



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS (M-W-Mo
[M = Ni o Co])NANOESTRUCTURADOS SOPORTADOS EN
UN ÓXIDO MIXTO Al-Ti”**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CALEB ARTEMIO HOLANDA ALBARRÁN

ASESORES:

DR. JAIME ESPINO VALENCIA

DR. MANUEL ARROYO ALBITER

MORELIA MICHOACÁN

SEPTIEMBRE 2010

*Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber. **Albert Einstein** (1879-1955).*

*Dedicado a mis padres **J. Albarrán** y **A. Holanda**
por haberme dado la vida con gran amor, así como,
sus sabios consejos y su incondicional apoyo.*

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios que me ha brindado salud y la oportunidad de poder alcanzar una de mis metas.

A toda mi familia por el apoyo que me brindan aún después de varios obstáculos que se presentan, gracias por su paciencia y sabios consejos.

A mis asesores Dr. J. Espino y Dr. M.A. Albitier, por la confianza brindada para la realización de este proyecto y sobre todo por el tiempo que me dedicaron.

A los miembros del comité de sinodales, M. C. R. Ruiz Hernandez, Dra. M. Ramos Estrada y M. C. G. Martinez Herrera., gracias por su tiempo y aportaciones para el mejoramiento de esta tesis.

A la facultad de Ing. Química por el aporte en la prestación de los laboratorios de investigación y catálisis.

A la Coordinación de Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el apoyo económico al proyecto Catalizadores Trimetalicos NI-W-Mo soportados y probados en reacciones de Hidrotratamiento de HDS y HDN: modificación superficial del soporte óxido mixto Al-Ti con Mg.

A mis maestros dentro de toda la carrera por su enseñanza y actitud que me brindaron a siempre tratar de ser cada día mejor.

A todos mis amigos que juntos vivimos muchas experiencias buenas y malas que son base de mi personalidad y carácter.

Alguien especial que me vio crecer y madurar durante mucho tiempo siendo mi más grande amiga gracias K. Roman Mendoza, siempre serás parte de mi vida.

RESUMEN

Entre los catalizadores más utilizados de la industria del petróleo, se encuentran los sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por el níquel (Ni) o cobalto (Co) soportados en alúmina (Al_2O_3), ya que exhiben propiedades interesantes, son capaces de remover azufre en presencia de grandes cantidades de hidrógeno de moléculas orgánicas heterocíclicas como el tiofeno, el benzotiofeno y el dibenzotiofeno a través de los llamados procesos de hidrodesulfuración (HDS).

En este trabajo se prepararon dos series de catalizadores trimetálicos a base de Ni (Co)-W-Mo soportado en un óxido de aluminio-titanio (Al-Ti). El soporte fue sintetizado por el método Sol-Gel usando como precursores compuestos metalorgánicos como el tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$) y el butóxido de titanio IV ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$), el gel obtenido fue secado a temperatura ambiente durante 3 días, calcinado a 500°C bajo flujo de aire durante 4 h y tamizado entre mallas numero 25-40.

Los metales activos tungsteno (W) y molibdeno (Mo) fueron obtenidos a partir de sus sales de metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y heptamolibdato de amonio tetrahidratados ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Para los promotores se usaron nitrato de níquel ($\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto hexahidratados ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), los metales fueron mezclados en solución acuosa y con agitación constante durante 10 días a las relaciones atómicas ($\text{M}/\text{M}+(\text{W}+\text{Mo})$) = 0.4, 0.5 y 0.6 donde M corresponde a Co o Ni. Los materiales obtenidos fueron secados en tratamientos hidrotérmico y posteriormente adicionados al soporte mediante el método de impregnación sucesiva, posteriormente fueron secados en estufa a 120°C durante 2 horas y activados y reducidos bajo flujo de H_2S en H_2 (15% v/v).

Los catalizadores activados fueron probados en la reacción Hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT), los productos de reacción fueron analizados en un cromatografo de gases, además de ser caracterizados por el método del BET, DRX y MET.

Se obtuvieron catalizadores con isotermas de tipo IV así como histéresis de tipo E y una distribución de diámetro de poro unimodal aproximadamente de 62 \AA y el catalizador que presento mejores resultados de caracterización fue $\text{Co}_{0,4}\text{W}\text{Mo}$.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
LISTA DE ACRONIMOS.....	VI
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 HIPÓTESIS.....	5
1.2 OBJETIVOS.....	6
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	7
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 INTRODUCCIÓN.....	8
2.1.1 Tipos de Petróleo.....	9
2.1.2 Aspectos generales del azufre.....	11
2.1.3 Azufre como contaminante.....	11
2.1.4 Efectos del azufre sobre la salud.....	12
2.1.5 Efectos ambientales del azufre.....	13
2.2 CATÁLISIS.....	14
2.2.1 Pasos de una reacción catalítica.....	15
2.3 CATALIZADORES.....	16
2.3.1 Características generales del catalizador.....	16
2.3.2 Propiedades del catalizador.....	16
2.3.3 Componentes de un catalizador.....	17

2.3.4	Desactivación de Catalizadores.....	17
2.3.5	Métodos de preparación de catalizadores.....	19
2.3.6	Actividad y Selectividad	20
2.4.	PROCESOS CATALÍTICOS EN LA INDUSTRIA DE REFINACIÓN	22
2.4.1	Compuestos organosulfurados	23
2.4.2	Mecanismo de reacción para el DBT	24
2.5	CATALIZADORES PARA HDS.....	27
2.5.1	Modelos para catalizadores utilizados en la reacción de HDS.....	28
CAPÍTULO III METODOLOGÍA		33
3.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES	33
3.1.1	Preparación del soporte (Óxido mixto de Al-Ti).....	33
3.1.2	Síntesis de las estructuras de Ni (Co)-W-Mo.....	35
3.1.3	Impregnación de las estructuras de W y Mo sobre el soporte mixto de Al-Ti.....	36
3.1.4	Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDS del DBT	37
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	39
3.2.1	Espectroscopia infrarroja (IR).....	39
3.2.2	Fisisorción de nitrógeno	41
3.2.3	Difracción de rayos X (DRX)	44
3.2.4	Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	45
CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		47
4.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	47
4.2	CARACTERIZACIÓN POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....	48
4.2.1	Área superficial por BET	48
4.2.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno:	49
4.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	53
4.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	54

4.5	ANÁLISIS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT. ...	58
CAPÍTULO V CONCLUSIONES		60
CAPÍTULO VI REFERENCIA		61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Algunos compuestos organosulfurados encontrados en el petróleo	24
Figura 2. Mecanismo de reacción HDS del DBT	26
Figura 3. Modelo de la monocapa	29
Figura 4. Localización de los átomos del promotor en la estructura MoS ₂	29
Figura 5. Fases activas en los catalizadores CoMo según el modelo sinérgico	30
Figura 6. Estructura Ni-Mo-S	30
Figura 7. Modelo de MoS ₂ conocido como “rim-edge”	31
Figura 8. <i>Esquema de la síntesis del soporte</i>	35
Figura 9. Proceso de síntesis de estructuras de Ni (Co)-W-Mo	36
Figura 10. Proceso para la obtención de los Catalizadores	37
Figura 11. Reactor por lotes de alta presión, modelo 4575	38
Figura 12. Equipo Spectrum 400	39
Figura 13. Tipo de sustancias absorbidas a determinadas longitudes de onda.	40
Figura 14. Equipo Quantachrome Autosorb 1	41
Figura 15. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción	43
Figura 16. Tipos de histéresis	44
Figura 17. equipo SIEMENS D5000	45
Figura 18. Microscopio electrónico de transmisión	46
Figura 19. Espectroscopia IR del soporte; inferior sin calcinar y superior calcinado	47
Figura 20. Isothermas y tamaño de poro del soporte	49
Figura 21. Isothermas para Co = 0.4, 0.5 y 0.6 ; d) y para Ni = 0.4, 0.5 y 0.6	50
Figura 22. Distribución de tamaño de poro	52
Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores	53
Figura 24. Micrografías tomadas por el MET a diferentes aumentos para Co = 0.4	55
Figura 25. Micrografías tomadas por el MET a diferentes aumentos para Co = 0.5	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API	9
Tabla 2. Tipos de petróleo en México	10
Tabla 3. Comparación de áreas superficiales antes de la reacción de HDS	48
Tabla 4. Análisis cuantitativo para Co(0.4)	55
Tabla 5. Análisis cuantitativo para Co(0.5)	57
Tabla 6. Porcentajes de concentración de los compuestos	58
Tabla 7. Constantes de velocidad	59

LISTA DE ACRONIMOS

HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
DBT	Dibenzotiofeno
DRX	Difracción de Rayos X
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
BET	Método para determinar el área superficial propuesto por Brunauer, Emmett y Teller
TTA	Tiotungstato de amonio
TMA	Tiomolibdato de amonio
BF	Bifenilo
DSD	Desulfuración directa
HYD	Hidrogenación
CHB	Ciclohexil benceno
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
Co	Cobalto
Ni	Níquel
S	Azufre
Mo	Molibdeno
W	Tungsteno
Al	Aluminio
Ti	Titanio

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente la sociedad está preocupada, cada vez más consciente y atenta a los problemas del entorno en que se vive. Observar el aire de la ciudad que se habita saturado de humo y polvo día tras día es molesto y preocupante.

La mayor fuente de contaminación atmosférica es a causa del uso de combustibles fósiles y energéticos. El petróleo, gas y carbón son usados en grandes cantidades-millones de toneladas por día, y los desechos de su combustión se arrojan a la atmósfera en forma de polvo, humo y gases.

Los dos primeros se pueden ver y no se degradan, pero los gases que no se pueden ver, son los más peligrosos. En teoría al menos, el polvo y humo pueden evitarse, pero los gases, son inevitables y puede causar desde lluvia ácida hasta el calentamiento de la tierra (efecto invernadero), así como incremento en los niveles del ozono y el monóxido de carbono que son altamente tóxicos para los humanos.

Las principales causas de lluvia ácida son los óxidos de nitrógeno y azufre que se generan al momento de la combustión, el azufre forma parte de los combustibles, eliminarlo completamente es muy costoso; la lluvia y niebla ácida están presentes en la atmósfera dañando todo lo que tocan, tanto el aire, agua y suelo. La magnitud potencial de sus efectos es tal, que cada vez se le dedican más y más estudios, tanto científicos como políticos ya que en la actualidad hay datos que indican que la lluvia es en promedio 100 veces más ácida que hace 200 años.

De una manera natural, el bióxido de carbono, al disolverse en el agua de la atmósfera, produce una solución ligeramente ácida que disuelve con facilidad algunos minerales. Sin embargo, esta acidez natural de la lluvia es muy baja en relación con la que le imparten actualmente los ácidos fuertes como el sulfúrico y el nítrico.

Se cree que estos ácidos se forman a partir de los contaminantes primarios como el bióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno por las siguientes reacciones:



La oxidación adicional de los óxidos de azufre (1) y de nitrógeno (2) puede ser catalizada por los contaminantes atmosféricos (3), incluyendo las partículas sólidas y por la luz solar. Una vez formados los óxidos SO_3 y NO_2 , reaccionan con facilidad con la humedad atmosférica para formar los ácidos sulfúrico (4) y nítrico (5) respectivamente. Estos permanecen disociados en la atmósfera y le imparten características ácidas y, eventualmente, se precipitan con la neblina, la lluvia o la nieve, las que, por lo tanto, tendrán mayor acidez en las áreas que reciben continuamente dichos óxidos que en las que no están alteradas. Por ejemplo, existen pruebas circunstanciales de que las termoeléctricas en especial las que utilizan combustible rico en azufre, están muy relacionadas con la producción de lluvia ácida.

Con en el objetivo de disminuir el contenido de óxidos de nitrógeno NO_x y óxidos de azufre SO_x de las emisiones gaseosas provenientes del uso de combustibles derivados del petróleo y cumplir con las nuevas normas ambientales, se realizan muchos esfuerzos principalmente en el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores a ser usados en la etapa de hidrotratamiento (HDT) del petróleo. Los catalizadores que actualmente se utilizan en esta etapa no cumplen con todas las normas ambientales, especialmente si se va a procesar crudo con alto contenido de azufre.

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción de crudo con el hidrógeno (H_2), en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 atm y temperaturas entre 27-427 °C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso

molecular más bajo, preparar las alimentaciones a conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de los productos finales.

El HDT tiene lugar principalmente en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK).

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el ácido sulfhídrico (H_2S) debe ser continuamente removido ya que es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador, disminuyendo su eficiencia.

La gran preocupación en cuanto a los problemas ambientales y la necesidad de racionalizar los recursos energéticos ha llevado a la búsqueda de catalizadores que contribuyan con el mejoramiento al medio ambiente. Con este propósito se han probado diferentes soportes para catalizadores de molibdeno (Mo), por ejemplo, los catalizadores sobre Titania presentan altas actividades catalíticas (*Okamoto y col., 1989* [1]; *Luck, 1991* [2]). Sin embargo, este soporte presenta la desventaja de tener una área específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) comparada con alúmina ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), aunado a que la presencia de titanio en la fase anatasa presenta baja estabilidad térmica a altas temperaturas. Pero debido a las ventajas que presenta su uso, se ha estudiado ésta en soportes mixtos con alúmina (Al_2O_3), a fin de mejorar la estabilidad térmica y tener una alta área específica (*Ramírez y col., 1993* [3] y *Olguín y col., 1997*[4]).

En cuanto a la mejora de la actividad catalítica, se han desarrollado un gran número de investigaciones en donde se plantean cambios en el método de preparación de los catalizadores, (*Breyse et al., 2003* [5]), por ejemplo; emplear diferentes soportes, aumentar la

carga de metales base, etc. Recientemente, Akzo Nobel, ExxonMobil y Nippon Ketjen, (Song*, 2003 [6]), han desarrollado catalizadores que pueden eliminar compuestos azufrados hasta el nivel establecido por la legislación ambiental (catalizadores NEBULA & STARS), pero este tipo de catalizadores, requieren un alto consumo de hidrógeno, lo que conlleva a una disminución en el índice de cetano, (Hernández *et al.*, 2005 [7]).

Los catalizadores más usados en la industria del HDT son de molibdeno (Mo) soportado en alúmina (Al_2O_3) con níquel (Ni) o cobalto (Co) como promotor, los cuales son activos en su forma sulfurada. Durante los últimos años dadas las drásticas restricciones ambientales, se ha buscado que estos catalizadores sean más activos y selectivos, lo cual implica que cumplan con una reducción drástica del contenido de azufre y aromáticos. También se ha reportado que la modificación del soporte puede cambiar la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad catalítica [3,4].

