



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

**“Diseño de catalizadores Ru_xMoNi soportados en sílice
mesoporosa SBA 15 y su aplicación en la hidrosulfuración del
dibenzotiofeno”**

Tesis presentada por:
NIDIA LIBIA TORRES GARCÍA

Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Director de tesis:
Doctor en Ciencias de Materiales Rafael Huirache Acuña

Co-director de tesis:
**Doctor en Ciencias en Ingeniería Química Trino Armando Zepeda
Partida (CNYN-UNAM)**

Morelia, Mich., agosto de 2016

*“La ciencia no nos ha enseñado aún
si la locura es o no lo más sublime
de la inteligencia”.*

Edgar Allan Poe

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi guía, por cuidar, bendecir e iluminar mi camino, por protegerme siempre y nunca dejarme caer, tengo un gran ángel que me cuida y me acompaña. A mi madre, por apoyarme en cada una de mis decisiones, estar siempre al pie del cañón, por su dedicación, su amor, su comprensión y sus porras, por impulsarme a ser siempre la mejor. A mi familia, tíos y primos, que saben que soy una persona que siempre quiere aprender día a día, por su apoyo incondicional.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña por su total apoyo y sus consejos, por no dejarme sola y el Dr. Trino Armando Zepeda Partida por las facilidades otorgadas para la elaboración de este trabajo.

Especial agradecimiento a la Dra. Bárbara Teresa García Pawelec, por sus grandes y valiosas aportaciones, que a pesar de ser una persona muy ocupada, me dedicaba unos minutos de su apreciable tiempo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) campus Ensenada, por las facilidades en el Laboratorio de Procesamiento de Hidrocarburos donde se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración. Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) campus Cantoblanco en Madrid, España, por las facilidades para la caracterización de los catalizadores.

A mi casa, a la casa de Hidalgo, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), ser nicolaita no es llevar la camiseta puesta, es llevar el escudo tatuado. Al CONACYT, por el apoyo económico otorgado durante este proyecto.

A mis amigas de siempre, Sol, Lily, Chris, Arce, Ruth, Nancy, Shanty por su apoyo total, por su amistad de tantos años, por tantas tardes y momentos divertidos, por estar siempre en las buenas, en las malas y en las pésimas.

A mis nuevos amigos, Mane por sus grandes aportaciones y consejos, por rescatarme siempre de mis dudas. Al Chato, Rita, Arturo, Kike, Suri, Adry; por hacer de mis estancias y viajes inolvidables, por tantos momentos de risas y carcajadas, por acompañarme en cada una de mis *pato-aventuras*.

A todos ustedes, ¡muchísimas gracias!



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ACRÓNIMOS	VIII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
CAPÍTULO I	
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ANTECEDENTES	4
1.3 JUSTIFICACIÓN	8
1.4 OBJETIVOS	9
1.4.1 Objetivo general	9
1.4.2 Objetivos específicos	9
1.5 HIPÓTESIS	10
CAPÍTULO II	
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 El petróleo	11
2.1.1 Clasificación del petróleo	12
2.2 Compuestos azufrados presentes en el crudo	13
2.2.1 Contaminación de los gases de azufre	16
2.2.2 Legislación ambiental	16
2.3 Hidrotratamiento del petróleo	17
2.3.1 Hidrocracking	17
2.3.2 Hidrodesulfuración (HDS)	19



2.3.3 Dibenzotiofeno (DBT).....	20
2.4 Variables de proceso de la HDS.....	21
2.4.1 Temperatura.....	22
2.4.2 Presión parcial de hidrógeno.....	23
2.4.3 Velocidad espacial por hora de líquido (VEHL).....	24
2.4.4 Relación gas/crudo.....	25
2.5 Catalizadores utilizados en HDS	25
2.5.1 Catalizadores convencionales usados en HDS.....	27
2.5.2 Métodos de obtención de catalizadores para HDS	28
2.5.3 Soportes catalíticos en HDS	29
2.5.4 Soporte catalítico SBA 15 (Santa Barbara Amorphus).....	30
2.6 Sales precursoras y su importancia.....	32
2.6.1 Agente quelante	33
2.7 Sulfuros de metales de transición (SMT).....	34
2.8 Estructura de los sulfuros de molibdeno y rutenio	37
2.9 Mecanismo de reacción de HDS en MoS_2 promovido	39
2.10 Efecto sinérgico en la HDS	40
2.10.1 Modelo de la monocapa	41
2.10.2 Modelo de pseudo-intercalación	41
2.10.3 Modelo de contacto sinérgico.....	42
2.10.4 Modelo de decoración o Modelo “Co-Mo-S”.....	43
CAPÍTULO III	
3. METODOLOGÍA.....	44
3.1 Síntesis de soporte catalítico SBA 15.....	44
3.2 Preparación de catalizadores	45



3.3 Activación de los catalizadores.....	46
3.4 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT.....	46
3.4.1 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).....	46
3.4.2 Constante de velocidad de reacción de la HDS de DBT.....	48
3.4.3 Selectividad catalítica.....	49
3.5 Caracterización de catalizadores.....	50
3.5.1 Espectroscopia RAMAN.....	50
3.5.2 Espectroscopia DRIFTS de CO adsorbido.....	53
3.5.3 Difracción de rayos X.....	55
3.5.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	60
3.5.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	61
3.5.6 Microscopia electrónica de barrido.....	63
CAPÍTULO IV	
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	65
4.1 Caracterización de los catalizadores.....	65
4.1.1 Espectroscopia RAMAN.....	65
4.1.2 Espectroscopia DRIFTS de CO adsorbido.....	66
4.1.3 Difracción de rayos X.....	68
4.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	69
4.1.5 Microscopía electrónica de Transmisión.....	71
4.1.6 Microscopía electrónica de barrido.....	74
4.2 Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).....	76
CAPÍTULO V	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	79



5.1 Conclusiones	79
5.2 Recomendaciones	80
ANEXO A	81
BIBLIOGRAFÍA	84



ÍNDICE DE TABLAS

Título	Página
Tabla 1. Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a su densidad	12
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de compuestos azufrados presentes en el crudo de petróleo	14
Tabla 3. Otras propiedades de los compuestos azufrados presentes en el crudo de petróleo.	15
Tabla 4. Límites permisibles en los combustibles más usados de acuerdo a la normatividad vigente.	17
Tabla 5. Requerimientos de presión y catalizador en el reactor para diferentes tipos de alimentación.	24
Tabla 6. Energías de enlace de los niveles básicos de las muestras sulfuradas de $Ru_xMoNi/SBA\ 15$	69
Tabla 7. Composición atómica de la superficie de las especies sulfuradas $Ru_xMoNi/SBA\ 15$	70
Tabla 8. Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	78



ÍNDICE DE FIGURAS

Título	Página
Figura 1. Plataforma petrolera empelada para la extracción de crudo.	11
Figura 2. Mecanismo de reacción de la HDS de DBT.	20
Figura 3. Moléculas complejas presentes en el petróleo.	21
Figura 4. Representación de la acción de un catalizador.	26
Figura 5. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA 15.	32
Figura 6. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición.	37
Figura 7. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo.	38
Figura 8. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos.	39
Figura 9. Mecanismo de HDS de DBT sobre catalizadores sulfurados $Co(Ni)-Mo/Al_2O_3$	40
Figura 10. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos.	42
Figura 11. Disolución del copolímero de tres bloques Pluronic 123 en agua desionizada y HCl 4M.	44
Figura 12. Diagrama de flujo para la síntesis del soporte catalítico SBA 15.	45
Figura 13. Impregnación y secado de los catalizadores $RuMoNi$.	45
Figura 14. Esquema de reacción para la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).	47
Figura 15. Diagrama de flujo general para los catalizadores $RuMoNi$.	47
Figura 16. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	51
Figura 17. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.	53



Figura 18a. Diagrama óptico de la celda Harrick utilizada para el DRIFTS.	54
Figura 18b. La celda Harrick para reacciones de alta presión/alta temperatura utilizada para el estudio DRIFTS para materiales en polvo.	54
Figura 19. Funcionamiento de un difractor convencional.	55
Figura 20. Diagrama estructural de un espectrómetro XPS.	61
Figura 21. Microscopio electrónico de transmisión.	62
Figura 22. Granos de polen tomados por un SEM donde se muestra la profundidad de campo.	64
Figura 23. Espectro Raman de los catalizadores $Ru_xMoNi/SBA\ 15$.	66
Figura 24. Espectro DRIFT de CO adsorbido en las muestras sulfuradas de $Ru_xMoNi/SBA\ 15$	67
Figura 25. Patrón de difracción de rayos X	68
Figura 26. Patrones de XPS correspondientes a los niveles básicos Ru 3d, Ni 2p y Mo 3d propios del catalizador $RuMoNi\ 0.2/SBA\ 15$	70
Figura 27. Distribuciones de tamaño de partícula para todos los catalizadores $Ru_xMoNi/SBA\ 15$	72
Figura 28. Micrografías TEM de los catalizadores a) $RuMoNi\ 0.1$, b) $RuMoNi\ 0.2$, c) $RuMoNi\ 0.4$ y d) $RuMoNi\ 0.6$ soportados en SBA 15 en su estado de sulfuros, a una escala de 5nm	73
Figura 29. Microanálisis EDX/SEM donde se observan los elementos principales presentes en los catalizadores Ru_xMoNi soportados en SBA15.	74
Figura 30. Imágenes de SEM de los catalizadores $RuMoNi\ 0.1$ y $RuMoNi\ 0.2$ donde se puede ver su morfología.	75
Figura 31. Evaluación catalítica de los catalizadores Ru_xMoNi sulfurados comparados con un catalizador NiMo.	77



ACRÓNIMOS

API	American Petroleum Institute
BCH	Biciclohexilo
BF	Bifenilo
BNT	benzonaftotiofeno
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DNT	Dinaftotiofeno
GNL	Gas natural licuado
GOA	Gasóleo atmosférico
GOP	Gasóleo pesado
GOV	Gasóleo de vacío
HC	hidrocarburo
HCK	Hidrocraqueo
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
MBPD	Millones de barriles por día
PSD	Particule size distribution (distribución del tamaño de partícula)
RC	Reformado catalítico
SBA 15	Santa Barbara Amorphus 15 (sílice mesoporosa)
SMT	Sulfuros de metales de transición
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno



RESUMEN

En la actualidad, el petróleo es, junto con el gas natural y el carbón, la principal fuente de energía primaria a nivel mundial, esto representa una gran cantidad de retos relacionados con la separación de las fracciones que lo componen y con la remoción de elementos indeseables como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales, principalmente por los efectos ambientales que implica su contenido en los combustibles. Existe un interés considerable por investigar las moléculas azufradas que son más difíciles de convertir, como los dibenzotiofenos (DBT, $C_{12}H_8S$), las cuales dan origen a la emisión de SO_2 a la atmósfera; mismas que han recibido mayor atención en los estudios de hidrodesulfuración debido a que este tipo de moléculas no son particularmente reactivas bajo las condiciones típicas en la reacción de hidrodesulfuración. La gran preocupación en torno a los problemas ambientales y la gran demanda de los combustibles derivados del petróleo con un bajo contenido de azufre, ha llevado a las refinerías a buscar nuevas tecnologías de procesamiento y mejores catalizadores activos para la hidrodesulfuración, sin disminuir la calidad del combustible.

En el presente trabajo, se han estudiado los catalizadores trimetálicos basados en los sulfuros de metales de transición de Ru, Mo y Ni soportados sobre sílice mesoporosa SBA 15, variando la relación atómica de Ru/(NiMo) de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 y empleando un agente quelante para mejorar la dispersión de las fases. Los catalizadores han sido probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) para evaluar la eficiencia en la remoción de azufre. Los catalizadores trimetálicos Ru_xMoNi con baja relación atómica, han mostrado una actividad catalítica superior, en comparación con los catalizadores con relación atómica más alta. La interacción del agente quelante ha permitido mejorar dicha actividad y ha sido superior a la de un catalizador NiMo, considerado como uno de los mejores para la reacción de HDS de DBT. Los resultados de las técnicas de caracterización también han demostrado que el agente quelante no interfiere en la estructura, sin embargo, mejora sus propiedades fisicoquímicas incrementando la actividad catalítica.

hidrodesulfuración, agente quelante, dibenzotiofeno, rutenio, sílice mesoporosa SBA 15



ABSTRACT

Nowadays, oil is, along with natural gas and coal, the main source of primary energy worldwide, this represents a lot of challenges related to the separation of fractions that compose it and with the removal of elements undesirable as nitrogen, oxygen, sulfur and metals, mainly for environmental effects involving its content in fuels. There is considerable interest in investigating the sulfur molecules that are more difficult to convert, such as dibenzothiophene (DBT, $C_{12}H_8S$), which give rise to the emission of SO_2 into the atmosphere; same that have received the most attention in studies of hydrodesulfurization because such molecules are not particularly reactive under typical conditions in the hydrodesulfurization reaction. The great concern about environmental problems and the high demand for petroleum fuels with low sulfur content has led refiners to seek new processing technologies and better active catalysts for hydrodesulfurization, without diminishing quality gas.

In this paper, we have studied the tri-metallic catalysts based on sulphides of transition metals Ru, Mo and Ni supported on mesoporous silica SBA 15, varying the atomic ratio of Ru/(NiMo) of 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6 and using a chelating agent to enhance dispersion of the phases. The catalysts have been tested in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) to evaluate the efficiency of sulfur removal. The tri-metallic catalysts Ru_xMoNi with low atomic ratio, have shown superior catalytic activity compared to catalysts with higher atomic ratio. The interaction of the chelating agent has permitted to improve the activity and has been superior to that of a NiMo catalyst, considered one of the best for the HDS reaction of DBT. The results of the techniques of characterization have also shown that the chelating agent does not interfere with the structure, however, improves their physicochemical properties increasing the catalytic activity.

hydrodesulfurization, chelating agent, dibenzothiophene, ruthenium, mesoporous silica SBA 15



CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

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. Por ser un recurso natural no renovable, su existencia es limitada.

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que repercute en la contaminación y en el calentamiento global. El principal componente del petróleo son los hidrocarburos, estos son sustancias químicas formadas por cadenas hidrocarbonatadas. El petróleo presenta en su estructura todos los tipos de hidrocarburos, saturados, insaturados, lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos. La importancia de los hidrocarburos se debe a que son combustibles enérgicos, es decir, pueden quemarse en presencia de O y liberar una gran cantidad de energía.

A parte de los hidrocarburos, el petróleo presenta un gran número de sustancias, en algunos casos en concentraciones importantes. Algunos son compuestos que presentan un esqueleto hidrocarbonatado similar al que tienen los hidrocarburos, pero en los que uno o más átomos de carbono han sido sustituidos por otros átomos, como oxígeno, nitrógeno o azufre. La concentración de estos productos puede ser relativamente elevada.

Un elemento que aparece en proporciones muy elevadas es el azufre. Puede representar entre el 0.1 y el 5% del petróleo. Este elemento no tiene utilidad práctica, al contrario, resulta un elemento indeseable que debe ser eliminado. El problema consiste en que si se quema una fracción de petróleo que contiene azufre, éste experimenta una transformación química en contacto con el oxígeno, el resultado es la producción de óxidos de azufre, productos relativamente tóxicos y que provocan serios problemas medioambientales. Estos compuestos azufrados son parcialmente responsables del fenómeno conocido con el nombre de lluvia ácida.

Actualmente, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón, los centros reguladores del medio 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 se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3) (Pinzón, *et.al.*, 2001).

Por lo anteriormente descrito, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales (Chianelli y Pecoraro, 1985; Lee, *et al.*, 1987; Topsøe, *et al.*, 1996; Hensen, *et al.*, 1997).

La eliminación de azufre de las fracciones del petróleo se conoce como hidrodesulfuración (HDS) y pertenece a un proceso llamado hidrotratamiento, en el cual se realiza la conversión catalítica y eliminación de compuestos de S, N, O y metales pesados de las fracciones del petróleo a altas presiones de H, acompañado por la hidrogenación de insaturados de hidrocrqueo de compuestos pesados a hidrocarburos moleculares menos pesados. La HDS de las fracciones pesadas del petróleo es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de la refinación, debido al incremento continuo en el contenido de S presente en las fracciones pesadas del petróleo y a las severas restricciones ambientales impuestas sobre el porcentaje permitido de compuestos como S, N y aromáticos presentes en los destilados intermedios.

Los catalizadores actualmente utilizados son de Co(Ni)Mo soportados en alúmina, pero la interacción que hay entre fases activas y el soporte es fuerte, lo cual no es deseable. Sin embargo, se ha venido estudiando otros tipos de soportes, entre los que destaca la SBA 15, ya que los catalizadores soportados en este material mesoporoso son 2-2.5 veces más activos que los catalizadores soportados en alúmina para los procesos de HDS y HID. Los soportes de SBA 15 destacan por sus propiedades: diámetro de poro (60-100Å o más), área superficial elevada superior a la alúmina, su estabilidad térmica y mecánica, entre otras.



El SBA 15 es la segunda estructura más importante 2D de sílica hexagonal. Es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal de canales tubulares de distribución uniforme con diámetros de poro que oscilan entre los 6.5-10nm cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30nm en 2 dimensiones. Sus mesoporos ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis. Esta estructura se caracteriza por tener un área superficial específica alta (600-1000 m²/g) la cual presenta una estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras.

La actividad de los sulfuros de los metales de transición ha sido estudiada ampliamente ya que su importancia radica en la fuerza del enlace entre el metal (con electrones 4d y 5d) y el azufre en catalizadores. Se ha podido observar la actividad de HDS para el DBT y los metales de transición de acuerdo a su posición en la tabla periódica, donde los del grupo VIII y de la segunda fila son más activos, destacando ampliamente el Rutenio (Ru), por lo que se ha decidido estudiar y analizar su efecto como promotor en catalizador de Ni/Mo en el soporte SBA 15 y en la reacción de HDS de DBT.



1.2 ANTECEDENTES

Song & Reddy (1999), demostraron que el catalizador CoMo/MCM-41 resultó ser más activo que el catalizador comercial de CoMo/ α -Al₂O₃ esto a cargas elevadas de molibdeno. Chiranjeevi *et al.* (2002), reportaron que los materiales catalíticos de Al-HMS a base de CoMo, NiW muestran actividades superiores en comparación con los soportes catalíticos α -Al₂O₃. Sin embargo se encontró que la actividad en catalizadores MoS₂ soportados en mesoporos de Al₂O₃ es aún más elevada que las mencionadas anteriormente (Zadrazil, *et al.*, 2002). Por otra parte Vradman *et al.* (2003), reportaron una actividad alta en procesos de hidrodesulfuración y deshidrogenación usando catalizadores del tipo Ni-W-S/SBA 15. Interesados en las investigaciones antes mencionadas Dhar *et al.* (2005), realizaron un estudio analizando a detalle el comportamiento de Mo, CoMo, NiMo soportado en sílice mesoporosa SBA-15, llegando a la conclusión que las actividades catalíticas para el proceso de hidrogenación (HID) e hidrodesulfuración (HDS) aumentan con un 8% en peso de Mo y disminuyen con mayores concentraciones del mismo, notando que la variación de la actividad catalítica en dichos procesos y la quimisorción de oxígeno están en función de las concentraciones de Mo. Por otra parte reportaron que los promotores Co y Ni contribuyen al decremento de las vacantes aniónicas las cuales están conectadas con la quimisorción de oxígeno y los sitios activos del catalizador. Finalmente destacaron que el catalizador soportado en SBA-15 es de 2-2.5 veces más activo que el catalizador soportado en α -Al₂O₃, en procesos de HDS y HID, preparados de la misma manera.

Los soportes SBA 15 han sido de especial interés en procesos de hidrotreatmento de fracciones de gasóleo de petróleo por sus propiedades como son: su diámetro de poro (60–100 Å o más), su área superficial elevada incluso más grande que las de los soportes convencionales como la α -Alúmina (Song *et al.*, 1996).

Soled *et al.* (2001) sintetizaron precursores trimetálicos de NiMoW utilizando diferentes métodos de preparación como precipitación directa, precipitación con control de pH, entre otros, encontrando que la sustitución parcial del Mo por el W produce fases amorfas, las cuales al reducirse y sulfurarse generan catalizadores con actividades catalíticas altas. De este trabajo surgió el primer catalizador



trimetálico no soportado llamado NEBULA, el cual presenta tres veces más actividad que los tradicionalmente utilizados en la industria.

Sin embargo, los catalizadores no soportados tienen una desventaja importante, su alto contenido en metales los hace muy caros, con respecto a los catalizadores trimetálicos soportados, hasta ahora hay pocos reportes acerca de NiMoW/ α -alúmina, NiMoW/SiO₂ y catalizadores CoMoW soportados en SBA-15 y SBA-16 P-modificados (Sigurdson *et al.*, 2008). Los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en alúmina muestran mayor actividad en el proceso de hidrotratamiento que los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y catalizadores comerciales en los procesos de HDS de tiofeno en gasóleo (Yu H *et al.*, 2010).

Nieto *et al.* (2012), realizaron un estudio comparativo de catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15 con formulaciones similares a las de los catalizadores bimetálicos (NiMo/SBA-15 y NiW/SBA-15) y sus mezclas (NiMo-NiW/SBA-15), enfocándose principalmente en la actividad y selectividad de los catalizadores trimetálicos en los procesos de HDS profunda e indagar si el comportamiento catalítico es similar o diferente al de la mezcla bimetálica NiMo y NiW; llegando a la conclusión de que hay una mejor dispersión de la fase activa en los catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15 en comparación con los bimetálicos. La diferencia en la morfología de la fase activa en los catalizadores sometidos a estudio está relacionada con las diferentes características de las especies Ni, Mo y W en sus estados oxidativos en los catalizadores NiMo, NiW y Ni-MoW/SBA-15.

El estudio de los efectos de los heteroátomos en cuanto a su estructura y su interacción con óxidos de molibdeno soportados en SBA-15 es raro en la literatura sin embargo, Mouli *et al.* (2012) investigó la estructura de los soportes M-SBA-15 (M= Si, Ti, Zr y Ti-Zr) de los catalizadores de óxidos de níquel molibdeno (Ni_xMo_yO_z/SBA-15), obteniendo como resultado de la caracterización de los catalizadores una actividad muy marcada en el hidrotratamiento. Los catalizadores NiMo/Zr-SBA-15 y NiMo/Ti-SBA-15 mostraron mayor actividad de HDS y HDN en comparación con los otros dos catalizadores (Si-SBA-15 y Ti-ZrSBA 15). La incompleta sulfuración en la mayor parte de MoO₃ aparentemente fue la razón de la



baja actividad de hidrotratamiento en los catalizadores NiMo/SBA-15 y NiMo/Ti(Zr)-SBA 15.

Scott (2000) realizó un estudio de un catalizador RuS_2/Al_2O_3 y se pudo observar que un enriquecimiento de electrones Ru ocupan el lugar en los catalizadores de Ru-Mo, lo cual aumenta la actividad de la hidrogenólisis y la selectividad para bajo contenido de Mo. También observaron que el Mo se reduce más fácilmente en presencia de Ru, probablemente debido a un efecto indirecto lo que aumentaría la probabilidad de una transferencia de electrones desde especies parcialmente reducida de Mo a los centros de Ru.

Nava, *et al.*, (2007) realizaron un estudio de la actividad catalítica que presenta el catalizador bimetálico CoMo/TiSBA 15 en la HDS de DBT; el estudio reveló que la incorporación de Titanio dentro del material SBA 15 fue benéfico para la morfología del catalizador proporcionando una mejor dispersión de los óxidos y las especies metálicas sulfuradas, favoreciendo a su vez la sulfuración de las especies de cobalto. La presencia de la fase anatasa en la superficie del catalizador CoMoST20 resultó ser favorable para las propiedades de HDS en el catalizar soportado CoMo/SBA 15. La modificación con titanio da origen a una dispersión homogénea de la fase activa, a su vez el Ti conduce a una mejora del grado de sulfuración de las especies Co, también provoca la formación de un mayor número de sitios activos (CUS) que llegan a ser los principales factores que influyen en la eliminación S durante la HDS de DBT. Otra de las bondades de utilizar Titanio como promotor en el soporte SBA 15 es el grosor que le da a las paredes de los poros y la estabilidad hidrotérmica, características importantes en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento.

De los Reyes *et al.*, (2007) realizaron un estudio de un catalizador empleando RuS_2 soportado en alúmina en donde determinaron que el Ru actúa con sus buenas capacidades catalíticas. El rendimiento catalítico para el RuS_2 soportado en alúmina está relacionado con la facilidad de la estabilización de las especies sulfuradas bajo las condiciones de reacción. Aunque puntualiza que la sensibilidad de la estructura será parte de un trabajo más profundo y detallado. Concluyeron, además, que el RuS_2 en alúmina y sus sistemas mixtos no se han investigado extensivamente y se



podrían mejorar estos catalizadores para un hidrotreamiento más activo y más selectivo.

Pawelec *et al.*, (2008) realizó el primer estudio de los catalizadores RuNiMo soportados en alúmina y alúmina modificada con P, los cuales fueron probados en reacciones simultáneas de hidroaromatización (HDA), hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenitrogenación (HDN). Los catalizadores fueron más activos que un catalizador NiMo comercial, sin embargo, no presentan una buena dispersión de las fases activas, por lo que consideran que se obtendrían mejores resultados de actividad sin el paso de la calcinación.



1.3 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la normatividad ambiental exige la producción de combustibles con baja concentración de azufre y con un bajo impacto ambiental a la vez que sean sostenibles. La industria petrolera ha tenido la necesidad de desarrollar catalizadores para el hidrotratamiento, principalmente la hidrodesulfuración (HDS) del petróleo crudo, que logren producir combustibles con bajo contenido de azufre por debajo de 15 ppm. Estudios recientes determinan que para disminuir los niveles de azufre de 30-80 ppm a 15 ppm, se requiere que los nuevos catalizadores sean 7 veces más activos que los existentes actualmente.

Por lo anterior, se propone realizar la síntesis y caracterización de un catalizador a partir de sulfuros de metales de transición ($MoNi$) soportado en un material mesoporoso amorfo (SBA 15) incorporando Rutenio a bajas relaciones atómicas (0.1, 0.2, 0.4 y 0.6). Se espera que la incorporación de Rutenio y del agente quelante (ácido cítrico) en las fases activas modifiquen las propiedades morfológicas, estructurales, texturales y electrónicas de tal manera que se favorezca la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de DBT.



1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores trimetálicos de sulfuros de RuMoNi soportados en sílice mesoporosa (SBA 15) y estudiar el efecto que tiene la incorporación de Rutenio y de un agente quelante (ácido cítrico) sobre las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y catalíticas al evaluarse en la reacción de HDS de DBT (remoción de azufre).

