CARE PRODUCTS. ENVIRON SCI TECHNOL 2012; 46:2242–50.
- YAMADA T, ZHOU H, ASAI K, HONMA I. PORE SIZE CONTROLLED MESOPOROUS SILICATE POWDER PREPARED BY TRIBLOCK COPOLYMER TEMPLATES. MATER LETT (2002)
- ZELEŇAK, V., MAGURA, J., ZELEŇAKOVA, A., SMOLKOVA, R., “CARBON DIOXIDE AND METHANE ADSORPTION OVER METAL MODIFIED MESOPOROUS SBA-15 SILICA”, PURE APPL. CHEM., 89(4), (2017) 493–500.
- ZHAO D, FENG J, HUO Q, MELOSH N, FREDRICKSON G, CHMELKA B, STUCKY G. TRIBLOCK COPOLYMER SYNTHESSES OF MESOPOROUS SILICA WITH PERIODIC 50 TO 300 ÅNGSTROM PORES. SCIENCE 1998; 279:548–52
- ZHAO D, HUO Q, FENG J, CHMELKA BF, STUCKY GD. TRI-, TETRA-, AND OCTABLOCK COPOLYMER AND NONIONIC SURFACTANT SYNTHESSES OF HIGHLY ORDERED, HYDROTHERMALLY STABLE, MESOPOROUS SILICA STRUCTURES. J AM CHEM SOC 1998; 120:6024–36.
- ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G., CHMELKA B.F., STRUCKY



EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO



Referencias bibliográficas

G.D; "TRIBLOCK COPOLYMER SYNTHESSES OF MESOPOROUS SILICA WITH PERIODIC 50 TO 300 ANGSTROM PORES", SCIENCE 279 (1998) 548-552.

DEMBAREMBA, T. O., MAJODINA, S., WALMSLEY, R. S., OGUNLAJA, A. S., & TSHENTU, Z. R. (2022). PERSPECTIVES ON STRATEGIES FOR IMPROVING ULTRA-DEEPDESULFURIZATION OF LIQUID FUELS THROUGH HYDROTREATMENT: CATALYST IMPROVEMENT AND FEEDSTOCK PRE-TREATMENT. FRONTIERS IN CHEMISTRY, 10, 807225.

GENG, X.-G., YANG, W.-Y., SUI, B.-K., & WANG, G. (2022). CARBON-SUPPORTED CATALYSTS FOR HYDRODESULFURIZATION OF PETROLEUM FRACTIONS: A REVIEW. MODERN CHEMICAL INDUSTRY, 42(7), 75–83.

WANG, T., ZHAO, Y., & WANG, X. (2023). 1T-PHASE MoS_2 -BASED CATALYSTS FOR DEEP HYDRODESULFURIZATION: ELECTRONIC MODULATION AND CATALYTIC MECHANISMS. RSC ADVANCES, 13(45), 27614–27628.

GIBBS, J. W. (1876). ON THE EQUILIBRIUM OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES. TRANSACTIONS OF THE CONNECTICUT ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES, 3, 343–524.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN: EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Edgar Arevalo Basañez	1024195f@umich.mx
Director	Rafael Maya Yescas	rafael.maya.yescas@umich.mx
Codirector	Gladys Jiménez García	gjimenez@itspa.edu.mx
Coordinador del programa	Javier Lara Romero	lararom@umich.mx

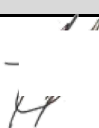
Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	no	
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	no	
Búsqueda y organización de información	no	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	no	
Otro		

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Edgar Arevalo Basañez 
Lugar y fecha	Morelia Michoacán 28 de enero del 2026

Edgar Arévalo Basáñez

EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCESADO.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:550946518

Fecha de entrega

30 ene 2026, 8:08 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

30 ene 2026, 8:25 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN EFECTOS DEL CATALIZADOR DEL REACTOR Y DEL PROCES....pdf

Tamaño del archivo

1.9 MB

87 páginas

20.665 palabras

121.120 caracteres

25% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Exclusiones

- N.º de fuentes excluidas
- N.º de coincidencias excluidas

Fuentes principales

- 24%  Fuentes de Internet
- 16%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
8 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
35 caracteres sospechosos en N.º de página
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.