1.1 HIPÓTESIS

Hasta hoy en día diferentes grupos de investigadores han reportado sobre catalizadores de hidrodesulfuración, que las propiedades de estos dependen de la composición, el método de síntesis y tratamientos térmicos utilizados.

En primera instancia se puede pensar en los catalizadores comerciales como el NEBULA, tratar de asemejarse a su síntesis sería un gran logro, pero el mejorarlo sería un gran éxito.

De manera que es posible pensar que si se encuentran las relaciones óptimas de concentración entre metales activos y promotor pueden obtenerse materiales con mayor sinergismo, lo que permitirá mayor remoción de azufre de las fracciones del petróleo, por lo cual, se pretende realizar un estudio de la influencia que provoca la concentración del promotor en la estructura del catalizador, el método de preparación y la forma de activación, tomando como referencia la relación atómica del catalizador.

1.2 OBJETIVOS

- ❖ Obtener materiales catalíticos de Ni-(Co)-W-Mo soportados en óxido mixto de Al-Ti para la reacción HDS.
- ❖ Sintetizar las estructuras de Ni-(Co)-W-Mo a partir de los precursores óxidos a relaciones atómicas de $M/W+Mo = 0.4, 0.5, 0.6$, siendo $M = Ni$ o Co .
- ❖ Soportar las estructuras sobre los óxidos de Al-Ti para estudiar el efecto de la presencia del promotor Ni y Co.
- ❖ Evaluar las propiedades físico-químicas de los catalizadores mediante BET, DRX, MET.
- ❖ Evaluar la actividad de los materiales en la reacción HDS del DBT.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) ha dado a conocer las modificaciones a la Norma Oficial Mexicana NOM-086, con la finalidad de disminuir la cantidad de azufre en combustible en un rango de 350-500 ppm en los hidrocarburos a niveles similares propuestos en países desarrollados de rango de 15-50 ppm y alcanzar el rango de los que se producen en el mundo. Es aquí donde la industria petrolera centra su interés para desarrollar tecnologías nuevas y mejores, que permitan obtener combustibles más limpios, con ayuda de los procesos de HDT y los materiales catalíticos (para nuestro caso los catalizadores para las reacciones de HDS).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN

El petróleo también llamado aceite de piedra, es y ha sido desde su descubrimiento, el energético más importante en la historia de la humanidad. Desde la antigüedad el petróleo aparecía en forma natural en ciertas regiones terrestres, como son ejemplo los países de Medio Oriente. Hace 6,000 años, los asirios y babilonios lo usaban para pegar piedras y ladrillos; los egipcios para engrasar pieles; y las tribus precolombinas de México pintaron esculturas con él.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformado por átomos de carbono e hidrógeno, además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno; así como algunos metales como el vanadio y níquel. En esta mezcla coexisten 3 fases: sólida, líquida y gaseosa; y se ubican en depósitos de rocas sedimentarias. Es un compuesto de origen orgánico, menos denso que el agua y de un olor fuerte y característico. Se extrae de la tierra y después se almacena en grandes depósitos y enviado mediante oleoductos (vía terrestre) o mediante barcos petrolíferos (vía marítima) a las partes del mundo donde sea necesario. Normalmente se emplea la palabra crudo para denominar el petróleo sin refinar.

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

Los hidrocarburos presentes en el crudo están formados principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. La composición media del petróleo es de: 85% carbono (C), 12% hidrógeno (H₂), 3% oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y azufre (S), además de varios elementos metálicos. La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. La diferencia entre uno y otro se debe, a las distintas proporciones de las

diferentes fracciones de hidrocarburos, y a la variación de la concentración de azufre, nitrógeno y metales.

2.1.1 Tipos de Petróleo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de su temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo preferentemente se evaporan los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su grado API (Parámetro internacional del American Petroleum Institute), que define las calidades del crudo. Los grados API se definen como:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{GE a 60^{\circ}F} \right) - 131.5 \quad \text{Ecuación 1}$$

Y el criterio a seguir se muestra en la *Tabla 1*

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API

Petróleo	Densidad (g/cm³)	Gravedad(°API)
Extrapesado	> 1.0	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39.0
Superligero	< 0.83	> 39.0

En tanto que en la *Tabla 2* se muestran algunos de los tipos de crudo que existen en México_[31]

Tabla 2. Tipos de petróleo en México

Crudo	Tipo	°API	% S
Pánuco	Pesado	10.0	3.0
Maya	Mediano	22.6	3.3
Istmo	Ligero	33.74	1.45
Olmeca	Superligero	39.3	0.8

Como se puede observar en la *tabla 2*, el crudo Maya se puede clasificar por su °API en mediano, sin embargo su alto contenido de azufre lo ubica en la categoría de pesado.

En general el petróleo se compone de una mezcla de 5 fracciones las cuales son:

- Hidrocarburos saturados lineales y ramificados
- Hidrocarburos insaturados
- Compuestos aromáticos y poliaromáticos
- Resinas
- **Asfáltenos**

La combustión de los productos derivados del petróleo produce residuos tales como; partículas, de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), etc., los cuales son causantes de la contaminación atmosférica, que es uno de los principales factores de riesgo a los que nos enfrentamos hoy en día.

Si bien, se han emprendido acciones para controlar y reducir las emisiones de algunas fuentes, aún persisten en el aire altas concentraciones de contaminantes. De acuerdo a estudios realizados, los vehículos automotores contribuyen con más del 90% de las emisiones, en su gran mayoría provienen de los automotores de diesel, motivo por el cual las estrategias ambientales están dirigidas a su mayoría a ese sector.

2.1.2 Aspectos generales del azufre

De símbolo S, es un elemento no metálico, insípido, inodoro, de color amarillo pálido, su número atómico es 16 y su masa atómica 32.066. También llamado “piedra inflamable”, el azufre se conoce desde tiempos prehistóricos y ya aparecía en la Biblia y en otros escritos antiguos. Debido a su inflamabilidad, los alquimistas lo consideraron como un elemento esencial de la combustión. Todas las formas de azufre son insolubles en agua, y las formas cristalinas son solubles en disulfuro de carbono. Cuando el azufre ordinario se funde, forma un líquido de color pajizo que se oscurece si se calienta más, alcanzando finalmente su punto de ebullición. Si el azufre fundido se enfría lentamente, sus propiedades físicas varían en función de la temperatura, la presión y el método de enfriamiento. Es ligeramente soluble en alcohol y éter, moderadamente soluble en aceites y muy soluble en disulfuro de carbono.

A temperaturas entre 94.5 °C y 120 °C esta forma rómbica se transforma en azufre monoclinico, que presenta una estructura alargada, transparente, en forma de agujas con una densidad de 1.96 g/cm³ a 20 °C. La temperatura a la que el azufre rómbico y el monoclinico se encuentran en equilibrio es de 94.5 °C, se conoce como temperatura de transición. Cuando el azufre rómbico ordinario se funde a 115.21 °C, se forma en un líquido amarillo pálido, que se vuelve oscuro y viscoso a 160 °C. Si se calienta el azufre hasta casi alcanzar su punto de ebullición de 444.6 °C y después se vierte rápidamente en agua fría, no le da tiempo a cristalizar en el estado rómbico o monoclinico, sino que forma una sustancia transparente, pegajosa y elástica conocida como azufre amorfo o plástico.

El azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que, de ser encontrados en los combustibles en el motor en el momento de la combustión, este se corroería y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, contaminarían el ambiente.

2.1.3 Azufre como contaminante

- Los óxidos de azufre y nitrógeno son las principales causas de la acidificación tanto del suelo como de las aguas.
- Los compuestos de azufre son responsables de dos tercios del total de la lluvia ácida y los compuestos de nitrógeno no producen acidificación si los mismos son absorbidos por las plantas.

- Dentro de dichos compuestos sulfurados el SO_2 es el principal contaminante y se produce en la combustión de carbón y del petróleo crudo.
- La concentración de azufre en el crudo varía de acuerdo a la procedencia del mismo.
- Las concentraciones de carbón varían en un rango más amplio, mientras que en el gas natural los niveles son considerablemente menores.
- El mayor consumo de crudos es de 75 millones de toneladas que es emitido anualmente por todo el planeta debido a las diferentes actividades realizadas por el hombre.
- La atmósfera también recibe azufre proveniente de las emisiones volcánicas y de los mares y de los suelos.

2.1.4 Efectos del azufre sobre la salud

El azufre puede encontrarse habitualmente en la naturaleza en forma de sulfuros. Entretanto varios procesos se añaden al medio ambiente de manera que se conecta el azufre perjudicial para los animales y los hombres. Estos enlaces de azufre dañinos del mismo modo se forman en la naturaleza durante diversas reacciones, sobre todo cuando se han agregado sustancias que no están presentes de forma natural. Los compuestos del azufre muestran un olor desapacible y a menudo son agudamente tóxicos.

En general las sustancias sulfurosas pueden tener los consiguientes efectos en la salud humana:

- Produce efectos neurológicos y cambios de comportamiento.
- Aturde la circulación sanguínea.
- Provoca daños cardiacos.
- Produce efectos en los ojos y en la vista.
- Origina fallos reproductores.
- Causa daños en el sistema inmunitario.
- Provoca desórdenes estomacales y gastrointestinales.

- Origina daños en las funciones del hígado y los riñones.
- Produce defectos en la audición.
- Altera el metabolismo hormonal.
- Causa efectos dermatológicos.
- Produce irritación de las vías respiratorias, bronquitis, asfixia, embolia pulmonar, asma, etc.
- Provoca ronquera y presión en el pecho.
- Causa dolores de cabeza.
- Provoca irritación en la boca, la faringe y los bronquios.

2.1.5 Efectos ambientales del azufre

El azufre puede encontrarse en el aire en varias formas, puede provocar irritaciones en los ojos lo cual produce gran ardor que puede provocar daños severos además de durar varios días todo depende del contacto que se halla hecho con el azufre y garganta de los animales produciéndoles una especie de tos imparable, cuando el contacto tiene lugar a través de la inhalación del azufre en su fase gaseosa. El azufre se utiliza ampliamente en las industrias y es emitido al aire, debido a las limitadas posibilidades de destrucción de los enlaces del azufre presentes en los productos.

Los efectos dañinos del azufre en los animales son principalmente cerebrales, a través de un mal funcionamiento del hipotálamo, y daños al sistema nervioso.

Existen experimentos de laboratorios con animales de prueba que han indicado que el azufre puede causar peligrosos daños vasculares en las venas del cerebro, corazón y riñones. También han indicado que ciertas formas del azufre pueden causar daños fetales y defectos congénitos. Las madres pueden incluso transmitirles envenenamiento por azufre a sus hijos a través de la leche materna. Por último, el azufre puede dañar los sistemas enzimáticos internos de los animales.

2.2 CATÁLISIS

El desarrollo de la ciencia y la tecnología de las últimas décadas esta indudablemente ligado a la industria del petróleo, debido a la gran cantidad de materiales y productos que se obtienen de ésta. Sin embargo, este desarrollo hubiera sido prácticamente imposible si no se hubiera tenido en cuenta la catálisis.

Se considera que en la actualidad, el 90% de los procesos de transformación química del petróleo son catalíticos. Los catalizadores han llegado a desempeñar un papel económico muy importante en el mercado mundial con aplicaciones principalmente en la refinación del petróleo y la producción de sustancias químicas.

Básicamente, la catálisis es un fenómeno donde intervienen sustancias, llamadas catalizadores, un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, donde sin su presencia, dichas reacciones ocurrirían de una forma muy lenta o nunca ocurrirían, por razones de tipo termodinámico. Estos catalizadores intervienen dentro del ciclo de reacción, pero se regeneran en el último paso de la reacción o al obtenerse los productos, y por tal motivo no se consumen, permaneciendo idealmente inalterados durante el proceso neto.

En función de la naturaleza química del medio reaccionante, el número de fases presentes y la química implicada, la catálisis se puede clasificar como sigue:

Catálisis homogénea. Cuando los catalizadores están en la misma fase que los reactivos. Estos actúan cambiando el mecanismo de reacción, es decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable éste a su vez se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador.

Catálisis heterogénea o de contacto. Cuando los catalizadores están en distinta fase que los reactivos. Son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la **energía de activación**. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y este queda libre para seguir actuando.

Catálisis enzimática. Recibe su nombre del catalizador, el cual es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide **liofílico**. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas [8].

El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la búsqueda constante de nuevas formas de incrementar el rendimiento de un producto y la selectividad de las reacciones químicas.

2.2.1 Pasos de una reacción catalítica

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson, las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden presentarse por las siguientes etapas:

1. **Difusión** de reactantes desde la masa de fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. **Adsorción** de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. **Desorción** de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3,4 y 5 corresponden a los de naturaleza química.

2.3 CATALIZADORES

De manera empírica se ha definido a un catalizador como aquella especie que no participa en la reacción y que adicionada al sistema en cantidades muy pequeñas cambia la velocidad de ésta, sin embargo, esta definición no es del todo correcta ya que existen procesos de interacción entre el catalizador y los reactivos, los cuales pueden modificar las propiedades del catalizador [3,4].

2.3.1 Características generales del catalizador

- Un catalizador acelera algunas reacciones al proporcionar mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción.
- En el ciclo de la reacción, los **sitios activos** son ocupados por lo menos con uno de los reactivos para llevar a cabo una reacción y formar productos, posteriormente este sitio es liberado pudiéndose incorporar otro reactivo para continuar con la reacción.
- Por lo general, se requieren de pequeñas cantidades de un catalizador para formar grandes cantidades de producto.
- La conversión del equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador.
- El catalizador afectará radicalmente a la selectividad.

2.3.2 Propiedades del catalizador

Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, el área de interfase es una de las características más importantes para alcanzar la velocidad de reacción deseada. En el caso de muchos catalizadores, esta área se debe a su estructura porosa; el sólido contiene muchos poros finos, y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para observar una velocidad de reacción elevada. Un catalizador que tiene área extensa gracias a sus poros se denomina *catalizador poroso*. A veces los poros son tan pequeños que dejan entrar moléculas pequeñas, pero bloquean el paso a las grandes. Este tipo de materiales porosos se denominan tamices moleculares y se pueden derivar de sustancias naturales como ciertas arcillas y zeolitas, estos tamices pueden ser la base de catalizadores muy selectivos. Sin embargo, no todos los catalizadores necesitan la superficie extensa que ofrece una estructura

porosa, algunos son tan activos que no se justifican el esfuerzo necesario para crear un catalizador poroso.

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

2.3.3 Componentes de un catalizador

Agente Activo. El agente activo del catalizador es el constituyente primario de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes. El tipo de conductividad eléctrica clasifica los componentes activos. Ambas propiedades tanto conductividad eléctrica y catalítica, dependen de las configuraciones atómicas y electrónicas, aunque no exista relación entre ellas.