1.4.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores variando a relaciones atómicas bajas de Ru/(MoNi) (0.1, 0.2, 0.4 y 0.6).
- Analizar el grado de dispersión de las partículas de sulfuros metálicos que formarán la(s) fase(s) activas, sus propiedades morfológicas, estructurales texturales y electrónicas.
- Demostrar que el agente quelante mejora la dispersión de las fases activas, sin interactuar en la reacción ni presentar modificaciones estructurales en los catalizadores propuestos.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre de moléculas presentes en el petróleo.
- Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, con base en los resultados que se obtengan mediante diversas técnicas de caracterización: microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, DRIFTS de CO adsorbido, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, XPS.



1.5 HIPÓTESIS

Mediante el uso de catalizadores a base de sulfuros de RuMoNi soportados en SBA 15 se pretende remover el azufre presente en la molécula de dibenzotiofeno (reacción de HDS de DBT). Se pretende que la adición de un agente quelante (ácido cítrico) mejore la dispersión de las fases, lo cual podría incrementar la actividad catalítica y sin interferir en la estructura de los catalizadores ni en la reacción. Se espera, además, que la incorporación de Rutenio en la fase activa a bajas concentraciones podría modificar las propiedades morfológicas, estructurales, texturales y electrónicas de tal manera que se favorezca la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).



CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El petróleo

El crudo de petróleo es una sustancia basada en una mezcla compleja de hidrocarburos (HC), los cuales, además de tener átomos de carbono (C) e hidrógeno (H) en diferente relación, también contienen elementos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados, principalmente hierro (Fe), níquel (Ni), y vanadio (V), en su estructura molecular (Ramírez-Corredores & Abhijeet, 2007). Los procesos de refinación permiten la separación y clasificación de estas moléculas, en cortes según el punto de ebullición, obteniéndose productos de alto valor agregado como: gas natural licuado (GNL), gasolina, diesel, jet fuel, lubricantes y ceras entre otros (Gary *et al.*, 2007).



Figura 1. Plataforma petrolera empleada para la extracción de crudo (Revista Forbes, 2016).

El consumo de petróleo a nivel mundial se incrementó de 63.12 millones de barriles por día (MBPD) en 1980 a 88.94 MMBPD en 2012, representando un incremento del 41%. El consumo total de petróleo en México alcanzó los 2.4 millones de barriles por día (MBPD) y del gas natural en 5.7 millones de pies cúbicos diarios en 2015 y la producción principal de petróleo crudo proviene del complejo Ku Maloob Zaap en la sonda de Campeche, que sigue aportando 850,000 barriles diarios, equivalente a poco más de una tercera parte del total nacional, así como de los activos de producción Cantarell, Abkatún-Pol_Chuc y Crudo Ligero Marino (Revista Forbes, 2016).



2.1.1 Clasificación del petróleo

El valor del petróleo crudo se determina por su rendimiento en productos refinados y dicho rendimiento depende de sus características físico-químicas, siendo sus principales su contenido de azufre y su densidad. De acuerdo con su contenido de azufre, se clasifica como “amargo”, “semi –amargo o dulce”.

Amargo: Mayor de 1.5 por ciento

Semi-amargo: Entre 0.5 a 1.5 por ciento

Dulce: Menor del 0.5 por ciento

Conforme a su densidad se clasifica con valores numéricos que se identifican como grados API (*American Petroleum Institute*).

Tabla 1. Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a su densidad (PEMEX Refinación)

Crudo	Densidad (g/cm ³)	API
Extrapesado	>1	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.00 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39.0
Superligero	<0.83	39.0

O conforme a su origen:

Istmo: ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3% de azufre en peso

Maya: pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso

Olmeca: superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8% de azufre en peso

Entre las impurezas principales están diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo ya que provocan envenenamiento y la consecuente desactivación de los catalizadores, así como corrosión en equipos; al realizarse la reacción de combustión estos



compuestos se convierten en gases contaminantes (NO_x , SO_x) generando severos daños al medio ambiente.

2.2 Compuestos azufrados presentes en el crudo

Los crudos de petróleo contienen una mezcla compleja de una gran variedad de componentes azufrados, los cuales a su vez tienen diferente reactividad. Los avances en las técnicas de separación y análisis han facilitado el trabajo de caracterización de estos compuestos en los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT), en las tablas 2 y 3, se muestran las propiedades de algunos de los compuestos azufrados presentes en el crudo. En el rango de destilados medios principalmente se encuentran derivados del BT y del DBT, aumentando su concentración en fracciones más pesadas como en el gasóleo de vacío (GOV) (Speight, 2000). Estos resultados claramente indican que la distribución de los alquil-BT, está principalmente concentrada en las fracciones de crudo, que tienen punto de ebullición menor o iguales a $300^\circ C$, mientras que los alquil-DBT están presentes en las fracciones de crudos, con puntos de ebullición mayores a los $300^\circ C$. Las fracciones entre los $300 - 340^\circ C$ contienen una alta concentración de C_1/C_2 -DBT junto con C_5/C_6 -BT; es de hacer notar que la distribución de estos compuestos también depende del origen del petróleo (Stanislaus *et al.*, 2010).



Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de compuestos azufrados presentes en el crudo de petróleo.

Compuesto	Punto de congelación (K)	M. dipolar (Db)	PM	P _c (bar)
Tiofeno (C ₄ H ₄ S)	234.94	0.5396	84.1417	56.9
Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S)	304.50	0.6295	134.2016	41.4
2-metiltiofeno (C ₅ H ₆ S-01)	209.79	0.6745	98.1686	49.1
3-metiltiofeno (C ₅ H ₆ S-02)	204.19	0.9563	98.1686	49.1
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	371.82	0.7914	184.2615	38.6
3-etil-2,5-dimetiltiofeno (C ₈ H ₁₂ S)	195.00	0.2218	140.2492	32.6
2-metil-benzotiofeno (C ₉ H ₈ S)	324.65	1.1242	148.2285	40.0
4,6-dimetildibenzotiofeno (C ₁₄ H ₁₂ S)	425.65	0.3897	212.3152	29.8
2-etiltiofeno (C ₆ H ₈ S-01)	210.00	0.4376	112.1955	44.1
2-n-propiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S)	210.00	0.4496	126.2224	38.9
2,5-dimetiltiofeno (C ₆ H ₈ S-02)	210.58	0.5096	112.1955	44.6
2,7-dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S)	341.50	0.7195	162.2554	34.6
4-metil-dibenzotiofeno (C ₁₃ H ₁₀ S)	339.20	0.8124	198.2884	33.7
2-propilbenzotiofeno (C ₁₁ H ₁₂ S)	387.20	1.0103	176.2822	31.5
2-butilbenzotiofeno (C ₁₂ H ₁₄ S)	425.65	0.9473	190.3091	28.4
2-etilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S-02)	282.35	0.9713	162.2554	35.2
2,3-dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S-03)	282.15	1.1631	162.2554	34.8
2,3,5-trimetiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S-02)	215.00	0.7524	126.2224	36.3

PM: Peso Molecular; Pc: Presión crítica. Base de datos Aspen Properties – AspenONE®



Tabla 3. Otras propiedades de los compuestos azufrados presentes en el crudo de petróleo.

Compuesto	G. específica (60°F)	TBP (K)	T _c (K)	V _c (m ³ /kmol)
Tiofeno (C ₄ H ₄ S)	1.0612	357.31	579.35	0.2190
Benzotiofeno (C ₈ H ₆ S)	1.2215	493.05	754.00	0.3490
2-metiltiofeno (C ₅ H ₆ S-01)	1.0167	385.71	609.00	0.2750
3-metiltiofeno (C ₅ H ₆ S-02)	1.0191	388.55	613.00	0.2760
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	1.1841	604.60	897.300	0.5120
3-etil-2,5-dimetiltiofeno (C ₈ H ₁₂ S)	1.0792	456.15	669.00	0.4240
2-metil-benzotiofeno (C ₉ H ₈ S)	1.1192	519.00	780.00	0.4380
4,6-dimetildibenzotiofeno (C ₁₄ H ₁₂ S)	1.2631	660.30	939.40	0.6180
2-etiltiofeno (C ₆ H ₈ S-01)	0.9901	407.15	626.60	0.3280
2-n-propiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S)	0.9666	431.65	649.200	0.3810
2,5-dimetiltiofeno (C ₆ H ₈ S-02)	0.9823	409.95	629.90	0.3280
2,7-dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S)	1.0592	528.70	771.30	0.4900
4-metil-dibenzotiofeno (C ₁₃ H ₁₀ S)	1.2005	622.80	904.10	0.5650
2-propilbenzotiofeno (C ₁₁ H ₁₂ S)	0.9488	563.60	807.50	0.5820
2-butilbenzotiofeno (C ₁₂ H ₁₄ S)	0.9709	581.80	818.70	0.6350
2-etilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S-02)	1.0865	531.00	775.70	0.4640
2,3-dimetilbenzotiofeno (C ₁₀ H ₁₀ S-03)	1.1065	538.00	786.00	0.4820
2,3,5-trimetiltiofeno (C ₇ H ₁₀ S-02)	0.9733	437.65	656.80	0.3980

Pc: Presión crítica, TBP: True Boiling Point; T_c: temperatura crítica; V_c: volumen crítico. Base de datos Aspen Properties – AspenONE ®



2.2.1 Contaminación de los gases de azufre

La utilización de combustibles fósiles favorece la emisión de varias sustancias contaminantes. Entre ellas, diversos compuestos gaseosos con base de azufre. Algunos daños medioambientales provocados por estos son la lluvia ácida o el calentamiento global, pero la salud humana también se resiente: su inhalación induce el aumento de los problemas respiratorios y cardiovasculares. Su impacto se ha reducido en los últimos años, pero se ha denunciado a diversos focos emisores, como las centrales térmicas, por sobrepasar en ocasiones los límites legales. Los consumidores pueden tomar varias acciones para que se reduzcan estos gases contaminantes.

El dióxido de azufre (SO_2) es un gas contaminante incoloro y con un olor desagradable que se origina en la combustión del carbón y el petróleo. Las centrales termoeléctricas, las refinerías, los hornos, la fundición de metales, las calderas de calefacción o los motores diésel son algunos de los principales causantes de este compuesto.

El SO_2 se origina en la naturaleza a partir de las erupciones volcánicas u oceánicas (fumarolas). Su proporción es menor en comparación con las emisiones antropogénicas (causadas por el ser humano): se estima que el SO_2 de origen natural representa el 25% del total que llega a la atmósfera.

Una vez dispersado en el medio ambiente, el SO_2 puede causar diversos efectos negativos. Mezclado con la lluvia, se llega a transformar en ácido sulfúrico y provoca la denominada "lluvia ácida". El viento puede facilitar que este corrosivo elemento recorra miles de kilómetros antes de precipitarse en bosques, lagos, canales y ríos. Los daños en seres vivos, en la tierra o en los edificios llegan a ser cuantiosos. La cantidad emitida no es la única variable que condiciona el efecto de este gas, también la situación atmosférica favorece o dificulta su dispersión.

2.2.2 Legislación ambiental

Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3).



La NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental” establece los cambios de esquemas en la producción de combustibles de Petróleos Mexicanos para la mejora de los mismos desde un punto de vista ambiental. En las diversas tablas de la mencionada norma, se puede observar las especificaciones que debe tener cada uno de los combustibles producidos por PEMEX.

Tabla 4. Límites permisibles en los combustibles más usados de acuerdo a la normatividad vigente (NOM 086 SEMARNAT-SENER-SCFI 2005)

	Premium	Magna	PEMEX Diesel	Turbosina	Diesel industrial	Gasóleo doméstico	Gas LP
Contenido de azufre en ppm	30 min/80 máx	30 min/80 máx	15 máx	30 máx	500 máx	500 máx	140 máx

2.3 Hidrotratamiento del petróleo

El término hidrotratamiento es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno, H₂. Se trata normalmente de reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno gaseoso sobre mezclas de sustancias generalmente complejas. Al tratarse de reacciones industriales es habitual el uso de catalizadores, alta temperatura o calor, o combinaciones de los mismos. El objetivo principal del hidrotratamiento de naftas es acondicionar la carga a las unidades de Reforming Catalítico e Isomerización. La remoción de metales, junto con la eliminación de azufre, oxígeno y nitrógeno es necesaria debido a que estos son venenos para los catalizadores.

2.3.1 Hidrocracking

La unidad de Hidrocracking procesa petróleo crudo ligero y pesado produciendo gas residual, propano y butano comercial, nafta, aerocombustibles y gasolina comercial. La carga es calentada y pasa al sistema de reacción que consta de dos reactores en paralelo. En ellos la carga se pone en contacto junto con el hidrogeno con un catalizador específico.

En los reactores se obtiene una completa remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, oxigenados, olefinas y aromáticos policíclicos, a la vez se produce la



ruptura de cadenas de alto peso molecular a hidrocarburos de bajo rango de destilación (naftas, turbosina y gasolina). El producto obtenido es enviado a un separador gas-liquido donde se libera el hidrógeno que no reacciona. Los productos de reacción son enviados a una torre fraccionadora donde son separados.

La carga a la Unidad de Hidrocracking tiene las siguientes características:

- **Punto Máximo:** Inferior a 510 ° C
- **Azufre:** Inferior a 3 % wt
- **Nitrógeno:** Inferior a 1000 ppm wt
- **Asfaltenos:** Inferior a 500 ppm wt
- **Metales Totales:** Inferior a 2 ppm wt

La unidad de hidrocracking tiene por objeto las siguientes reacciones:

- **Hidrodesulfuración (HDS):** Eliminación catalítica de azufre de los componentes del petróleo convirtiéndolo en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- **Hidrodesnitrogenación (HDN):** Eliminación catalítica de nitrógeno convirtiéndolo en amoníaco, con objeto de 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):** Eliminación catalítica de oxígeno donde este se convierte en agua. Estos están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición
- **Hidrodesmetalización (HDM):** Eliminación catalítica de los metales depositándolos directamente sobre el catalizador. En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni^{+V} en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas o compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores



en forma de sulfuros de metales de transición (Ni_3S_2 , V_3S_4 y V_2S_3). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros.

- **Hidrogenación (HID):** En la hidrogenación de insaturados los aromáticos se convierten a cíclicos saturados y las olefinas a hidrocarburos más ligeros.
- **Hidrocrqueo (HCK):** donde ocurre el rompimiento de enlaces carbono-carbono de compuestos aromáticos grandes a más bajos hidrocarburos moleculares (reducción drástica de peso molecular).

2.3.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La reacción de HDS es exotérmica e irreversible, bajo las condiciones típicas de proceso (Gates *et al.*, 1979; Vrinat, 1983). Actualmente la información termodinámica disponible de compuestos presentes en fracciones pesadas es muy limitada, sin embargo (Vrinat, 1983), proporciona información para la HDS del DBT. Acorde con estos resultados la conversión del DBT en bifenilo, es favorecida a la temperatura del proceso industrial, entre $320^{\circ}C$ y $450^{\circ}C$, con un $\Delta H^{\circ} = -11$ kcal/mol (Castañeda López, 2006). Los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular en general, son más activos que los BT y DBT presentes en el crudo, debido a su solubilidad y propiedades químicas. En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes. Razón por la cual, se plantean dos posibles mecanismos de reacción para la HDS (Gates *et al.*, 1979), mostrados en la Figura 2. El mecanismo de hidrogenación (HID), consiste en la saturación de los dobles enlaces y la remoción del azufre presente en la molécula. Vrinat (1983), halló que este mecanismo está limitado termodinámicamente por la temperatura, ya que la constante de equilibrio para la hidrogenación de tiofeno en tetrahidrotiofeno, es menor a la unidad a temperaturas por encima de los $350^{\circ}C$. El segundo mecanismo de reacción es la hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), el cual consiste en el desplazamiento

del azufre por el hidrógeno, sin la saturación de los dobles enlaces presentes en la molécula (Mochida & Choi, 2004).

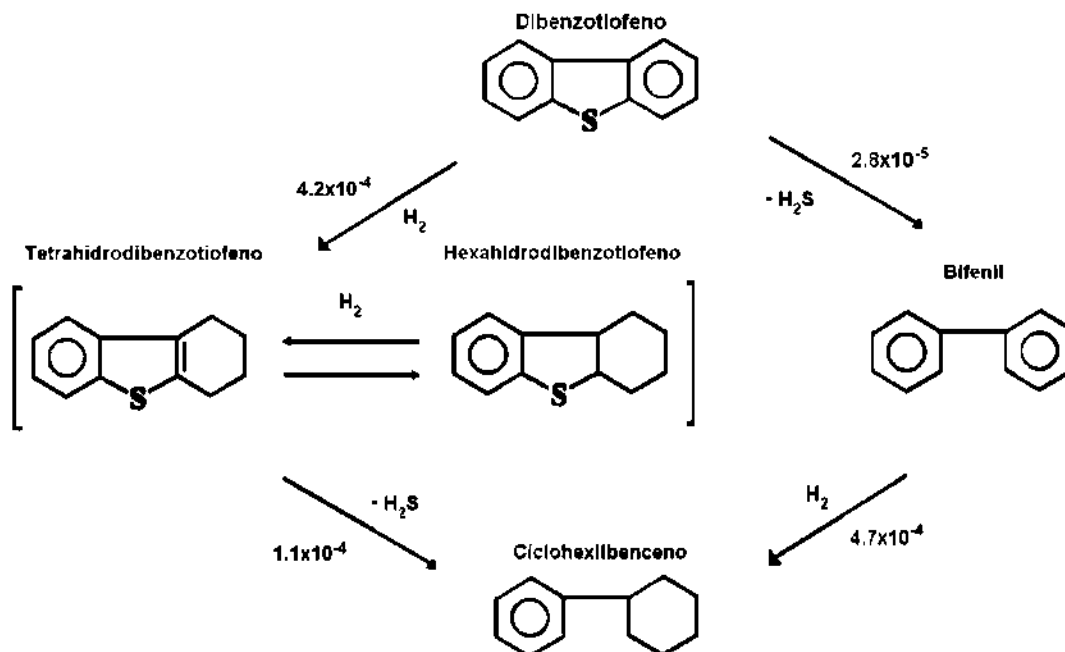


Figura 2. Mecanismo de reacción de la HDS de DBT (Gates *et al.*, 1979).

2.3.3 Dibenzotiofeno (DBT)

Las recientes investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofénicos (DBT), porque estos son los menos reactivos durante el proceso de refinación de los combustibles fósiles. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades de soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial de hidrógeno y ácido sulfúrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso.

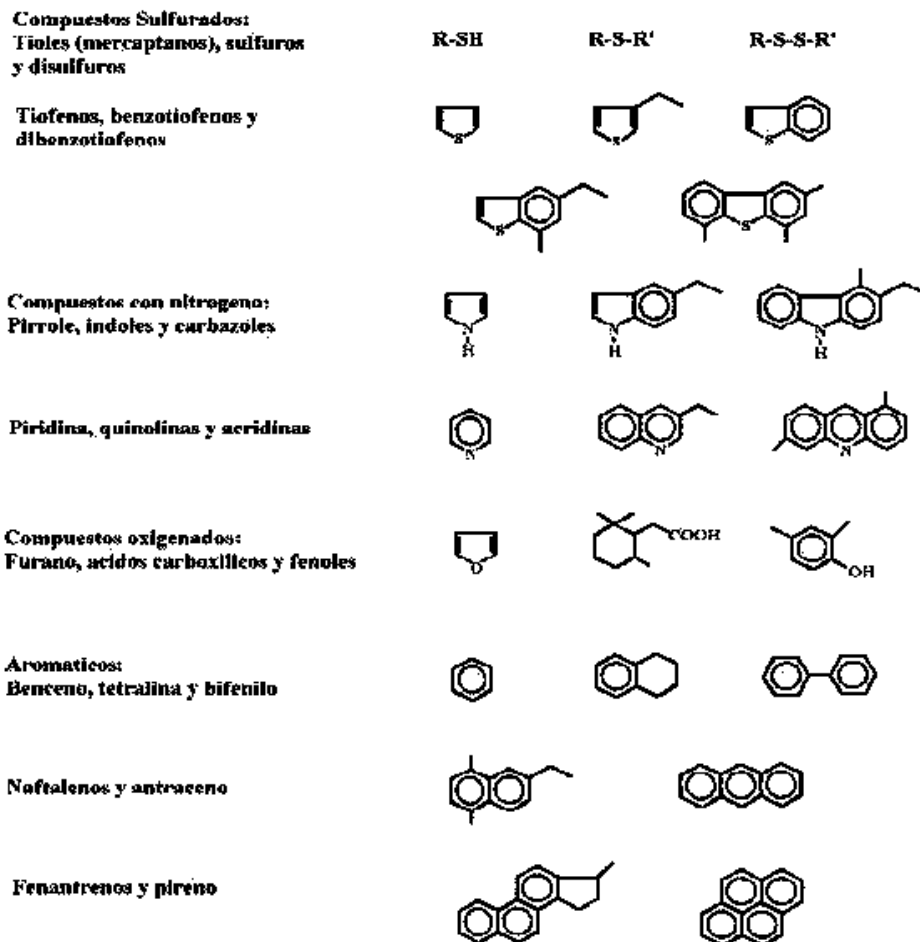


Figura 3. Moléculas complejas presentes en el petróleo.

2.4 Variables de proceso de la HDS

En general, las variables de proceso en la reacción de HDT, y por tanto en HDS, son la temperatura, presión, presión parcial de H_2 , relación gas/crudo y velocidad espacial del líquido por hora (VELH). Estudios cinéticos han demostrado que la velocidad de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre, el aumento tanto; de la temperatura como de la presión parcial de H_2 y velocidades espaciales bajas (Andari *et al.*, 1996; Knudsen *et al.*, 1999; Landau, 1997). Los valores de estas variables, dependen de la calidad del crudo alimentado y las especificaciones de los productos; por ejemplo, para fracciones livianas de petróleo como las naftas, generalmente se manejan temperaturas entre los $260^{\circ}C$ y los $343^{\circ}C$ y presiones entre los 14 bar y los 34 bar, mientras que para fracciones más



pesadas, los rangos de temperatura y la presión se encuentran entre los 343°C a 427°C y 69 bar hasta 138 bar respectivamente (Botchwey *et al.*, 2003).

Uno de los mayores retos del HDT de diesel y otros derivados del petróleo, es la optimización de las condiciones de proceso. Así como de los sistemas catalíticos empleados, con el fin de remover los compuestos refractarios que contengan azufre y nitrógeno y adicionalmente el contenido de aromáticos. González-Cortés *et al.*, (2014), estudiaron las reacciones de HDS, HDN y HDA sobre catalizadores de NiMoW/ γ -Al₂O₃, sintetizados bajo el método de impregnación-combustión y evaluaron su influencia en la actividad catalítica, hallaron que la cantidad de compuestos nitrogenados y aromáticos, influyó fuertemente en la actividad de la mayoría de catalizadores en el proceso de HDS. Finalmente se muestra que el wolframio (W) incrementó la selectividad en los catalizadores de NiMo, hacia el proceso de HDS.

Maity *et al.*, (2012), estudiaron la desactivación temprana, de una serie de catalizadores CoMo soportados sobre alúmina, alúmina-titania, alúmina-sílica y carbón, empleados en el tratamiento de crudos pesados. Las actividades catalíticas en HDS y HDM fueron medidas en condiciones de alta presión y temperatura, para acelerar la desactivación. Los resultados mostraron que el catalizador CoMo/Al₂O₃, se desactiva por una deposición de coke alta sobre sus sitios activos y los catalizadores CoMo/Al₂O₃-TiO₂ y CoMo/Al₂O₃-SiO₂ se desactivan en las primeras etapas, debido al contenido de metales sulfatados y a la deposición de coke. Maity *et al.*, (2013), estudiaron la pérdida de actividad HDS, para corriente de destilados, encontrando que una alimentación con contenidos de asfaltos y metales altos, muestran una desactivación elevada. También reportan la regeneración catalítica, por el tratamiento térmico de coque, depositado sobre los sitios activos del catalizador, siendo la principal causa de desactivación.

2.4.1 Temperatura

La temperatura de reacción, es una variable importante que influye en los procesos de HDT, debido a que su aumento favorece la reacción de HDS, el hidrocrackeo (HCK) y el reformado catalítico (RC), sin embargo está no debe ser excesiva, se



debe trabajar con la mínima temperatura en la cual se alcanza las especificaciones de los productos, llamada temperatura de inicio de corrida (TDIC). Las temperaturas altas producen una desactivación catalítica acelerada y por tanto a un ciclo de operación más corto, además de influir en la limitación termodinámica para la HDS, en los alquil-DBT por el mecanismo de hidrogenación (Jones & Pujadó, 2006). Generalmente en el proceso industrial, con el fin de mantener la conversión en la remoción de azufre, se incrementa gradualmente la temperatura, para evitar la desactivación catalítica por adsorción de coque sobre los sitios activos, hasta la temperatura máxima permisible para la HDS, conocida como temperatura de fin de corrida (TDFC).

2.4.2 Presión parcial de hidrógeno

La velocidad de reacción de la HDS, mejora con el aumento en la presión parcial de H_2 . El aumento en la presión parcial de H_2 permite la disolución del sulfuro de hidrógeno (H_2S), inhibidor de la reacción, incrementando de esta forma el rendimiento de la HDS (Whitehurst *et al.*, 1998) y reduciendo la formación de coque sobre la superficie del catalizador, ampliando su vida útil (Girgis & Gates, 1991). Cambios en la presión parcial producen variación en los mecanismos de reacción de la HDS. El mecanismo de HDS ocurre a presiones de hidrógeno relativamente bajas, mientras que el mecanismo de HID es favorecido a presiones parciales altas, lo que desplaza el equilibrio termodinámico hacia la saturación de los anillos aromáticos, logrando de esta forma una HDS por hidrogenación. En general, trabajar a presiones parciales de hidrógeno altas, evita el aumento considerable en la temperatura de reacción y los efectos negativos en la desulfurización de compuestos poliaromáticos azufrados (Stanislaus *et al.*, 2010).

La presión parcial de hidrógeno es influenciada principalmente por la presión total dentro del reactor. Factores como la pureza, cantidad de hidrógeno de reciclo, así como su consumo, también afectan la presión parcial a través del reactor. El aumento de la concentración, en la reposición de hidrógeno o en el gas de purga, reduce la TDIC del reactor e incrementa la vida del catalizador dentro del ciclo (Knudsen *et al.*, 1999). Las operaciones de HDS se pueden agrupar según la



presión total del reactor en tres grupos: baja, media y alta presión. Las unidades de baja presión generalmente se utilizan para HDS fracciones de crudo como el gasóleo atmosférico (GOA) usando catalizadores de CoMo, las unidades de media presión se utilizan para HDS de fracciones de crudo como el GOV o el gasóleo ligero de vacío (GOLV) utilizando catalizadores de CoMo o NiMo, dependiendo del grado de HDS deseado y la cantidad de hidrógeno disponible. Las unidades de presión alta son utilizadas para HDS de fracciones de crudo como el gasóleo pesado (GOP) y gasóleo de coquización (GOC), utilizando catalizadores preferiblemente NiMo, que facilita la remoción de los alquil-DBT los cuales están estéricamente impedidos. La tabla 5 muestra las condiciones para cada caso.