Soporte. En el caso de catalizadores soportados esta parte es esencial ya que es aquí donde estará depositado tanto el agente activo como el promotor. El soporte es un sólido poroso con alta área superficial total (externa e interna), que proporciona una alta área superficial para el componente activo. El soporte también proporciona al catalizador el cuerpo, la resistencia mecánica y en algunas instancias este participa en la actividad catalítica. Los soportes más ampliamente usados incluyen: alúmina, sílica gel, carbón activado, zeolitas, carburo de silicio, titania, magnesia y varios silicatos.

Promotor. Son sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador. Aunque los promotores son adicionados en cantidades muy pequeñas, su elección en ocasiones es decisiva para las propiedades de un 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.

2.3.4 Desactivación de Catalizadores

La actividad disminuye a medida que se utiliza el catalizador, algunas veces esta disminución es muy rápida, en el orden de segundos, y otras veces es tan lenta que la regeneración o

sustitución del catalizador solo es necesaria después de emplearlo varias veces, es decir, la actividad catalítica de un material cambia en función del tiempo que ha estado expuesto a los reactivos, llamándosele a este fenómeno como **desactivación**. Esto hace que la desactivación del catalizador se vea afectada por la disminución de la velocidad de reacción y su selectividad.

Una clasificación de la forma en que se pueden desactivar los catalizadores fue propuesta por Smith en 1986, en la cual se describe brevemente que tipo de desactivación catalítica puede suceder.

Quimisorción de venenos. Se presenta cuando existen moléculas que adsorben fuertemente los sitios activos, impidiéndoles que se lleve a cabo una reacción adecuada o esperada. Esta desactivación puede alcanzar el equilibrio, como en el caso del azufre en las reacciones de HDS.

Incorporación de otros elementos catalíticos. Este tipo de pérdidas en la actividad se presentan cuando otros materiales, por ejemplo, se depositan en la superficie del soporte del catalizador y comienzan a cambiar la selectividad del sistema reaccionante. Otro ejemplo es el caso del Ni en el proceso de desintegración catalítica (FCC), el cual favorece las reacciones de deshidrogenación.

Desestabilización. En algunos sistemas catalíticos, la presencia de sustancias altamente reactivas puede hacer que la estructura sólida del catalizador cambie.

Obstrucción. Cuando se forma un compuesto que bloquea el acceso a los poros del soporte del catalizador, se observa una pérdida de actividad.

Desnaturalización. Es el proceso que afecta a las enzimas, catalizadores biológicos, cuando se les expone a medios agresivos, ya sea por temperatura, concentración de compuestos tóxicos, etc.

Envejecimiento. Es la pérdida de la actividad catalítica debido a la pérdida de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas elevadas en fase gaseosa. Cabe mencionar que la pérdida de área superficial activa podría suceder también por

aglomeración de cristales y crecimiento de los metales depositados en el soporte, o por la obstrucción de los poros del catalizador.

2.3.5 Métodos de preparación de catalizadores

Las propiedades físicas como el área superficial, tamaño de partícula y estructura de la misma son importantes en la actividad de un catalizador y quedan determinados por el método de preparación. Los catalizadores pueden ser preparados mediante los siguientes métodos solo por mencionar algunos:

Precipitación. Consiste en añadir un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados, los pasos subsecuentes en este método son: lavado, secado, calcinación y activación. Algunas de las variables tales como la concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación, tienen influencia en el área superficial y en la estructura de los poros del producto final.

Formación de geles. Las características del gel son el grado de homogenización y el pH de precipitación. Los pasos en el procedimiento son básicamente los utilizados en el método de precipitación.

Mezcla de componentes del catalizador. En algunas ocasiones se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y posteriormente secado y calcinado. Finalmente, se deberá moler y cribar para obtener el tamaño apropiado de partícula.

Impregnación de soporte. En este procedimiento es en que realizamos estudios para este trabajo y los pasos son los siguientes:

- a) Evacuación del soporte poroso. El soporte es sometido a tratamiento térmico para limpiar la superficie, sin alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) Impregnación. El soporte es impregnado con la solución que contiene la sal de catalizador, si el soporte no tiene la cantidad necesaria de adsorber toda la solución entonces se elimina el disolvente por evaporación.
- c) Secado.

- d) Descomposición. El soporte impregnado se descompone para formar óxidos correspondientes, mediante este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado.
- e) Activación y estabilización [9].

2.3.6 Actividad y Selectividad

La **selectividad** de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos.

La **actividad química** es una medida de una "concentración efectiva" de una especie. Surge debido a que las moléculas en un gas o solución no ideal interactúan unas con otras. La actividad no tiene dimensiones. Se hace adimensional utilizando la concentración estándar (para las soluciones, 1 mol/L), o presión (para los gases, 1 atm). La actividad depende de la temperatura, presión y composición.

Un catalizador que presenta una actividad elevada, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte energético y puede reducirse el tamaño del reactor.

2.3.6.1 Uso de tiosales como precursores

Los efectos de la actividad son el resultado de las interacciones entre los iones, tanto electrostáticas como covalentes. La descomposición térmica de los sulfuros de metales de transición (SMT) ha sido estudiada en diversos ambientes, tales como vacío, atmósfera de helio, de nitrógeno y bajo mezcla de sulfuro de hidrógeno. Se han realizado estudios de la temperatura de activación y se ha encontrado que el intervalo óptimo es entre 200 y 500 °C y más recomendable utilizar temperaturas entre 350 y 400 °C [10]. Se ha encontrado también que la descomposición más adecuada se obtiene con una mezcla estequiométrica de sulfuro de

hidrógeno, ya que con los gases inertes conducen a sulfuros no estequiométricos y con una corriente de hidrógeno en exceso se remueve gran cantidad de azufre del sólido [11].

La descomposición de las tiosales $[(\text{NH}_4)_2\text{XS}_4, (\text{X}=\text{Mo}, \text{W})]$, usadas como precursores para la síntesis de catalizadores para HDS, durante la etapa de activación se presenta en tres etapas:

1. *Eliminación de disulfuro de amonio.* Esta etapa se caracteriza por ser ligeramente endotérmica, se forma XS_3 , liberando amoníaco y ácido sulfhídrico en fase gaseosa, en el intervalo de temperaturas de 200 y 300 °C.
2. *Eliminación de azufre.* A diferencia de la primera etapa esta es notablemente exotérmica y ocurre entre los 350 y 450 °C, obteniéndose un disulfuro XS_2 altamente desordenado por la eliminación de azufre, o H_2S si existe exceso de hidrógeno.
3. *Acomodo y ordenación de cristales.* Esta etapa ocurre a temperaturas mayores de 500 °C, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de XS_2 .

2.4 PROCESOS CATALÍTICOS EN LA INDUSTRIA DE REFINACIÓN

Detrás de esta primera aproximación tan sencilla, hay todo un cúmulo de conocimiento y trabajo desarrollado por muchas personas, que involucra la aplicación de muchas disciplinas: cinética química, fisicoquímica, física de superficies, ingeniería química, química orgánica e inorgánica, física del estado sólido, entre otras. Asimismo, la industria, las universidades y otras entidades públicas y privadas han invertido una cantidad enorme de tiempo y recursos en investigación y desarrollo en este campo del conocimiento.

Cuando se habla de procesos catalíticos para la industria del petróleo y su refinación, uno de los procesos más usados que es el hidrotratamiento (HDT); tiene lugar principalmente en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno).

En general, el tratamiento con hidrógeno se clasifica como:

- Hidrotratamiento, proceso en el cual se reduce el tamaño de las moléculas, y es posible remover especies como S, O, N, Ni y V.
- Hidrorefinación, proceso por el cual se reduce el peso molecular de pequeñas cantidades de alimentación (mayor al 10%).
- Hidrocracking, proceso por el cual se reduce el peso molecular del 50% o más de la alimentación.

En los tratamientos antes descritos pueden efectuarse las siguientes reacciones:

- Hidrodesulfuración, en tal proceso la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura; el objetivo en este proceso, es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento.
- Hidrotratamiento catalítico, es una combinación entre hidrogenación y craqueo catalítico, el proceso se efectúa a presiones altas; tiene como finalidad la eliminación

de las impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas del petróleo. Así mismo, la gasolina se somete a este tratamiento para formar productos puros y estables.

- Hidrocracking o (hidrogenólisis), se reconoce ambas desintegración e hidrogenación de hidrocarburos para obtener combustibles refinados con mayor relación de H/C.
- Hidrodesmetalización, en el petróleo están presentes trazas de níquel (Ni) y vanadio (V) en forma de organometálicos de alto peso molecular; la cantidad de éstos aumenta con el incremento del punto de ebullición. Por ejemplo, las porfirinas son compuestos en donde el átomo metálico está rodeado por cuatro anillos de tipo pirroles, a los cuales se asocian los **asfáltenos** que contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno.
- Hidrodesnitrogenación, dentro de la reducción de nitrógeno se requiere para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son la principal fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la desintegración por su absorción en los sitios ácidos.
- Hidrodesoxigenación, los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose ésta con el punto de ebullición.

2.4.1 Compuestos organosulfurados

El azufre se encuentra justo debajo del oxígeno en el grupo VI de la tabla periódica y, como se podría esperar, existen contrapartes azufrados de los compuestos del oxígeno tales como los tioles, tioéteres y tiofenoles.

El petróleo contiene gran variedad de compuestos organosulfurados (*Figura 1*), los cuales se clasifican generalmente en dos tipos: de cadena lineal y heterocíclica. Dentro de los compuestos de cadena lineal encontramos los tioles o mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR). Mientras que los heterocíclicos son compuestos de varios tiofenos con uno o varios anillos aril o alquil.

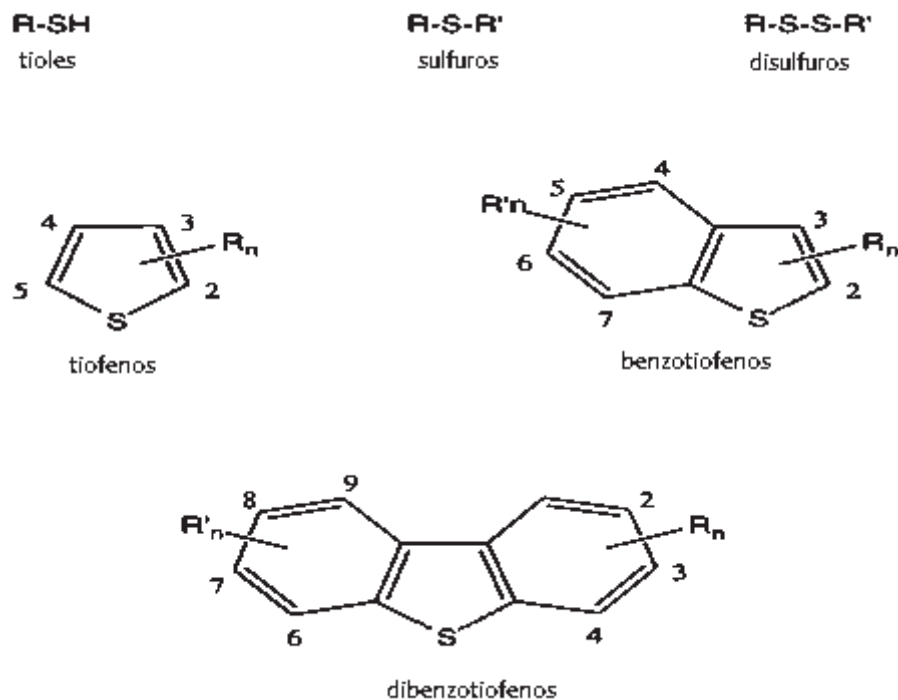


Figura 1. Algunos compuestos organosulfurados encontrados en el petróleo.

Las reacciones de HDT presentan determinada dificultad en base al carácter refractario de las moléculas presentes durante el proceso. Entre más compleja es la molécula resulta menos reactiva, por tanto, se dice que es refractaria. En base a lo anterior se dice que la reactividad de HDS de estos compuestos presentes en el petróleo puede cambiar dependiendo de dicho carácter refractario, como es el caso del DBT, sin embargo, se sabe que dependiendo de las condiciones de reacción y el uso de catalizadores, esta reactividad también puede cambiar.

2.4.2 Mecanismo de reacción para el DBT

Un conjunto complejo de reacciones exotérmicas se lleva a cabo en HDT de petróleo o fracciones de petróleo, incluyendo la hidrogenación de aromáticos, HDN y HDS. Una gran cantidad de trabajos se han dedicado al estudio de estos caminos de reacción, de la cinética, el producto, distribuciones, intermedios y mecanismos de reacción. También se sabe que los distintos reactivos pueden competir por los sitios activos, algunos de ellos actuando como venenos para la degradación de los otros [12, 13].

Debido a que el DBT es disponible a nivel comercial, se considera como un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de los compuestos sulfurados heterocíclicos. La reacción de HDS del DBT se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción (*Figura 2*).

Una es la hidrogenólisis directa de los tiofenos (TF) en donde el azufre es retirado directamente, sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF), a esta ruta se le conoce como desulfuración directa (DSD). La otra ruta, es la hidrodesulfuración indirecta, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el cual después de eliminar azufre dará ciclohexilbenceno (CHB) como producto, a esta ruta se le conoce como hidrogenación HYD [14]. Durante la reacción el H₂S es un fuerte **inhibidor** para la hidrogenólisis pero no para la hidrogenación.

Quizá la mayor dificultad al tratar de interpretar los diversos grupos de datos disponibles en la literatura para estos sustratos se deriva en el hecho de que los catalizadores y las condiciones de reacción empleadas, así como los modelos cinéticos involucrados, son bastante diferentes de una publicación a otra y, además, las condiciones experimentales reportadas son a menudo muy diferentes de las condiciones de funcionamiento para la catálisis HDS real.

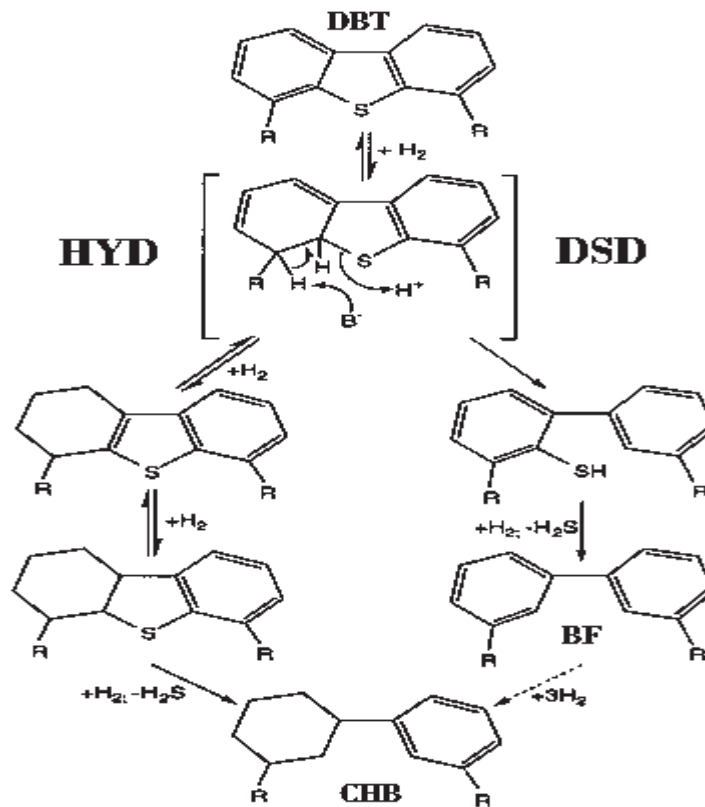


Figura 2. Mecanismo de reacción HDS del DBT.

2.5 CATALIZADORES PARA HDS

Los primeros catalizadores para HDS fueron sistemas monometálicos, aún en la actualidad se siguen desarrollando sistemas bimetálicos, los catalizadores más utilizados son los denominados "promovidos o catalizadores Mo-W", que se componen de dos metales, predominantemente Co-Mo, con el apoyo de alúmina; otras combinaciones comunes incluyen Ni-Mo, Ni-W, y con menor frecuencia, Co-W.

Los catalizadores Co-Mo son excelentes para HDS y menos activos para HDN y reacciones de hidrogenación, que se realizan mejor sobre Ni-Mo o el más caro de Ni-W. A veces, sílice-alúmina, sílice, u otros soportes comunes son empleados en lugar de alúmina; no es raro que los catalizadores sean modificados mediante la adición de fósforo, que se sabe aumenta la selectividad para la desulfuración de la hidrogenación. El contenido de cobalto (o níquel) es comúnmente 1-5 %peso, mientras que el molibdeno está presente en 8-15 %peso (y el tungsteno en 12-25 %peso) [5,7]. Para llegar a la máxima actividad, los catalizadores se calcinan a temperaturas de 400-600 °C para garantizar la completa descomposición de las sales del metal empleado en su preparación, y posteriormente sulfuradas antes de su uso o alternativamente, en las primeras etapas de la catálisis de la exposición a H₂S mezclado en la corriente de hidrógeno, para la alimentación rica en azufre. Las condiciones de funcionamiento de reacciones HDS industriales oscilan entre 300-450 °C y 10-250 atm H₂ en función de compuesto concreto a tratar. Muchos otros metales se han demostrado para ser activo en la catálisis de HDS, y un número de trabajos han sido publicados en el estudio de las tendencias periódicas en las actividades de sulfuros de metales de transición de molibdeno y tungsteno [15]. Ambos sulfuros de metal puro y el apoyo de metal sulfuros han sido considerados y estudios experimentales indican que las actividades de HDS para la desulfuración de DBT [16] o de tiofeno (TF) [17] están relacionadas con la posición del metal en la tabla periódica.

Recientemente Soled y col.[18] fueron los primeros en sintetizar catalizadores trimetálicos de Ni-Mo-W llamados Nebula, el cual se comenta que es tres veces más activo que los convencionales usados en la industria. A raíz de esto, diversos grupos de investigación han venido desarrollando nuevos materiales catalíticos empleando diferentes precursores o

haciendo modificaciones en los soportes utilizados como los óxidos de titanio (TiO_2) con aluminio (Al_2O_3).

Nava y col. [15] reportan trabajos realizados en la preparación de precursores alquil Ni-Mo-W por activación in-situ durante la hidrogenación del DBT, estos materiales al parecer son muy compactos y con estructura pobremente cristalina, con área superficial alta en un promedio de $190 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de 10-40 Å.

Mientras que R. Huirache Acuña y col.[19] sintetizaron catalizadores de Ni-Mo-W no soportados por la descomposición ex-situ de precursores trimetálicos, presentando áreas específicas bajas de $11.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y cristalinidad pobre con estructuras desordenadas. En este trabajo se concluyó que la activación de tiometalatos por el método ex-situ se generan catalizadores de NiMoWS, la naturaleza de los grupos alquil influye en el área superficial específica, lo cual influye a su vez en la selectividad catalítica de estos materiales.

2.5.1 Modelos para catalizadores utilizados en la reacción de HDS

Para entender la idea actual de la estructura de los catalizadores para HDS es necesario realizar la siguiente descripción de los modelos que han surgido para cada uno de ellos. Cabe mencionar que a la fecha no se cuenta con un modelo que describa completamente la forma en que se lleva a cabo la reacción.

Son muchos los modelos que han tratado de explicar la forma en la cual se integran las partículas metálicas (activas) sobre el soporte antes y después de su activación, entre los que se encuentran: el modelo “Monocapa”, “Intercalación”, “Contacto sinérgico”, “Co-Mo-S”, “Rim-Edge”, entre otros.

Modelo Monocapa. En este modelo se propone que en la etapa de calcinación del catalizador, las especies de molibdeno interactúan con la superficie de la alúmina formando monocapas. Se propone que la interacción de molibdeno con la alúmina se lleve a cabo mediante puentes de oxígeno, resultante de la reacción de las especies de molibdeno con los grupos OH superficiales durante la calcinación del catalizador. Además se considera que la incorporación con los iones Mo^{+6} se compensa mediante una capa de iones O^{-2} en la parte superior de la monocapa y que el promotor (Co^{+2}), se localiza en las posiciones tetraédricas sobre la

superficie de la alúmina, remplazando a los iones Al^{+3} . De acuerdo con este modelo los iones S^{-2} remplazan a los iones O^{-2} de la capa superior de la monocapa durante la sulfuración y, debido al tamaño de los iones azufre, solo se puede incorporar en la monocapa un azufre por dos iones oxígeno. Por su parte, la presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción provoca la remoción de algunos iones S^{-2} dando como resultado la reducción de iones Mo^{+4} a Mo^{+3} . Este sitio es el catalíticamente activo de la HDS (*Figura 3*).

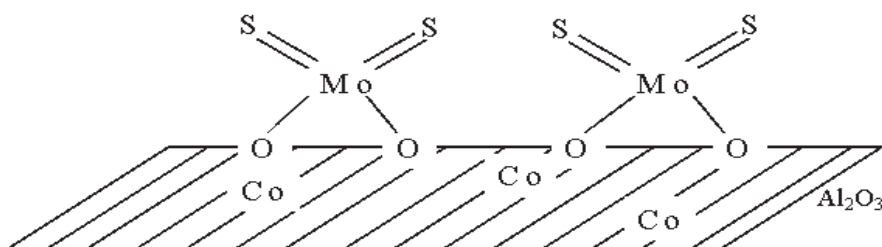


Figura 3. Modelo de la Monocapa.

Modelo de Intercalación. En este modelo el catalizador sulfurado contiene MoS₂ y WS₂ sobre la superficie de la alúmina. Estas estructuras (MoS₂) consisten en pequeñas capas, formadas de un plano de átomo Mo (W) entre los planos hexagonales empaquetados de átomos de azufre (tipo sándwich). Se consideró inicialmente que el promotor Ni o Co, ocupa posiciones octaédricas de intercalación entre estas capas, posteriormente una modificación del modelo puntualizó que la intercalación de Co (Ni) no era termodinámicamente posible en los cristales MoS₂ y WS₂ y se restringió la intercalación a las superficies de borde de red de MoS₂ (*Figura 4*).

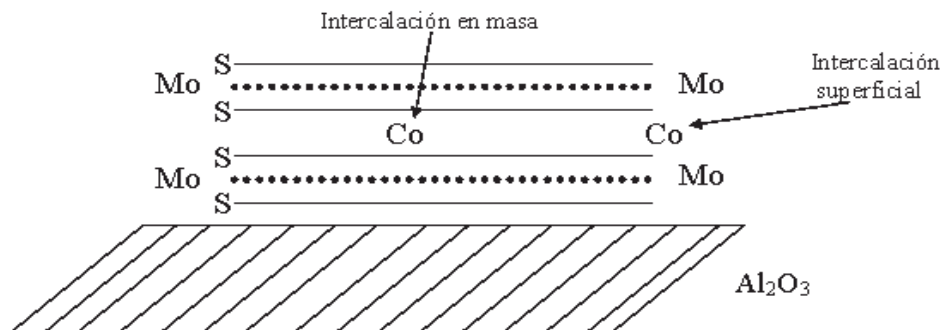


Figura 4. Localización de los átomos del promotor en la estructura MoS₂.

Modelo de contacto sinérgico. En este modelo, se supone que el molibdeno se encuentra como MoS_2 (Figura 5). Aunque este modelo solo es para catalizadores no soportados, muestran efectos de promoción comparables a los catalizadores soportados. Por ejemplo, estos catalizadores que mostraron la presencia de especies Co_9S_8 y MoS_2 , mejorando la actividad intrínseca del MoS_2 y aunque después se realizaron algunas modificaciones, tiene muy buena aceptación para explicar los efectos de promoción en los catalizadores soportados.

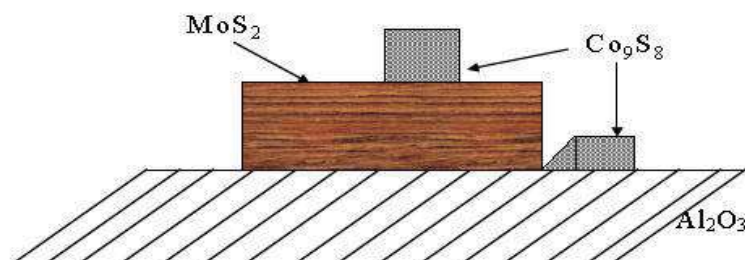


Figura 5. Fases activas en los catalizadores CoMo según el modelo de contacto sinérgico.

Modelo Co-Mo-S. La observación de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo, identificada por técnicas espectroscópicas (Mössbauer in-situ, EXAFS e IR) demostró que la fase Co-Mo-S son estructuras de tipo MoS_2 con los átomos del promotor localizados en los bordes en sitios pentacoordinados (geometría de pirámide tetragonal) en los planos de borde del MoS_2 (10 10) como se muestra en la Figura 6.

Los resultados por las técnicas de espectroscopia han demostrado que la mayoría de los resultados de actividad catalítica están relacionados con la presencia de átomos promotores en estructuras de tipo Co-Mo-W. Este tipo de estructuras parecen estar presentes en otros catalizadores promovidos como los Ni-Mo-S.

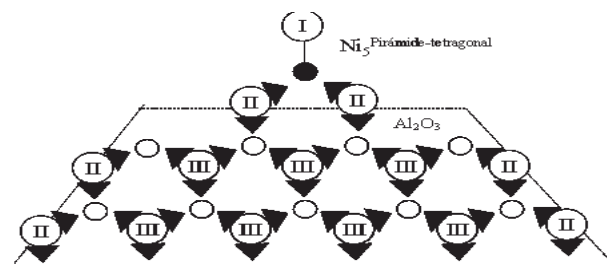


Figura 6. Estructura Ni-Mo-S.

La *Figura 6* muestra la estructura Ni-Mo-S, mostrando el ambiente local del promotor con bordes en sitios pentacoordinados en una estructura tipo pirámide tetragonal (Ni_5 pir-t) de los átomos del promotor en el plano (10 10) de MoS_2 . El átomo de azufre I con un enlace, está localizado en el plano del Mo. Las señalizaciones II y III representan átomos de azufre con dobles y triples enlaces, los cuales están presentes en las capas de azufre superiores o inferiores.

En este tipo de estructuras propuestas se encuentran dos tipos de sitios denominados “esquina y borde”. Por lo que se propuso que los sitios esquinas son los responsables de la remoción directa del azufre, pero la naturaleza de estos sitios esquina no se conoce. Sin embargo, se puede decir que aproximadamente el 10% de los sitios activos son los que se ocupan de la remoción de azufre.

Dado que este modelo ha sido comprobado por medio de mediciones fisicoquímicas es el más aceptado para los catalizadores de HDT.

Modelo “Rim-Edge”. Es un modelo que demostró que existen dos tipos de sitios en los cristales de MoS_2 no promovidos, los cuales están asociados con los bordes de las capas inferiores de los apilamientos (*Figura 7*). Además mediante este modelo se encontró que los sitios de hidrogenación están en relación con la parte del “rim”, mientras que los sitios de extracción directa de azufre con los del “edge” (borde).

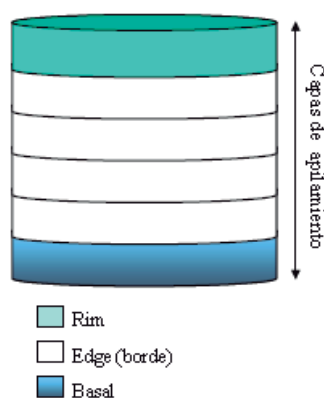


Figura 7. Modelo de MoS_2 conocido como “rim-edge”.

Con el marco de referencia mostrado, es claro que, el enfoque de las investigaciones esta orientado hacia el entendimiento de la interacción metal-soporte y el efecto que pudiera tener el tamaño de cristal sobre la actividad catalítica del material en las reacciones de hidrogenación.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En este trabajo de tesis se prepararon dos series de catalizadores trimetálicos a base de Ni (Co)-W-Mo soportados en una mezcla de óxido de aluminio-titanio (Al-Ti), estudiando la influencia que provoca el tipo de promotor (Ni o Co) a diferentes relaciones atómicas $[M/WMo]= 0.4, 0.5$ y 0.6 (siendo $M = Ni$ o Co), en las propiedades de actividad, así como en las propiedades estructurales y texturales del sólido catalítico obtenido. Para tal efecto los materiales fueron caracterizados mediante Espectroscopia Infrarroja, medición de Área superficial BET, Distribución de tamaño de poro, Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y por último evaluados por la actividad catalítica y velocidad de reacción.