Tabla 5. Requerimientos de presión y catalizador en el reactor para diferentes tipos de alimentación (Stanislaus *et al.*, 2010)

	Unidad de presión		
	Baja	Media	Alta
Presión (bar)	27-41	34-55	48-89
Presión parcial H ₂	14-31	27-45	45-65
VELH (h ⁻¹)	0.5-1.5	0.5-1.5	0.5-1.0
Consumo de H ₂ (PCE/barril)	<250	200-500	>500
Catalizador	CoMo	CoMo/NiMo/CoNiMo	NiMo

2.4.3 Velocidad espacial por hora de líquido (VEHL)

Conocida como Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), se define como la relación entre el flujo volumétrico, en horas, de la alimentación y el volumen del catalizador. La VEHL es el inverso del tiempo de residencia. Por lo general al reducir la VEHL mejora la actividad de HDS, debido a que aumenta el tiempo de contacto entre las fases y el catalizador; sin embargo, una reducción extrema conlleva a problemas hidráulicos como la canalización, la cual representa una distribución pobre del líquido sobre el catalizador (Jones & Pujadó, 2006). Valores altos de la VEHL representan tiempos de contacto breves, incrementándose las caídas de presión. La selección del valor de la VEHL para trabajar depende de la actividad del catalizador, el tipo de crudo y la presión parcial de hidrógeno, con el valor de la VEHL se puede definir la cantidad de catalizador necesario para obtener el rendimiento deseado.



Una de las ventajas del aumento del volumen del catalizador, o la reducción de la VEHL, es la operación del reactor a menor temperatura, se ha demostrado que al reducir la VEHL un 50% conlleva a una reducción de 20°C en la temperatura promedio del reactor, mientras todas las demás variables de proceso se mantienen constantes (Knudsen *et al.*, 1999), otro de los beneficios es que al reducir la temperatura promedio del reactor, y por tanto la TDIC, se reduce la desactivación del catalizador.

2.4.4 Relación gas/crudo

Está consiste en la cantidad de gas alimentado al reactor por unidad de crudo alimentado. Como variable de proceso es muy importante, ya que a relaciones bajas la desactivación del catalizador es elevada. En general, la relación mínima de gas/crudo, debe ser de por lo menos 4 veces la cantidad de hidrógeno a consumir por unidad de crudo alimentado (Jones & Pujadó, 2006). Bej *et al.*, (2001), reportaron para la HDS que existe un valor óptimo para esta relación, lo cual depende del crudo y las variables de proceso. También encontró que la conversión del HDT aumenta para relaciones volumétricas gas/crudo superiores a los 800 ml/ml, debido al aumento de la presión parcial de hidrógeno, la cual favorece que haya una prehidrogenación de los anillos aromáticos, además que cuando el hidrógeno se encuentra en exceso, la cinética de reacción de HDT se comporta como de pseudo-primer orden con respecto a la presión parcial del mismo.

2.5 Catalizadores utilizados en HDS

Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. Los catalizadores se caracterizan con arreglo a las dos variables principales que los definen: la fase activa y la selectividad. La mayoría de los catalizadores sólidos son los metales o los óxidos, sulfuros y haloideos de elementos metálicos y de semimetálicos como los elementos boro aluminio y silicio. Los catalizadores gaseosos y líquidos se usan usualmente en su forma pura o en la combinación con solventes o transportadores apropiados;

los catalizadores sólidos se dispersan usualmente en otras sustancias conocidas como soportes. Un catalizador en disolución con los reactivos o en la misma fase que ellos se llama homogéneo y el que está en una fase distinta se llama heterogéneo.

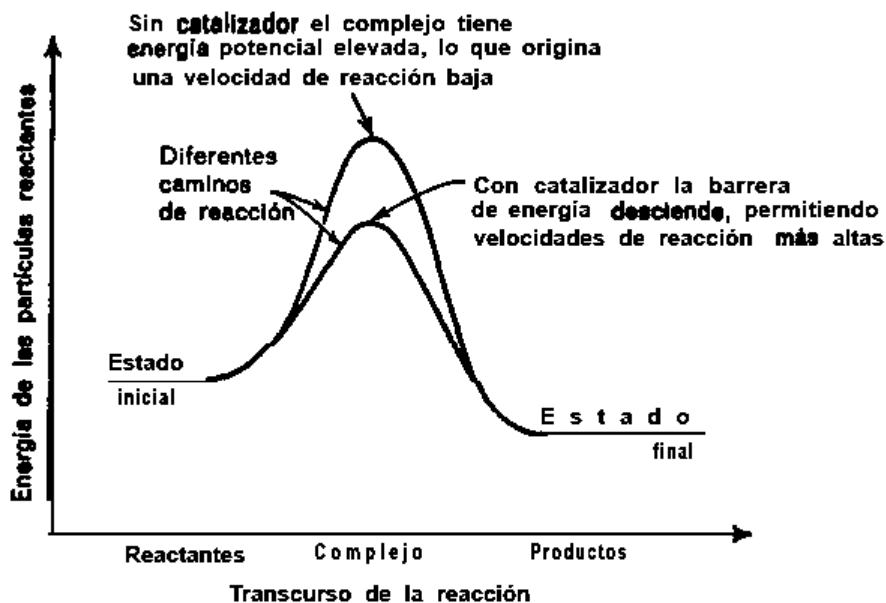


Figura 4. Representación de la acción de un catalizador (Levenspiel, 1998, p.507)

Componentes de un catalizador

- *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).
- *Promotor*. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores. 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.



Tipos de catalizadores

- *Catalizadores másicos (no soportados)*. Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas, como es el caso de los catalizadores sintetizados en el presente proyecto de investigación. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo, sin embargo, como se mencionó anteriormente el catalizador másico NEBULA es el más activo hasta el momento para la reacción de HDS.
- *Catalizadores soportados*. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- *Catalizadores homogéneos*. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO_3 . En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, *et al.*, 1999).

2.5.1 Catalizadores convencionales usados en HDS

Los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina. Posteriormente el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica (Pinzón, *et al.*, 2001).



Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO_3 . En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, *et al.*, 1999).

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrogeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser y Landa, 1973). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

2.5.2 Métodos de obtención de catalizadores para HDS

Comúnmente, los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación (Zdrazil, 1988; Wei, *et al.*, 1998; Brito, *et al.*, 1998). Este método consiste en poner los componentes metálicos en solución en contacto con el soporte, en el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte. Posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación. La impregnación puede realizarse de dos maneras:

- ♦ Impregnación con exceso de solución. Si el soporte es sumergido en una solución y la cantidad de ésta es superior a la cantidad de adsorción del soporte.
- ♦ Impregnación incipiente. Si por el contrario el soporte adsorbe toda la solución.



Diferentes autores (Livage, 1998; Minato, *et al.*, 2001; Rivera Muñoz, *et al.*, 2004) han reportado como una alternativa para la preparación de catalizadores el método sol-gel, el cual permite la introducción de varios componentes en una sola etapa.

Una gran variedad de métodos se han utilizado para la síntesis de catalizadores másicos: comaceración, precipitación homogénea de sulfuros y descomposición térmica de tiosales (Hagenbach, *et al.*, 1973; Candia, *et al.*, 1982; Zdrazil, 1988). Las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos dependen en gran medida de las condiciones utilizadas en la síntesis, el tipo de elementos y la composición del catalizador.

Los catalizadores másicos pueden también ser sintetizados siguiendo el método convencional de conversión de óxidos de metales de transición a sus respectivos sulfuros en una atmósfera reductora de H_2S (Zdrazil, 1988). Sin embargo, la sulfuración de los óxidos es difícil y no se realiza de manera regular (Wilkinson, *et al.*, 1997).

Sin embargo, se ha venido observando (De los Reyes 2007; Pawelec *et al.*, 2008) que si se calcinan los catalizadores que contienen rutenio no presentan las fases activas dispersas por lo que indicaría que se tendrían mejores resultados de actividad catalítica sin el paso de la calcinación pues se podría tener una sinterización de los materiales.

2.5.3 Soportes catalíticos en HDS

Los materiales nanoporosos han recibido mucha atención, debido a sus potenciales aplicaciones en procesos industriales (Davis, 2002); ejemplo de este tipo de materiales son: carbones activados, minerales arcillosos, geles inorgánicos tipo sílica gel, alúmina activada y zeolitas de aluminosilicatos. Estos sólidos con porosidad nanométrica son materiales de alto desempeño, dada su elevada área superficial (Davis, 2002). Recientemente se han propuesto diversos métodos para sintetizar y controlar la estructura porosa de estos materiales, entre los cuales se encuentran: impresión de sílica coloidal, patronaje de microesferas, andamiaje en sílica mesoporosa (Corma, 1997; Choi & Ryoo, 2003; Gierszal & Jaroniec, 2006; Joo *et al.*, 2001; Lu & Zhang, 2006) y laser con radiación microondas. En el frente



de este campo, materiales como carbones ordenados mesoporosos (Farzin Nejad *et al.*, 2013; Jun *et al.*, 2000; Zakhidov *et al.*, 1998), microporosos (Kyotani *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 2000; Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1998; Ryoo *et al.*, 1999; Soghrati *et al.*, 2012) y zeolitas mesoporosas uniformes han sido obtenidos (Huirache-Acuña *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2000).

En particular, el proceso sol-gel ha cobrado importancia en la síntesis de aerogeles, por su elevada continuidad porosa (Ryoo *et al.*, 1999). Los aerogeles de carbón presentan una forma monolítica, apariencia brillante y densidad entre 0.04 g/cm^3 y 1.3 g/cm^3 . Se forman tras la pirolisis de aerogeles poliméricos como la mezcla resorcinol - formaldehído, su estructura y propiedades dependen de la aglomeración uniforme de las partículas esféricas de carbón. Cada partícula individual de carbón contiene una malla entrelazada de placas cristalinas, con pequeños poros de aproximadamente 0.6 nm (Pekala & Alviso, 1992). El aerogel de carbón resultante presenta un área superficial de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de mesoporos de $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$. Soghrati *et al.*, (2012; 2013), realizaron el recubrimiento de monolitos de cordierita con nanotubos de carbón, utilizándolo como soporte en el proceso HDS, utilizando como fases activas especies de Co y Mo. Los resultados muestran un área superficial alta, con una buena distribución de poro después del pretratamiento ácido del soporte y una buena distribución de los nanotubos de carbón, sobre la superficie del sustrato monolítico; la actividad catalítica fue evaluada en la HDS de naftas, obteniéndose una reducción en el contenido de azufre de 2670 ppm a 13 ppm.

2.5.4 Soporte catalítico SBA 15 (Santa Barbara Amorphus)

La SBA 15 (Santa Bárbara Amorphus) es la segunda estructura más importante 2D de sílica hexagonal reportada por primera vez por Zhao *et al.*, en 1998. Es un material mesoporoso que posee un ordenamiento hexagonal de canales tubulares de distribución uniforme con diámetros de poro que oscilan entre los $6.5\text{-}10\text{nm}$ cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm en 2 dimensiones (Taguchi & Schuth, 2005). Este arreglo puede ser controlado por las condiciones de síntesis y factores como el tipo de copolímero usado en la obtención de SBA 15. Sus mesoporos



ordenados y conectados hexagonalmente facilitan la difusión en toda la estructura, lo cual representa una ventaja para procesos de catálisis. Esta estructura se caracteriza por tener un área superficial específica alta (600-1000 m²/g) la cual presenta una estabilidad hidrotérmica elevada en comparación con otras estructuras (Shah *et al.*, 2007).

La SBA 15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 5). Los surfactantes copoliméricos de tres bloques (PEO-PPO-PEO), de bajo peso molecular en medio ácido utilizados en la síntesis de estructuras hexagonales mesoporosas tienen la ventaja de tener tamaños de poro más largos y uniformes, volumen de poro mayor (arriba de 2.5 cm³/g), espaciamientos de mayor tamaño (104-320 Å) y paredes más gruesas (31-64 Å) (Zhao *et al.*, 1997).

El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimicen el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura ordenada de forma hexagonal.

Durante la etapa de madurado adquiere sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

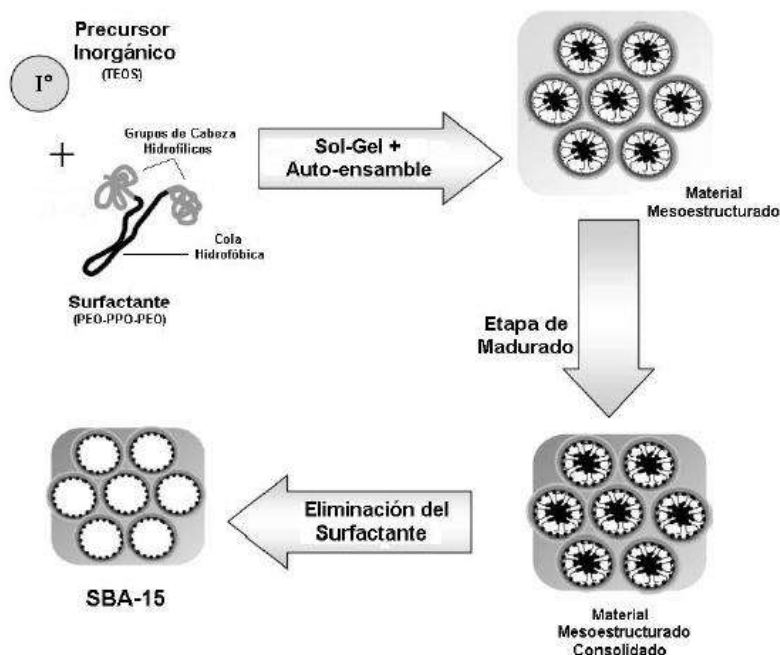


Figura 5. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA 15 (Huirache *et al.*, 2013)

2.6 Sales precursoras y su importancia

Es un hecho establecido en la práctica industrial y en la investigación científica de materiales catalíticos, que el tipo de sal precursora, fuente del metal activo, tiene un efecto significativo sobre el desempeño del catalizador final. Variables como actividad, selectividad, desactivación, entre otras se ven influenciadas por el tipo de sal precursora utilizada (Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; Pekala & Alviso, 1992; Ren *et al.*, 2007; Wang & Lu, 1998; Xiong *et al.*, 2010). Impurezas y subproductos de reacción generados según la utilización de una sal determinada, deben ser minimizados para que no participen ampliamente en el bloqueo de los sitios activos en la estructura del catalizador.

En la literatura se encuentran nitratos (Bartsch & Tanielian, 1977; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; Puello-Polo & Brito, 2008, 2010; Ramselaar *et al.*, 1989; Ren *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1997; Spojakina *et al.*, 2005), sulfatos (Bezverkhyy *et al.*, 2004; Kibsgaard *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2005; Puello-Polo & Brito, 2008; 2010), cloruros (Kibsgaard *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2007), heteropoliácidos (Araki *et al.*, 2002), oxalatos (Pérez-Cabero *et al.*,



2004; Quartararo *et al.*, 2000), y otros menos comunes como citrato amónico (Park, 2009), ftalocianina y carbonato de hierro (Pérez-Cabero *et al.*, 2004).

En la preparación de catalizadores de molibdeno, la sal precursora más utilizada es el heptamolibdato de amonio (Bartsch & Tanielian, 1977; Bezverkhyy *et al.*, 2004; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Kibsgaard *et al.*, 2010; Kusama *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2005; McCarty *et al.*, 1985; Park, 2009; Pecoraro & Chianelli, 1981; Pérez-Cabero *et al.*, 2004; Puello-Polo & Brito, 2008; Quartararo *et al.*, 2000; Ramselaar *et al.*, 1989; Ren *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1997; Spojakina *et al.*, 2005). El uso extendido de este precursor se fundamenta en los resultados satisfactorios obtenidos con el mismo, en términos de estructura cristalina y dispersión de las fases activas, además de su disponibilidad económica y facilidad de manejo.

Para los catalizadores que se preparan de níquel, la principal sal precursora es el nitrato $[Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O]$, ya que muestran un transporte químico para el mono cristal de NiS_2 , analizado por Bouchard en 1968. Para los catalizadores de rutenio, se ha utilizado $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (Harvey *et al.*, 1985; Mitchell *et al.*, 1984), $Ru(NH_3)_6Cl_3$ (Harvey *et al.*, 1985), $Ru_3(CO)_{12}$ (De los Reyes *et al.*, 1991; Ishihara *et al.*, 1994), acetato de Ru (III) (Mitchell *et al.*, 1984), y acetilacetato de Ru (III) (Harvey *et al.*, 1985; De los Reyes *et al.*, 1990; Ishihara *et al.*, 1994; Vit *et al.*, 2004; 2005). Aunque se ha venido usando la sal precursora de $RuCl_3 \cdot H_2O$ por accesibilidad, anteriormente reportado por Pawelec *et al.*, (2008) para un catalizador soportado en alúmina.

2.6.1 Agente quelante

Un agente quelante es una sustancia que permite la formación de complejos de coordinación con iones de metales pesados, llamado quelato. Los metales pesados pueden reaccionar con ligandos que contienen O, S y N, que pueden formar enlaces de $-OH$, $-COO^-$, OPO_3H^- , $>C=O$, $-SH$, $-S-S-$. Los quelatos son complejos formados por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales.

Klimov *et al.*, (2010), ha estudiado la adición de un agente quelante como el ácido cítrico ($C_8H_6O_7$) en la síntesis de un catalizador de CoMo. En su estudio demuestra, mediante técnicas de caracterización, que el agente quelante no presenta ningún



cambio estructural en el catalizador, permite una mejor dispersión de las fases activas y, después de la sulfuración, demostró una actividad muy alta en la HDS, ya que es capaz de producir diésel con entre 50-10 ppm de azufre; por lo tanto, se ha decidido utilizar este agente quelante, ácido cítrico, para obtener mejores resultados.

2.7 Sulfuros de metales de transición (SMT)

Otro aspecto fundamental en los procesos catalíticos de HDS, lo constituye el agente sulfurante. Para que los sistemas catalíticos presenten su mayor actividad, estos deben ser presulfurados antes de llevar a cabo las reacciones de HDS (Khodadadian *et al.*, 2011). El proceso de presulfuración consiste en llevar la fase metálica del metal activo a disulfuro metálico, formando la fase activa útil para HDS. Existen dos métodos comunes para este fin: sulfuración en fase gaseosa y sulfuración en fase líquida (Khodadadian *et al.*, 2011). La sulfuración en fase gaseosa consiste en hacer pasar una corriente de (H_2S/H_2) o (CS_2/H_2) sobre el catalizador a $400^\circ C$ durante 2 h (Bartsch & Tanielian, 1977; Pecoraro & Chianelli, 1981; Ramselaar *et al.*, 1989; Bezverkhyy *et al.*, 2004; Galarraga & de Agudelo, 1992; Isoda *et al.*, 1998; Scott *et al.*, 1997). Este es el tipo de presulfuración más aplicado en investigación científica, no obstante, en la práctica industrial rara vez se utiliza este método y en su lugar se utiliza agentes sulfurantes en fase líquida (Aimin & Ping, 2006). Adicionalmente, otro tipo de agentes sulfurantes son: mercaptanos, polisulfuros y sulfóxidos (Khodadadian *et al.*, 2011). La cantidad de azufre que se proporciona al catalizador, depende de las relaciones estequiométricas derivadas del contenido de metal activo. Es común aplicar un exceso para garantizar sulfuración completa.

Se ha mostrado que la sulfuración mediante compuestos organosulfurados, como dimetildisulfuro (DMDS) y dimetilsulfuro (DMS), genera catalizadores con mayor actividad en comparación a la sulfuración con (H_2S/H_2) (Aimin & Ping, 2006). Tanto DMDS como DMS son utilizados comúnmente en la práctica industrial y de manera más reciente en la investigación científica. Topsøe *et al.*, (2011), han encontrado por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) que el tipo de agente



sulfurante afecta el tamaño y forma de los clústers resultantes de MoS_2 . En otros trabajos (Ge *et al.*, 2008; 2009; 2010) han utilizado tiosulfato de amonio como agente sulfurante, para catalizadores de Mo en HDS de tiofeno. Sus resultados demostraron una menor actividad de HDS comparado con la presulfuración con (H_2S/H_2). Las causas de esta diversidad en actividad catalítica es aún materia de especulación. Los trabajos más recientes (Topsøe *et al.*, 2011) han utilizado simulaciones moleculares TFD para dilucidar las causas de tales efectos a partir de primeros principios.

Los catalizadores más utilizados en procesos de HDS, son sistemas basados en MoS_2 (Ertl *et al.*, 2008; Topsøe *et al.*, 1996). Este compuesto presenta una actividad sobresaliente para HDS entre los sulfuros de metales de transición (Pecoraro & Chianelli, 1981; Topsøe *et al.*, 1996), y un costo relativamente bajo del molibdeno. Se ha demostrado que otros metales como Co y Ni, al ser combinados con el MoS_2 , aumenta su actividad de HDS, además se nota que la forma cristalina de las fases activas, la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición y las propiedades catalíticas de los sistemas CoNiMo/Carbon- Al_2O_3 , influyen sobre la actividad catalítica y las reacciones de hidrogenación (Nikulshin *et al.*, 2014; Pecoraro & Chianelli, 1981). Este tipo de sistemas catalíticos son muy activos para procesar crudos convencionales livianos, sin embargo, presentan baja actividad frente a los compuestos de azufre altamente refractario, como BT y DBT (Furimsky, 2003). Para aumentar la actividad y selectividad de un catalizador, ante un grupo de compuestos resistentes, existen dos factores de rigor que suelen analizarse: la selección de un metal promotor y de un soporte adecuado (Knudsen *et al.*, 1999; Topsøe *et al.*, 1996).

Nikulshin *et al.*, (2014), estudiaron la relación entre la morfología de las fases activas y las propiedades catalíticas de los sistemas CoNiMo/Carbon- Al_2O_3 en el proceso de HDS. Los resultados indicaron que la actividad catalítica en la HDS y las reacciones de hidrogenación, dependen de la forma cristalina de la fase activa y a la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición.

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática (Pecoraro y Chianelli, 1981; Chianelli, *et al.*,



2002), como una función de la posición del metal en la tabla periódica, obteniendo una curva “tipo volcán” como se muestra en la figura 6.

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activos, 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, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Se puede apreciar en la figura siguiente, que destaca ampliamente el sulfuro de rutenio (Ru), por lo que este es el principal sulfuro empleado en el presente proyecto.

- Primera fila (3d): $Cr_2S_3 > NiS > Co_9S_8 > TiS_x > FeS > TaS_2 > MnS$
- Segunda fila (4d): $RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS > MoS_2 > NbS_2 > ZrS_2$
- Tercera fila (5d): $OsS_x > IrS_x > ReS_2 > PtS > WS_2 > VS$

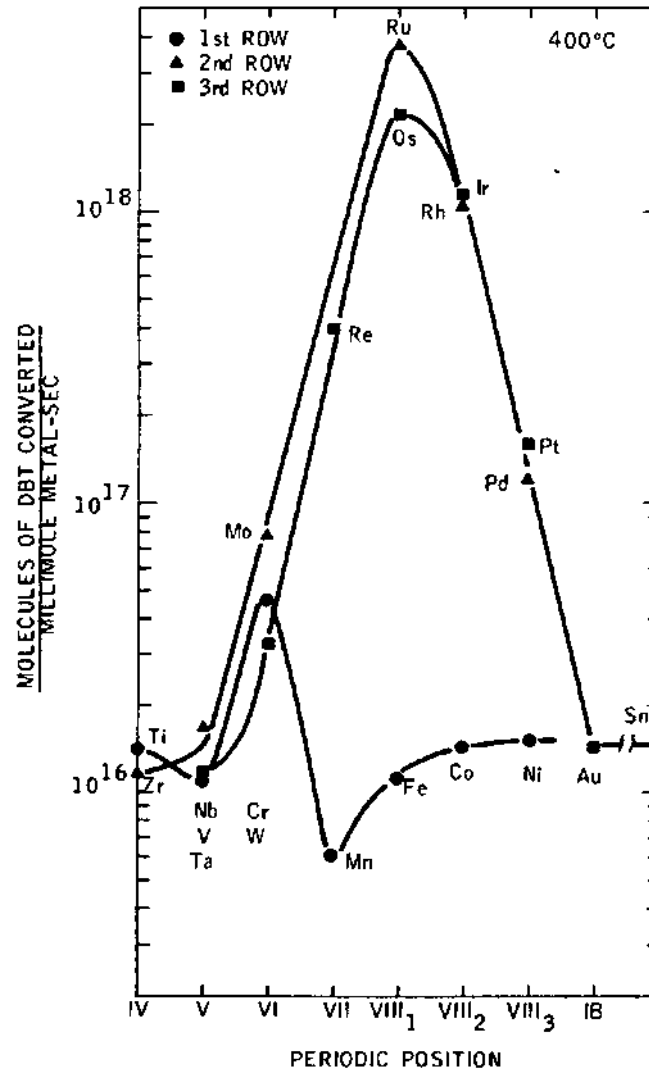


Figura 6. Variación de la actividad de HDS de DBT para diferentes sulfuros de metales de transición (Chianelli, *et al.*; 2002).

2.8 Estructura de los sulfuros de molibdeno y rutenio

El MoS_2 y WS_2 pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 7), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals (Kabe, *et al.*, 1999). Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre.

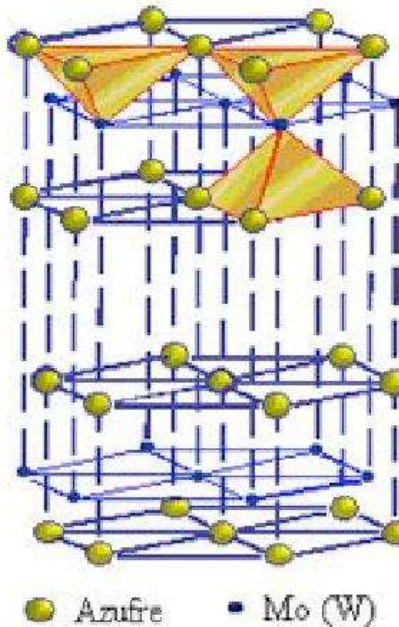


Figura 7. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo (Huirache *et al.*, 2011)

El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes. La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empacada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), como se mencionó anteriormente las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por esta razón el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por Daage y Chianelli, (1994).