3.1.1 Preparación del soporte (Óxido mixto de Al-Ti)

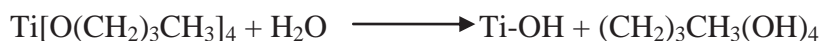
El soporte fue preparado por el método Sol-Gel utilizando como precursores los alcóxidos orgánicos de Tri-Sec-Butóxido de Aluminio ($Al[O(CH_3)CHC_2H_5]_3$) y Butóxido de Titanio IV ($Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$), con relación atómica de Al/Ti de 5:7, el cual se obtuvo de la siguiente manera:

1. En un vaso de precipitado se colocaron 150 ml de 2-Propanol como solvente, manteniéndolo en una parrilla de calentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación mecánica constante.
2. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionaron los precursores (4.4 ml de butóxido de titanio y 20.5 ml de tri-sec-butóxido de aluminio), manteniéndolo la solución a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación constante durante 1 h.
3. Transcurrido el tiempo, el sistema fue enfriado a una temperatura de aproximadamente $3\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, al ser alcanzada dicha temperatura se adicionaron 3.8 ml de una solución de hidrólisis la cual fue preparada con agua, 2-propanol, etanol y ácido nítrico concentrado a relación de 13: 8: 5: 0.5 ml respectivamente. La solución de hidrólisis

fue adicionada mediante goteo para mantener la temperatura y agitación constante hasta la formación del gel.

Durante la adición de la solución de hidrólisis ocurrieron una serie de reacciones de hidrólisis y condensación como lo establece el método Sol-Gel, dichas reacciones se pueden representar de la siguiente manera:

Hidrólisis



Condensación



- Al formarse el gel, la agitación fue suspendida y se colocó en una cámara de refrigeración para mantener su temperatura constante (aprox. 5 °C) durante 24 hrs, de esta manera fue envejecido el gel. Durante esta etapa siguen sucediendo reacciones de hidrólisis y condensación.
- Después del envejecimiento el gel fue retirado de la cámara de refrigeración y colocado en un vidrio de reloj para ser secado a temperatura ambiente durante 3 días. De esta manera fue evaporado el solvente y parte de agua, obteniendo un sólido llamado xerogel.

- Para la eliminación completa del solvente y del agua, el material seco fue calcinado en un horno a 500 °C durante 4 h, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo flujo de aire de 30 ml/min. Este tratamiento es con la finalidad de darle estabilidad térmica y resistencia mecánica al óxido mixto o soporte.
- Con la finalidad de obtener tamaños de partícula uniformes, el soporte fue prensado en formas de tabletas para después ser tamizarlo entre mallas de número 25-40.

La *Figura 8* muestra como se resumen los pasos del método sol-gel para síntesis del soporte:

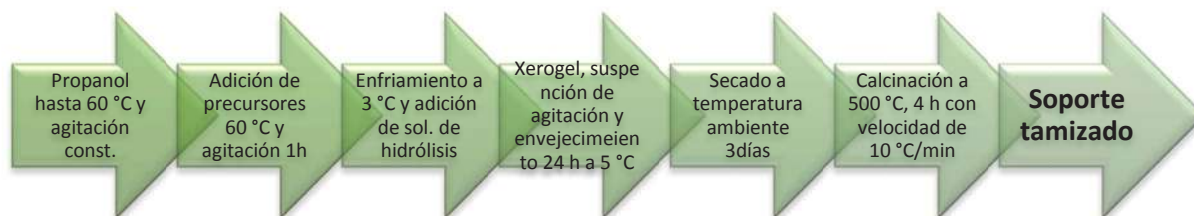


Figura 8. Esquema de la síntesis del soporte.

3.1.2 Síntesis de las estructuras de Ni (Co)-W-Mo

Los metales activos fueron obtenidos a partir de sus sales $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metatungstato de amonio (MTA) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ heptamolibdato de amonio (HMA) tetrahidratados. Mientras que para los promotores se usaron $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nitrato de níquel y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nitrato de cobalto hexahidratados. Para la síntesis fueron empleadas las siguientes relaciones atómicas: $[\text{M}/\text{W}\text{Mo}] = 0.4, 0.5$ y 0.6 siendo $\text{M} = \text{Ni}$ o Co .

El procedimiento para la síntesis de las nanoestructuras fue el siguiente (*Figura 9*):

- Se realizó una solución preparada con MTA, HMA y las sales del metal promotor níquel o cobalto, se colocó el HMA en un vaso de precipitados para disolverlo con la mínima cantidad de agua y agitación constante, posteriormente el MTA fue agregado y por último las sales del promotor para obtener una sola solución patrón.

2. Dicha solución fue acidificada a un $\text{pH} = 4$ con una solución de ácido nítrico 2 N y colocada en una parrilla de calentamiento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y agitación constante durante 10 días de envejecimiento.
3. Transcurrido el tiempo de envejecimiento, se adicionó más agua a la solución patrón para dividirla en dos porciones de 15 mL para evitar material remanente, después fue colocada en una autoclave de acero a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 hrs.
4. El sólido resultante fue filtrado y secado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 hrs.

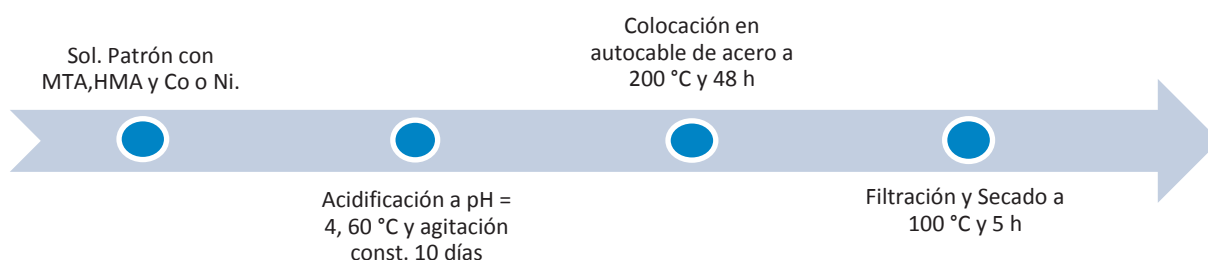


Figura 9. Proceso de síntesis de estructuras de Ni (Co)-W-Mo.

3.1.3 Impregnación de las estructuras de W y Mo sobre el soporte mixto de Al-Ti

Sintetizado el soporte y las estructuras Ni (Co)-W-Mo por separado, se procedió a incorporar las estructuras sobre el soporte, usando para ello el método de impregnación sucesiva por goteo y agitación, las estructuras fueron disueltas en 2-propanol para su posterior incorporación al soporte. Cabe mencionar que cada vez que el soporte fue saturado por la solución en la impregnación, este se sometía a secado a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para eliminación del solvente y poder continuar la impregnación.

Después de la impregnación, el material se sometió a la reducción y activación a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo flujo de una mezcla de gas de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% v/v). Finalmente, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno para evitar la posible oxidación de los materiales, las muestras fueron almacenadas y

etiquetadas ($Ni_{0.4}WMo$, así mismo para los diferentes catalizadores variando sus relaciones atómicas) para su posterior evaluación catalítica y caracterización.

La *Figura 10* muestra un esquema sintetizado del proceso para la obtención de los catalizadores.

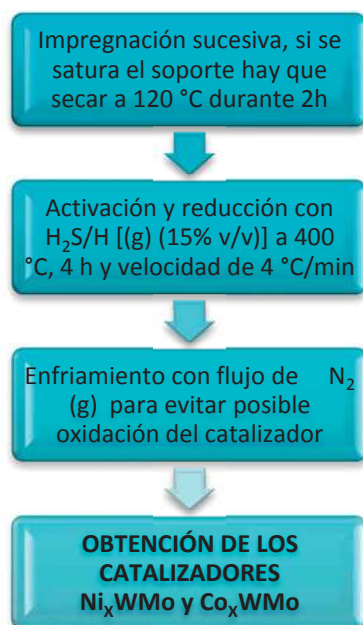


Figura 10. Proceso para la obtención de los Catalizadores.

3.1.4 Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDS del DBT

La prueba actividad fue realizada en la reacción HDS del DBT, la cual se llevó a cabo en un reactor por lotes de alta presión, modelo 4575 marca PARR (*Figura 11*), en el cual se colocaron 0.5 g del catalizador adicionando una mezcla reactiva del 5 % de DBT (3.3 g) en 75 ml de decalina. El sistema fue presurizado con H_2 a 11 atm, calentando de temperatura ambiente a 350 °C con velocidad de 10 °C/min y agitación mecánica constante de 300 rpm. Alcanzadas las condiciones, el tiempo de reacción fue de 5 h, tomado muestras cada 30 min las cuales fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, modelo 4890 marca Hewlett Packard, con columna empacada de 10 ft de longitud con fase activa OB17 y tamiz 80-100.

Los principales productos obtenidos de esta reacción fueron: el bifenilo (BF), que fue obtenido por la ruta de DSD, el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexílbenceno (CHB), por la ruta de HYD. Ambas rutas son mostradas fueron mostradas en la figura 2.



Figura 11. Reactor por lotes de alta presión, modelo 4575

El catalizador después de la reacción fue separado mediante filtración y lavado con 2-propanol para eliminar los hidrocarburos residuales.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En muchos casos no solo la composición química es un factor determinante para determinar la actividad de un catalizador, las características físicas también son determinantes, y es importante analizar los materiales para observar su estructura física, debido a esto, los catalizadores fueron caracterizados antes y después de la reacción para el caso de la medición del área superficial por el método del BET, distribución de tamaño de poro, isothermas de adsorción-desorción de N₂, espectroscopia infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB), para ser analizados y comparados.

3.2.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

Esta espectroscopia IR se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula, es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.



Figura 12. Equipo Espectrum 400

El soporte se analizó antes y después de la calcinación, con lo que se utilizó el equipo Espectrum 400 marca Perkin Elmer (*Figura 12*) para muestras colectadas a 4 cm^{-1} y usando Reflexión Total Atenuada (RTA) para determinar si la calcinación fue completa.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el cercano, medio y de lejos infrarrojo, nombrado para su relación al espectro visible.

En la zona del espectro electromagnético IR se trabajó con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados (*Figura 13*).

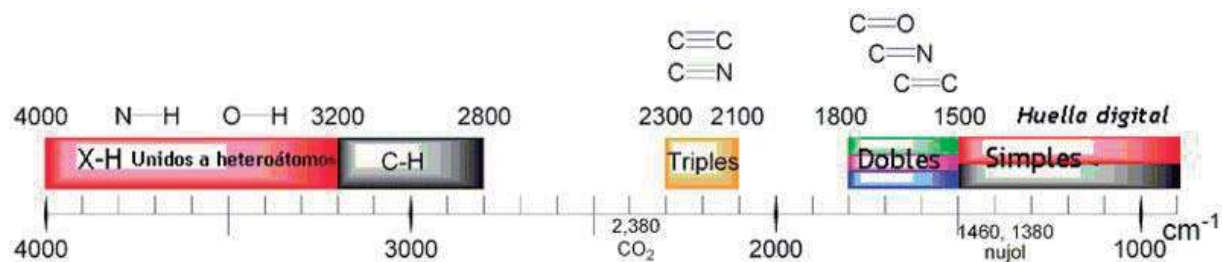


Figura 13. Tipo de sustancias absorbidas a determinadas longitudes de onda.

3.2.2 Fisisorción de nitrógeno

La caracterización mediante fisisorción permite determinar las propiedades texturales, como son el área superficial, diámetro promedio de poro y forma del poro, presentes en los materiales sintetizados.



Figura 14. Equipo Quantachrome Autosorb 1

La técnica utilizada en este caso para la medición de estos parámetros físicos fue la adsorción de gases. Para ello se utilizó el equipo Quantachrome AUTOSORB 1 (Figura 14) por medio de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cual se basa en el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Este método establece que una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas se puede calcular el área del sólido, para lo cual se utilizó la ecuación BET.

$$\frac{1}{W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde W es el peso del gas adsorbido a una presión P y temperatura T, P_0 la presión de vapor saturado del adsorbato a la misma T, y W_m es el peso del adsorbato que constituye una monocapa de la superficie de cobertura, C es la constante BET (se encuentra entre 50 y 250)

que está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y por lo tanto su valor es la indicación de la magnitud del adsorbente/interacciones adsorbato.

La *Ecuación 2* (BET) requiere la representación lineal de $1/[W(P_0/P)-1]$ vs P/P_0 para la mayoría de los sólidos, usando nitrógeno como adsorbato, teniendo como restricción una región límite de la isoterma de adsorción, usualmente en el rango de 0.05 a 0.35 para P/P_0 . Esta región lineal se desplaza a menores presiones relativas, para materiales microporosos.

El área superficial se evaluó de acuerdo a la *Ecuación 3*:

$$S_{total} = \frac{W_m NS}{M} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde N corresponde al número de Avogadro, S es el área ocupada sobre la superficie por una molécula de gas y M es el peso molecular del adsorbato.

Las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2 h y 250 °C antes de la adsorción de nitrógeno.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño: *Macroporosos para poros >500 Å*; *Mesoporosos para poros en el intervalo de 20-500 Å*; *Microporosos para poros <20 Å*. Así mismo reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción [7]. En la *Figura 15* se muestra un esquema de cada una de ellas.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

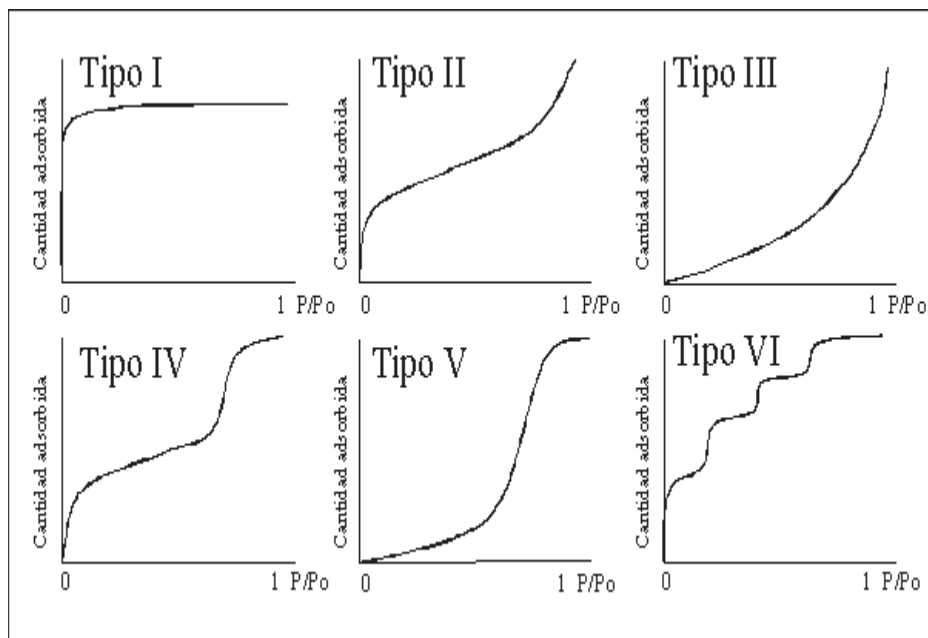


Figura 15. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Las isothermas IV y V, asociadas con la mesoporosidad, usualmente exhiben histéresis entre las isothermas de adsorción y desorción. De Boer ha identificado cinco tipos de ciclos de histéresis y los correlaciono con los diferentes tipos de poros.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. En la *Figura 16* se muestra los tipos de histéresis.