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

- **Sitios arista:** situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la figura 8, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).
- **Sitios borde:** situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

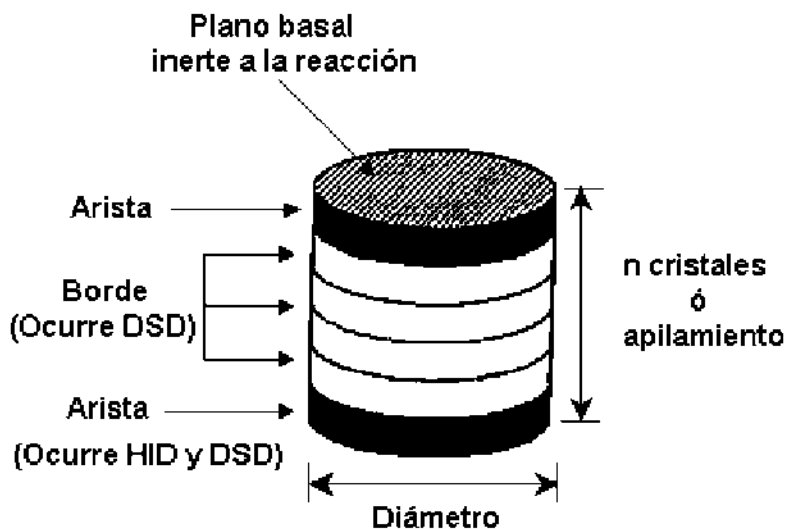


Figura 8. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Daage & Chianelli, 1994)

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de MoS_2 en la dirección [001].

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura (Olivas, *et al.*, 2000).

2.9 Mecanismo de reacción de HDS en MoS_2 promovido

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por Kabe, *et al.*, (1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetalicos, es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia. La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una

vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H₂S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H₂S para formar otra nueva vacancia (figura 9).

En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.

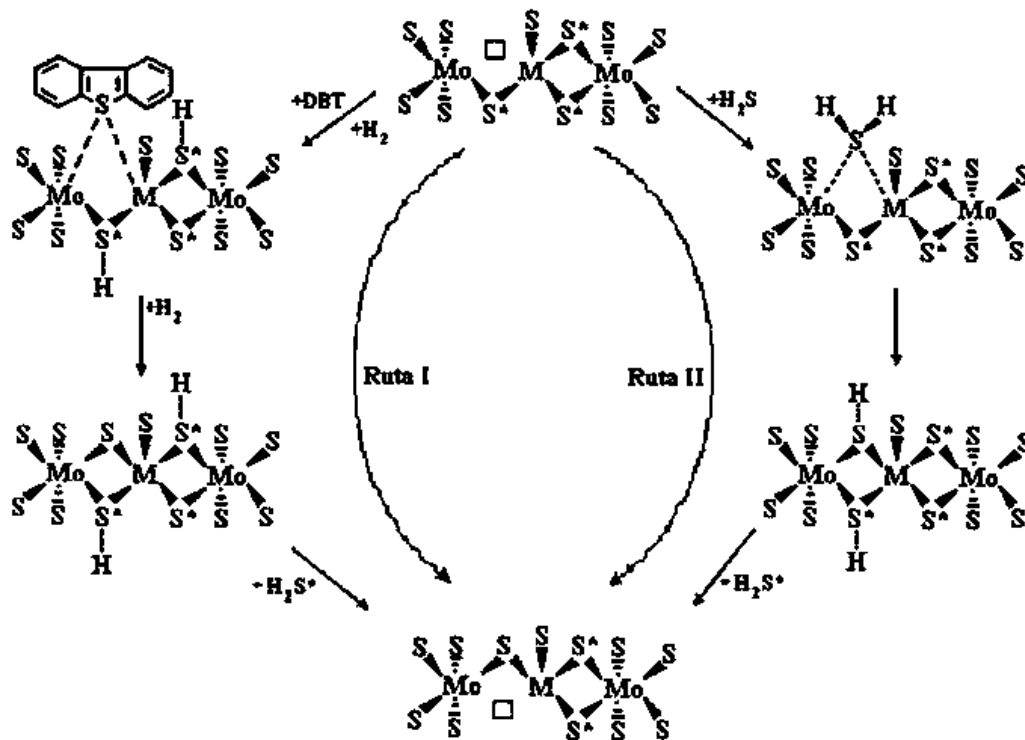


Figura 9. Mecanismo de HDS de DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Qian *et al.*, 1997)

Por lo tanto, puede ser asumido que una rápida adsorción/desorción de H₂S pudiera siempre tener lugar en la presencia de H₂S bajo condiciones de hidrotratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.

2.10 Efecto sinérgico en la HDS

Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han permanecido sin cambios por mucho tiempo, concentrándose en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de correlación entre características estructurales y la



actividad. Tales tipos de investigaciones han conducido a la formulación de varios modelos estructurales de los catalizadores entre los que destacan: “el modelo de la monocapa”, “el modelo de pseudo-intercalación”, “modelo de contacto sinérgico” y “el modelo de pseudo fase Co-Mo-S” ó “modelo de decoración”.

2.10.1 Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador $CoMo/Al_2O_3$ fue el modelo de la “monocapa” desarrollado por Schuit, *et al.*, (1973). En el estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH . Se propuso que la incorporación de iones de Mo^{6+} son compensados por una capa superficial de iones de O^{2-} en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co^{2+}), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, remplazando iones Al^{3+} . Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazó de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (figura 10).

De acuerdo a este modelo, iones sulfuro (S^{2-}) remplazan a iones oxígeno (O^{2-}) en la capa superficial hasta su sulfuración y debido a que los iones azufre son más grandes que los de oxígeno, puede ser incorporado en un máximo solo un ion azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de S^{2-} resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a Mo^{3+} . Debido a esta remoción de iones de azufre, se cree que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

2.10.2 Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) (Voorhoeve, *et al.*, 1971). Las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos

de Mo(W) tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2) en los bordes del cristal (figura 10).

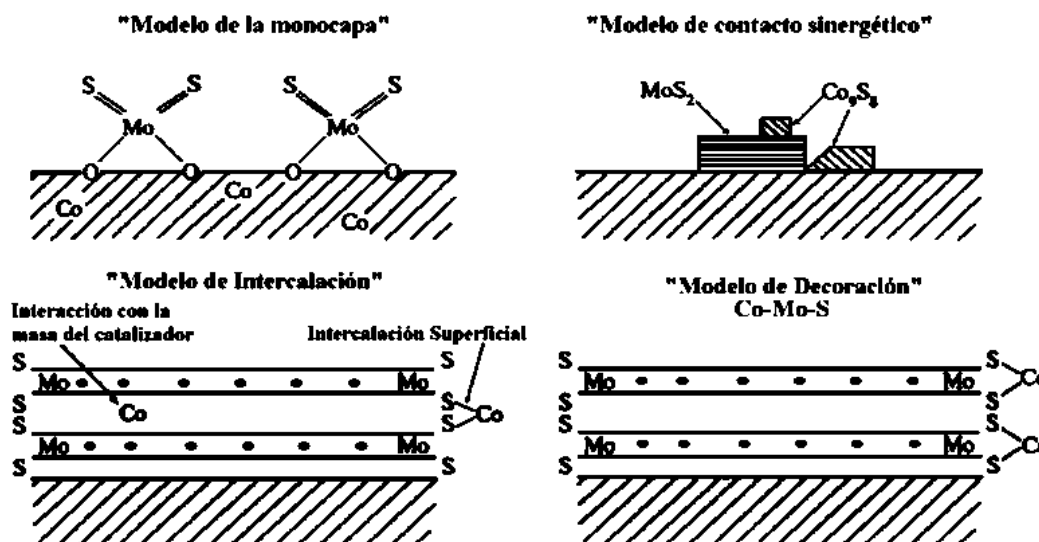


Figura 10. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos (Kabe *et al.*, 1999)

2.10.3 Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon, *et al.*, (1979), se basa en molibdeno en forma de MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 , se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 , en la que el sinergismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica (figura 10). Posteriormente, Karroua, *et al.*, (1993) propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co_9S_8 , y no entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Se sugiere que en condiciones



de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS.

2.10.4 Modelo de decoración o Modelo “Co-Mo-S”

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollado por Topsøe, *et al.*, (1996); en catalizadores soportados y no soportados, se sugirió que en catalizadores soportados la fase CoMoS está presente como una capa de S-MoS, en donde el Co se encuentra más probablemente en sitios de Mo. En catalizadores no soportados, la fase CoMoS probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de MoS_2 .



CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de soporte catalítico SBA 15

Mediante el proceso Sol-Gel, se preparan los soportes catalíticos de SBA 15, sílice mesoporosa hexagonal. Utilizando como precursor un copolímero de tres bloques (Pluronic 123, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) como agente director de estructura y el tetraetilortosilicato [TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$] como fuente de sílice. En una síntesis típica, el Pluronic P123 se disuelve con agua desionizada y HCl 4M a $35^\circ C$ agitando vigorosamente hasta la disolución completa del surfactante.



Figura 11. Disolución del copolímero de tres bloques Pluronic 123 en agua desionizada y HCL 4M

Posteriormente, se agrega a la solución el TEOS y la agitación de la mezcla se mantiene a $35^\circ C$ por 24 h. El gel de sílice obtenido se madura a $80^\circ C$ durante 24 h sin agitación. El sólido se recupera mediante filtración, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente por 12 h. Finalmente, el material se calcina a $550^\circ C$ por 6 h.

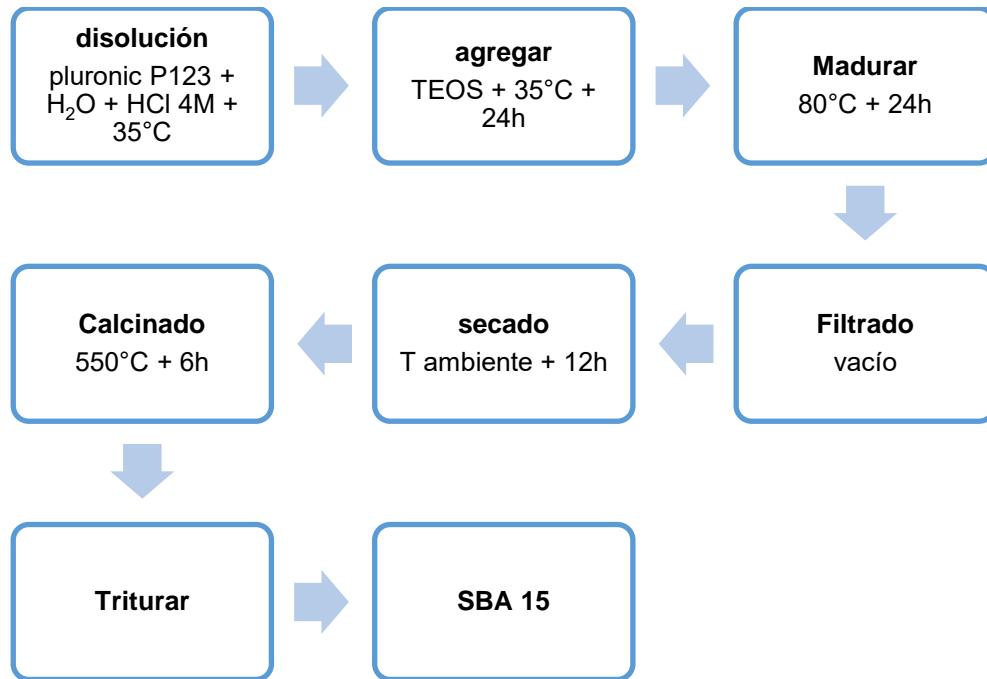


Figura 12. Diagrama de flujo para la síntesis del soporte catalítico SBA 15.

3.2 Preparación de catalizadores

Para la impregnación del metal, se realiza por el método de humedad incipiente. Como fuente de molibdeno se utiliza heptamolibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$, cloruro de rutenio $(RuCl_3 \cdot xH_2O)$ y nitrato de níquel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ como precursor de rutenio y de níquel respectivamente. También se le adicionó ácido cítrico $(C_8H_6O_7)$ como agente quelante.



Figura 13. Impregnación y secado de los catalizadores $RuMoNi$.



Se emplean relaciones atómicas Ru/Mo de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y una cantidad de 10%w de Ni en todos los catalizadores. Se realizó una solución empleando ambos precursores al mismo tiempo y se impregnó el soporte gota a gota con un determinado tiempo de reposo.

3.3 Activación de los catalizadores

Los catalizadores son activados en un horno tubular en una atmósfera con una mezcla de H_2S/S_2 desde temperatura ambiente hasta $400^\circ C$ durante 1 hora, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. Posteriormente, los materiales fueron almacenados en frascos de vidrio con hexadecano para evitar su oxidación. Este proceso se realiza antes de que se realice la reacción con el dibenzotiofeno, para la formación de las especies activas (sulfuros metálicos).

3.4 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT

Se evalúan las propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor tipo Batch de alta presión con 500 ppm de azufre (aprox. 0.226g de DBT), 100 ml de hexadecano y 0.25g de cada catalizador a las siguientes condiciones: temperatura de $320^\circ C$, presurizado con H_2 a 800 psi, con agitación constante de 700 rpm. El tiempo de reacción comprende 420 min. Los productos de reacción se analizaron con fin de determinar la conversión contra el tiempo; esto mediante un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer.

3.4.1 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)

Se utiliza la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) para evaluar la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores. Los productos y subproductos de reacción que se espera obtener son: bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). Mostrándose en la figura siguiente.

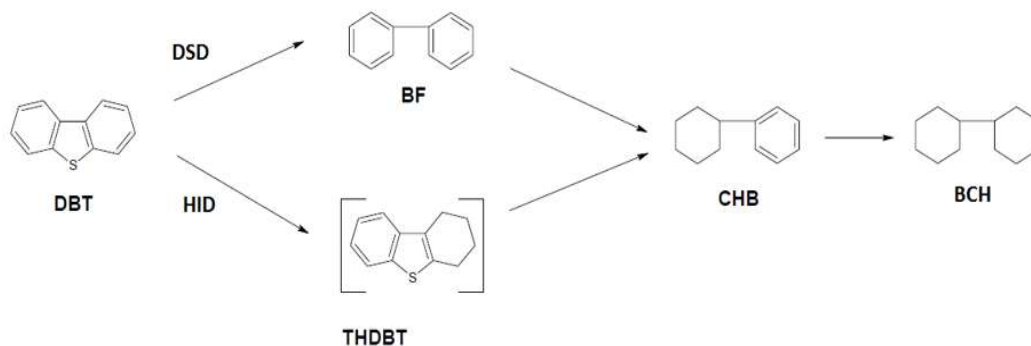


Figura 14. Esquema de reacción para la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) (Díaz *et al.*, 2014)

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se llevará a cabo a través de dos rutas diferentes:

- *Desulfuración Directa (DSD)*: Que involucra la hidrogenólisis de los enlaces C-S sin que ocurra la hidrogenación de los anillos aromáticos, conduciendo a la formación de Bifenilo (BF).
- *Hidrogenación (HID)*: Que requiere primeramente la saturación de los anillos aromáticos antes de que ocurra la desulfurización, donde se formará tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) seguido de su desulfurización a ciclohexilbenzeno (CHB) conduciendo a la formación de biciclohexilo (BCH).

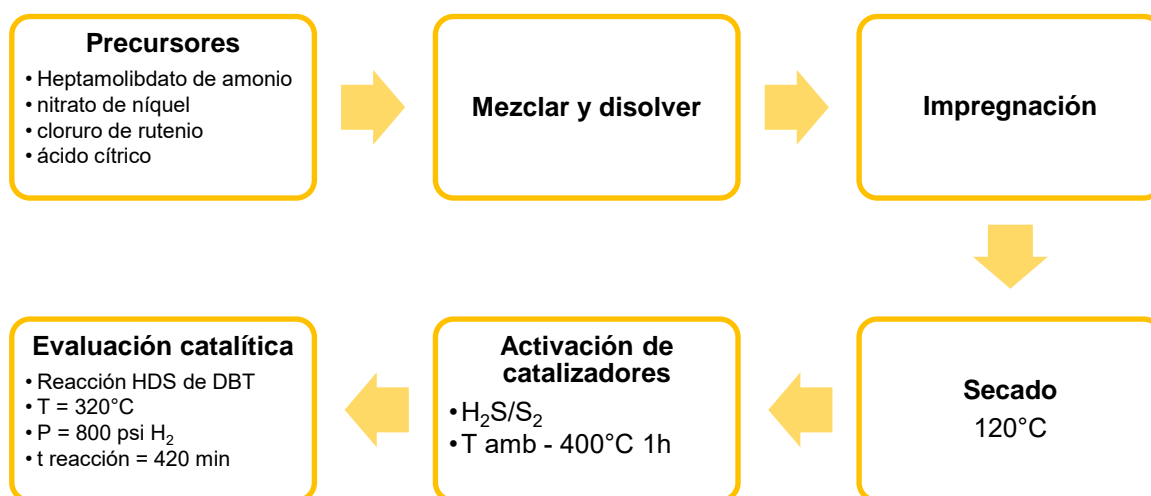


Figura 15. Diagrama de flujo general para los catalizadores RuMoNi



En la figura 15, se explican los procedimientos para la síntesis de los catalizadores propuestos en este proyecto. Cada destacar, que el ácido cítrico se utiliza como agente quelante.

3.4.2 Constante de velocidad de reacción de la HDS de DBT

De acuerdo a la literatura, se ha podido determinar que la HDS de DBT tiene un pseudoprimer orden con respecto al DBT, sin contar el tipo de catalizador utilizado, las condiciones de reacción ni el tipo de reactor (Hamdy *et. al.*, 2006). El consumo de H_2 se considera despreciable, ya que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de H_2 , ya que se encuentra en exceso. El modelo de pseudoprimer orden, ha sido ampliamente utilizado en la catálisis heterogénea para la HDS de DBT descrito por Yao *et. al.*, (2004) y Rivera *et. al.*, (2004). Este método involucra la integración de la ecuación de la velocidad de reacción (método integral) y la ajusta a los datos experimentales.

Para la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, se puede expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$\gamma_{DSD} = k_1[DBT]_t \quad \gamma_{HID} = k_2[DBT]_t \quad (4), (5)$$

Donde γ_{DSD} y γ_{HID} son: la velocidad de desulfurización directa (DSD) y la velocidad de hidrogenación (HID), k_1 y k_2 son las constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfurización directa e hidrogenación, $[DBT]_t$ es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido.

La velocidad global, γ_{TOTAL} , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfurización directa (γ_{DSD}) y la reacción de hidrogenación (γ_{HID}):

$$\gamma_{TOTAL} = \gamma_{DSD} + \gamma_{HID} \quad (6)$$

$$\gamma_{TOTAL} = k_1[DBT]_t + k_2[DBT]_t \quad (7)$$

$$\gamma_{TOTAL} = (k_1 + k_2)[DBT]_t \quad (8)$$

Si consideramos que la constante de velocidad total involucra solamente las constantes de cada ruta y despreciamos los efectos negativos como la desactivación por H_2S , entonces la constante de velocidad total será:



$$k_{ap} = (k_1 + k_2) \quad (9)$$

Donde k_{ap} es la constante de velocidad aparente y la reacción total quedará:

$$r_{TOTAL} = k_{ap}[DBT]_t \quad (10)$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]_t}{dt} = -k_{ap}[DBT]_t \quad (11)$$

Si la condición inicial es $[DBT]_t = [DBT]_0$, la integración de esta ecuación queda de la siguiente forma:

$$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0} = -k_{ap}t \quad (12)$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del $\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$ contra t . De esta correlación lineal se verifica que la linealidad sea aceptable.

3.4.3 Selectividad catalítica

Debido a que ambas rutas son paralelas, la selectividad se determina tomando en cuenta los productos y subproductos obtenidos:

- Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)
- Bifenilo (BF)
- Ciclohexilbenceno (CHB)
- Bíciclohexilo (BCH)

La selectividad se calcula usando la siguiente fórmula:

$$\text{selectividad} = \frac{[BCH] + [CHB]}{[BF]} \quad (13)$$



3.5 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores RuMoNi fueron analizados en diferentes técnicas de caracterización con la finalidad de estudiar sus propiedades fisicoquímicas, tales como: composición, estructura, morfología, etc. a partir de una interacción de una señal sobre el material a analizar. Algunas de las técnicas fueron:

- Espectroscopia Raman (Raman Spectroscopy)
- Espectroscopia DRIFTS de CO adsorbido (Diffuse reflectance infrared Fourier Transform [DRIFT] Spectroscopy of Adsorbed CO)
- Difracción de rayos X (X-ray diffraction XRD).
- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS)
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High-Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM)
- Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM)

3.5.1 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la 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 independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

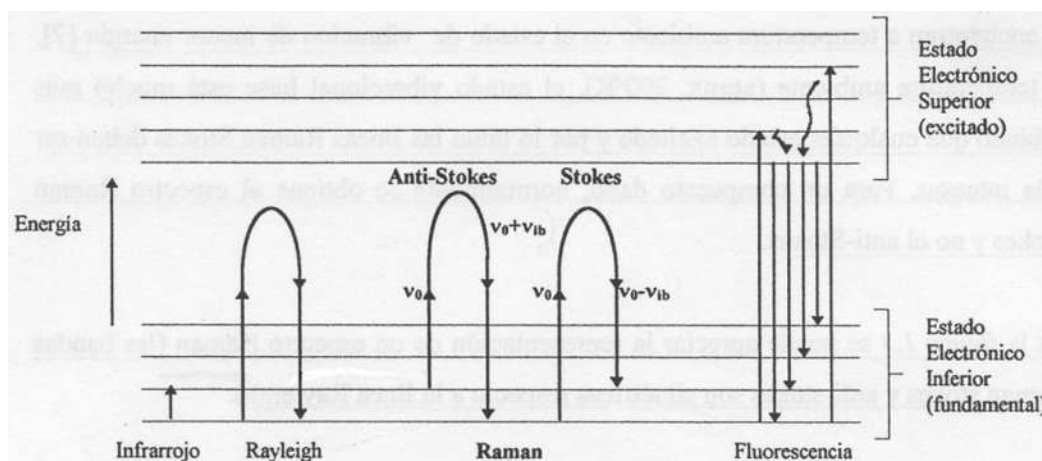


Figura 16. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia (Fundamentos de Espectroscopia Raman, 2012)

La espectroscopia Raman es una técnica que tiene ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. Otras técnicas de análisis son más restrictivas: la difracción de rayos X sólo permite determinar la composición a nivel atómico de cristales y aleaciones inorgánicas de compuestos sólidos superficiales y necesita de ultra vacío, la espectroscopia de infrarrojo permite analizar la composición química de sólidos orgánicos e inorgánicos pero requiere la preparación de muestras muy delgadas para que sean transparentes al IR, la fluorescencia de rayos X permite sólo análisis por elemento de sólidos, requiere de vacío y protección para el operario, etc. Además, todas estas técnicas mencionadas anteriormente requieren unos equipos de análisis de valor similar o superior al necesario para llevar a cabo el análisis Raman.

Es por tanto claro que la espectroscopia Raman es una de las técnicas analíticas más potentes de las existentes en la actualidad. Sin embargo, hay que destacar que la espectroscopia Raman es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica debido a que está basada en las vibraciones moleculares y estas tienen lugar en cualquier cuerpo.



Algunos de sus campos de aplicación son los siguientes:

- Industria petroquímica: la espectroscopia Raman fue introducida en esta industria hace más de 20 años para resolver problemas de control de calidad en polímeros y emulsiones. También ayuda a resolver problemas de desactivación de catalizadores o su contaminación.
- Aplicaciones biomédicas: el uso de la técnica ha destacado en el estudio de proteínas estructuras polipépticas en su estado fisiológico natural. Variaciones de esta técnica han sido exitosamente usadas en la determinación de colesterol, lípidos, inmunoglobulina, oligosacáridos y otras moléculas biológicamente activas.
- Industria alimentaria: esta técnica se ha usado en la industria de alimentos para determinar la presencia de macro-componentes tales como proteínas, lípidos, carbohidratos y agua.
- Medio ambiente: la espectroscopia Raman ha sido usada para analizar compuestos orgánicos o inorgánicos en suelos y aguas y determinar su contaminación por complejos metálicos, fenoles, ácidos poliorgánicos e hidrocarburos.
- Análisis de polímeros: estudio y caracterización de la cristalinidad en polímeros.
- Identificación de materiales pictóricos: esta técnica tiene un amplio campo de aplicaciones a desarrollar en el mundo del arte que resultan muy útiles tanto para el conocimiento de la de historia del arte como para los trabajos de conservación y restauración de las obras analizadas.

Como se observa en la siguiente figura, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

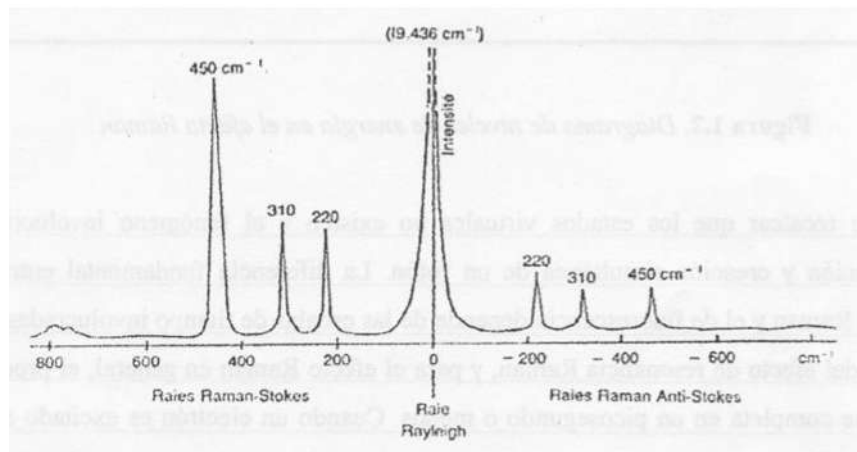


Figura 17. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes (Fundamentos de Espectroscopia Raman, 2012)

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz.

3.5.2 Espectroscopia DRIFTS de CO adsorbido

La espectroscopia vibracional proporciona el medio más definitivo para la identificación de las especies de la superficie generadas sobre la adsorción molecular y la especie por las reacciones superficiales. En principio, cualquier técnica que se puede utilizar para obtener datos de vibración a partir de muestras en fase sólida o gas puede ser aplicada para el estudio de las superficies. Hay diversas técnicas para analizar el IR que pueden implementar el estudio de adsorbatos en la superficie. Para muestras sólidas que poseen una elevada superficie, se puede emplear la Espectroscopia IR de reflectancia difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS) en la que se recoge la radiación IR difusamente dispersada por una muestra. Esta modificación de la técnica de IR puede emplearse con muestras catalíticas de gran área superficial, que no sean lo suficientemente transparentes.