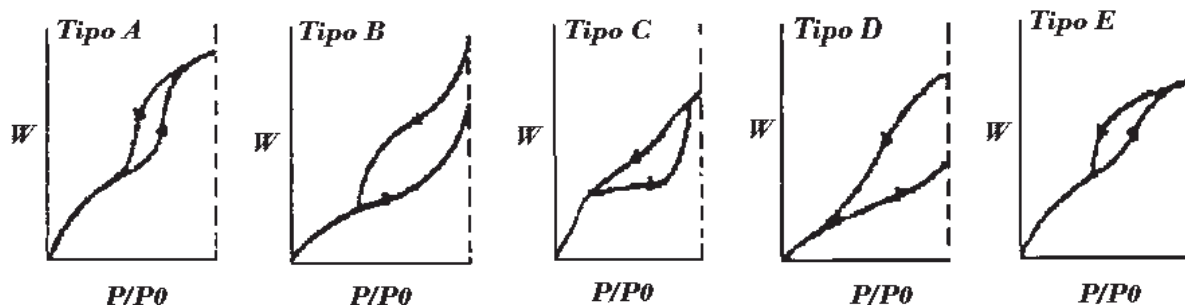


Figura 16. Tipos de histéresis

Histéresis tipo A esta atribuido a los poros de forma cilíndrica, tipo B está asociada a poros con forma de hendidura, la histéresis de tipo C se produce por poros en forma de cuña con extremos abiertos, la tipo D es el resultado de poros en forma de cuña con el cuello estrecho en uno o ambos extremos abiertos y por último la histéresis tipo E asociada a poros en forma de tintero [27].

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica muy utilizada para investigar la estructura atómica de los materiales. Para investigar dimensiones atómicas en intervalos de 0.5 a 50 Å, se requiere de una radiación electromagnética cuya energía es característica de los rayos X. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio, el haz incide en diferentes direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.

Las muestras fueron analizadas por rayos X en un equipo SIEMENS D5000 con tubo de Cu y filtro de Ni (Figura 17), haciendo un barrido de 0 a 85° en un ángulo de 2 θ . El difractograma

que se obtiene es característico de cada sustancia, por lo que esta puede ser identificada comparándola con un archivo de patrones conocidos.



Figura 17. Equipo SIEMENS D5000

El material fue preparado en forma de polvo fino, existen algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la Ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente.

En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra la señal a los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción característico. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X; se puede determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, conocer la identidad de los planos que causan dicha difracción. Utilizando patrones de difracción se puede identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas.

3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La microscopia electrónica de transmisión permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un MET dirige o irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad

de corriente uniforme, parte de esos electrones son transmitidos, otra parte de los electrones son dispersados o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión (*Figura 18*) emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.



Figura 18. Microscopio Electrónico de Transmisión

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica para:

- Determinación de la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra.
- Determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.
- Determinación de la composición: composición química de fases o mezcla de fases, entre otras.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta los resultados obtenidos durante la experimentación y caracterización de los diferentes catalizadores preparados, los cuales son analizados y discutidos. El análisis comienza con el resultado obtenido de la IR para el caso del soporte, seguido del análisis de las áreas superficiales, tamaño y distribución de poro e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, para continuar con los resultados de DRX, MET y finalizar con el análisis de la actividad catalítica y selectividad obtenidas de la reacción de HDS del DBT.

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

En la *Figura 19*, se encuentra reportado el análisis de IR para el soporte antes y después de la calcinación, en el que se puede apreciar que la materia orgánica proveniente del precursor fue removida durante la calcinación, por lo cual se puede decir que no existe carbón remanente proveniente de los precursores orgánicos en la estructura del soporte.

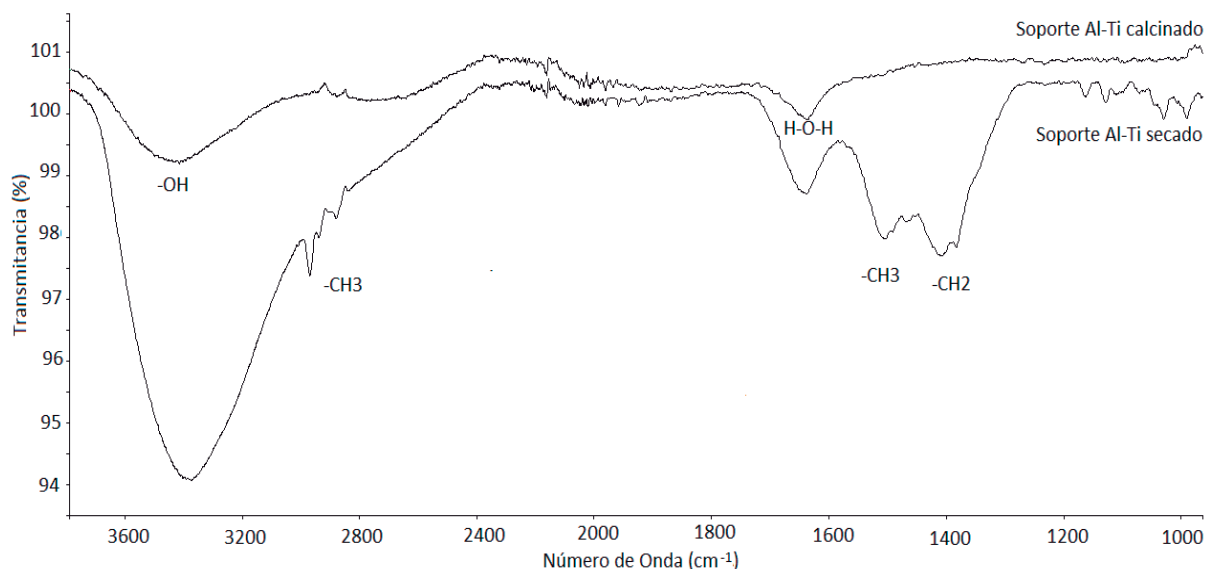


Figura 19. Espectroscopia IR del soporte; antes de calcinar y después de calcinar.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Las mediciones realizadas a los materiales fueron: áreas superficiales por el método del BET, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de tamaño de poro, mediante el método BJH para el catalizador oxidado y activado, así como el catalizador después de la reacción de HDS.

4.2.1 Área superficial por BET

En la *Tabla 3* se muestran los resultados obtenidos de las áreas superficiales tanto del soporte como de los catalizadores antes y después de la reacción de HDS del DBT. Se puede observar que antes de reacción el área superficial de la serie de catalizadores promovidos por cobalto tiende a disminuir conforme la relación atómica aumenta. Mientras que para la serie promovida por níquel el área superficial es mayor a 200 m²/g, además que no se observa una tendencia clara a medida que la concentración de Ni incrementa o disminuye.

Tabla 3. Comparación de área superficial antes y después de reacción

Catalizador	Antes de reacción [m ² /g]	Después de reacción [m ² /g]	% de cambio
Co _{0.4} WMo	311.90	245.10	-21.42
Co _{0.5} WMo	195.80	240.30	+22.73
Co _{0.6} WMo	175.30	370.40	+111.29
Ni _{0.4} WMo	228.60	230.40	+0.79
Ni _{0.5} WMo	212.40	248.10	+16.81
Ni _{0.6} WMo	243.30	240.20	-1.27
Soporte	258.20		

Es interesante observar que el catalizador Co_{0.4}WMo, presenta un área mayor a la del soporte la cual puede estar atribuida a que durante la síntesis de la estructuras e incorporación de éstas al soporte, aportaron área superficial motivadas por el tratamiento térmico aplicado, mientras que los demás catalizadores muestran que las estructuras formadas pudieran ser más densas y por ello no alteraron su área.

Se realizó una comparación en las áreas superficiales de los catalizadores para antes y después de la reacción de HDS del DBT. En la cual se observa el cambio que sufre cada catalizador después de la reacción, mostrando el porcentaje de cambio de cada uno de ellos.

Se puede apreciar que los catalizadores que tienen Co como promotor, presentaron menor estabilidad térmica, debido a que existe modificación superficial durante la reacción. Por otro lado, se puede apreciar que los catalizadores que tienen Ni como promotor, en general son materiales estables ya que no existe modificación marcada en el área superficial después de reacción.

4.2.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

El comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción se presenta en la *Figura 20*, en la que se observa que para el soporte muestra una isoterma de adsorción parecida al tipo IV, la cual es característica de materiales mesoporosos, Además de acuerdo al tipo de histéresis, soporte reporta que tiene una histéresis del tipo E asociada a los poros en forma de tintero o cuello de botella.

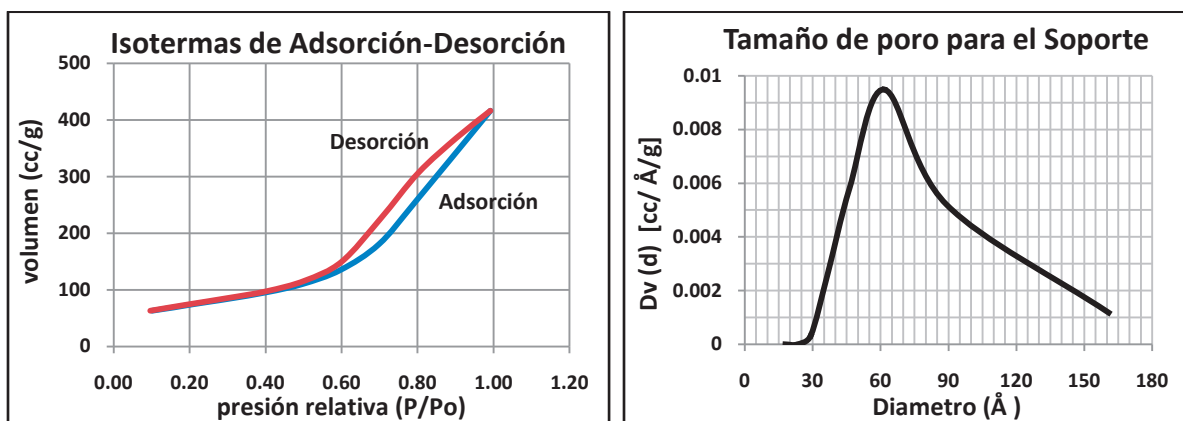


Figura 20. Isotermas y Tamaño de poro del Soporte

La distribución de tamaño de poro se encuentra reportado en la *Figura 20*, los cuales se encuentran en el intervalo de 25 a 120 Å con promedio en 62 Å, que de acuerdo a la característica que otorga la IUPAC corresponde a materiales mesoporosos, característica importante para evitar problemas difusionales durante la reacción de HDS, ya que se sabe de literatura [30] tienden a presentar mayor cantidad de sitios activos. Los poros del material obtenido son de mayor tamaño con respecto a la molécula del DBT que se encuentra entre

15-20 Å aproximadamente, permitiendo así la interacción de la molécula con los poros del catalizador. La *Figura 21* presenta las isotermas de las dos series de catalizadores de Ni y Co.

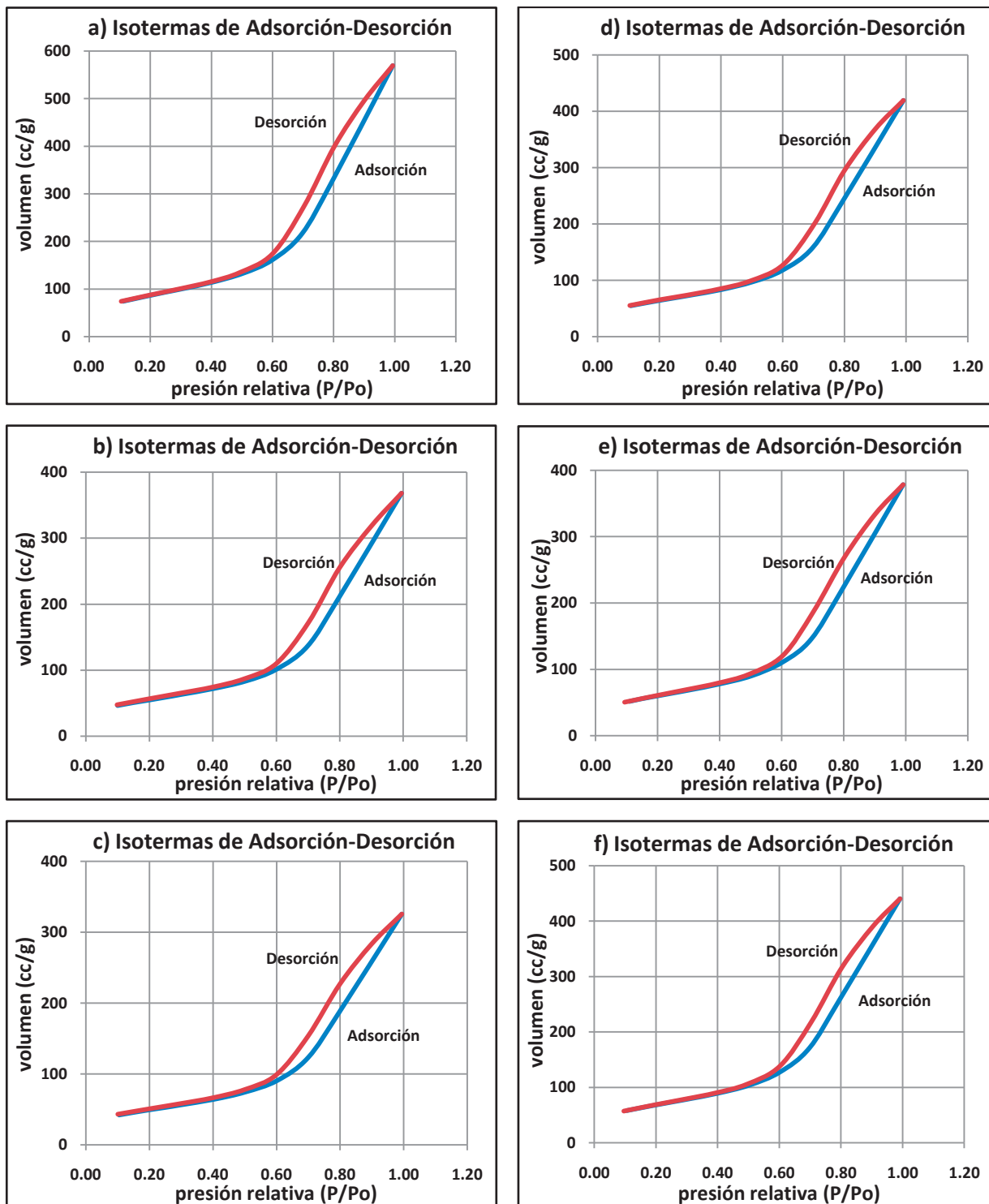


Figura 21. Isotermas a), b) y c) para $Co = 0.4, 0.5$ y 0.6 ; d), e) y f) para $Ni = 0.4, 0.5$ y 0.6

Las isotermas mostradas, conservan la forma de histéresis que el soporte, por tanto la incorporación de las estructuras no cambia las propiedades superficiales del soporte, aún siendo mesoporosas, lo cual muestra que se conserva su estabilidad estructural del catalizador. Se observa también que para el caso de los catalizadores promovidos por Ni (0.6) y Co (0.4) existe un aumento en el volumen de poro lo cual esta directamente relacionado con le área superficial específica.

En la *Figura 22*, se muestra la distribución y tamaño de poro determinado por el método BJH, para determinar si hubo alguna modificación del tamaño de poro en el soporte una vez que se impregnaron las estructuras, para lo cual se pude observar que todos los catalizadores sintetizados presentan poros unimodales, con distribución de poro semejante al soporte que va desde los 25 a 120 Å y promedio centrado en 62 Å. Por lo que se puede decir que independientemente al promotor y la concentración del promotor el soporte sigue conservando sus características estructurales durante la síntesis.

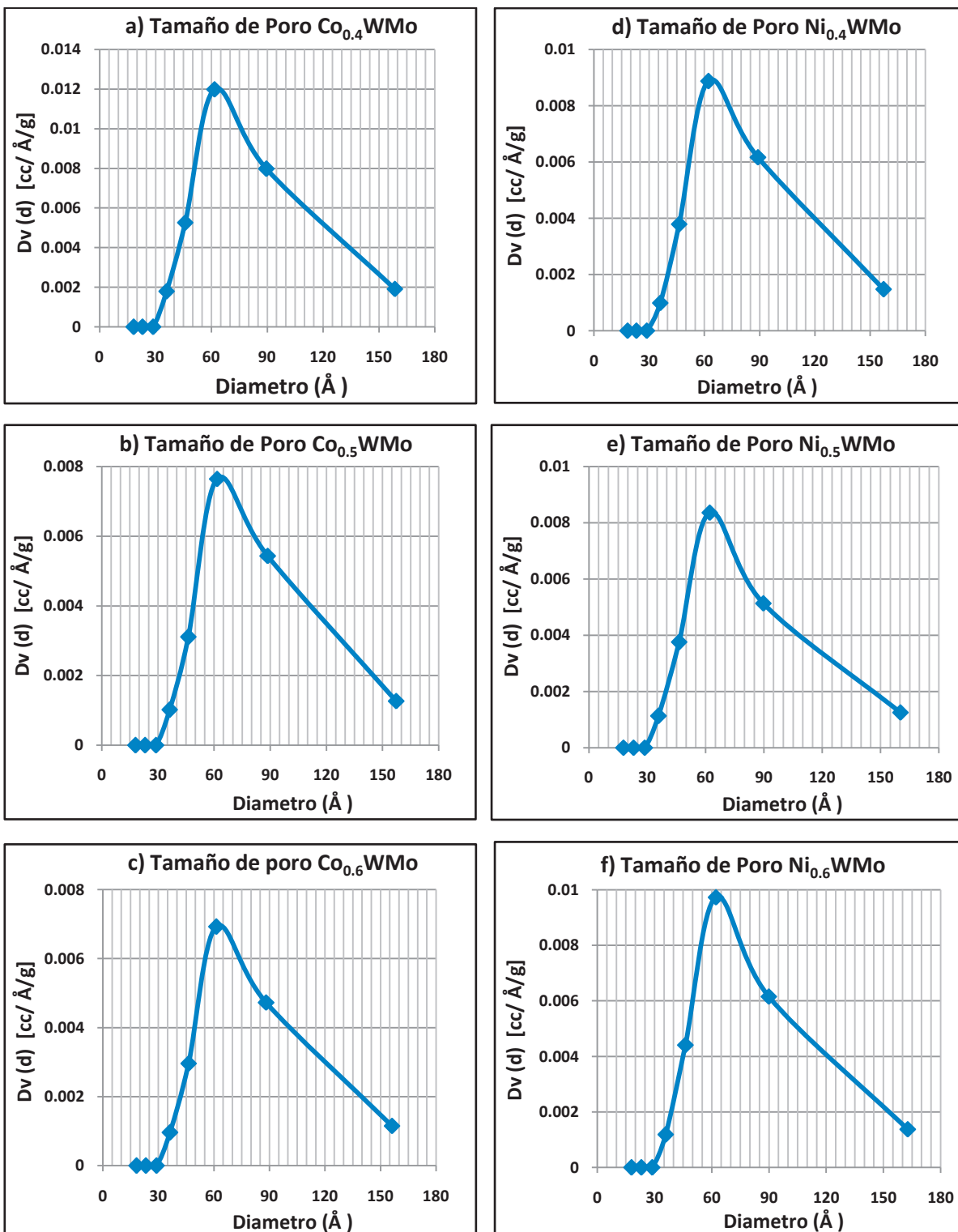


Figura 22. Distribución de tamaño de poro

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la *Figura 23*, se presentan la difracción de rayos X para las dos series de catalizadores sintetizados, una de ellas contiene el cobalto como metal promotor a) y el otro níquel b). Para el caso de los catalizadores con cobalto, aquellos con relación atómica de 0.4 y 0.5 presentaron una estructura amorfa en la que no fue posible observar fase alguna, soporte y fases activas, lo que hace suponer que éstas se encuentran muy bien dispersas en la superficie del soporte. Sin embargo cuando la relación atómica es de 0.6, existe segregación de fases de la titania hacia la fase rutilo y anatasa del TiO_2 .

En cuanto a la serie de catalizadores de níquel, se puede observar que la presencia de este en el soporte provoca segregación de las fases del TiO_2 ; el grado de segregación observado de acuerdo a la intensidad de los picos es el siguiente orden $Ni_{0.4}MoW > Ni_{0.5}MoW > Ni_{0.6}MoW$, esto indica que al aumentar la relación de níquel puede que se obtenga un material amorfo. Por lo que se espera que los catalizadores promovidos por Co tengan mayor actividad catalítica ya que la segregación de fases demuestra que los materiales se aíslan provocando la disminución en la actividad catalítica.

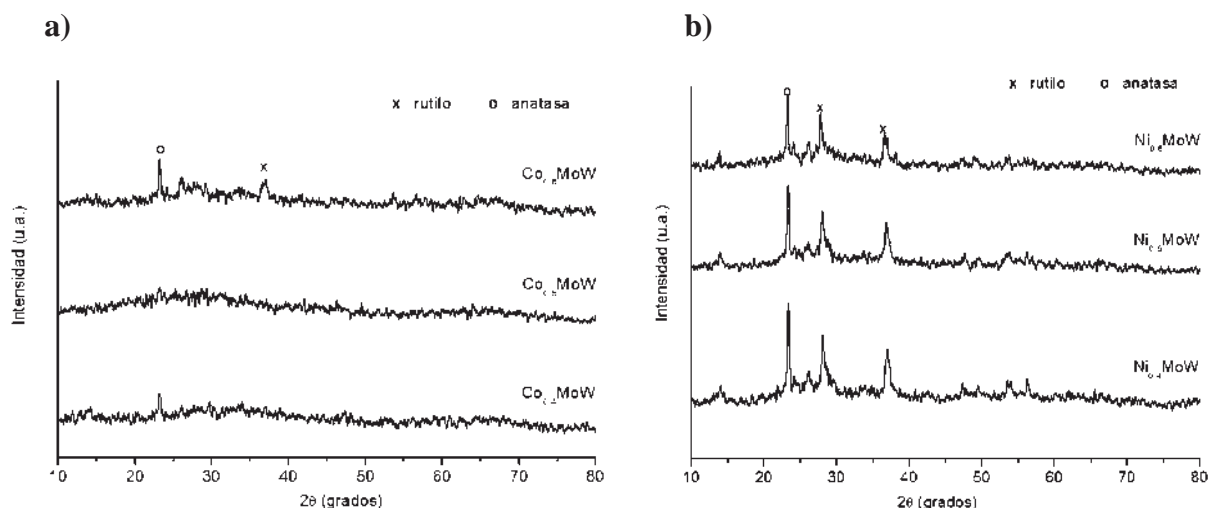


Figura 23. Patrones de Difracción de Rayos X de los catalizadores: a) Co_xMoW y b) Ni_xMoW ($x = 0.4, 0.5$ y 0.6).

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Con la finalidad de observar la morfología que presentan estos catalizadores, se tomaron micrografías en el MET a diferentes aumentos. La *Figura 24* muestra las micrografías tomadas a 100, 20 y 10 nm para el caso del catalizador promovido por Co con relación de 0.4. Como es mostrado en la micrografía a escala de 100 nm, se indican tres zonas de estudio que son la gruesa, mediana y delgada. Cabe mencionar que solo se analizaron la zona mediana y delgada debido a que la gruesa no pudo ser atravesada por el haz de electrones del microscopio.

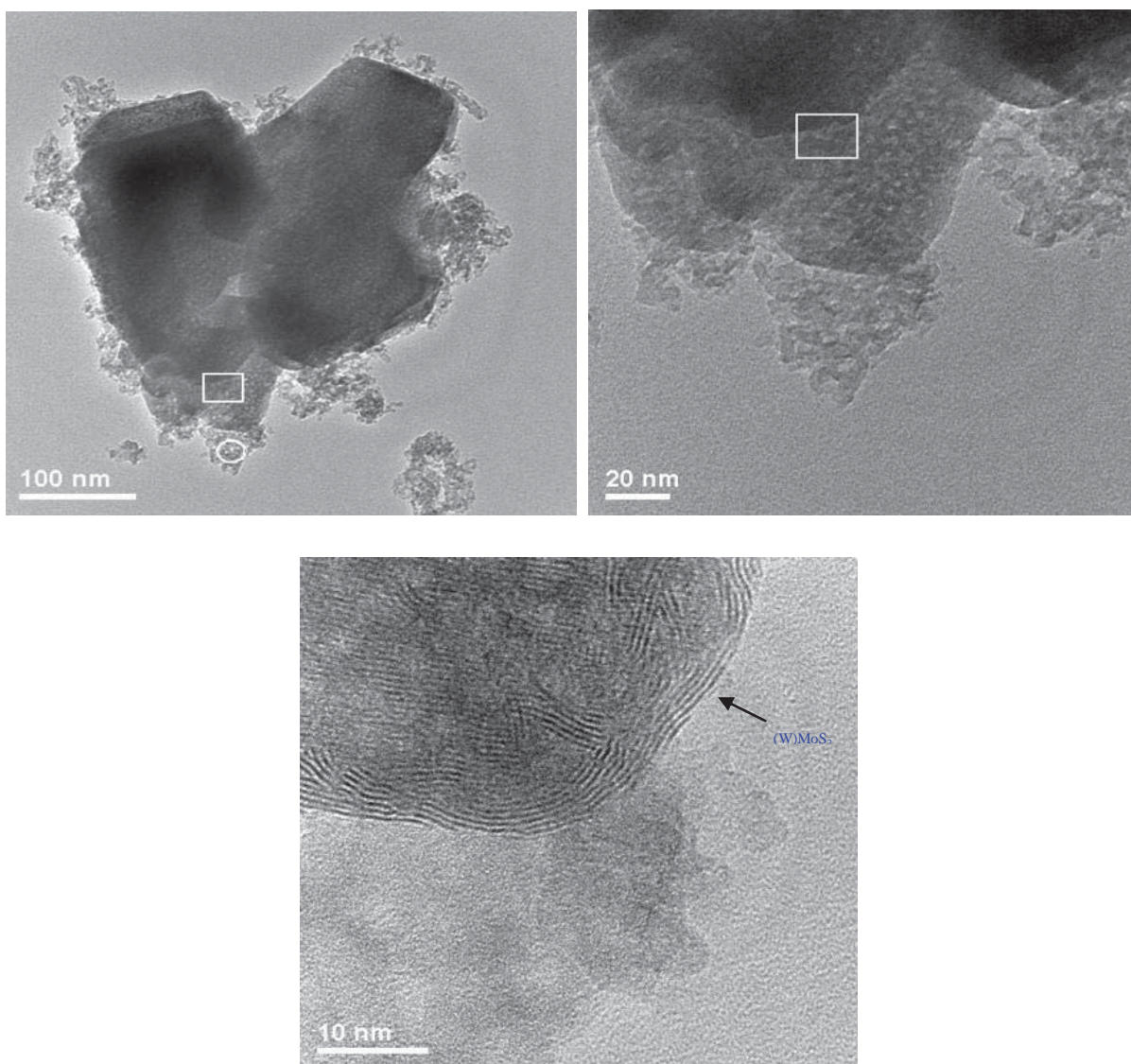


Figura 24. Micrografías tomadas por el MET a diferentes aumentos para $Co = 0.4$

En la Figura 24 se pueden observar una morfología de partículas aglomeradas, lo que se puede atribuir en gran medida a la presencia del soporte de óxido mixto. Se puede observar claramente en la micrografía con aumento de 10 nm como es claro el alineamiento de moléculas bien distribuidas que pertenecen a metales sulfurados como son el WS_2 y MoS_2 , esto se puede comprobar con la Tabla 4.

En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis cuantitativo de los elementos presentes en el catalizador.

Tabla 4. Análisis cuantitativo para $Co(0.4)$

Elemento	ZONA MEDIANA		ZONA DELGADA	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
O	0.988	4.409	5.314	4.196
Al	1.91	5.052	3.847	1.801
S	15.922	35.436	0	0
Ti	0.584	0.87	1.87	0.493
Co	0.124	0.15	0.068	0.014
Mo	14.379	10.694	0	0
W	62.895	24.409	0	0

Se puede notar que para la zona mediana, el mayor porcentaje en composición es del W seguida del S y Mo, esto indica la presencia de los sulfuros de metales como se comentó en la Figura 24 con aumento de 10 nm. Mientras que para la zona delgada los sulfuros de los metales no se observan debido a que son mayor las capas del soporte que no fue impregnado en su totalidad, apareciendo solo los elementos que componen el soporte (Al-Ti) esto se comprueba con la tabla 4 en el análisis cuantitativo.

En la Figura 25 se muestran las micrografías tomadas a diferentes aumentos para el catalizador promovido por cobalto con relación de 0.5, este presenta una estructura parecida al de la Figura 21 con morfología de partículas igualmente aglomeradas, mientras que la mostrada para 50 nm y 20 nm no son tan gruesas a comparación de las mostradas en la Figura 24, por lo que se pudo realizar análisis de cuantificación el cual es presentado en la Tabla 5.

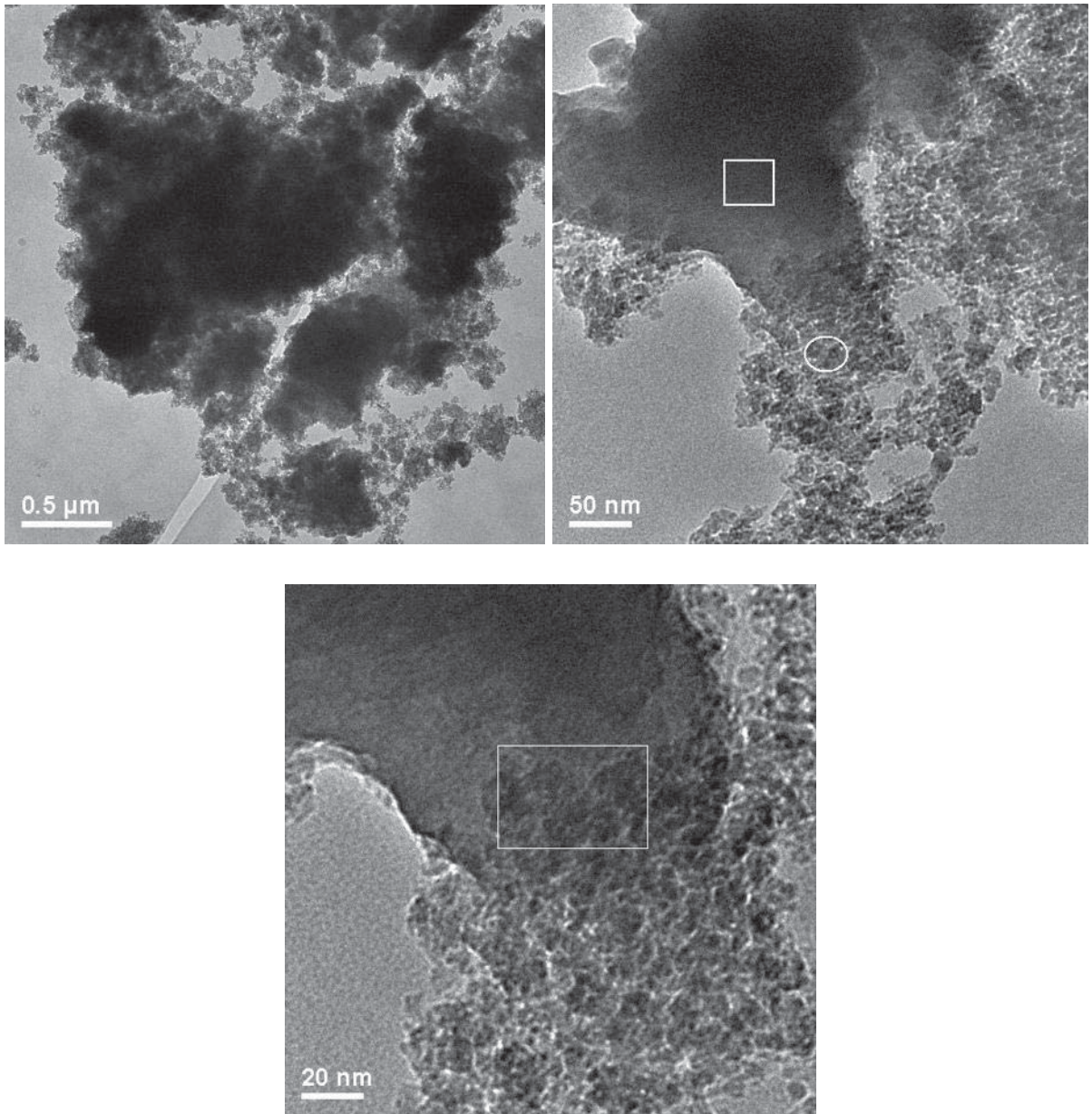


Figura 25. Micrografías tomadas por el MET a diferentes aumentos para $Co = 0.5$

Tabla 5. Análisis cuantitativo para Co(0.5)

Elemento	ZONA GRUESA		ZONA MEDIANA		ZONA DELGADA	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
C	2.288	11.413	15.184	34.567	34.904	48.568
O	1.052	3.941	19.379	33.12	30.731	32.102
Al	0.439	0.975	14.001	14.189	26.586	16.468
S	29.464	55.059	8.639	7.368	1.069	0.557
Ti	0	0	6.094	3.479	6.461	2.254
Co	1.823	1.853	3.832	1.778	0.08	0.022
Mo	18.748	11.707	4.47	1.273	0.131	0.022
W	46.183	15.049	28.398	4.223	0.033	0.003

La Tabla 5 muestra las cuantificaciones de las 3 zonas analizadas, la zona gruesa muestra que no tiene presente el Ti, el elemento presente en mayor por ciento en peso es el tungsteno mientras que para el por ciento atómico es el azufre, pero se muestra una vez más como los sulfuros de Mo y W están presentes en esta zona, lo mismo sucede en la zona mediana solo que la proporción de elementos es un poco mas distribuida.

Mientras que para la zona delgada se ve claramente la disminución de los sulfuros y como aumenta en esta zona los componentes del soporte u óxido mixto. Se observa que, en las orillas del material el soporte no fue impregnado en su totalidad comprobándose así en el análisis de cuantificación hecho en cada zona mostrado en las tablas 4 y 5.

4.5 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT.

La concentración del DBT después de 5 hrs de reacción se encuentra reportada en la *Tabla 6*, en la cual se muestra las dos series de catalizadores promovidos por Co y Ni.

Tabla 6. Porcentajes de concentración de los compuestos

Catalizador	%DBT	%BF
Co_{0.4}WMo	94.707	5.293
Co_{0.5}WMo	96.581	3.419
Co_{0.6}WMo	97.880	2.120
Ni_{0.4}WMo	98.753	1.247
Ni_{0.5}WMo	98.746	1.254
Ni_{0.6}WMo	98.082	1.918

Se puede apreciar que las actividades obtenidas se encuentran muy por debajo que lo reportado para otros sistemas estudiados a las mismas condiciones de reacción, empleando soporte similar [V. Ruiz (2006) [20] y M. Robles (2008) [21]]. Se observa que los catalizadores con contenido de cobalto como promotor van disminuyendo su actividad y rendimiento de acuerdo al aumento de su relación atómica de $0.4 > 0.5 > 0.6$, por tanto el mejor catalizador es el de Co (0.4). Caso contrario para los catalizadores promovidos por níquel que se observa una tendencia de su aumento de la actividad al aumentar su relación atómica $0.4 < 0.5 < 0.6$.

No es necesario hablar de la selectividad para este caso ya que se observa que la selectividad de los productos de la HYD/DSD es cero, haciendo que el BF sea el único producto de reacción detectado para los resultados, es decir, solo se efectuó la reacción de DSD.

De acuerdo a la *Tabla 7*, se presentan las constantes de velocidad de reacción calculadas considerando una reacción de orden cero. Así que el coeficiente de velocidad de reacción fue calculado de la siguiente manera:

$$k = [Pendiente \left(\frac{1}{hr}\right) \times \left(\frac{hr}{3600 s}\right) \times \left(\frac{1 mol}{1000 mmol}\right) \times 34 mmol_{DBT} \times \left(\frac{1}{0.5 gr_{cat}}\right)]$$

Donde 34 mmol corresponde a la concentración inicial del DBT.

Tabla 7. Constantes de velocidad

Catalizador	k x 10⁻⁸ (mol/g.s)
Co_{0.4}WMo	26.9
Co_{0.5}WMo	13.5
Co_{0.6}WMo	3.58
Ni_{0.4}WMo	3.98
Ni_{0.5}WMo	3.60
Ni_{0.6}WMo	3.58

Las constantes de velocidad por tanto, fueron muy bajas como había de esperarse al observar las concentraciones de los compuestos en la Tabla 6, al observar que los productos obtenidos son de porcentaje muy bajo. Causa de esta baja actividad, puede ser atribuida a una pobre sulfuración durante el tratamiento térmico aplicado, ya que puede ser que durante el tratamiento hidrotermico se formen especies oxidadas estables que posteriormente sea complicado poder reducir, para ello quizá sea necesario realizar la reducción a temperatura mayor.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- ❖ Es necesario modificar la ruta de síntesis para fijarla al soporte, debido a que las actividades obtenidas se encuentran muy por debajo que para otros sistemas similares probados a las mismas condiciones de reacción.
- ❖ Se puede apreciar que después de fijar las estructuras por impregnación al soporte y proporcionarle el tratamiento térmico de reducción bajo atmosfera de H₂/H₂S, estas generalmente no modifican las características superficiales del soporte, sin embargo es relevante resaltar que el promotor níquel si modifica las características estructurales, provocando segregación de la titania del soporte.
- ❖ Se observa también que dentro de las técnicas de caracterización el catalizador Co (0.4) muestra los mejores resultados también, encontrándose que su área superficial fue la más alta por arriba de 300 m²/g para antes de la reacción y después de reacción de 245 m²/g.
- ❖ El tamaño y distribución de poro encontrado para en el catalizador de Co (0.4) es de aproximadamente 62 Å esto demuestra que no existe ningún cambio en comparación con el del soporte, aunque es importante mencionar que para la serie de catalizadores promovida por Co sufre una muy ligera disminución al ir aumentando su composición.
- ❖ Algunas perspectivas a futuro son que el utilizar materiales soportados se obtienen áreas superficiales altas, es necesario modificar la ruta de síntesis si se quiere incrementar la actividad catalítica, quizá una alternativa sería partir de tiosales precursoras y no de óxidos como lo realizado para este trabajo.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS

- [1] Okamoto, Y., Maezawa, A. e Imanaka, T. (1989). Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 for Hydrodesulfurization and Hydrogenation, *Journal of Catalysis* 120, 29-45.
- [2] Luck, F. (1991). A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. *Bulletin Societe Chimique Belgique* 11-12, 781-800.
- [3] Ramírez, J., Ruiz, L., Cedeño, L., Harle, V., Vrinat, M y Breyse, M. (1993). Titania-alúmina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis* 93, 163-180.
- [4] Olguin, E., Vrinat, M., Cedeño, L., Ramírez, J., Borque, M. y López-Agudo A. (1997). The use of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binare oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of tiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis* 165, 1-13.
- [5] Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., “Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts”, *Catal. Today*, Vol. 83, 5-16 (2003).
- [6] Song, C., “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel”, *Catal. Today*, Vol. 86, No.1-4, 211-263 (2003)*.
- [7] Hernández, M. A. J., Yang, F. H. Qi, G., Yang, R. T., “Desulfurization of transportationfuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites”. *Appl. Catal. B:Environmental*, Vol. 56, 111-126 (2005).
- [8] Jesús Blanco y Ricardo Linarte “Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales” Ed. Trillas 1ra edición 1976.
- [9] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse and M. Lacroix. *Appl. Catal.*, 52:211, 1989.

- [10] J. Espino V, V. Ruíz L. "Influencia de la composición del soporte en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W para hidrodesulfuración" 2006. (Tesis de licenciatura).
- [11] M. Zdrzil, Recent advances in catalysis over sulphides, Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague School (1988).
- [12] P. Raybaud, G. Kresse, J. Hafner, H. Toulhoat: *J. Phys. Condens. Matter* 9, 11085 (1997).
- [13] S. Hatanaka, M. Yamada and O. Sadakane: *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5110 (1997).
- [14] R. Shafi and G. J. Hutchings: *Catal. Today* **59**, 423 (2000).
- [15] H. Nava, F. Pedraza and G. Alonso "Nikel-Molybdenum-Tungsten Shuphide catalysis prepared by in-situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates" *Catalysis Letters* 99 (2005).
- [16] T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli: *J. Catal* **67**, 430 (1981).
- [17] M. J. Ledoux, O. Michaud, G. Agostini and P. Panissod: *J. Catal.* 102, 275 (1986).
- [18] S. Eijsboust, F. van Houtert, K. Riley, S. Soled, S. Miseo, G. Anderson and K. Fujita, "NEBULA": a Hydroprocessing Catalyst whit Breakthrough Activity. (1986)
- [19] R. Huirache Acuña, M. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso Nuñez, F. Paraguay Delgado, J. L. Rico, R. Martínez Sánchez "Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex-situ decomposition of trimetallic precursors" *Applied Catalysis* 304 (2006).
- [20] Influencia de la Composición del Soporte en Catalizadores Trimetálicos Ni-Mo-W para HDS. V. Ruiz López (2006)
- [21] Influencia de la Concentración del Ni y Método de Preparación en Catalizadores Trimetálicos Soportados en una Mezcla de Óxidos de Al-Ti. M. Robles Melgarejo (2008 Tesis de maestria).

- [22] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Masoth, in J. R. Anderson, M. Boudart, eds.: *Catalysis Science and Technology*, Vol. 11, Springer-Verlag, New York (1996).
- [23] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher: *J. Catal.* **197**, 1 (2001).
- [24] Y. Aray and J. Rodriguez, *CHEMPHYSCHEM* (in press).
- [25] Dhandapani B., Clair S.T. y Oyama S.T. (1998). Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide. *J. Catal.* 168., 219–228.
- [26] L. Alvarez^{1,2,3}, J. Espino^{1,2}, J.L. Rico², C. Ornelas¹ y G. Alonso, “Catalizadores para la HDS basados en M/MoS₂ (M = Co, Ni) y soportados en un óxido mixto de Aluminio-Titanio”, *Revista Mexicana de Física*, Vol.51, Supl. 2 junio 2005, México, pp. 110-116.
- [27] QUANTACHROME CORPORATION, AUTOSORB 1. GAS SORPTION SYSTEM MANUAL.
- [28] Principles Catalyst Development, James T. Richardson University of Houston.
- [29] ABC para comprender Reactores Químicos con Multireacción, Fernando Tiscareño Lechuga, 1ra ed. 2008.
- [30] Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co–Mo Catalysts.(2001) Anjie Wang, Yao Wang, Toshiaki Kabe, Yongying Chen, Atsushi Ishihara and Weihua Qian.
- [31] wikipedia.org/wiki/.Pemex.com/.Componentes y características del petróleo.