Uno de los principales ejemplos en la que la espectroscopia vibracional ha contribuido de manera significativa a la comprensión de la química de superficies de un material adsorbido es en la adsorción molecular de CO en las superficies metálicas. El monóxido de carbono (CO) adsorbido, por lo general, da lugar a interacciones fuertes entre el metal-carbono, por lo que permite analizar mediante los espectros IR. La interpretación de los espectros de CO de las superficies de las muestras adsorbidas nos da información acerca de los complejos de coordinación inorgánicos presentes en la superficie.

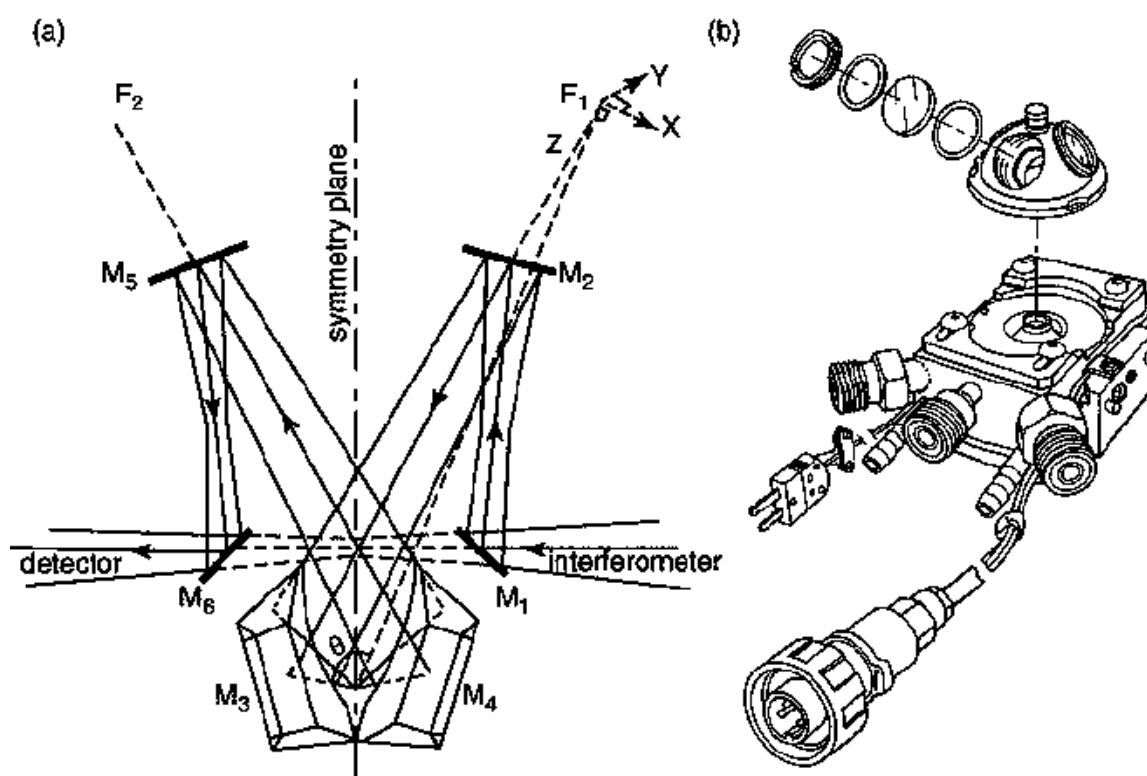


Figura 18. (a) Diagrama óptico de la celda Harrick utilizada para el DRIFTS. (b) La celda Harrick para reacciones de alta presión/alta temperatura (HTHP, por sus siglas en inglés) utilizada para el estudio DRIFTS para materiales en polvo. La extra ventana se puede utilizar para acceder al lecho de polvo con una fuente de luz externa. (Moradi *et al.*, 1994)

Los recientes progresos en la catálisis heterogénea incluye montajes experimentales que facilitan la medición simultánea de ambas especies gaseosas adsorbidas y combinando espectroscopia infrarroja y espectroscopia de masas o cromatografía de gases, algunas de las cuales son mediciones *in situ*. A menudo,

la espectroscopia FTIR de reflectancia difusa se emplea para catalizadores nanoestructurados.

3.5.3 Difracción de rayos X

El método de difracción por rayos X permite encontrar un conjunto de todos los máximos de difracción que constituye una huella de identificación de cada material, logrando una identificación completa de los materiales de una muestra.

Este procedimiento de análisis permite determinar no sólo la presencia de los elementos químicos que la forman, si no también se constata que estos elementos estén asociados de acuerdo a la estructura cristalográfica deseada. La difracción de rayos X es una técnica alternativa para la identificación de minerales, presentando ventajas sobre las técnicas de análisis químico, tanto a nivel de simplicidad para la preparación de las muestras como en la mayor información suministrada.

Es un técnica muy versátil, además de bastante exacta para la determinación de estructuras cristalinas, la pureza y las distintas fases que presente un material. Es un equipo de fácil manejo, pues con los avances tecnológicos actuales han ayudado y contribuido a que se tenga una basta y completa base de datos de diversos materiales y compuestos. El plano difractado es muy importante para los cálculos, así como los datos obtenidos de la red cristalina.

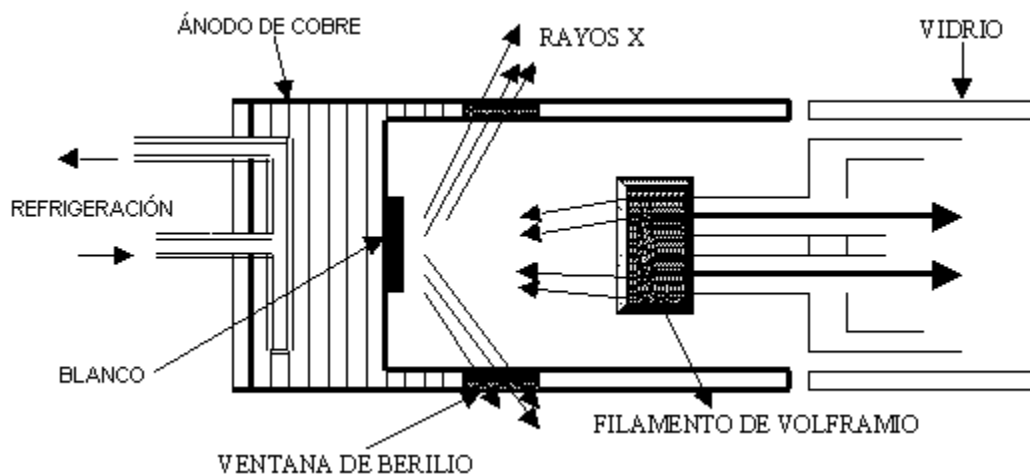


Figura 19. Funcionamiento del difractómetro convencional (Viloria & Saavedra, 1998)



La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Algunas de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X son:

Identificación de fases. Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la difracción de polvos, esta base de datos contiene datos de d - I además de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc. A partir del difractograma de una muestra, la búsqueda se realiza mediante ordenador y consiste en identificar los patrones que mejor se ajustan a los picos del difractograma imponiendo restricciones en la composición química de la fase (si se conocen) o mediante los picos de mayor intensidad en el difractograma.

Pureza de muestras. En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente va a contribuir al patrón de difracción de rayos X global. En química preparativa de materiales esto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto. La difracción de rayos X también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo, esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende de Z .

Medida de tensiones. Es importante destacar que sólo un conjunto de granos contribuyen a una reflexión hkl particular en la geometría adecuada: Si el stress es de tensión como en este caso d_i varía con ψ (psi) siendo menor que d_0 para planos paralelos a la superficie y aumentando progresivamente conforme se aproximan a



la orientación perpendicular a la tensión aplicada. En la práctica el stress se determina a partir de la posición 2θ de una única reflexión midiendo el espaciado a diferentes valores de ψ (diferentes orientaciones de la muestra).

Análisis cuantitativo. Los métodos de análisis cuantitativo basados en la difracción de rayos X pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma. Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran:

- *método de difracción-absorción:* se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibrado.

- *método de la adición estándar:* en la mezcla debe existir una fase de referencia (i) con un pico no solapado con ningún pico de la fase a analizar (j).

El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos: químicamente estable, sin picos solapados con la fase analizada, sin orientación preferente, etc.

Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran:

- *método de descomposición del difractograma.* Se basa en la separación del difractograma en difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores.

- *método de Rietveld.* En este caso, se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. La información cuantitativa de cada fase se obtiene de los valores de los factores de escala.

Determinación de estructuras cristalinas. Si se conocen los valores de los ángulos de Bragg (o de manera equivalente el espaciado) y los valores de hkl de las reflexiones de un difractograma es posible obtener las constantes de celda. Para obtener los parámetros de celda, es necesario lograr el indexado del patrón de



difracción: asignación de índices de Miller a todas las reflexiones del difractograma. En el caso de cristales cúbicos la relación que se obtiene combinando la ecuación de Bragg, a partir de los ángulos 2θ del patrón de difracción se pueden tabular $\sin^2 2\theta$, si es cúbico la relación entre esos valores son números muy sencillos y se pueden obtener los valores para hkl . Una vez obtenido el indexado calcular el valor del parámetro de red es inmediato.

Estudio de texturas. Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee orientación preferente o textura. La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción. La orientación preferente es un fenómeno muy frecuente, en metales, materiales cerámicos, películas semiconductoras y recubrimientos en general entre otros. De hecho, la presencia de orientación preferente es la regla habitual, no la excepción.

Difracción de Rayos X a Temperatura variable. La DRX puede realizarse sometiendo la muestra a un programa de T controlado. De esta manera es posible realizar estudios como los siguientes:

- Es posible seguir el grado de avance de una reacción química. Se puede hacer a T constante o calentando a velocidad de calentamiento constante. Sin embargo, para realizar esto con una razonable resolución en T es necesario usar una fuente de rayos X de alta intensidad preferiblemente con un detector sensible a la posición. Después de completar la reacción a una T particular la T puede bajarse a diferentes velocidades con objeto de comprobar si la reacción es reversible o si el producto de reacción sufre alguna transformación de fase al enfriarse.
- La DRX puede utilizarse para seguir las transiciones de fase. Así por ejemplo se ha estudiado la reacción de Ni con una aleación de Sn-Pb fundida (60% en peso de Sn). El proceso se realizó en modo isoterma.



- También es posible el estudio de disoluciones sólidas. Una disolución sólida contiene un soluto B distribuido de forma aleatoria en un disolvente A bien en los huecos o sustituyendo a los átomos o iones. Debido a esa distribución aleatoria el soluto no da lugar a nuevos picos de difracción sino que el efecto que produce es desplazar la posición de los 26 picos ligeramente. En una disolución sólida de tipo intersticial el efecto que produce el soluto es un incremento en las constantes de red y por tanto un desplazamiento de las posiciones de los picos a valores menores de 2θ .
- La DRX se puede utilizar para medir el tamaño de grano hasta aprox. 1000 Å. El tamaño de grano se determina a partir de la anchura de un pico después de corregir la anchura debida al instrumento. Esto se hace mediante la fórmula de Scherrer utilizando la anchura a mitad de altura de un pico, en general a menor tamaño de grano picos más anchos.

Dispersión de rayos X a bajo ángulo. La dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de rayos X monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna. Esta técnica se emplea en partículas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 50 nm en materiales tales como: cristales líquidos, películas de polímeros, microemulsiones, catalizadores, proteínas, virus, etc. El equipo necesario para realizar este tipo de análisis tiene diferencias notables respecto a un difractómetro convencional. Es necesario un haz de rayos X muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el fondo. Es necesario también que exista vacío desde la fuente de rayos X hasta el detector, además se utiliza un detector PSD. La interpretación de los datos SAXS puede ser realmente compleja; en los casos más favorables es posible utilizar métodos directos en los que se interpretan los datos (corregidos con el fondo) sin manipulación o también es posible aplicarles la



transformada de Fourier para obtener información del espacio real de manera análoga a la Microscopía de Transmisión Electrónica.

3.5.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Esta técnica de análisis es la más utilizada para el análisis superficial porque se puede aplicar a una amplia gama de materiales y proporciona valiosa información de estado cuantitativo y química de las superficies. La profundidad media del análisis para una medición XPS es de aproximadamente 5nm. El instrumental del XPS proporciona la capacidad de obtener espectros con una resolución espacial lateral tan pequeña como de 7.5 micras. La información XPS proporciona datos sobre las capas superficiales o estructuras de película delgada y es importante para muchas aplicaciones industriales y de investigación, donde la superficie o la composición de la película delgada juega un papel crítico en el rendimiento incluyendo: nanomateriales, la energía fotovoltaica, la catálisis, la corrosión, adherencia, dispositivos electrónicos y embalajes, medios magnéticos, la tecnología de visualización, tratamientos de superficie y recubrimientos de película delgada utilizados para numerosas aplicaciones.

A partir de la energía de enlace y la intensidad de un pico de fotoelectrones, la identidad elemental, estado químico y la cantidad de un elemento detectado pueden ser determinadas. Los instrumentos XPS funcionan de una manera análoga a los instrumentos de SEM que utilizan un haz de electrones finamente enfocado para crear imágenes, igualmente en XPS un haz de rayos X finamente enfocado escanea la muestra para crear imágenes de electrones secundarios para la visualización de la muestra y los espectros de punto o imágenes para el análisis de la composición. El tamaño del haz de rayos X se puede aumentar para apoyar el análisis eficiente de las muestras más grandes con composición homogénea. En contraste con SEM, XPS tiene una profundidad de análisis de 5 nm y, por lo tanto, es más adecuada para el análisis de la composición de las capas ultrafinas y delgadas propiedades características de la microescala.

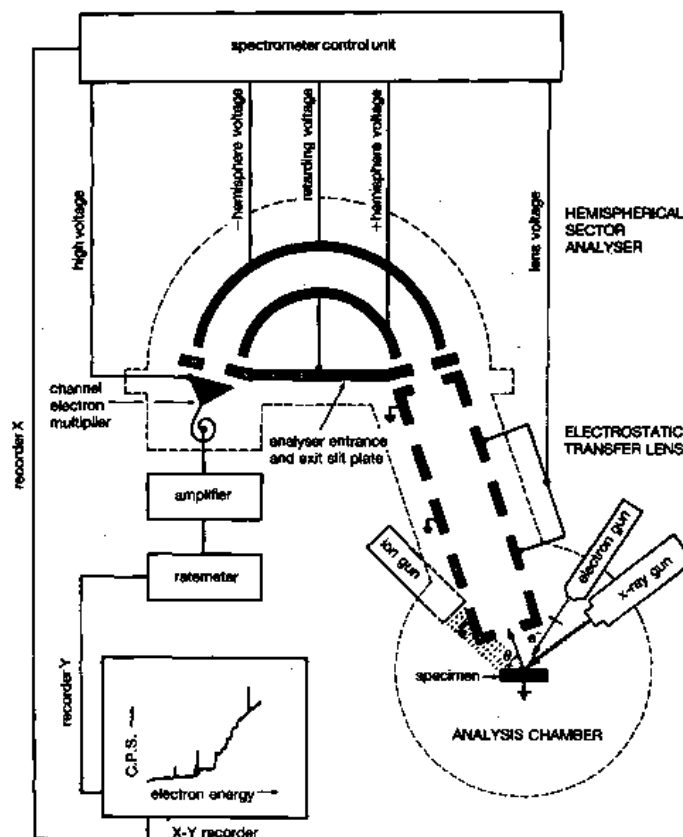


Figura 20. Diagrama estructural de un espectrómetro de XPS (Moulder, 1992)

3.5.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Es una técnica de caracterización para obtener imagen mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta ampliamente utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos como los semiconductores y los metales. Actualmente, se alcanza una resolución de 0.8\AA (0.08 nm) y para utilizar esta resolución directamente con el TEM, se debe utilizar correctores para la aberración esférica. A través del desarrollo de nuevos correctores, además de la aberración esférica y la aberración cromática, a veces se puede obtener hasta una resolución de 0.5\AA (0.05 nm). A estas escalas pequeñas se pueden obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos.

Una de las dificultades del HRTEM es que la formación de la imagen depende de contraste de fase y no generada por las diferencias de amplitud. No es siempre fácil



interpretable como la imagen ha sido influida por las fuertes aberraciones de las lentes. Una aberración mayor es causada por el enfoque y el astigmatismo, que a menudo puede ser estimada a partir de la transformada de Fourier de la imagen HRTEM.



Figura 21. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Las aplicaciones de esta técnica incluyen la identificación de defectos en la red cristalina. Al seleccionar cuidadosamente la orientación de la muestra, es posible no solo para determinar el tipo de defecto presente. Si la muestra se oriente de tal modo que un plano particular sea ligeramente inclinado lejos del ángulo de difracción más fuerte (conocido como el ángulo de Bragg) y cualquier distorsión del plano de cristal que se inclina localmente para el ángulo de Bragg producirá particularmente fuerte variaciones. Sin embargo, los defectos que producen solamente el desplazamiento de los átomos que estén inclinados hacia el ángulo de Bragg.



Para aumentos más pequeños depende de la absorción de electrones en el material, debido al grosor y a la composición del mismo. A mayores aumentos, las interacciones de onda modulan la intensidad de la imagen, lo que requiere un análisis de las imágenes observadas. Los modos alternativos permiten al TEM la identificación de sustancias químicas, la orientación de los cristales, la estructura electrónica y el desplazamiento de electrones inducidos en la fase así como la formación de imágenes basada en la absorción regular.

El TEM forma parte de un método de análisis importante por la variedad de campos científicos en los que es aplicado, como en las ciencias biológicas, químicas y físicas. Se pueden encontrar aplicaciones en la investigación del cáncer, la virología, la ciencia de los materiales, la contaminación, la nanotecnología y la investigación de semiconductores.

3.5.6 Microscopia electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido produce imágenes de una muestra mediante el escaneo de un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo información sobre la superficie de la muestra, como su topografía y composición. Las muestras pueden observarse en alto vacío, en bajo vacío, en condiciones de humedad y en una amplia gama de temperaturas criogénicas o elevadas. El modo más común del SEM es la detección de los electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones. El número de electrones secundarios que pueden ser detectados depende del ángulo de la muestra. Mediante la exploración de la muestra y la recogida de los electrones secundarios que son emitidos mediante un detector especial, se crea una imagen de la topografía de la superficie.

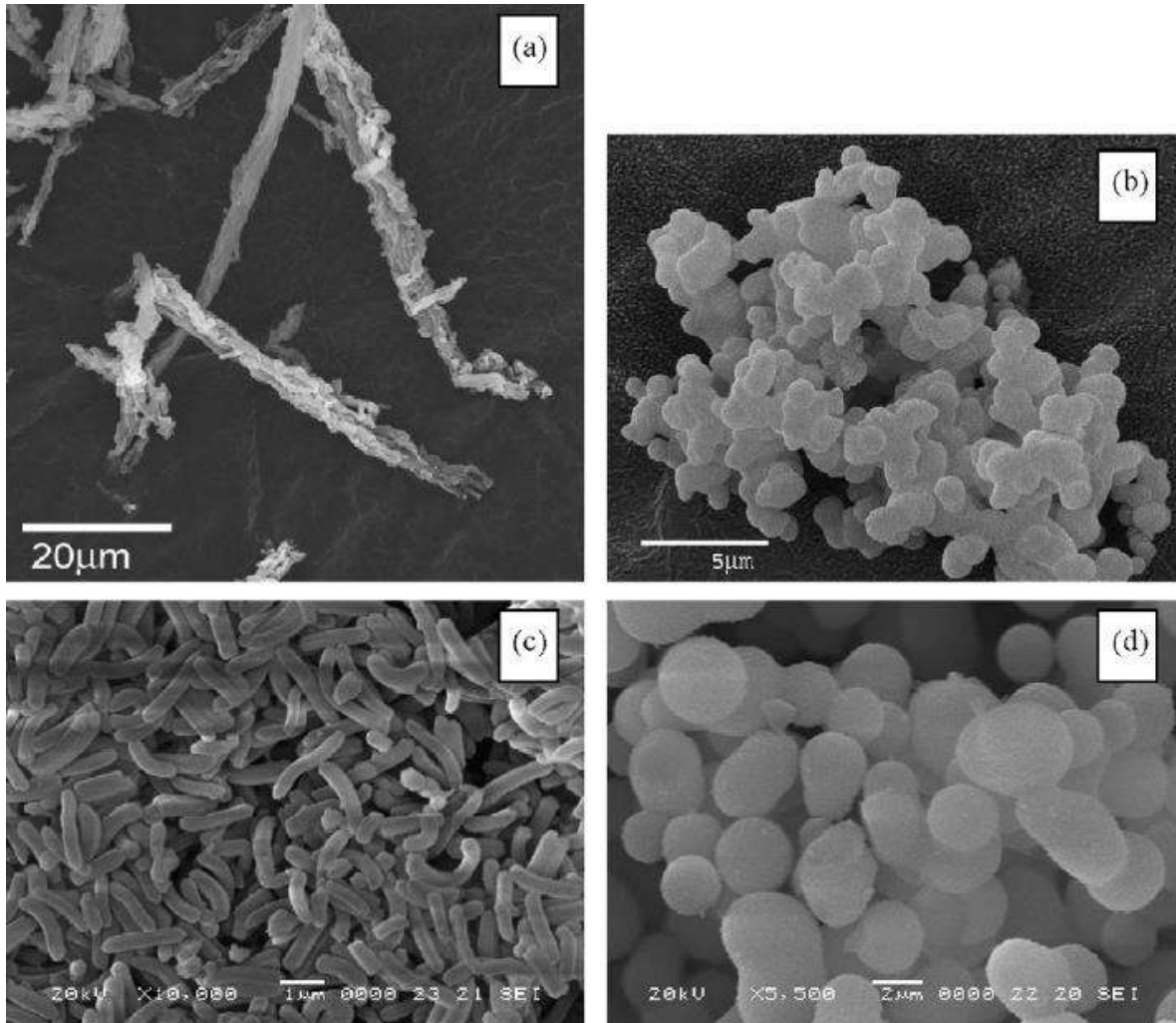


Figura 22. Imágenes de SEM de soportes de sílice mesoporosa: a) SBA 15, b) MCF, c) SBA sc y d) SBA scs (Witte *et al.*, 2008)

Algunas de las aplicaciones son la medición de la rugosidad, la medición de la dimensión fractal, examinando la superficie de la fractura de los metales, la caracterización de materiales, medición de la corrosión y las mediciones dimensionales en la escala nano (altura de los escalones, volumen, ángulo, planitud, relación de rodamiento, coplanaridad, etc.)



CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de los catalizadores

4.1.1 Espectroscopia RAMAN

Se utilizó esta técnica para identificar las especies Ru, Mo y Ni presentes en los catalizadores previamente sulfurados. Los espectros Raman se registraron usando un microscopio Renishaw equipado a un espectrómetro Raman con un láser que emite a 785nm y 300 mW de potencia de salida. Los fotones fueron dispersados por la muestra a 1200 líneas/mm usando un monocromador de rejilla y simultáneamente, recogido en un detector CCD. Se utilizaron varios objetos, sin embargo, se fijó el objetivo de 50x. La resolución espectral fue de 1cm⁻¹.

El espectro observado se muestra en la siguiente figura 18. Todas las muestras presentan bandas a 298, 386, 400, 483, 880 y 1575 cm⁻¹. Las bandas en 298 y 483 cm⁻¹ están cercanas a 281 (*E_g*) y 480 cm⁻¹ (*A_g*) reportadas para el NiS₂ (Suzuki *et al.*, 1977). Mientras que la banda 386 cm⁻¹ corresponde a la vibración activa de Raman en el plano (*E_{2g}*⁻¹) del MoS₂ observado a 393 cm⁻¹ descrito por Prins *et al.*, (2012), Paradisanos *et al.*, (2014) y Zhu *et al.*, (2014). La banda en 400 cm⁻¹ está próxima a 407 cm⁻¹ (*T_g*) reportada para el RuS₂ explicado por Lin & Huang (1988). Los espectros Raman de los catalizadores RuMoNi se muestran en la figura 18. Los picos en 1575 cm⁻¹ está relacionado con el estiramiento simétrico del enlace Mo-COO⁻ mientras que el pico en 1402 cm⁻¹ corresponde al estiramiento antisimétrico del enlace Mo-C=O (Klimov, 2010). Estos picos nos dan referencia a la presencia del ión acetato que está interactuando con el Mo, por lo que se comprueba su presencia en la superficie del catalizador. Las bandas que están en 985, 943 y 892 cm⁻¹ están relacionadas con la especie Mo=O y, por la naturaleza del pico, se podría deducir la presencia de una fase amorfa bien dispersa.

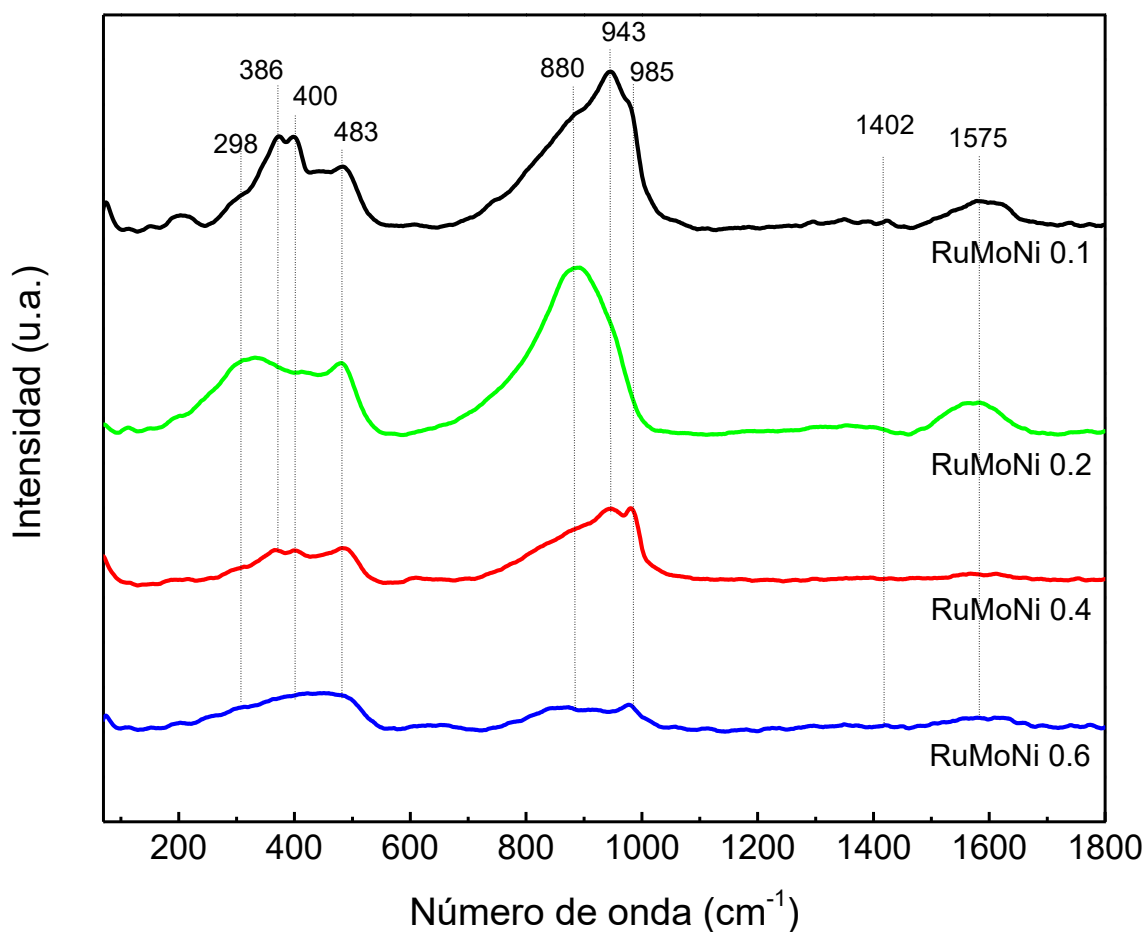


Figura 23. Espectro Raman de los catalizadores $Ru_xMoNi/SBA\ 15$

Los resultados anteriores nos permiten determinar la presencia de las fases activas y su interacción con el agente quelante, por lo que se puede decir que el agente quelante ayuda a la dispersión de las mismas en la superficie de los catalizadores, por lo que nos permitirá un aumento en la actividad catalítica.

4.1.2 Espectroscopia DRIFTS de CO adsorbido

Los espectros de reflectancia difusa se colectaron en un espectrofotómetro Nicolet 510 FTIR, equipado con una unidad de reflectancia difusa y una célula Harrick de reacción, a una resolución espectral de $4\ cm^{-1}$ utilizando un total de 500 escaneos por espectro. El fondo de la muestra se registró antes de los estudios de adsorción de CO. Los espectros se registraron después de un periodo de aproximadamente 10 min.

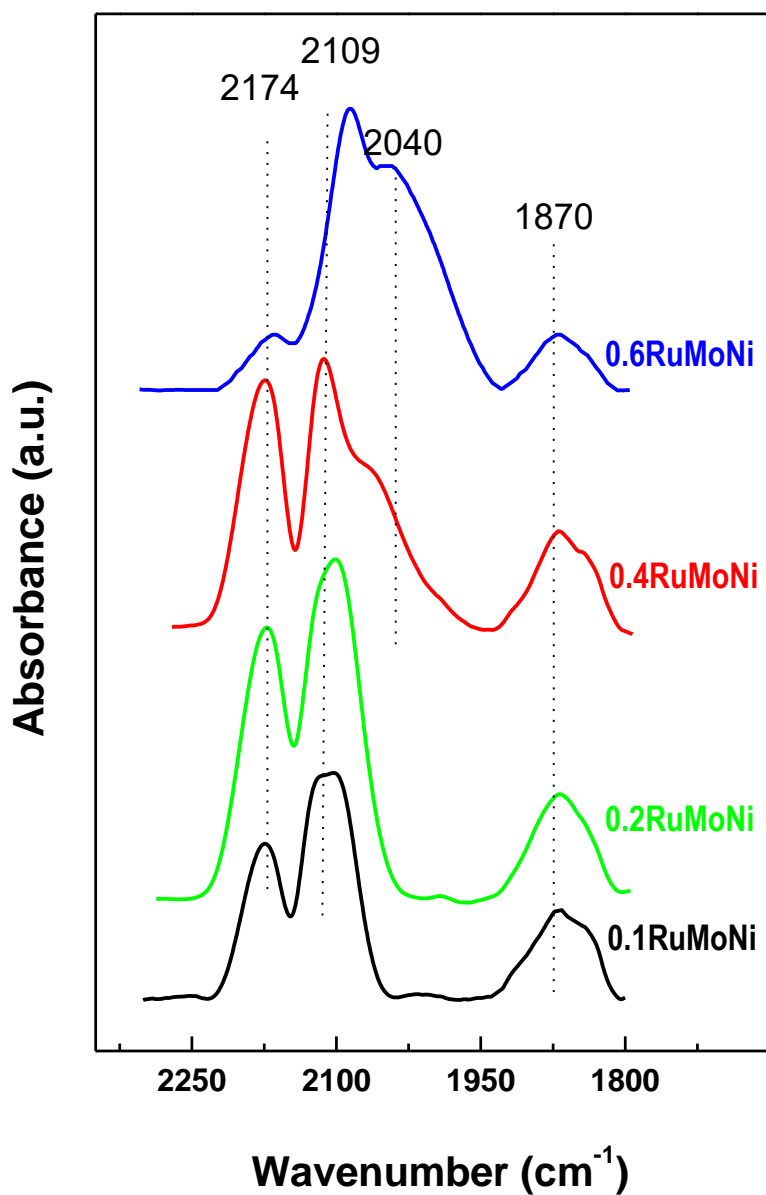


Figura 24. Espectro DRIFT de CO adsorbido en las muestras sulfuradas de $Ru_xMoNi/SBA\ 15$

Los espectros de DRIFTS resultante de la adsorción de CO a temperatura ambiente se muestran en la figura 24. Cuatro bandas a 2174, 2109, 2040 y 1870 cm^{-1} se observaron para las muestras sulfuradas frescas. De acuerdo a Riquetto *et al.*, (2003); Ji *et al.*, (2008) y Shen *et al.*, (1993), las bandas corresponden a las especies de Ru y Ni. El espectro sugiere la presencia de especies del grupo carbonilo en la



superficie del catalizador. Es bien sabido (Pallago & Baibich, 2009) que el Mo solo adsorbe CO bajo condiciones extremadamente duras (873 K). Por lo tanto, se puede deducir que las bandas de CO son debido a la presencia de Ru y Ni.

4.1.3 Difracción de rayos X

Las muestras sulfuradas se caracterizaron por difracción de rayos X en polvo de acuerdo con el procedimiento de barrido (tamaño de paso: 0.04° ; 20s) con un difractómetro Seifert 3000 con sistema computarizado, usando ($\lambda=0.15406$ nm), una radiación CuK_α filtrada-Ni y una PW 2200 Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, un goniómetro equipado con un monocromador de grafito curvado y una ranura automática.

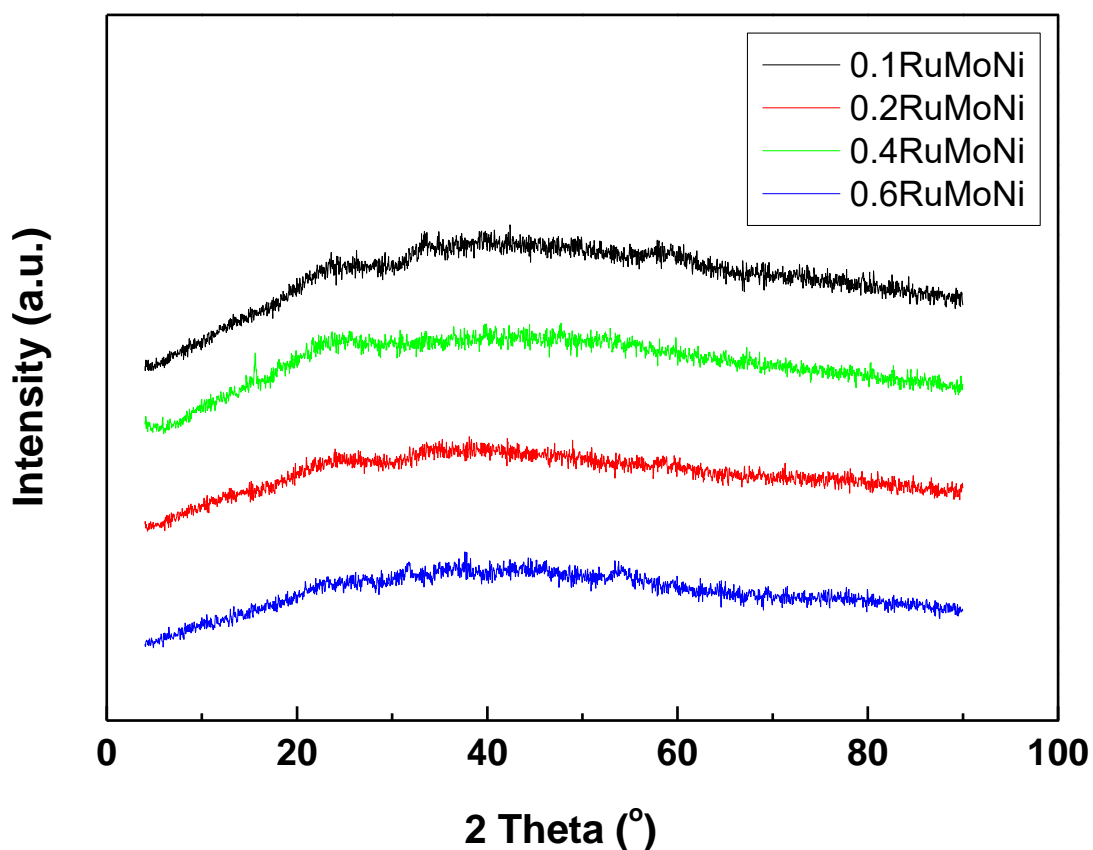


Figura 25. Patrón de difracción de los catalizadores Ru_xMoNi soportados en SBA 15.

Ya que la sílice mesoporosa (SBA 15) es completamente amorfa, no genera señal alguna de fases cristalinas por XRD. Se observa también que no se generaron en el difractograma señales de estructuras cristalinas de Ru, Mo y Ni, por lo que se



puede deducir que hay una alta y adecuada dispersión de las fases activas, lo cual indica que la fase activa fue incorporada debidamente en la matriz de los soportes.

4.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Los espectros de los fotoelectrones de las muestras sulfuradas frescas se registraron en un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones semiesférica, utilizando un MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV, 1 eV = 1.603×10^{-19} J) como fuente de rayos X. después de la desgasificación a 10^{-6} mbar, las muestras se transfirieron a la cámara de análisis por bombardeo de iones, en donde se mantuvo la presión residual inferior a 4×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. La energía de enlace (BE) del pico 1s del C a 284.5 eV fue tomada como patrón interno. La exactitud de los valores de BE fue de ± 0.1 eV. Las intensidades de los picos se calcularon mediante el método integral de cada pico después de restar un fondo en forma de S y del montaje del pico experimental a una combinación de líneas Lorentzianas/Gaussianas de proporciones variables. Los contenidos de las superficies atómicas fueron estimados a partir de las áreas de los picos, ajustados por los factores de sensibilidad correspondientes (Wagner *et al.*, 1979).

Tabla 6. Energías de enlace (eV) de los niveles básicos de las muestras sulfuradas de Ru_xMoNi/SBA 15.

Catalizador	Si2p	O1s	Ni2p _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Ru3d _{5/2}	S2p
<i>RuMoNi 0.1</i>	103.4	532.8	853.2 (53) 855.8 (47)	228.9 (90) 232.0 (10)	280.3	161.8
<i>RuMoNi 0.2</i>	103.4	532.9	853.0 (59) 855.9 (41)	229.0 (89) 232.1 (11)	280.4	161.8
<i>RuMoNi 0.4</i>	103.4	532.7	853.0 (36) 856.1 (64)	229.0 (86) 232.0 (14)	280.5	161.6
<i>RuMoNi 0.6</i>	103.4	532.8	853.2 (47) 855.7 (53)	229.0 (44) 230.5 (56)	280.7	161.9

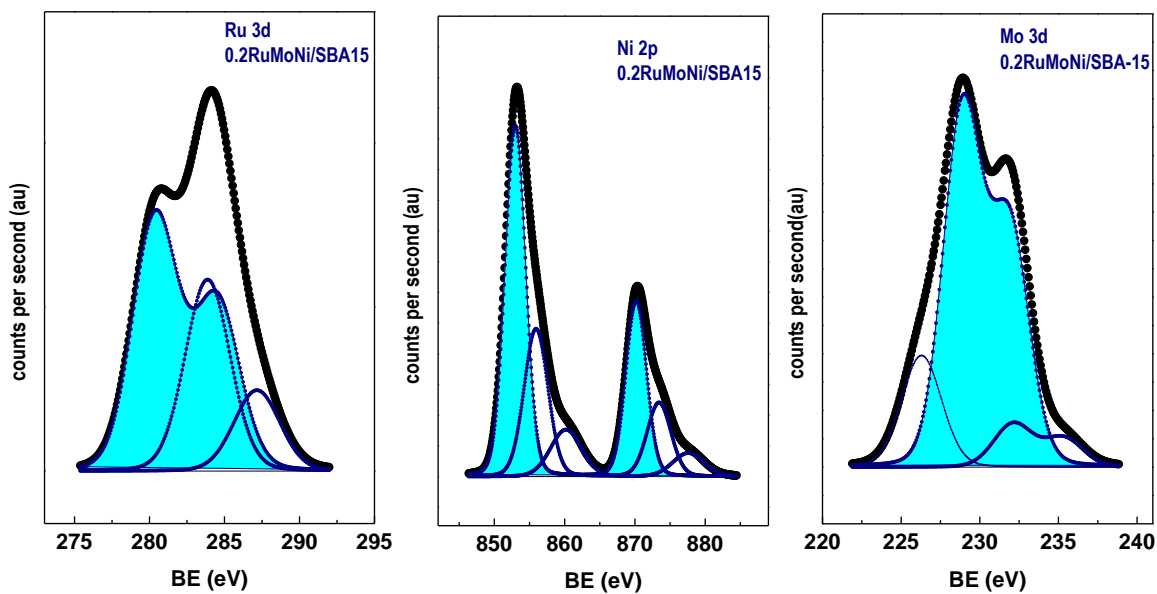


Figura 26. Patrones de XPS correspondientes a los niveles básicos Ru 3d, Ni 2p y Mo 3d propios del catalizador RuMoNi 0.2/SBA 15.

En la tabla 6 se puede observar los niveles de interacción de las especies sulfuradas. Estos registros nos dan la información acerca de la interacción entre las especies y el agente quelante. En la figura 26, se detalla los patrones XPS para el catalizador RuMoNi 0.2/SBA 15, este catalizador es el que ha venido presentando mejores resultados de estabilidad e interacción entre las especies.

Tabla 7. Composición atómica de la superficie de las especies sulfuradas $Ru_xMoNi/SBA 15$

Catalizador	Si (%at)	O (%at)	Ni (%at)	Mo (%at)	Ru (%at)	S (%at)
<i>RuMoNi 0.1</i>	30.9	44.3	2.7	9.4	0.7	12.0
<i>RuMoNi 0.2</i>	26.5	43.0	2.1	9.2	2.4	16.8
<i>RuMoNi 0.4</i>	30.2	40.2	2.8	9.7	4.5	12.6
<i>RuMoNi 0.6</i>	26.7	44.1	2.6	8.5	6.4	11.7

En la tabla 7, se reporta los porcentajes de concentración relativa para cada uno de los catalizadores. Se puede ver, que la participación del agente quelante (ácido



cítrico) incremente la interacción entre las especies activas y el soporte además, hay un porcentaje atómico mayor de azufre en el catalizador más activo.

4.1.5 Microscopía electrónica de Transmisión

Los estudios de microscopía HRTEM se llevaron a cabo usando un microscopio JEM 2100F operando a un voltaje de aceleración de 200 kV y equipado con un sistema INCA de señal X (Oxford Instruments) y un sistema de microanálisis para la energía de rayos X dispersiva (EDX) para verificar la composición semi-cuantitativa de las fases soportadas. Los catalizadores fueron previamente reducidos (5% H₂/He, 300 °C, 1 h), se trituraron y se dispersaron por ultrasonido en acetona a temperatura ambiente y luego se extendieron en una rejilla de Cu con recubrimiento de carbono. La distribución del tamaño de partícula se evaluó mediante el tratamiento estadístico de varias micrografías tomadas de la misma muestra. El tamaño medio de partícula se calculó utilizando la ecuación $d = \sum n_j \cdot d_j / \sum n_j$, donde n_j es el número de partículas con un diámetro d_j y $\sum n_j$ es el número de partículas utilizadas para construir la distribución de tamaños.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para estimar el tamaño de partículas de sulfuro de metal y su distribución en la superficie del soporte. Las distribuciones del tamaño de partícula (PSD, siglas en inglés) para todas las muestras se muestran en la figura 27. Como se puede ver en la figura, las muestras RuMoNi 0.1 y RuMoNi 0.2 muestran una PSD estrecha y un tamaño de partícula bajo que las muestras preparadas con relaciones Ru/Mo más grandes (0.4 y 0.6) lo cual sugiere una interacción diferente entre el Ru y Mo en el soporte SBA 15. Lo anterior, se podría explicar por un aumento de su concentración en la superficie del soporte. Por lo tanto, la modificación de la composición química del catalizador da lugar a la modificación de la ubicación de los sulfuros de metal en la superficie del soporte.

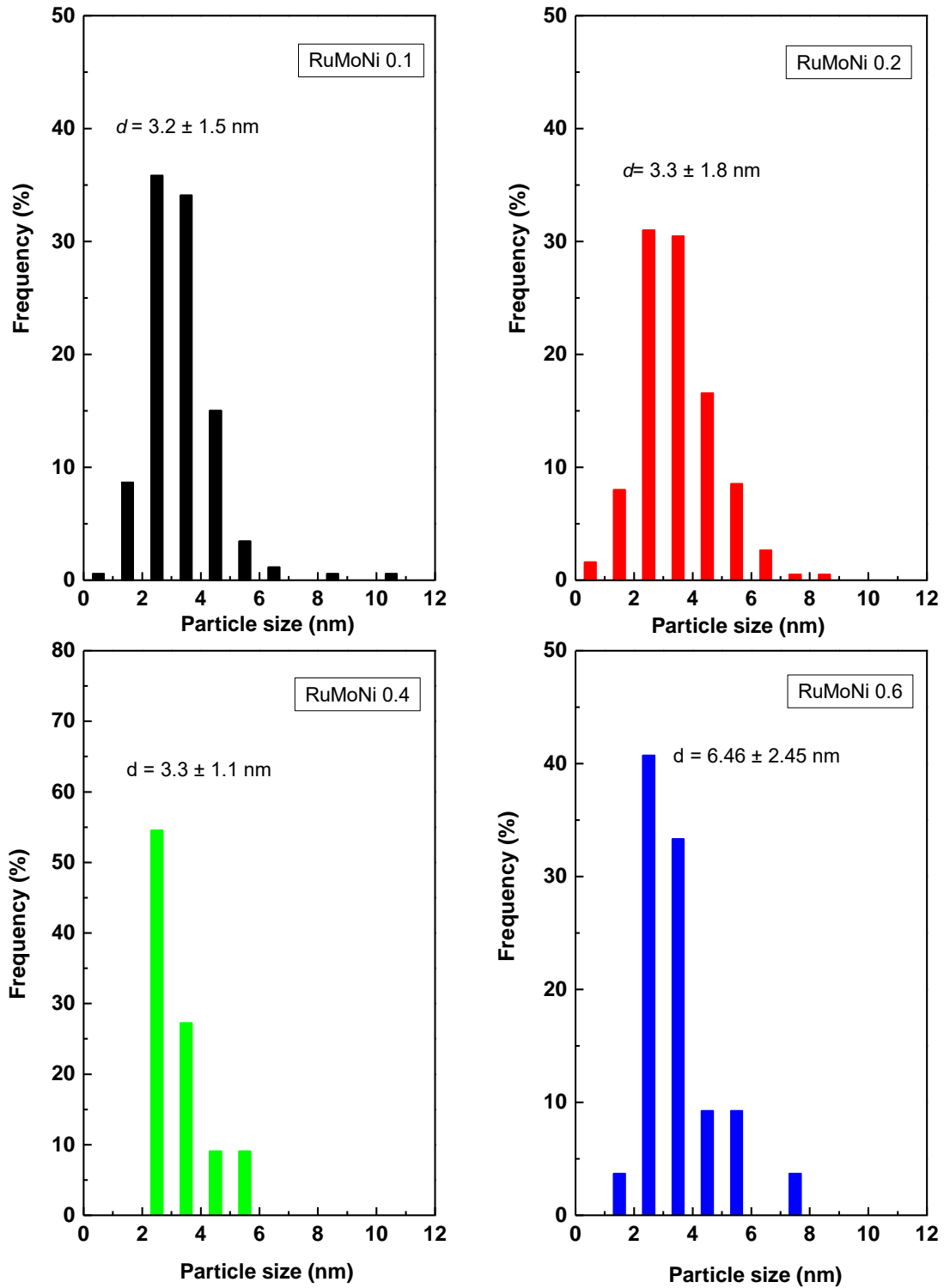


Figura 27. Distribuciones de tamaño de partícula para todos los catalizadores Ru_xMoNi/SBA 15.

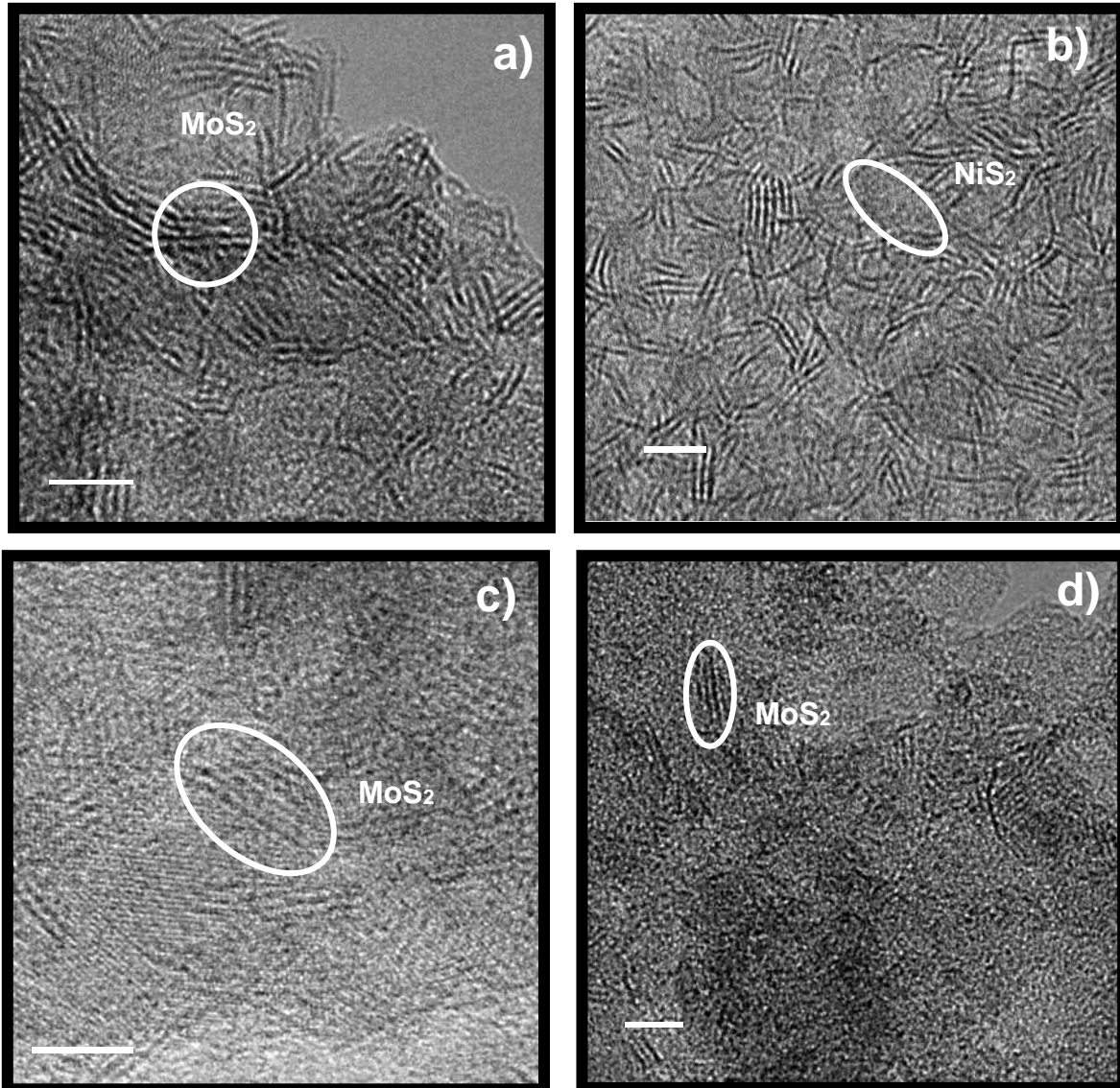


Figura 28. Micrografías TEM de los catalizadores a) RuMoNi 0.1, b) RuMoNi 0.2, c) RuMoNi 0.4 y d) RuMoNi 0.6 soportados en SBA 15 en su estado de sulfuros, a una escala de 5nm.

Las imágenes del TEM de la muestra RuMoNi 0.1 muestran los bordes de la fase MoS_2 . Como se observa de manera general, los márgenes del sulfuro de Mo son rectos y el espaciamiento d desde la periferia es aproximadamente 6.2\AA , la cual es cercana al d_{002} del MoS_2 (6.15\AA ; JCPDS 37-1492). Los márgenes de la fase NiS_2 , que se cree que es estable a la sulfuración a 400°C , son rectas también y el espaciamiento d desde la periferia es de 5.7\AA (JCPDS 11-0099). La presencia del RuS_2 no se pudo corroborar ya que se encuentra en cantidades mínimas.



4.1.6 Microscopía electrónica de barrido

El análisis de la superficie morfológica de los precursores de los catalizadores se estudió por la técnica SEM empleando un microscopio JEOL JSM-6060 LV. Se usó un voltaje de aceleración de 15 kV. Para el análisis elemental se utilizó la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDX), un EDX Oxford Inca X-sight acoplado al MT 1000, Hitachi.

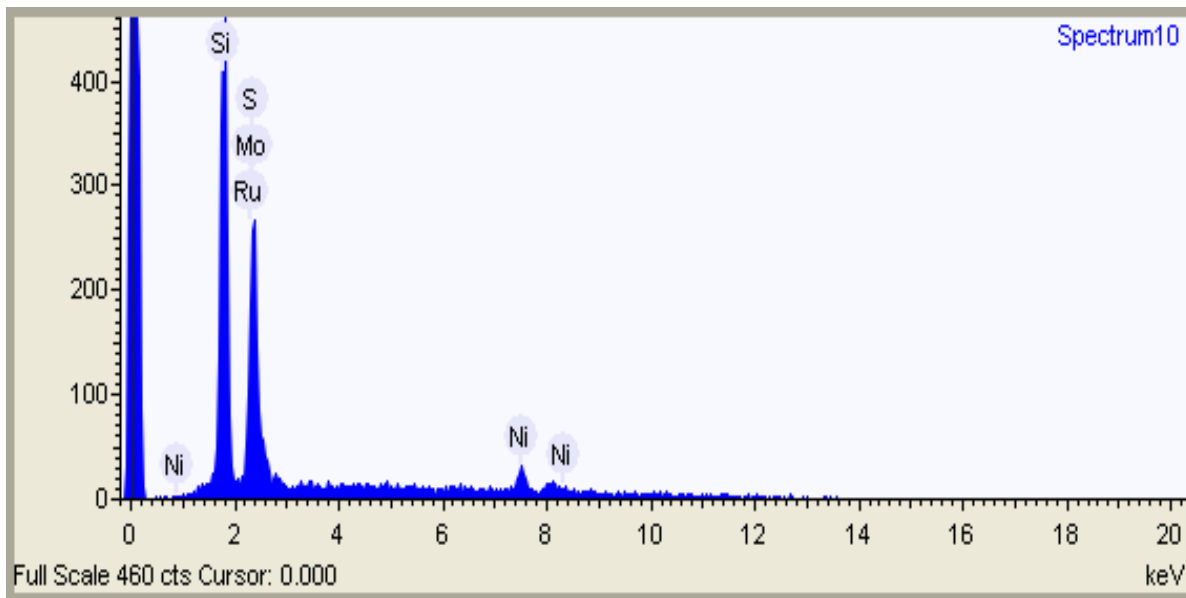
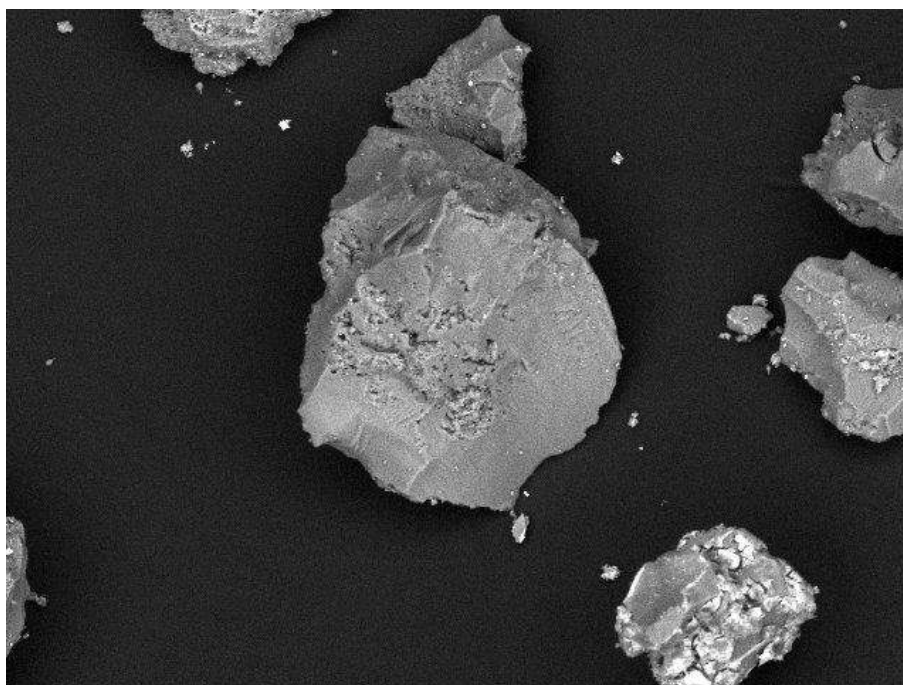


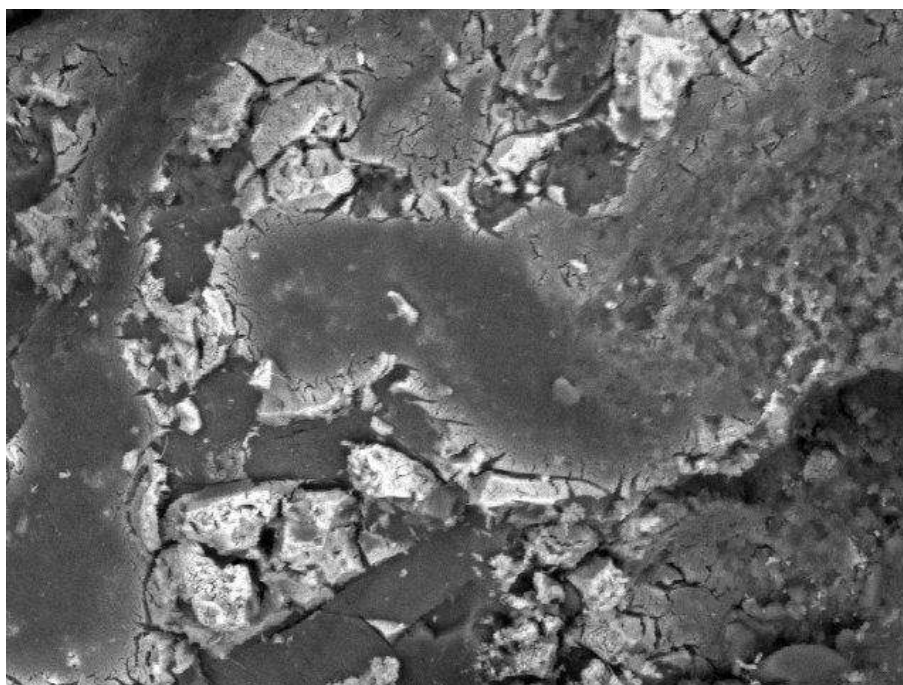
Figura 29. Microanálisis EDX/SEM donde se observan los elementos principales presentes en los catalizadores Ru_xMoNi soportados en SBA 15.

La presencia de los elementos Ru, Mo, Ni y S de las muestras sulfuradas de Ru_xMoNi/SBA 15 se confirma con la figura 29.

En las imágenes siguientes, se puede apreciar algunas partículas donde se ve que son completamente amorfas, lo cual se confirmó mediante las anteriores técnicas de caracterización presentadas en esta tesis.



RuMoNi 0.10004 2016/06/14 17:20 x600 100 um



RuMoNi 0.20025 2016/06/16 16:36 x2.0k 30 um

Figura 30. Imágenes de SEM de los catalizadores RuMoNi 0.1 y RuMoNi 0.2 donde se puede ver su morfología.



4.2 Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT)

A través de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), se analizó la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores a estudiar. Los productos y subproductos después de la conversión de DBT son el bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos biciclohexilo (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID). Ya que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad} = \frac{(\text{BCH}) + (\text{CHB})}{(\text{BF})}$$

En el caso de la actividad catalítica, los catalizadores que mostraron un buen desempeño y alta actividad en la reacción de HDS de DBT fueron el RuMoNi 0.2 (92%) y el RuMoNi 0.1 (72%) mientras que el RuMoNi 0.4 (39%) y el RuMoNi 0.6 (24%) no presentaron una buena conversión al mismo tiempo de reacción. Los catalizadores que presentan un mejor desempeño indican un alto poder de desulfuración, etapa que se lleva a cabo mediante la reacción de hidrogenólisis del enlace C-S (presente en la molécula de dibenzotiofeno) y que representa la ruta de desulfuración directa del dibenzotiofeno. En todos los catalizadores, se obtuvieron cantidades menores de ciclohexilbenceno (CHB) y cantidades mínimas de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), lo que indica un bajo poder hidrogenante. Finalmente, no se detectaron cantidades de biciclohexilo (BCH).

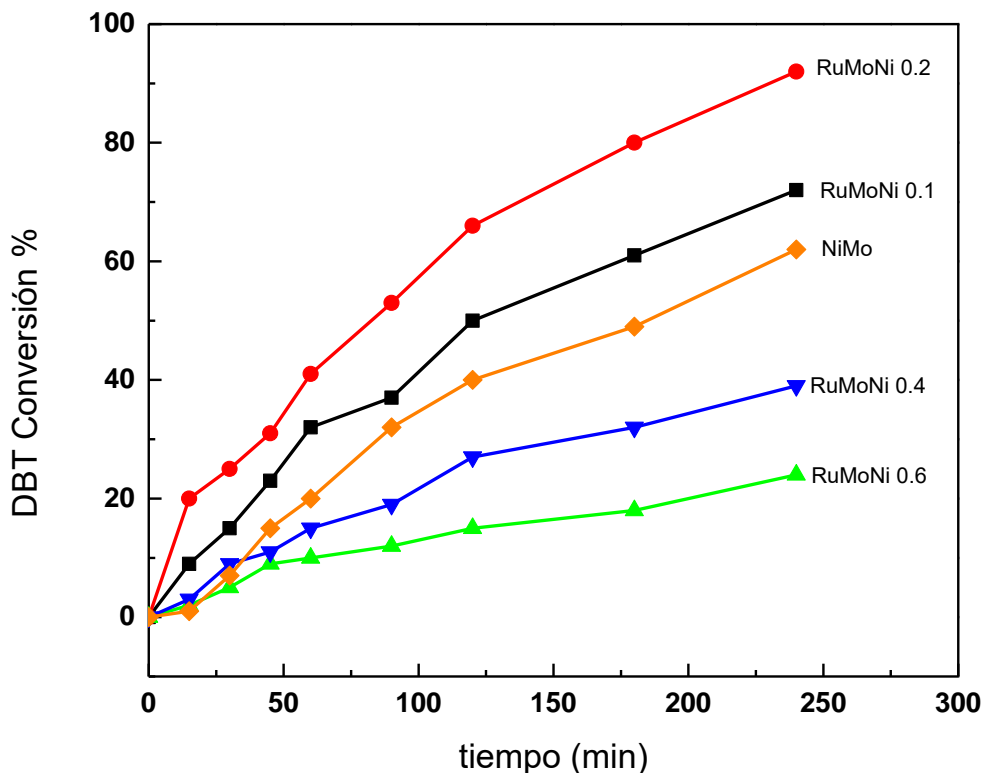


Figura 31. Evaluación catalítica de los catalizadores de sulfuros de RuMo comparados con un catalizador NiMo

En la figura anterior, se comparan los % de conversión de los catalizadores propuestos en esta tesis y un catalizador NiMo, considerado como uno de los mejores catalizadores utilizados para la reacción de HDS de DBT.

Como se puede observar en la figura 31, la tendencia de la actividad catalítica es: $0.2 \text{ RuMoNi} > 0.1 \text{ RuMoNi} > 0.4 \text{ RuMoNi} > 0.6 \text{ RuMoNi}$. Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción de la transformación de DBT sobre los catalizadores sulfurados que contienen Ru, se cree comúnmente que se requiere de funciones separadas para la activación de hidrógeno y la adsorción de la molécula de DBT. En este sentido, los modelos cinéticos tipo Hougen desarrollados por Langmuir-Hinshelwood y Watson a partir de los estudios de hidrodesulfuración sobre MoS_2 (Massoth & Muralidhar, 1982) implica mecanismos de doble sitio para contar las activaciones separadas de hidrógeno y azufre de los compuestos aromáticos como el DBT (Heise *et al.*, 1988).

Se ha propuesto que tres átomos de Ru coordinan la superficie de RuS_2 , los cuales podrían proporcionar sitios activos para la reacción de HDS (Tan & Harris, 1998)



mientras que es sabido que las vacancias aniónicas que se producen de los planos de borde del MoS₂ son conocidos por ser especialmente activos para las reacciones de HDS. Por otra parte, las vacancias aniónicas tanto en MoS₂ (Massoth & Muralidhar, 1982) y RuS₂ (Kuo & Tatarчук, 1988) se sabe que poseen una significativa acidez de Lewis junto con afinidades significativas para los pares de electrones no enlazantes que se encuentran en los átomos de azufre. Como tal, las vacancias aniónicas que se encuentran en las superficies del rutenio sulfurado podrían proporcionar sitios activos para la unión del heterociclo, ya que se requieren de sitios activos adyacentes para la activación de hidrógeno.

En el caso de la selectividad, nuevamente se puede observar que los catalizadores RuMoNi 0.2 y RuMoNi 0.1 presentan una mejor selectividad. Este comportamiento podría estar relacionado con la estructura y morfología de los materiales, lo cual se comprobó con los resultados de las técnicas de caracterización previamente mostradas.

Tabla 8. Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Catalizador	Ruta DSD	Ruta HID			HID/DSD	Conversión (%)	Velocidad global mol _{DBT} /(g _{CAT} ·s)
	BF (%)	CHB (%)	BCH (%)	THDBT (%)			
RuMoNi 0.1	52	18	0	2	39	72	62E-8
RuMoNi 0.2	64	28	0	0	83	92	100E-8
RuMoNi 0.4	23	15	0	3	44	38	22E-8
RuMoNi 0.6	21	1	0	2	17	24	11E-8
NiMo	40	21	0	2	58	62	43E-8

En conclusión, se puede observar que la incorporación de Ru en pequeñas cantidades es suficiente para tener un buen desempeño, lo cual ayuda en el costo-beneficio de los catalizadores propuestos.



CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

1. Se propuso la preparación del material mesoporoso SBA 15 mediante el proceso de sol-gel para obtener una elevada área superficial, lo que permitiría una estructura ordenada y regular con poros abiertos para los sitios activos.
2. Se propuso emplear un agente quelante como el ácido cítrico, para mejorar la dispersión de las fases activas y ayuda a tener una actividad catalítica alta en la HDS.
3. Los catalizadores fueron preparados agregando las fases activas sobre los soportes mediante el método de impregnación por llenado de poro, lo cual permitió tener una buena dispersión de los metales sobre la superficie.
4. Se propuso prescindir del paso de calcinación, comúnmente usado en la síntesis de catalizadores, ya que, de acuerdo a la literatura, inhibe la dispersión de las fases activas del Ru.
5. Se muestra una clara tendencia de los catalizadores con relación atómica 0.1 y 0.2 que manifiestan mejores resultados en la actividad catalítica y en la selectividad que un catalizador NiMo, considerado uno de los mejores para la reacción de HDS.
6. Mediante las técnicas de caracterización, se pudo comprobar que la dispersión de las fases activas fue la adecuada, lo cual nos permitió tener una actividad catalítica mejorada.
7. Del mismo modo, se pudo comprobar la interacción del agente quelante con las fases activas, el cual no interactúa en la reacción y no presenta ningún cambio estructural en los catalizadores.
8. Igualmente, se demostró la presencia de las tres fases activas propuestas en esta tesis (Ru, Mo y Ni) en sus especies sulfuradas.



5.2 Recomendaciones

- a) Sólo se han encontrado trabajos utilizando como soporte catalítico a la alúmina y esta tesis empleando SBA 15, por lo que se podía utilizar otros soportes tales como la zirconia, la titania, las zeolitas, etc. y poder analizar la interacción del Ru en el soporte.
- b) Como no hay ninguna indicación clara de que el pH influya en el grado de sulfuración de las especies, se pueden probar con otros agentes quelantes como el CyDTA o el EDTA.
- c) Se podrían utilizar estos catalizadores para otras reacciones de HDT, tales como la HDA y la HDN, ya que ha presentado mejores resultados que un catalizador NiMo.
- d) Como los catalizadores podrían presentar propiedades texturales excepcionales tales como elevada área superficial, distribución de poros, arreglo ordenado de su estructura, se puede comprobar mediante un análisis BET.
- e) Se podrían realizar algunas técnicas térmicas de caracterización como el TGA y DTA, ya que permitirán analizar el por qué se tiene que omitir la calcinación para la síntesis de los catalizadores.
- f) Se podría efectuar un experimento repetitivo, con la finalidad de evitar errores en las mediciones del % de conversión de DBT vs. tiempo, ya que este experimento se realizó una sola vez.



ANEXO A

Cinética asociada a la hidrodesulfuración (HDS)

El HDT del petróleo ha sido motivo de diferentes estudios (Sau *et al.*, 1997; Te *et al.*, 2003), incluyendo modelos cinéticos y diseños de reactores, desarrollándose varias expresiones matemáticas utilizadas en la literatura, con el fin de predecir o simular las reacciones de HDT. Estas expresiones utilizan modelos cinéticos como: el enfoque estructural, relación lineal de la energía libre, teoría del continuo, entre otros (Sau *et al.*, 1997; Te *et al.*, 2003). La reacción de HDS ha sido ampliamente estudiada, se basa en dos modelos cinéticos principales: el modelo de ley de potencias y el modelo de Langmuir-Hinshelwood. El modelo de ley de potencias es sencillo pero no tiene en cuenta la inhibición en los procesos de reacción, por otro lado el modelo de Langmuir-Hinshelwood si tiene en cuenta la inhibición, pero es más complejo. El modelo de ley de potencias sigue la forma de la ecuación 1, donde γ_i es la velocidad de reacción del componente i , k es la constante de reacción, c es la concentración, P es la presión parcial de hidrógeno y n, m son los órdenes de reacción de la concentración y presión parcial, respectivamente.

$$-\gamma_i = kC_i^n P_j^m \quad (1)$$

El modelo de Langmuir-Hinshelwood sigue la forma de la ecuación 2, donde γ_i es la velocidad de reacción de i , k_j es la constante de reacción, C_i es la concentración, C_j es la concentración del término inhibidor, K_j es el término de adsorción de todas las especies involucradas en el estudio cinético y n es una constante que puede tomar valores entre 1 y 2.

$$-\gamma_i = \frac{k_i C_i}{(1 + K_j C_j)^n} \quad (2)$$

La mayoría de los estudios cinéticos reportados (Ancheyta *et al.*, 2001; Ferdous *et al.*, 2005; Speight, 2000; Vanrysselberghe & Froment, 2002), utilizan el modelo de componentes, los compuestos de la familia del tiofeno son comúnmente usados en las cinéticas de HDS, debido a que son los componentes del petróleo con menor reactividad (Kabe *et al.*, 1999).



Modelo de ley de potencias

Son comunes los estudios cinéticos de primer orden reportados en la literatura (Ancheyta *et al.*, 2001; Ferdous *et al.*, 2005; Speight, 2000; Vanrysselberghe & Froment, 2002). La velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el peso molecular de los compuestos, además compuestos con estructuras simples como los tioles (R-SH) y sulfuros (R-S-R') reaccionan más rápido, que los compuestos con anillos e insaturaciones, como los tiofenos (Speight, 2000). También encontró que el orden de reacción, depende del tipo de distribución de los compuestos y el tipo de catalizador utilizado en la HDS. Debido a que el crudo a tratar por HDS tiene compuestos con diferentes pesos moleculares, lo que se traduce en poseer diferentes velocidades de reacción, es muy complicado llegar a una expresión global de HDS usando un modelo simple. Los estudios también han mostrado que el modelo de ley de potencias solo es válido para desulfuraciones moderadas. Chen y Ring (2004), encontraron que a altas temperaturas la hidrogenación del anillo de tiofeno llega a ser un factor limitante, por tanto el modelo de ley de potencias falla en la representación de la cinética de HDS.

Modelo Langmuir-Hinshelwood

Al igual que con el modelo de ley de potencias, el modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) ha sido ampliamente utilizado en la literatura (Korsten & Hoffmann, 1996; Olafadehan & Oghenekaro, 2008; Rodríguez & Ancheyta, 2004; Wang *et al.*, 2004). Generalmente el modelo está basado en el siguiente mecanismo (Owusu-Boakye *et al.*, 2006):

1. Adsorción de los reactivos por los sitios activos presentes en la superficie del catalizador.
2. La reacción toma lugar entre los reactivos adsorbidos, o absorbidos, y los reactivos presentes en la solución formando de esta manera productos.
3. Desorción de los productos en los sitios activos y flujo hacia la solución.

La utilización del modelo LH para simular la alimentación de una planta industrial es muy complicado, debido a la gran cantidad de coeficientes que deben ser determinados, así como la dificultad para encontrar su valor numérico (Botchwey *et*



al., 2006). Sin embargo, este modelo describe en mejor forma la cinética de HDS. La ecuación 3 es citada frecuentemente en la literatura para la cinética de HDS y HDN y asume los siguientes criterios (Botchwey *et al.*, 2006):

- El factor cinético limitante es la reacción en la superficie.
- Todas las reacciones son de pseudo - primer orden.
- Las reacciones toman lugar en un régimen de flujo pistón.

$$-\gamma_i = \frac{k_i K_i K_{H_2} P_{H_2} C_i}{1 + K_i C_i + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2 S} P_{H_2 S}} \quad (3)$$

La mayoría de los modelos LH son derivados de la suposición de que la hidrogenólisis del enlace C-S es el paso limitante en la cinética, sin embargo otros pasos del mecanismo de reacción, como la adsorción/desorción de los reactivos/productos en los sitios activos presentes en la superficie del catalizador, también pueden ser considerados como limitantes. Las expresiones cinéticas LH y los modelos de ley de potencias, así como sus parámetros pueden ser evaluados utilizando cualquiera de los siguientes métodos:

- ❖ Método diferencial
- ❖ Método integral
- ❖ Análisis lineal de mínimos cuadrados
- ❖ Análisis no-lineal de mínimos cuadrados

Para este proyecto de tesis, se empleó el modelo Langmuir-Hinshelwood mediante el método integral.



BIBLIOGRAFÍA

- *Ahmed, K., Ali, S., Ahmed, S. & Al-Saleh, M.* (2011). Simultaneous hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene over $CoMo/Al_2O_3$ catalysts with different $[Co/(Co + Mo)]$ ratios. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103 (1), 113-123.
- *Aimin, Z. & Ping, N.* (2006). Influences of Platinum Precursors and Solution Acidities on REO-Based Catalysts Performances. *Journal of Rare Earths*, 24 (1, Supplement 1), 39-41.
- *Álvarez, A. & Ancheyta, J.* (2008). Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater. *Chemical Engineering Science*, 63 (3), 662-673.
- *Anantharaj, R. & Banerjee, T.* (2011). Fast Solvent Screening for the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitration of Diesel Oil Using Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (6), 2770-2785.
- *Ancheyta, J., Angeles, M.J., Macías, M.J., Marroquín, G. & Morales, R.* (2001). Changes in Apparent Reaction Order and Activation Energy in the Hydrodesulfurization of Real Feedstocks. *Energy & Fuels*, 16 (1), 189-193.
- *Andari, M.K., Abu-Seedo, F., Stanislaus, A. & Qabazard, H.M.* (1996). Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil. *Fuel*, 75 (14), 1664-1670.
- *Araki, Y., Honna, K. & Shimada, H.* (2002). Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO_2 . *Journal of Catalysis*, 207 (2), 361-370.
- *Aridi, T.N. & Al-Daous, M.A.* (2009). HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene over MoS_2 catalysts supported on macroporous carbon coated with aluminosilicate nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 359 (1-2), 180-187.



- *Babich, I.V. & Moulijn, J.A.* (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: *Fuel*, 82 (6), 607-631.
- *Barbosa, A.L. & Brito, J.* (2010). Influencia de la estructura porosa del carbón activo en sistemas Fe - Mo, MoO_3/C y Fe-Ti empleadas en la HDS de tiofeno. Artículo presentado en el XXIX Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2010, 27 de septiembre al 01 de octubre, Cartagena de Indias - Colombia. (MYE147), p 111.
- *Bartsch, R. & Tanielian, C.* (1977). Hydrodesulfurization: II. Hydrogenolysis of benzothiophene and dibenzothiophene over prereduced $Fe_2O_3-Al_2O_3$ catalysts. *Journal of Catalysis*, 50 (1), 35-42.
- *Bej, S.K., Dalai, A.K. & Adjaye, J.* (2001). Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil. *Energy & Fuels*, 15 (2), 377-383.
- *Besenbacher, F., Brorson, M., Clausen, B.S., Helveg, S., Hinnemann, B., Kibsgaard, J., et al .* (2008). Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. *Catalysis Today*, 130 (1), 86-96.
- *Beuther, H., Chun, S.W. & Montagua, A.A.* (1974, 08 Octubre). U.S. Pat. 3,840,473.
- *Bezverkhyy, I., Afanasiev, P. & Danot, M.* (2004). Preparation of Highly Dispersed Pentlandites $(M,M')_9S_8$ ($M, M' = Fe, C, Ni$) and Their Catalytic Properties in Hydrodesulfurization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (23), 7709-7715.
- *Biswas, P., Narayanasarma, P., Kotikalapudi, C.M., Dalai, A.K. & Adjaye, J.* (2011). Characterization and Activity of ZrO_2 Doped SBA-15 Supported NiMo Catalysts for HDS and HDN of Bitumen Derived Heavy Gas Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (13), 7882-7895.
- *Boahene, P.E., Soni, K.K., Dalai, A.K. & Adjaye, J.* (2011). Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 402 (1-2), 31-40.



- *Botchwey, C., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2003).* Product Selectivity during Hydrotreating and Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy & Fuels*, 17 (5), 1372-1381.
- *Botchwey, C., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2006).* Simulation of a Two-Stage Micro Trickle-Bed Hydrotreating Reactor using Athabasca Bitumen-Derived Heavy Gas Oil over Commercial Catalyst: Effect of H_2S on Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4 (1). DOI: 10.2202/1542-6580.1342.
- *Brito, J., Barbosa, A.L., Albornoz, A., Severino, F. & Laine, J. (1994).* Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition. *Catalysis Letters*, 26 (3-4), 329-337.
- *Brito, J.L. & Barbosa, A.L. (1997).* Effect of Phase Composition of the Oxidic Precursor on the HDS Activity of the Sulfided Molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II). *Journal of Catalysis*, 171 (2), 467-475.
- *Castañeda López, L.C. (2006).* Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel. Unpublished Doctoral Dissertation, Texas A&M University, EE.UU.
- *Chiranjeevi T., Kumar, P., Rana, M.S., Dhar, G. M., Rao, T. S. R. P., J. 2002.* Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review. *Mol. Catal. A: Chem.* 181: 109.
- *Corma, A. (1997).* From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97 (6), 2373-2420.
- *Chen, J. & Ring, Z. (2004).* HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H_2S/NH_3 inhibition effect. *Fuel*, 83 (3), 305-313.
- *Cheng Xiaoqing, Zhu Aimin, Zhang Yuzhuo, Wang Yong, Au C.T., Shi Chuan, (2009).* A combined DRIFTS and MS study on reaction mechanism of NO reduction by CO over NiO/CeO₂ catalyst. *Applied catalysis B: Environmental* Vol. 90 pp. 395-404.
- *Choi, M. & Ryoo, R. (2003).* Ordered nanoporous polymer-carbon composite. *Nature*, 473, 473-476.



- *Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. (2005).* Concepts of modern catalysis and kinetics: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- *Dallago Rogério M., Baibich Ione M., (2009).* Pd-W and Pd-Mo catalysts for NO decomposition and NO/CO reduction reactions. Journal of the Brazilian chemical Society. Vol. 20, No. 5
- *Damyanova, S., Spojakina, A. & Jiratova, K. (1995).* Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, 125 (2), 257-269.
- *Davis, M. (2002).* Ordered porous materials for emerging applications. Nature, 417, 813-821.
- *de Beer, V.H.J., Derbyshire, F.J., Groot, C.K., Prins, R., Scaroni, A.W. & Solar, J.M. (1984).* Hydrodesulphurization activity and coking propensity of carbon and alumina supported catalysts. Fuel, 63 (8), 1095-1100.
- *de Beer, V.H.J., Duchet, J.C. & Prins, R. (1981).* The role of cobalt and nickel in hydrodesulfurization: Promoters or catalysts? Journal of Catalysis, 72 (2), 369-372.
- *De los Reyes J.A. 2007.* Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst. Applied Catalysis A: General 322 p. 106-112.
- *De los Reyes J.A., Vrinat M., Geanet C., Breyse M., (1991).* Ruthenium sulphide catalysts supported on alumina: physicochemical characterization and catalytic properties in hydrotreating reactions. Catalysis Today, Vol. 10, pp. 645-664.
- *Duchet, J.C., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J. & Prins, R. (1983).* Carbon-supported sulfide catalysts. Journal of Catalysis, 80 (2), 386-402.
- *Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2012).* Modeling the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrocracking of Heavy Residue Oil by using the Continuous Kinetic Lumping Approach. Energy & Fuels, 26 (4), 1999-2004.
- *Ertl, G., Knözinger, H. & Weitkamp, J. (2008).* Handbook of heterogeneous catalysis: Wiley-VCH Verlag GmbH.



- *Farzin Nejad, N., Shams, E., Amini, M.K. & Bennett, J.C. (2013). Synthesis of magnetic mesoporous carbon and its application for adsorption of dibenzothiophene. Fuel Processing Technology, 106 (0), 376-384.*
- *Ferdous, D., Dalai, A.K. & Adjaye, J. (2005). Hydrodenitrogenation and Hydrodesulphurization of Heavy Gas Oil Using NiMo/Al₂O₃ Catalyst Containing Phosphorus: Experimental and Kinetic Studies. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 83 (5), 855-864.*
- *Franklin, L.U. & Port, A. (1952, Mar 04). U.S. Pat. 2,587,987.*
- *Furimsky, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. Applied Catalysis A: General, 240 (1-2), 1-28.*
- *Galarraga, C. & de Agudelo, M.M.R. (1992). A stable catalyst for heavy oil processing II. Preparation and characterization. Journal of Catalysis, 134 (1), 98-106.*
- *Gary, J.H., Handwerk, G.E. & Kaiser, M.J. (2007). Petroleum Refining: Technology and Economics (Fifth ed.): CRC Press. Hardcover.*
- *Gates, B., Katzer, J. & Schuit, G. (1979). Chemistry of catalytic processes: McGraw-Hill.*
- *Ge, H., Li, X-k., Wang, J-g., Lü, Z-j., Qin, Z-f. & Zhou, L-g. (2009). Study on hydrodesulfurization of thiophene over Mo/Al₂O₃ catalyst presulfided by thiosulfate ammonium. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 37 (2), 199-204.*
- *Ge, H., Li, X., Qin, Z., Lü, Z. & Wang, J. (2008). Highly active Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst presulfided with ammonium thiosulfate. Catalysis Communications, 9 (15), 2578-2582.*
- *Ge, H., Li, X., Wang, G., Qin, Z., Lü, Z. & Wang, J. (2010). Presulfidation of CoMo and NiMoP Catalysts by Ammonium Thiosulfate. Chinese Journal of Catalysis, 31 (1), 18-20.*
- *Gierszal, K.P. & Jaroniec, M. (2006). Carbons with Extremely Large Volume of Uniform Mesopores Synthesized by Carbonization of Phenolic Resin Film Formed on Colloidal Silica Template. Journal of the American Chemical Society, 128 (31), 10026-10027.*



- *Girgis, M.J. & Gates, B.C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Industrial & Engineering Chemistry Research, 30 (9), 2021-2058.*
- *González-Cortés, S.L., Rugmini, S., Xiao, T., Green, M.L.H., Rodulfo-Baechler, S.M. & Imbert, F.E. (2014). Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al_2O_3 -supported NiMoW sulfide catalyst. Applied Catalysis A: General, 475 (0), 270-281.*
- *Groot, C.K., van Der Kraan, A.M., De Beer, V.H.J. & Prins, R. (1984). Carbon-Supported Iron Sulfide Catalysts. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 93 (8-9), 707-718.*
- *Gutierrez-Alejandre A., Ramírez J., Cid R., López-Aguado A., Puente Lee I. (2014). Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 13, No. 3, pp. 799-809.*
- *Hatanaka, S., Sadakane, O. & Iki, H. (2001, April 17). U.S. Pat. 6,217,748.*
- *HB Ji, JH Xu, JF Xie, QL Chen, (2008). In-situ DRIFTS study of coupling partial oxidation of methane and carbon dioxide reforming. Vol. 6 pp. 1246-1250.*
- *Heise W.H., Lu K., Kuo Y.J., Udovic T.J. Rush J.J., Tatarchuk B.J., (1988) Neutron Scattering study of hydrogen on ruthenium sulfide. Journal of Physical Chemistry. Vol. 92, pp. 5184-5188.*
- *Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.*
- *Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Espino, J., Ornelas, C., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Martínez-Sánchez, R. 2006-a. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. Applied Catalysis A: General 304: 124-130.*
- *Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G. 2006-b. Ni(Co)-Mo-W Sulphide unsupported HDS catalysts by ex-situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. Applied Catalysis A: General 308: 134-142.*



- *Huirache-Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay-Delgado, F., LumbrerasPacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Nuñez, G.* 2006-d. Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 3, 285-292.
- *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 as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 220 - 222 (0), 301-309.
- *Hussain, M., Yun, J.S., Ihm, S.-K., Russo, N. & Geobaldo, F.* (2010). Synthesis, Characterization, and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Novel Macroporous and Mesomacroporous Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (5), 2530-2535.
- *Iki, H., Hatanaka, S., Morita, E. & Takahashi, S.* (2010, Aug 17). U.S. Pat. 7,776,784.
- *Isoda, T., Kusakabe, K., Morooka, S., & Mochida, I.* (1998). Reactivity and Selectivity for the Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over Metal-Loaded and Dealuminated Y-Zeolites. *Energy & Fuels*, 12 (3), 493-502.
- *Jones, D. & Pujadó, P.* (2006). *Handbook of petroleum processing*: Springer.
- *Joo, S.H., Choi, S.J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., et al.* (2001). Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 412 (6843), 169-172.
- *Joshi, Y.V., Ghosh, P., Venkataraman, P.S., Delgass, W.N. & Thomson, K. T.* (2009). Electronic Descriptors for the Adsorption Energies of Sulfur-Containing Molecules on Co/MoS₂, Using DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22), 9698-9709.
- *Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., et al.* (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (43), 10712-10713.



- *Jüntgen, H.* (1986). Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel*, 65 (10), 1436-1446.
- *Kabe, T., Ishihara, A. & Tajima, H.* (1992). Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (6), 1577-1580.
- *Kabe, T., Qian, W. & Ishihara, A.* (1999). Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: chemistry and engineering: Wiley-VCH.
- *Khodadadian, M., Taghizadeh, M. & Hamidzadeh, M.* (2011). Effects of various barium precursors and promoters on catalytic activity of Ba-Ti perovskite catalysts for oxidative coupling of methane. *Fuel Processing Technology*, 92 (6), 1164-1168.
- *Kibsgaard, J., Tuxen, A., Knudsen, K.G., Brorson, M., Topsøe, H., Lægsgaard, E., et al.* (2010). Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3D-transition metals in MoS_2 hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 272 (2), 195-203.
- *Klimov Oleg V., Pashigreva Anastasiya V., Fedotov Martin A., Kochubey Dmitri I., Chesalov Yuri A., Bukhtiyarova Galina A., Noskov Alexandr S.* (2010). Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. Vol. 322, pp. 80-89.
- *Knudsen, K.G., Cooper, B.H. & Topsøe, H.* (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, 189 (2), 205-215.
- *Koizumi Naoto, Takahashi Kaunori, Yamazaki Masato, Yamada Muneyoshi,* (1998). DRIFT study of temperature programmed desorption of NO adsorbed on Co-Mo/ Al_2O_3 sulfided at high pressure. *Catalysis Today*. Vol. 45, pp. 313-318.
- *Kokayeff, P. & Leonard, L. E.* (2010, Jul 06). U.S. Pat. 7,749,375.
- *Korsten, H. & Hoffmann, U.* (1996). Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 42 (5), 1350-1360.
- *Kuo Y.J., Tatarchuk B.J.* (1988). *Catalysis* Vol. 112 pp. 250.



- *Kusama, H., Bando, K.K., Okabe, K. & Arakawa, H. (2001).* CO₂ hydrogenation reactivity and structure of Rh/SiO₂ catalysts prepared from acetate, chloride and nitrate precursors. *Applied Catalysis A: General*, 205 (1–2), 285-294.
- *Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. (1997).* Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chemistry of Materials*, 9 (2), 609-615.
- *Landau, M V. (1997).* Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catalysis Today*, 36 (4), 393-429.
- *Ledoux, M.J., Michaux, O., Agostini, G. & Panissod, P. (1986).* The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 102 (2), 275-288.
- *Lee, E-K., Jung, K-D., Joo, O-S. & Shul, Y-G. (2005).* Influence of iron precursors on catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur over Fe/MgO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239 (1–2), 64-67.
- *Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987.* Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125-133.
- *Lin S.S., Huang Y.S. (1989).* Raman investigation of RuS₂. *Solid State Communications*, Vol. 69, No. 6 pp. 589-593.
- *Liu, F., Xu, S., Cao, L., Chi, Y., Zhang, T. & Xue, D. (2007).* A Comparison of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (20), 7396-7402.
- *Liu, F., Xu, S., Chi, Y. & Xue, D. (2011).* A novel alumina-activated carbon composite supported NiMo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Communications*, 12 (6), 521-524.
- *Liu, N., Wang, X., Xu, W., Hu, H., Liang, J. & Qiu, J. (2014).* Microwave-assisted synthesis of MoS₂/graphene nanocomposites for efficient hydrodesulfurization. *Fuel*, 119 (0), 163-169.
- *Livage, J. (1998).* Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* 41: 3-19.



- Lu, M.H. & Zhang, Y. (2006). Microbead Patterning on Porous Films with Ordered Arrays of Pores. *Advanced Materials*, 18 (23), 3094-3098.
- Ma, X., Sakanishi, K. & Mochida, I. (1994). Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (2), 218-222.
- Ma, Z., Kyotani, T. & Tomita, A. (2000). Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. [10.1039/B006295M]. *Chemical Communications*, (23), 2365-2366.
- Maity, S.K., Ancheyta, J., Alonso, F. & Rayo, P. (2013). Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts. *Fuel Processing Technology*, 106 (0), 453-459.
- Maity, S. K., Blanco, E., Ancheyta, J., Alonso, F., & Fukuyama, H. (2012). Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts. *Fuel*, 100 (0), 17-23.
- Massoth, F. E.; Muralidhar, G. "Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum"; Climax Molybdenum Co.: Golden, CO, 1982.
- McCarty, K.F., Anderegg, J.W. & Schrader, G.L. (1985). Hydrodesulfurization catalysis by Chevrel phase compounds. *Journal of Catalysis*, 93 (2), 375-387.
- Mendoza-Nieto, J.A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D. & Klimova, T. (2013). Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel*, 110 (0), 268-277.
- Minato, Y., Aoki, K., Shirai, M., Arai, M. 2001. Cobalt-based catalysts prepared by a sol-gel method for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 209: 79-81.
- Mochida, I. & Choi, K.-H. (2004). An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47 (3), 145-163.
- Mouli, K. C., Mohanty, S., Hu, Y., Dalai, A., Adjay, J. 2012. Effect of hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr). *CatalysisToday*.



- Nava, R., Ortega, R. A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., Fierro, J. L. G. 2007. CoMo/TiSBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catalyst today*. 127: 70-84.
- Nieto, M. A. J., Vallejo, V. O., Alarcón, E. L., Casados, S. D., Klimova, T. 2013. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Full*. 110: 268-273.
- Nikulshin, P.A., Salnikov, V.A., Mozhaev, A.V., Minaev, P.P., Kogan, V.M. & Pimerzin, A.A. (2014). Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions. *Journal of Catalysis*, 309 (0), 386-396.
- *Oil Processes LDT*. (1938, Jul 25). G.B. Pat. 489,544.
- Olafadehan, O.A. & Oghenekaro, S.O. (2008). Kinetic Models for Hydrogenolysis of Thiophene on Co-Mo/ Alumina Catalyst. *Petroleum Science and Technology*, 26 (3), 278-297.
- Oppau, H.K. & Mannheim, H. (1935, Mar 26). U.S. Pat. 1,996,008.
- Owusu-Boakye, A., Dalai, A.K., Ferdous, D. & Adjaye, J. (2006). Experimental and Kinetics Studies of Aromatic Hydrogenation in a Two-Stage Hydrotreating Process using NiMo/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 84 (5), 572-580.
- Oyekunle, L.O. & Kalejaiye, B.O. (2003). Kinetic Modeling of Hydrodesulphurization of Residual Oils. I. Power Law Model. *Petroleum Science and Technology*, 21 (9-10), 1475-1488.
- Pacheco, M.E., Martins Salim, V.M. & Pinto, J.C. (2011). Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (10), 5975-5981.
- Palcheva, R., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Spojakina, A. & Jiratova, K. (2013). TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity. *Applied Surface Science*, 265 (0), 309-316.
- *Paradisanos et al.*, (2014). *Appl. Catal. Lett.* 105, 041108.



- *Park, S.* (2009). Preparation of iron oxides using ammonium iron citrate precursor: Thin films and nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (9), 2456-2460.
- *Paul, J.-F., Cristol, S. & Payen, E.* (2008). Computational studies of (mixed) sulfide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 130 (1), 139-148.
- *Pawelec B., Navarro R.M., Castaño P., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G.* 2008. Role of the Ru and support in sulfide RuNiMo catalysts in simultaneous hydrodearomatization (HDA), hydrodesulfurization (HDS), and hydrodenitrogenation (HDN) reactions. *Energy & fuels*. 23. p. 1364-1372.
- *Pecoraro, T.A. & Chianelli, R.R.* (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67 (2), 430-445.
- *Pekala, R. & Alviso, C.* (1992). Carbon aerogels and xerogels. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 270, 3-14.
- *Pérez-Cabero, M., Monzón, A., Rodríguez-Ramos, I. & Guerrero-Ruíz, A.* (2004). Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors. *Catalysis Today*, 93 – 95 (0), 681-687.
- *Pinzón, M. H., Centeno, A., Giraldo, S. A.* 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- *Prabhu, N., Dalai, A.K. & Adjaye, J.* (2011). Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon. *Applied Catalysis A: General*, 401 (1–2), 1-11.
- *Prins et al.*, (2012) *Adv Funct Mater* vol. 22, pp. 1385-1390.
- *Puello-Polo, E. & Brito, J.L.* (2008). Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (1–2), 85-92.
- *Puello-Polo, E. & Brito, J.L.* (2010). Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides. *Catalysis Today*, 149 (3–4), 316-320.



- *Quartararo, J., Mignard, S. & Kasztelan, S. (2000).* Hydrodesulfurization and hydrogenation activities of alumina- supported transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 192 (2), 307-315.
- *Ramírez-Corredores, M.M. & Abhijeet, P.B. (2007).* Chapter 2 Conventional refining processes. *Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 164, pp. 963)*
- *Ramirez, J., Cedeño, L. & Busca, G. (1999).* The Role of Titania Support in Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis*, 184 (1), 59-67.
- *Ramirez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breysse, M. & Lacroix, M. (1989).* Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts: Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts. *Applied Catalysis*, 52 (1), 211-224.
- *Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Sánchez-Minero, F., Macías-Alcántara, V., Castillo-Villalón, P., Oliviero, L., et al. (2011).* HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H3PMo12O40. *Energy & Fuels*, 26 (2), 773-782.
- *Ramselaar, W.L.T.M., Crajé, M.W.J., Gerkema, E., De Beer, V.H.J. & Van Der Kraan, A.M. (1989a).* Sulphidation of carbon-supported iron-molybdenum oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 54 (1), 217-239.
- *Ramselaar, W.L.T.M., Hadders, R.H., Gerkema, E., De Beer, V.H.J., Van Oers, E.M. & Van Der Kraan, A.M. (1989b).* Sulfidation of carbon-supported iron oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 51 (1), 263-283.
- *Rana, M.S., Maity, S.K., Ancheyta, J., Murhali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2003.* TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General* 253: 165-176.
- *Reddy, B.M., & Subrahmanyam, V.S. (1986).* Oxygen chemisorption and activity studies on alumina- and carbon-supported hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis*, 27 (1), 1-8.



- Ren, S., Qiu, J., Wang, C., Xu, B., Fan, Y. & Chen, Y. (2007). Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ $-Al_2O_3$ Catalyst. Chinese Journal of Catalysis, 28 (7), 651-656.
- Riquetto B.A., Bueno J.M., Petrov L., Marques C.M., (2003). An infrared study of CO adsorption on silica-supported Ru-Sn catalysts. Spectrochim acta A Mol Biomol Spectrosc. Vol. 59, pp. 2141-2150.
- Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gelsupported, metal promoted MoS_2 catalysts for HDS reactions. Catalysis Letters Vol. 94, Nos. 3-4, 199-204.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L.R. & Rodríguez, J.J. (1998). Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. Chemistry of Materials, 10 (2), 550-558.
- Rodríguez, M.A. & Ancheyta, J. (2004). Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater. Energy & Fuels, 18 (3), 789-794.
- Romero-Pérez, A., Infantes-Molina, A., Jiménez-López, A., Jalil, E. R., Sapag, K. & Rodríguez-Castellón, E. (2012). Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. Catalysis Today, 187 (1), 88-96.
- Ryoo, R., Joo, S.H. & Jun, S. (1999). Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via TemplateMediated Structural Transformation. The Journal of Physical Chemistry B, 103 (37), 7743-7746.
- Santolalla-Vargas C.E., Suarez Toriello V.A., de los Reyes J.A., Cromwell D.K., Pawelec B., Fierro J.L.G. (2015). Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ Al_2O_3 catalysts. Materials chemistry and physics. Vol. XXX, pp. 1-11.
- Sau, M., Narasimhan, C.S.L. & Verma, R.P. (1997). A Kinetic model for hydrodesulfurisation. Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 106, pp. 421-435).
- Scaroni, A.W., Jenkins, R.G. & Walker Jr, P.L. (1985). Coke deposition on Co-Mo/ Al_2O_3 and Co-Mo/C catalysts. Applied Catalysis, 14 (0), 173-183.



- Scott, C.E., Embaid, B.P., Gonzalez-Jimenez, F., Hubaut, R. & Grimblot, J. (1997). Behavior of Iron– Vanadium Sulfide Catalysts for Hydrotreating Reactions. *Journal of Catalysis*, 166 (2), 333-339.
- Schacht, P., Hernández, G., Cedeño, L., Mendoza, J. H., Ramírez, S., García, L., et al. (2002). Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Stabilized TiO₂. *Energy & Fuels*, 17 (1), 81-86.
- Shen J.Y., Sayari A., Kaliaguine S., (1993). Infrared study of CO adsorbed species on Ru/Silicalite catalyst. *Research on chemical intermediates*. Vol. 19, pp.407-418.
- Sigurdson, S., Sundaramurthy, V., Dalai, A. K., Adjaye, J. 2008. Phosphorus promoted trimetallicNiMoW/c-Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating. *JMolCatal A*. 291: 30–37.
- Soghrati, E., Kazemeini, M., Rashidi, A.M. & Jozani, K.J. (2012). Preparation and Characterization of Co-Mo Catalyst Supported on CNT Coated Cordierite Monoliths Utilized for Naphta HDS Process. *Procedia Engineering*, 42 (0), 1484-1492.
- Soghrati, E., Kazemeini, M., Rashidi, A.M. & Jozani, K.J. (2013). Development of a structured monolithic support with a CNT washcoat for the naphtha HDS process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, In Press.
- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho T. H., Riley K. L. 2001. Nickel Molybdotungstate hydrotreating catalysts. US Patent No. 6, 299, 760 B1.
- Song, C., Hsu, C. & Mochida, I. (2000). *Chemistry of diesel fuel*: CRC Press.
- Song, C., Reddy, K. M. 1996. Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41. *Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* 41: 567.
- Song, C., Reddy, K.M. 1999. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis A: General* 176: 1-10.



- *Speight, J.G.* (2000). *The Desulfurization of Heavy Oils and Residual*: Marcel Dekker, Inc.
- *Spojakina, A., Krалеva, E., Jiratova, K. & Petrov, L.* (2005). TiO₂-supported iron–molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 288 (1-2), 10-17.
- *Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M.S.* (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153 (1–2), 1-68.
- *Suarez-Toriello V.A., Santolalla-Vargas C.E., de los Reyes J.A., Vázquez-Zavala A.* (2015). Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts. *Journal of molecular Catalysis A: Chemical* 404-405, pp. 36-46.
- *Suzuki T., Uchinokura K., Sekine T., Matsuura E.* (1977). Raman scattering of NiS₂. *Solid state communications*, vol. 23, pp. 847-852.
- *Tan A., Harris S.* (1998) *Inorganic Chemistry*. Vol. 37 pp. 2215.
- *Te, M., Fairbridge, C. & Ring, Z.* (2003). Various Approaches in Kinetics Modeling of Real Feedstock Hydrodesulfurization. *Petroleum Science and Technology*, 21 (1-2), 157-181.
- *Topsøe, H., Clausen, B. & Massoth, F.* (1996). *Hydrotreating Catalysis*. In J. Anderson & M. Boudart (Eds.), *Catalysis* (Vol. 11, pp. 1-269): Springer Berlin Heidelberg.
- *Topsøe, H. & Clausen, B. S.* (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, 25 (1–2), 273-293.
- *Topsøe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel, C. & Mørup, S.* (1981). Applications of Mössbauer Spectroscopy to the Study of HDS Catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 90 (12), 1190-1214.
- *Topsøe, N.-Y. & Topsøe, H.* (1983). Characterization of the structures and active sites in sulfided CoMoAl₂O₃ and Ni-MoAl₂O₃ catalysts by NO chemisorption. *Journal of Catalysis*, 84 (2), 386-401.
- *Topsøe, N.-Y., Tuxen, A., Hinnemann, B., Lauritsen, J.V., Knudsen, K.G., Besenbacher, F., et al.* (2011). Spectroscopy, microscopy and theoretical



study of NO adsorption on MoS_2 and Co–Mo–S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 279 (2), 337-351.

- *Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N.-Y., Clausen, B.S. & Topsøe, H. (1984). On The State of the Co-MO-S Model. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93 (8-9), 783-806.
- *Travert A., Dujardin C., Maugé F., Veilly E., Cristol S., Paul J.-F., Payen E. (2006). CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: a combined IR and DFT study. J. Phys. Chem. Vol. 110, pp. 1261-1270.*
- *U.S. Energy Information Administration (2013). International energy statistics Retrieved 08 Julio, 2013.*
- *Valencia, D., Klimova, T. & García-Cruz, I. (2012). Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils – An electronic description for hydrotreatment process. Fuel*, 100 (0), 177-185.
- *Valyon, J.; Hall, W. K. J. Catal. 1983, 84, 216.*
- *Vanrysselberghe, V. & Froment, G.F. (1996). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/ Al_2O_3 Catalyst: Reaction Network and Kinetics. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (10), 3311-3318.
- *Vanrysselberghe, V. & Froment, G.F. (2002). Hydrodesulfurization – Heterogeneous Encyclopedia of Catalysis: John Wiley & Sons, Inc.*
- *Vissers, J.P.R., Groot, C.K., van Oers, E.M., Beer, D. & Prins, R. (1984). Carbon - Supported Transition Metal Sulfides. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93 (8-9), 813-822.
- *Voorhies, A., Baton Rouge, J. & Stahly, E.E. (1945, May 29). U.S. Pat. 2,377,116.*
- *Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., and Gedanken, A. 2003. High loading of short WS_2 slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. Journal of Catalysis 213: 163-175.*
- *Vrinat, M.L. (1983). The kinetics of the hydrodesulfurization process, a review. Applied Catalysis*, 6 (2), 137-158.



- *Wagner C.D., Rigg W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. (1979).* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy Perkin Elmer Corp.
- *Wang, S. & Lu, G. Q. (1998).* Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al_2O_3 catalysts: Effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General*, 169 (2), 271-280.
- *Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Ren, J. et al. (2004).* Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (10), 2324-2329.
- *Whitehurst, D.D., Isoda, T. & Mochida, I. (1998).* Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. In W.O.H.B.G.D.D. Eley & K. Helmut (Eds.), *Advances in Catalysis (Vol. Volume 42, pp. 345-471): Academic Press.*
- *Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., & Topsøe, H. (1981).* On the catalytic significance of a CoMo-S phase in Co-Mo Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis*, 68 (2), 453-463.
- *Wolk, R.H., Alpert, S.B. & Chervenak, M.C. (1976, Jun 22).* U.S. Pat. 3,964,995.
- *Xiong, H., Moyo, M., Motchelaho, M A.M., Jewell, L.L. & Coville, N.J. (2010).* Fischer-Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Applied Catalysis A: General*, 388 (1-2), 168-178.
- *Yanik, S.J. & Frayer, J.A. (1978, Jan 31).* U.S. Pat. 4,071,439.
- *Yanik, S.J., Montagua, A.A., & Frayer, J. A. (1978, Sept 05).* U.S. Pat. 4,111,796.
- *Yu H, Li S, Jin G. 2010.* Catalytic hydrotreating of the diesel distillate from Fushun shale oil for the production of clean fuel. *EnergyFuels*. 24: 4419-24.
- *Yu, Z. & Verkade, J. G. (1998).* Desulfurization of Organosulfur Compounds with Lithium and Sodium. *Energy & Fuels*, 13 (1), 23-28.



- Zadrazil, M., Kaluza, L., Zilkova, N., Cejka, J. 2002. High activity of highly loaded MoS_2 hydrodesulfurization catalysts supported on organized mesoporous alumina. *Catal. Commun.* 3: 151.
- Zakhidov, A.A., Baughman, R.H., Iqbal, Z., Cui, C., Khayrullin, I., Dantas, S.O., *et al.* (1998). Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths. *Science*, 282 (5390), 897-901.
- Zhu *et al.*, (2014) *Nano* 8, pp. 9914-9924.
- Revista Forbes, junio 2016. Disponible en internet. www.forbes.com.mx
- Petróleos Mexicanos www.ref.pemex.com.mx
- NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental"