



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACION CATALÍTICA EN LA HDS DE
4,6-DMDBT DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE SULFUROS DE Ni, Mo Y
W SOPORTADOS EN SÍLICE HEXAGONAL MESOPOROSA (SBA-16)
MODIFICADA CON Ti.”.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

CESAR ADRIAN HUERTA MATA

ASESOR DE TESIS:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
RAFAEL HUIRACHE ACUÑA (FIQ-UMSNH)**

CO-ASESORA DE TESIS:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
MARÍA OLIMPIA ALONSO PÉREZ (LADIPA)**

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO 2016



“En el arte de ascender, el triunfo no está en no caer, sino en no permanecer caído”

PAPA FRANCISCO



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre por su amor y apoyo incondicional a lo largo de mi vida y en mi formación profesional, por ser un gran ejemplo en mi vida y mi principal motivo de lucha en todo lo que he logrado hasta ahora.

A mi hermana Adriana por ser un gran impulso en mi vida, por estar siempre a mi lado, y confiar en mí para dar lo mejor.

A mis abuelos, Gustavo y Aurelia, que me han acompañado en cada etapa de mi vida, por sus sabios consejos y por ser el gran pilar en toda mi existencia.

A mis tíos Gustavo, Jesús, Socorro, Adrián y Julio, y sus respectivas familias por el apoyo incondicional y consejos que me han brindado a lo largo de mi carrera.



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis el Dr. Rafael Huirache Acuña por la oportunidad de trabajar en este proyecto del cual he adquirido gran conocimiento, por su apoyo, sus consejos y paciencia, así como su valiosa aportación durante cada una de las etapas en la elaboración de este trabajo.

A la Dra. Brenda J. Acosta Ruelas por sus comentarios, asesorías, paciencia y participación en la elaboración de este escrito y al Dr. Trino A. Zepeda por permitirme realizar una estancia bajo su tutela en el CNyN en Ensenada, Baja California.

A mi mesa de sinodales la Dra. Ana María Núñez Gaytán y a la M. en M. María del Rosario Gallardo Reyes por sus observaciones y aportaciones en este trabajo de investigación.

A CONACYT y a la UMSNH, por el apoyo económico a través de su programa nacional de becas de excelencia.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM)-Ensenada, B.C. por el recibimiento y permitir llevar a cabo la caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores.

A mis compañeros de generación de la FIQ, así como a los profesores del programa.

A mis amigos en general que por sus consejos han sido parte importante lo largo de mi vida personal y profesional.

A Dios por permitirme conocer a grandes amigos en el tiempo adecuado y realizar este proyecto importante en mi vida.

A todos les deseo mucho éxito en todo lo que se propongan.

¡Muchas gracias a todos!



ÍNDICE

Contenido	Página
INDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE TABLAS.....	viii
NOMENCLATURA.....	viii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. JUSTIFICACIÓN.....	3
III. OBJETIVOS.....	4
IV. HIPÓTESIS.....	5
V. MARCO TEÓRICO.....	6
5.1. El petróleo.....	6
5.2. Regulaciones ambientales.....	7
5.3. Hidrotratamiento (HDT).....	9
5.4. Hidrodesulfuración (HDS).....	10
5.5. Catalizadores.....	12
5.5.1. Componentes de los catalizadores.....	13
5.5.2. Catalizadores empleados en HDS.....	13
5.5.3. Sulfuros de metales de transición.....	15
5.5.4. Mecanismo de reacción en la HDS.....	17
5.5.5. Efecto sinérgico en la HDS.....	19
5.5.6. Soportes mesoporosos ordenados-SBA.....	20
5.6. Métodos de preparación del soporte y el catalizador.....	21



5.6.1. Método Sol-Gel.....	21
5.6.2. Método de impregnación.....	23
5.7. Técnicas de caracterización.....	24
5.7.1. Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂ (BET).....	24
5.7.2. Difracción de rayos X (DRX).....	27
5.7.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	29
VI. METODOLOGÍA.....	30
6.1. Síntesis del soporte SBA-16 puro y modificado con titanio.....	30
6.2. Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-16.....	31
6.3. Caracterización de los soportes y catalizadores.....	32
6.4. Activación de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16.....	32
6.5. Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.....	33
6.6. Determinación de la constante de velocidad de reacción.....	34
6.7. Cálculo de la selectividad catalítica.....	35
VII. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	37
7.1. Área superficial específica mediante fisisorción de N ₂	37
7.2. Difracción de rayos X (DRX).....	38
7.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	40
7.4. Actividad catalítica: conversión y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.....	41
7.4.1. Conversión.....	41
7.4.2. Selectividad.....	42
VIII. CONCLUSIONES.....	47
8.1. Recomendaciones.....	47
XI. REFERENCIAS.....	48



Bibliografía.....	48
Páginas electrónicas consultadas.....	49
X. ANEXOS.....	50
a) Cálculos estequiométricos para la modificación de soporte con Titanio (Ti) a relación molar de 40.	50
b) Cálculos estequiométricos para la impregnación de NiMoW en los soportes .de SBA-16 puro y modificado con Ti.	50



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clases de compuestos presentes en el petróleo crudo.....	10
Figura 2. Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT.....	11
Figura 3. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.....	15
Figura 4. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Daaege & Chianelli, 1994).....	16
Figura 5. Patrón de difracción de rayos-X del MoS ₂ : a) Cristalina y b) Pobremente cristalina.....	17
Figura 6. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co/(Ni) – Mo/Al ₂ O ₃ (Qian, <i>et al.</i> ,1997).....	18
Figura 7. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos (Kabe, <i>et al.</i> , 1999).....	20
Figura 8. Estructura SBA-16.....	21
Figura 9. Esquema de preparación del soporte.....	22
Figura 10. Equipo de fisisorción de N ₂	24
Figura 11. Adsorción física del nitrógeno.....	25
Figura 12. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.....	26
Figura 13. Equipo de DRX marca X’pert.....	27
Figura 14. Esquema de la deducción de Bragg.....	28
Figura 15. Síntesis del soporte SBA-16.....	31
Figura 16. Reactor de lecho fijo.....	32
Figura 17. Reactor tipo Batch.....	33
Figura 18. Cromatógrafo de gases Agilent.....	34
Figura 19. Isothermas de adsorción/desorción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 (A) y S-NiMoW/40-Ti-SBA-16 (B).....	37
Figura 20. Difractograma de rayos-X de los catalizadores de S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16.....	39



Figura 21. Imágenes de TEM para catalizadores en estado de sulfuros S-NiMoW/SBA-16 (a) y S-NiMoW/40Ti-SBA-16 (b)	40
Figura 22. Conversión del 4,6 DMDBT de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16.....	41
Figura 23. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados.....	42
Figura 24. Gráfica del rendimiento de productos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/SBA-16.....	44
Figura 25. Gráfica de selectividad en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/SBA-16...	44
Figura 26. Gráfica del rendimiento de productos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/40Ti-SBA-16.....	45
Figura 27. Gráfica de selectividad en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/SBA-16...	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Normas de azufre de gasolina y diésel.....	8
Tabla 2. Propiedades texturales para catalizadores NiMoW/SBA-16 y NiMoW/40Ti-SBA-16 en estado oxido y sulfuro.....	38
Tabla 3. Resultados cinéticos y rutas de reacción para hidrodesulfuración.....	43

NOMENCLATURA

BET	Método para determinar el área superficial propuesto por Brunauer, Emmett y Teller
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión)
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
3,3-DMBF	3,3-Dimetilbifenil
4,6-DM-th-DBT	4,6-Dimetil-tetrahidro-Dibenzotiofeno



MCHT	Metilciclohexiltolueno
4,6-DM-ph-DBT	4,6-Dimetil-parahidro-Dibenzotiofeno
3,3-DMBCH	3,3-Dimetilbiciclohexil
DBT	Dibenzotiofeno
DRX	Difracción de rayos X
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
DDS	Desulfuración directa
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDM	Hidrodeshidrogenación
HC	Hidrocarburos
ppm	Partes por millón
N₂	Nitrógeno
NO_x	Óxidos de nitrógeno
SO_x	Óxidos de azufre
H₂S	Ácido sulfhídrico
SMT	Sulfuros de metales de transición
SBA-16	Santa Bárbara Amorphous No. 16
TEOS	Tetraetilortosilicato
IPT	Isopropóxido de Titanio



RESUMEN

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HDS DE 4,6-DMDBT DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE SULFUROS DE Ni Mo Y W SOPORTADOS EN SÍLICE HEXAGONAL MESOPOROSA (SBA-16) MODIFICADA CON Ti

Por

Cesar Adrian Huerta Mata

Ingeniero Químico

Agosto 2016

Debido a los problemas ambientales que han acontecido en los últimos años, las normativas ambientales son cada vez más estrictas y obligan al desarrollo de catalizadores más activos, que permitan trabajar con moléculas más refractarias para la extracción de sulfuros contaminantes en el hidrotreamiento (HDT). Actualmente, un nuevo sistema de sílice mesoporosa (SBA-16) ha atraído la atención de los investigadores debido a su interesante estructura 3D que consiste en mesoporos esféricos ordenados e interconectados, de fácil acceso para las moléculas huésped, lo que facilita el transporte de reactivos y productos sin la obstrucción de los poros. Además de sus interesantes propiedades texturales, el estudio en hidrodesulfuración (HDS) para los catalizadores de sulfuros de metales de transición soportados en SBA-16 es escaso. En el presente trabajo de investigación, se elaboraron dos catalizadores trimetálicos (NiMoW) soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) y modificada con Titanio (40Ti-SBA-16). Los precursores catalíticos en forma de óxido, se prepararon mediante el método de impregnación incipiente utilizando heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio y nitrato de níquel (relación Ni/Mo+W = 0.5) de acuerdo a investigaciones previas. La activación de los óxidos precursores NiMoW/SBA-16 y NiMoW/40Ti-SBA-16 se realizó mediante la sulfuración utilizando H₂S/H₂ (10% de H₂S) para generar los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16, con el fin de incrementar la actividad catalítica en la reacción de HDS del 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La actividad catalítica se evaluó en un reactor por lotes a 320°C y 800 psi de presión. El 4,6-DMDBT fue seleccionado como molécula modelo, ya que esta contiene azufre y es un compuesto típico presente en la fracción de petróleo de alto punto de ebullición. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante fisisorción de nitrógeno, DRX y TEM para determinar el efecto de la incorporación de Ti en la estructura SBA-16, la interacción con las fases activas y su dispersión en la superficie.

Palabras clave: SBA-16, NiMoW, hidrodesulfuración, 4,6-Dimetildibenzotiofeno.



ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC EVALUATION IN HDS OF 4,6-DMDBT OF TRIMETALIC NiMoW SULFIDE CATALYSTS SUPPROTED ON HEXAGONAL MESOPOROUS SILICA (SBA-16) MODIFIED WITH Ti

By

Cesar Adrian Huerta Mata

Chemical Engineer

August 2016

Due to environmental problems that have occurred in recent years, environmental regulations are increasingly stringent and require the development of more active catalysts, which allow working with more fire-resistant for contaminant removal sulfides in hydrotreating (HDT) molecules. Currently, a new system of mesoporous silica (SBA-16) has attracted the attention of researchers because of its interesting 3D structure consisting of mesoporous spherical ordered and interconnected, easily accessible for guest molecules, which facilitates the transport of reagents and products without clogging the pores. In addition to their interesting textural properties, the study in hydrodesulfurization (HDS) catalysts for transition metal sulfides supported on SBA-16 is low. In this research, two trimetalics catalysts (NiMoW) supported on hexagonal mesoporous silica (SBA-16) and modified Titanium (40Ti-SBA-16) were prepared. The catalytic precursors in the oxide form, were prepared by incipient impregnation method using ammonium heptamolybdate, ammonium metatungstate nickel nitrate ($Ni/Mo+W = 0.5$) according to previous research. Activation of precursor oxides NiMoW/SBA-16 and NiMoW/40Ti-SBA-16 was performed by sulfidation using H_2S/H_2 (10% H_2S) to generate the catalysts S-NiMoW/SBA-16 and S-NiMoW/40Ti-SBA-16, in order to increase the catalytic activity in the reaction of 4,6-Dimetildibenzotiofeno HDS (4,6-DMDBT). The catalytic activity was evaluated in a batch reactor at 320°C and 800 psi pressure. The 4,6-DMDBT was selected as model molecule, because it contains sulfur and is a typical compound present in the petroleum fraction of high boiling point. The characterization of the catalysts was carried out by nitrogen physisorption, XRD and TEM to determine the effect of the incorporation of Ti in the SBA-16 structure, interaction with the active phases and dispersion on the surface.

Keywords: *SBA-16, NiMoW, hydrodesulfurization, 4,6-Dimethyl dibenzothiophene.*



I.- INTRODUCCIÓN

En los diferentes países del mundo, donde el número de vehículos ha incrementado exponencialmente, los combustibles con alto contenido de azufre han sido un problema ambiental.

En la actualidad el principal mecanismo por el cual utilizamos la energía es mediante los procesos de combustión. Los combustibles fósiles tales como el petróleo es una de las principales fuentes de energía utilizadas industrialmente y en la vida diaria.

El uso de combustibles fósiles ocasiona grandes problemas al medio ambiente los cuales son liberados a la atmósfera como consecuencia del proceso de combustión. Dentro de los contaminantes presentes en los residuos de la combustión de productos derivados del petróleo se encuentran diversos compuestos sulfurados cuya presencia se manifiesta en problemas de carácter ambiental de magnitud tal que puede repercutir de manera irreversible en el equilibrio natural tanto del medio como en seres humanos.

Es importante señalar que cualquier reducción del azufre en los combustibles disminuye las emisiones de bióxido de azufre (SO_2) y conforme los niveles de azufre disminuyen más allá de cierto punto, los beneficios hacia la salud y el medio ambiente aumentan considerablemente. Combustibles de bajo azufre (~50 ppm) hacen más limpios a los vehículos y permiten tecnologías avanzadas para filtrar partículas y mejorar el control de NO_x .

Mediante el establecimiento de políticas para bajar los niveles de azufre y aplicar normas de emisión más estrictas, se pueden disminuir los impactos en la salud humana. Sin duda, las regulaciones ambientales relacionadas a la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles, han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo un buen HDT y una HDS. Por lo anterior, el diseño de nuevos catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración es importante para lograr cumplir las nuevas legislaciones ambientales en contenido de azufre en combustibles.

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre durante el procesamiento del crudo. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y azufre.

Se han buscado alternativas en lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades que el óxido de aluminio (Al_2O_3) tradicionalmente utilizado, estos nuevos materiales pueden ser



óxidos simples u óxidos mixtos a base de Ti, Ce, Zr, Ga, etc. De tal manera que esto contribuya a incrementar la vida del catalizador, mejore la dispersión de metales y con ello su actividad y selectividad.

La investigación en catalizadores se ha caracterizado por el desarrollo de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico (Iwata, et al., 1998; Pedraza & Fuentes, 2000; Alonso, et al., 2002; Nava, et al., 2003; Espino, et al., 2003; Alonso & Chianelli, 2004; Álvarez, et al., 2004; Alonso, et al., 2004-a). No obstante, los catalizadores trimetálicos también son atractivos para la HDS de compuestos más refractarios como el 4,6 dimetil dibenzotiofeno, tal es el caso del catalizador Ni-Mo-W (NEBULA) desarrollado por un equipo de investigadores de Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nipon Ketjen, el cual hizo un gran cambio en la industria del petróleo, ya que, es tres veces más activo que los convencionalmente usados y ha impulsado la investigación de catalizadores trimetálicos para hidrodesulfuración.

Este catalizador es activo en su forma sulfurada, consecuentemente necesita sulfurarse antes de usarse ya que se encuentra comercialmente en forma de óxido. En este aspecto es completamente similar a los catalizadores actualmente utilizados en hidrotratamiento (Plantega, et al., 2003)

En el presente trabajo de investigación se desarrollaron catalizadores trimetálicos de NiMoW soportados en sílice mesoporosa (SBA-16), se llevan a cabo estudios sobre el efecto que tiene la incorporación de titanio en relación de Si/Ti = 40, en el soporte la cual ha sido la más activa en estudios previos, y sobre las propiedades catalíticas de los materiales propuestos al evaluarse en remoción de azufre en la reacción de HDS del 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Posteriormente se realizó la caracterización de estos materiales con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas y del tipo de sitio activo. Lo anterior es importante para profundizar acerca de la naturaleza de los sitios activos presentes y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.



II. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo industrial y la emisión de contaminantes generados por los vehículos automotores, generan contaminación en el aire siendo afectadas principalmente las zonas urbanas.

Actualmente una de las importantes tareas como Ingenieros Químicos es desarrollar procesos, y alternativas que favorezcan al medio ambiente, debido a que en la actualidad se han visto afectadas infinidad de zonas del país (Ciudad de México, Monterrey, Guadalajara, Puebla y Salamanca) y del mundo por la producción excesiva de dichos gases (CO , CO_2 , SO_x , NO_x) contaminantes a causa de la combustión ya que la mala calidad del aire produce lluvia ácida y enfermedades relacionadas con las vías respiratorias. Los efectos de los contaminantes en el medio ambiente y la salud humana son diversos y pueden dividirse en tóxicos y no tóxicos.

Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos y el medio ambiente se encuentran los óxidos de azufre (SO_x), los cuales provienen generalmente del uso de combustibles, y además están asociados con las partículas suspendidas en el aire.

Los problemas existentes por la contaminación se han tratado de controlar realizando nuevas formulaciones y limpieza a los combustibles, las cuales se llevan a cabo en las refinerías. Sin embargo, los métodos y catalizadores empleados para el proceso de HDS, son menos eficientes ante los compuestos estudiados como el dibenzotiofeno y sus derivados como el 4,6 dimetil dibenzotiofeno, que se encuentran en el crudo. De ahí surge la necesidad de realizar nuevas investigaciones que permitan desarrollar catalizadores enfocados a los procesos de HDS.

Los combustibles de bajo azufre son la clave para reducir las emisiones vehiculares, mediante la introducción de tecnologías avanzadas de control y nuevos vehículos con diseños más eficientes. Las normas de calidad de combustibles europeos, japoneses y de los Estados Unidos, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diésel, (O. Blumberg, K.; P. Walsh, M.; Pera, C. 2003).

Debido a la necesidad de obtener nuevos combustibles se ha propuesto remover el azufre de tales compuestos, por medio de catalizadores altamente efectivos realizando un determinado mecanismo antes de que se lleve a cabo la combustión y así disminuir el impacto causado por los gases al medio ambiente.

Uno de los mecanismos para la remoción del azufre es la hidrosulfuración (HDS), esto se logra mediante el uso de catalizadores basados en sulfuros de metales de transición soportados en alúmina. En el presente proyecto se propone el estudio de materiales basados en sulfuros trimetÁLicos de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) modificada con Ti evaluando su actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno.



III. OBJETIVOS

General

Realizar la síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos de sulfuros de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa de tipo SBA-16 pura y modificada con Ti, analizando su efecto sobre las propiedades catalíticas de los materiales propuestos y su evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT.

Específicos

- a) Estudiar el efecto de la incorporación de Ti ($Si/Ti = 40$) en el soporte catalítico (SBA-16) en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores propuestos.
- b) Obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores trimetálicos de sulfuros de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) pura y modificada con Ti, por medio de los análisis siguientes:
 - a. Área superficial específica mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET).
 - b. Difracción de rayos X.
 - c. Microscopía electrónica de transmisión.
- c) Evaluar en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT los catalizadores trimetálicos de sulfuros de Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) pura y modificada con Ti, en un reactor por lotes, con la finalidad de obtener información de la cinética de reacción y selectividad.



IV. HIPÓTESIS

En base a trabajos e investigaciones previos, las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores a base de sulfuros trimetálicos de Ni, Mo y W soportados en SBA-16 modificadas con Ti favorecerán su aplicación en la HDS del compuesto 4,6-DMDBT, debido a las propiedades texturales del soporte SBA-16 y la adición del titanio que permitirá una buena distribución y homogeneidad de la fase activa, en la superficie del soporte, obteniendo mayor exposición de sitios activos.



V. MARCO TEÓRICO

5.1 El Petróleo

La palabra *crudo* en la industria petrolera, hace referencia al petróleo en su forma natural no refinado, tal como se extrae de la tierra. El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio.

El petróleo se ha clasificado de acuerdo a su naturaleza química, en propiedades físicas y químicas. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{Gravedad específica a } 60^{\circ}F} - 131.5$$

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo (Kabe, *et al.*, 1999).

En nuestro país, el crudo extraído para exportación es clasificado en tres tipos:

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3° API y con un 0.8 % en peso de azufre
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6° API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22° API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso (IMP, *et al.*, 2014).

El crudo tipo Maya es el más abundante en las reservas Mexicanas y es clasificado como pesado por su alta concentración de azufre, además de presentar la mayor concentración de asfaltenos y heteroátomos, por lo que se dificulta su procesamiento y aprovechamiento.

El azufre dentro del crudo puede estar como: azufre elemental (S), ácido sulfhídrico (H₂S), sulfuro de carbonilo u oxisulfuro de carbono (COS), o bien, formando parte de moléculas orgánicas (Guzmán, 2012).



5.2 Regulaciones ambientales

Alrededor del mundo, la experiencia y los estudios han demostrado que la producción de combustibles de bajo azufre es costeable con la tecnología actual. Los incentivos, la creciente normatividad y los impuestos han llevado a introducir completamente los combustibles de bajo y ultra bajo azufre mucho más rápido de lo esperado en Estados Unidos, Europa, Japón y Hong Kong, (O. Blumberg *et al.*, 2003).

En 1994 se publicó por primera vez en México la Norma Oficial Mexicana, la NOM-086-SEMARNAT-1994 “Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”. El 29 de julio de 2005 el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales aprobó el Proyecto PROY-NOM-086-SEMARNATSENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, para que se publicara en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública, la cual se aprobó y fue publicada en definitiva el 15 de diciembre de 2005.

Quedando finalmente como NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 misma que aplica en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los combustibles a que se refiere la presente; tiene como objeto atender los problemas de contaminación del país, mejorar la calidad de los combustibles, referente a su contenido de azufre, e incluir en los vehículos los sistemas más avanzados de control de emisiones; regular las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores, establecer las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se distribuyen en el país, así como los procedimientos y métodos que se deben aplicar para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. Dentro de la presente norma se muestran las especificaciones generales de las gasolinas dando como límites permisibles en gasolina Premium 30 ppm como promedio y 80 ppm como un máximo; manejando los mismos límites permisibles en gasolina Magna, mientras que en diesel se tiene un límite máximo permisible de 15 ppm (SEMARNAT, 2013).

A partir de la publicación de la presente norma entra en vigor la producción del combustible Diesel de Ultra Bajo Azufre (DUBA), proyecto realizado en Pemex con la finalidad de reducir al máximo las emisiones de SO₂ a la atmósfera. Anteriormente la gasolina Pemex Premium, oscilaba entre 250 y 300 ppm de azufre, logrando su disminución de acuerdo a la Norma que establece contenidos de 30 promedio y 80 máximo; la gasolina Pemex Magna, que llegaba a tener hasta 1000 ppm, también logró su disminución en contenido de azufre llegando a niveles de 30 promedio y 80 máximo de azufre; mientras que en el caso del diesel, que es una de las modificaciones más importantes realizadas ya que es el principal emisor de partículas



suspendidas en las zonas metropolitanas, las reducciones fueron de 500 ppm a 15 ppm de azufre (PEMEX, 2013).

Sin embargo, las normas de calidad de combustibles Europeas, Japonesas y de Estados Unidos, entre otras, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel, manejando niveles máximos permisibles de emisión de SO₂ a la atmósfera inferiores a los permitidos en la República Mexicana (INE, 2012).

Tabla 1. Normas de azufre de gasolina y diesel

País	Regulación	Fecha	Límite de Azufre (ppm)
E.U.A	Tier 2 - gasolina	2006	80 (30 ppm prom.)
	Vehículos pesados - diesel	2006	15
	Vehículos y maquinaria estacionarios - diesel	Propuesto para - 2007 o 2010	15
Unión Europea	98/70/EC EURO4	2005	50
	Enmienda al 98/70/EC	2009	10
	Incentivos en Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Alemania, Países Bajos, Suecia, Suiza y el Reino Unido para la introducción temprana de combustibles de bajo y ultra bajo azufre		10 & 50
Japón	Regulaciones nacionales	2004	50
	Debido a incentivos, combustibles de bajo azufre ya están disponibles en Tokio		50
Hong Kong	Incentivos nacionales para diesel de bajo azufre	2000	50
	Regulación - gasolina	2001	150
Australia	Regulación - gasolina	2005	150
	Regulación - gasolina	2006	50

(O. Blumberg *et al.*, 2003)



5.3 Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) es la tecnología más comúnmente usada en las refinerías para remover el azufre de los fluidos de abastecimiento para la producción de la gasolina y del diesel (O. Blumberg *et al.*, 2003). Es un proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de que elimina componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm², en presencia de diversos catalizadores (Topsøe, *et al.*, 1997).

Se basa usando hidrógeno, el cual reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos (HC) para formar ácido sulfhídrico; en un proceso posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental (S) sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El HDT requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con un catalizador sólido (Wauquier, 2012).

En el HDT se llevan a cabo principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). Las reacciones son exotérmicas, por lo tanto, el control de la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho catalítico es muy importante durante la operación (Kabe, *et al.*, 1999). El HDT consiste principalmente de las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesmetalización (HDM), e Hidrogenación (HID).

Innumerables procesos y catalizadores desarrollados recientemente para el HDT de los fluidos de producción de gasolina han logrado reducir la pérdida de octanaje. En la medida en que el hidrotratamiento mejora la calidad del diesel, la desulfuración del diesel se complica debido a que existe un aumento al contenido inicial de azufre y por lo tanto una mayor dificultad para mover los compuestos de azufre en los fluidos de abastecimiento.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático (Schulz, *et al.*, 1999).



5.4 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso que consiste en eliminar el azufre (impureza contaminante), que se encuentra en el combustible, con altas presiones de hidrógeno (150-2250 psi) sobre un catalizador a altas temperaturas (320-440°C), mediante la ruptura del enlace carbono azufre (C-S), obteniendo un combustible de bajo azufre, compuestos desulfurados y ácido sulfhídrico (H₂S), donde este último se separa y se convierte en azufre elemental.

El azufre y el nitrógeno son los heteroátomos de mayor presencia que se encuentran en el crudo Maya. La mayoría del azufre se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco se encuentra como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental.

En el proceso de hidrodesulfuración, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (Pecoraro y Chianelli, 1981; Ishihara, *et al.*, 1993; Michaud, *et al.*, 1998; Meille, *et al.*, 1999; Alonso, *et al.*, 2002). Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado (Kabe, *et al.*, 1999). Para obtener una idea más certera sobre el proceso de hidrodesulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios sobre compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo, suelen ser divididos en cinco clases -tioles, sulfuros, tiofenos, benzotiofeno y dibenzotiofeno (figura 1) (Landau, 1997):-

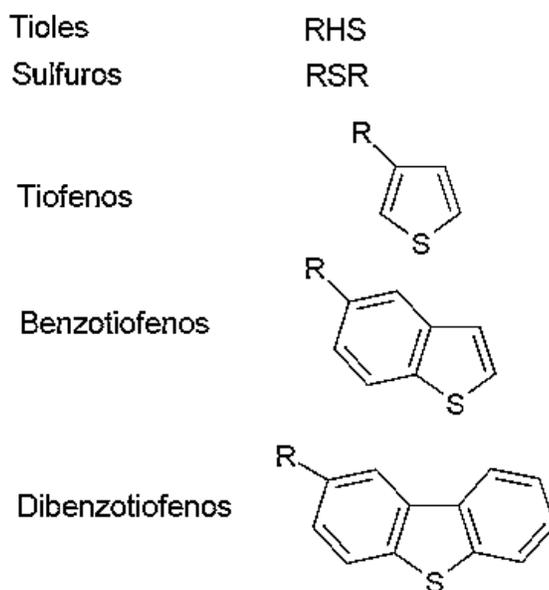


Figura 1. Clases de compuestos presentes en el petróleo crudo



Debido a que el 4,6-dimetildibenzotiofeno es un compuesto disponible a nivel comercial se considera como un modelo adecuado para caracterizar la química de hidrodesulfuración de los compuestos sulfurados heterocíclicos. La reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción (figura 2), en donde los principales productos para la hidrogenación (HID) son: 3,3-dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB); 3,3 dimetilbicyclohexil (3,3-DMBCH) ó metilciclohexil tolueno (MCHT) y los intermediarios 4,6 dimetil parahidro y tetrahidro dibenzotiofeno (4,6-DMphDBT y 4,6-DMthDBT, respectivamente); y el producto para la desulfuración directa (DSD) es el 3,3 dimetilbifenil (3,3-DMBF) más la formación de ácido sulfhídrico (H_2S) (Chávez Ezquivel, 2013). Durante la reacción se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no para la hidrogenación (Houlla, *et al.*, 1978; Kabe, *et al.*, 1999).

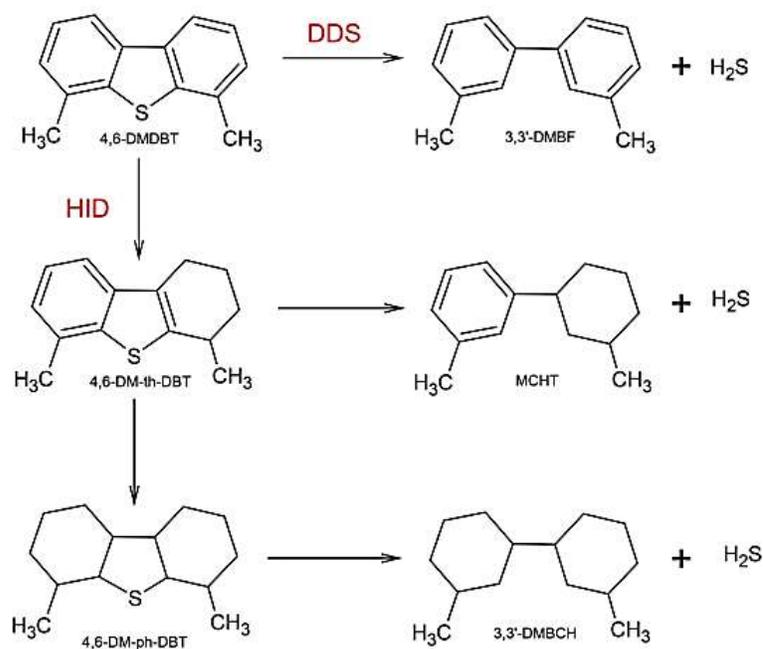


Figura 2. Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT



5.5 Catalizadores

Se entiende por *catálisis* el proceso de la existencia, el estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos que incrementan y disminuyen la velocidad global de una reacción (Fogler, 2008). Un catalizador según F. W. Ostwald en 1895 lo definió como cualquier sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin modificación alguna de los factores energéticos de la reacción.

El fenómeno catalítico puede ser de diversos tipos:

- a) **Catálisis homogénea:** Donde todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, presentan una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas, la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y exista la posibilidad de poder aislar las especies intermedias.
- b) **Catálisis heterogénea:** El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía superficial.
- c) **Catálisis enzimática:** recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas (Fuentes & Díaz, s.f.).



5.5.1 Componentes de los catalizadores

Agente activo: Sustancia catalítica, que produce la aceleración en la reacción química. Las sustancias catalíticas pueden ser aislantes, semiconductores, y conductores metálicos. Estos pueden estar o no soportados, los soportados por lo general son metales conductores y semiconductores, siendo para los no soportados los no conductores.

Soporte: Generalmente en la reacción es muy poco activo, presenta gran porosidad y una amplia superficie específica, la cual permite extender el área del agente activo. Mejora la estabilidad del catalizador, evita la unión (*sintering* =sinterización) de los sitios activos, facilita la transferencia de calor, y mejora las características mecánicas.

Promotor: Sustancia química que se adiciona al catalizador con el fin de mejorar las propiedades catalíticas, aumentando su actividad, selectividad y la resistencia a la desactivación. Aunque relativamente los promotores son adicionados en pequeñas cantidades, su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador.

Inhibidor: Es lo opuesto a un promotor, cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación de un catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables (Blanco & Linarte, 1976).

5.5.2 Catalizadores empleados en la HDS

Los catalizadores para HDS se descubrieron durante la segunda guerra mundial y se usaban principalmente para la hidrogenación de líquidos derivados del carbón que tenían altos contenidos de azufre (Qian *et al.*, 1994).

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

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO₃. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co



y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW (Kabe, *et al.*, 1999).

Para los catalizadores soportados, el uso de diferentes tipos de soportes es uno de los métodos más simples para preparar nuevos catalizadores. Las propiedades de los soportes dependen en gran medida del método de preparación utilizado.

El trabajo desarrollado en 1993 por B. Delmon *et al.*, empleando catalizadores másicos de MoS₂ mezclados mecánicamente con fases soportadas de sulfuros de metales nobles, en la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, ponen en evidencia el efecto de sinergia y un incremento de actividad respecto a los sulfuros individuales y a los catalizadores convencionales debido a la presencia de los metales nobles.

En 1994, Breysee M. y su grupo de investigadores encontraron que para catalizadores de rutenio sulfurados, la concentración de sitios activos depende principalmente de la relación de la mezcla sulfurante y de la temperatura de sulfuración, es decir de las condiciones de activación.

Para el año 2002, Soled *et al.*, presentaron la patente de “NEBULA”, un catalizador trimetalico, no soportado y formado por Ni, Mo y W. Utilizado en la industria para el procesamiento de crudos con gran contenido de azufre. Fue a partir de los resultados de Soled y su equipo de trabajo, que dieron punto de partida a la investigación y desarrollo de trabajos relacionados con la síntesis de catalizadores trimetalicos para HDS.

En el 2006, Nava *et al.*, estudiaron el efecto del fósforo en un catalizador trimetalico no soportado a base de Ni-Mo-W, cuyo resultado obtenido fue que la adición del fósforo, perjudica la actividad catalítica llevada a cabo en la HDS del DBT. Ese mismo año, 2006, Huirache *et al.*, sintetizaron catalizadores no soportados a base de sulfuros del Ni, Mo y W, realizando diferentes métodos de preparación, que posteriormente fueron probados a condiciones similares en la reacción de HDS de DBT; y en base a los resultados obtenidos se concluyó que el método de preparación, está relacionado considerablemente con las propiedades texturales, catalíticas, estructurales y morfológicas de los materiales.

Posteriormente en 2009, Huirache *et al.*, sintetizaron catalizadores Co-Mo-W soportados en SBA-15 y SBA-16 puras y modificadas con P₂O₅. En el que se demostró que la adición del fósforo inhibe la formación de coque, y permite la sulfuración rápida del Mo y W. Siendo el soporte SBA-16, el de mayor actividad catalítica en la HDS de DBT.



5.5.3 Sulfuros de metales de transición

Los Sulfuros de Metales de Transición (SMT), forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una de sus propiedades químicas en particular es la habilidad en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (Weisser y Landa, 1973). Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas al llevar a cabo su activación (Pinzón *et al.*, 2005).

Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es tipo hexagonal o rómbico, y presenta los defectos estructurales comunes. Los sulfuros de molibdeno (MoS_2) y tungsteno (WS_2) forman parte de un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas en forma hexagonal, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno o tungsteno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sandwich) con interacción S-S de Van der Waals (Kabe, *et al.*, 1999).

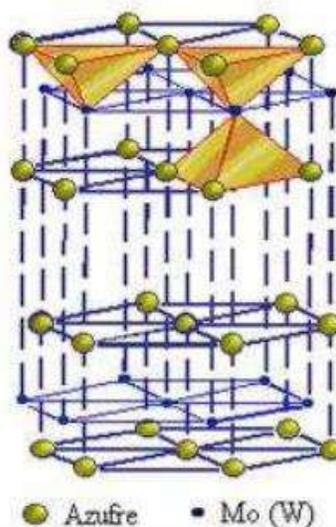


Figura 3. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W

De acuerdo a los estudios realizados, autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad.



En la hidrodesulfuración, para n capas de MoS_2 como catalizador, se sugiere que existen dos tipos de sitios:

- “Sitios arista”: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante. Como se muestra en la figura 3, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación y la desulfuración directa.
- “Sitios borde”: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios sólo ocurre la desulfuración directa.

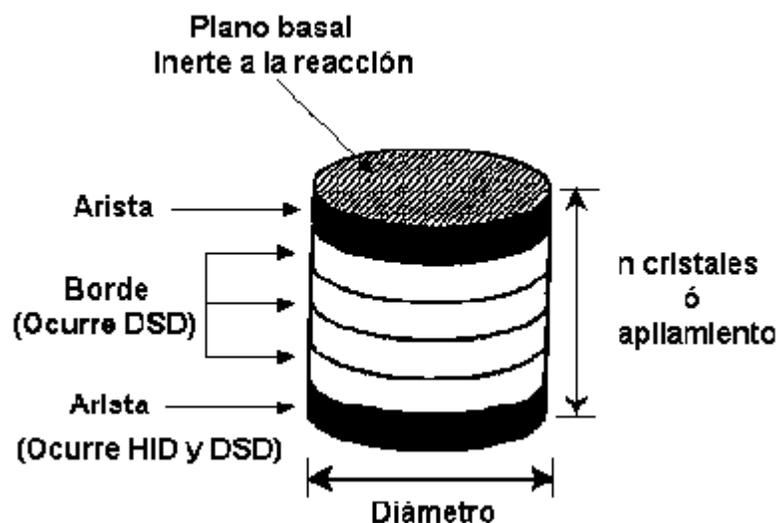


Figura 4. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos (Daaege & Chianelli, 1994)

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

De acuerdo al modelo propuesto por Daaege y Chianelli, (Daaege & Chianelli, 1994), de la figura 4, se explican las características importantes de la estructura de los sulfuros de metales de transición que son MoS_2 o WS_2 los cuales presentan una estructura por capas y pueden ser sintetizados con mayor o menor cristalinidad, esto dependiendo del método de síntesis usado, de tal manera que los esfuerzos en la investigación de estos catalizadores para HDS están enfocados en la generación de catalizadores altamente activos, y en el cual se busca bajar la cristalinidad del catalizador, tener alta dispersión en el soporte y que estos presenten alta resistencia mecánica durante la reacción de hidrodesulfuración.

Los catalizadores como el MoS_2 con alta cristalinidad (pocos defectos) o alto apilamiento de las capas, presentaran una baja actividad catalítica en las reacciones de HDS (Olivas, et al., 2009), un patrón de difracción de rayos-X típico de una estructura altamente cristalina se muestra en la figura 5a, mientras que una estructura pobremente cristalina de MoS_2 , provee una mayor cantidad de sitios activos en donde se puede llevar a cabo la reacción de HDS, esto es debido a la ausencia de azufre en su estructura del catalizador, esta ausencia de azufre genera una disposición de molibdeno en la superficie de los cristalitas de MoS_2 y esto permite que el compuesto a desulfurar (4,6 DMDBT) interaccione con mayor facilidad para que ocurra la HDS, un patrón característico de una estructura pobremente cristalina se muestra en la figura 5b.

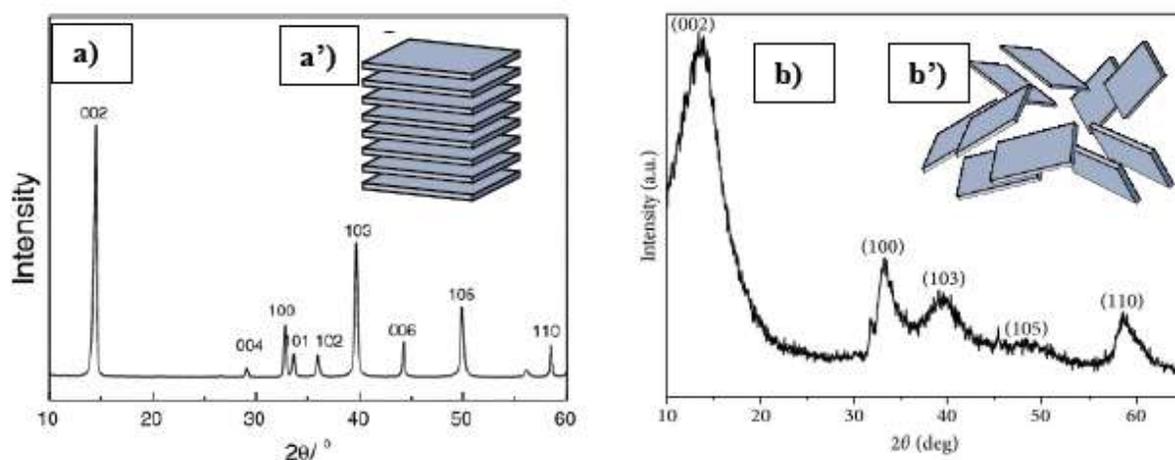


Figura 5. Patrón de difracción de rayos-X del MoS_2 : a) Cristalina y b) Pobremente cristalina

El modelo arista borde (Daaege & Chianelli, 1994), figura 4, mencionado anteriormente, explica de otra manera esta transformación morfológica, donde una estructura cristalina de MoS_2 corresponde a un gran apilamiento de capas de S-Mo-S como se muestra en la imagen de la figura 5a', mientras que una estructura pobremente cristalina consiste en la exfoliación de estas capas para generar pequeños cristalitas de MoS_2 , donde el número de capas S-Mo-S es muy reducido como se muestra en la figura 5b'.

5.5.4 Mecanismo de reacción en la HDS

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por (Kabe, et al., 1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies



de sulfuros bimetálicos, es desorbido como H_2S liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como H_2S y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con H_2S , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del H_2S formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como H_2S para formar otra nueva vacancia (figura 6). En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.

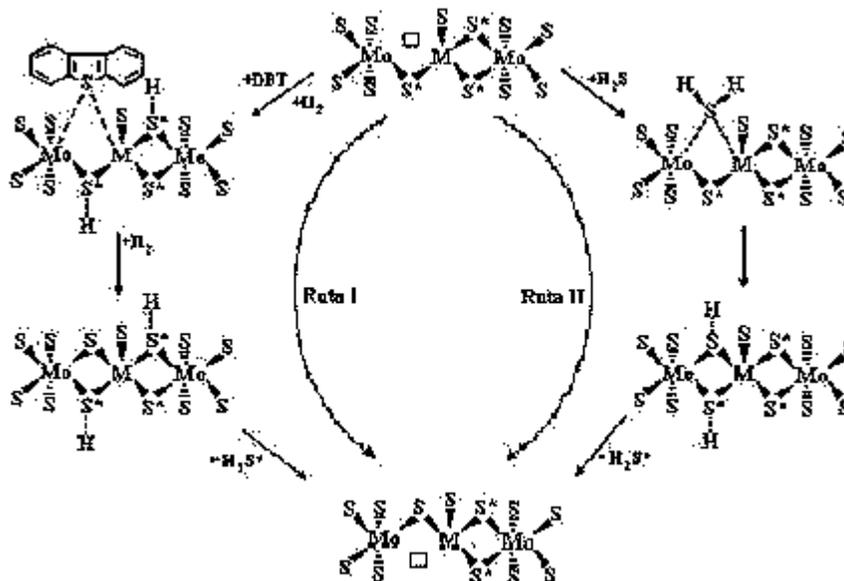


Figura 6. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados
Co/(Ni) – Mo/Al₂O₃ (Qian, *et al.*, 1997)

Por lo tanto, una rápida adsorción/desorción de H_2S puede promover a la presencia de H_2S bajo condiciones de hidrot ratamiento típicas, conduciendo a una rápida inter-conversión del sitio activo y azufre inestable. De esta manera, las vacancias bajo condiciones de reacción serán móviles.



5.5.5 Efecto sinérgico en la HDS

Las teorías para explicar el efecto sinérgico han existido a través del tiempo, se concentran en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de la correlación entre características estructurales y la actividad. Tales tipos de investigaciones han conducido a la formulación de varios modelos estructurales de los catalizadores entre los que destacan: “el modelo de la monocapa”, “el modelo de pseudo-intercalación”, “modelo de contacto sinérgico” y “el modelo de pseudo fase Co-Mo-S” ó “modelo de decoración”.

a) Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el modelo de la “*monocapa*” desarrollado por (Schuit, *et al.*, 1973). En el estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina (soporte) formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo^{6+} son compensados por una capa superficial de iones de O^{2-} en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co^{2+}), se asumió que estaba en la superficie de la alúmina en tetrahedrales, reemplazando iones Al^{3+} . Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (figura 7).

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

b) Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) (Voorhoeve, *et al.*, 1971). Las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2) en los bordes del cristal (figura 7).



c) Modelo de contacto sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por (Delmon, *et al.*, 1979), se basa en molibdeno en forma de MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 , se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 , en la que el sinergismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica (figura 7).

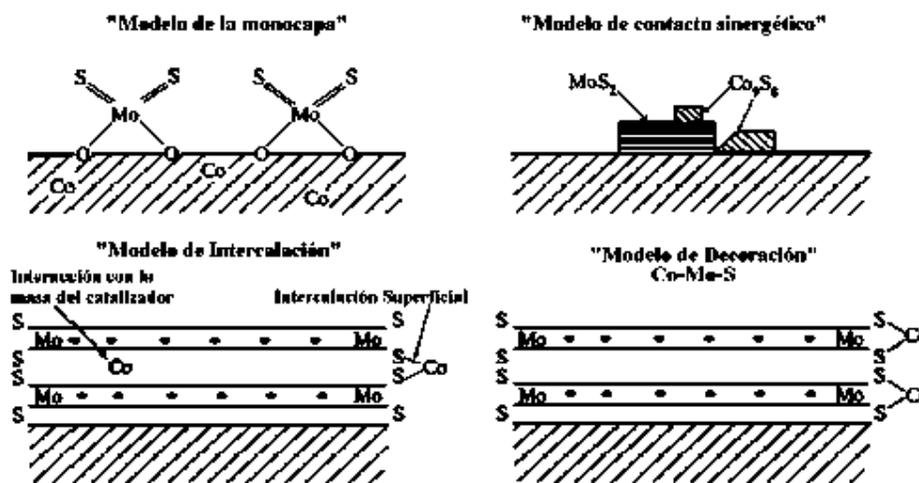


Figura 7. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos (Kabe, *et al.*, 1999)

5.5.6 Soportes mesoporosos ordenados-SBA

El desarrollo de estos materiales por Zhao *et al.*, en 1998 permitió dar un gran avance en la familia de los sólidos mesoporosos ordenados. Usando copolímeros de tres bloques no iónicos (EOnPOMeOn) comerciales, como surfactantes lograron desarrollar materiales silíceos ordenados con mesoporos grandes, en el rango de 4.5-30 nm, y paredes más gruesas (3.0-7.0 nm). Estos nuevos sólidos mesoestructurados se designaron como materiales SBA, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde el grupo de Stucky los desarrolló por primera vez.



Dentro de esta familia, el material más ampliamente estudiado es la SBA-15 con estructura porosa hexagonal 2D, siendo el material de poro grande equivalente a la MCM-41. Este material es sintetizado bajo condiciones fuertemente ácidas usando el copolímero comercial Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como agente director de la estructura. Otro material tipo SBA también de gran interés es la SBA-16, con estructura cúbica, grandes mesoporos ordenados (5 – 15 nm) y paredes de los poros más gruesas que la estructura SBA-15 (Figura 8). Este soporte mencionado se sintetiza con el copolímero F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆).

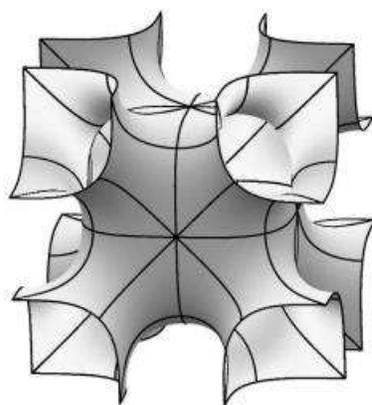


Figura 8. Estructura SBA-16

Actualmente los proyectos con sílices mesoporosas ordenadas, están orientadas a la modificación superficial. Recientemente se ha demostrado que modificar materiales mesoporosos del tipo HMS, SBA-15, SBA-16, superficialmente con fósforo genera catalizadores de Co-Mo-W y Co-Mo, altamente activos (Nava *et al.*, 2007; Huirache *et al.*, 2009).

5.6 Métodos de preparación del soporte y el catalizador

5.6.1 Método Sol-Gel

El proceso SOL-GEL tiene su origen desde mediados del siglo XIX, con el Ingeniero Jacques-Joseph Elbelme (1850`s) y el químico inglés Thomas Graham (1860`s), desde entonces se abre una brecha de investigaciones sobre este proceso para la fabricación del vidrio.

Este método empleado para la síntesis de soportes catalíticos consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de alguna sal metálica en medio alcohólica o acuosa. Seguido de una hidrólisis controlada para desarrollar un gel, sin llegar a la precipitación.



Posteriormente el gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel, o a condiciones críticas del solvente, por lo general bajo vacío, para dar lugar a la formación de un aerogel. Sin duda el paso de mayor importancia en el proceso es la hidrólisis, puede representarse por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, que son catalizadas por ácidos ó bases.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida.

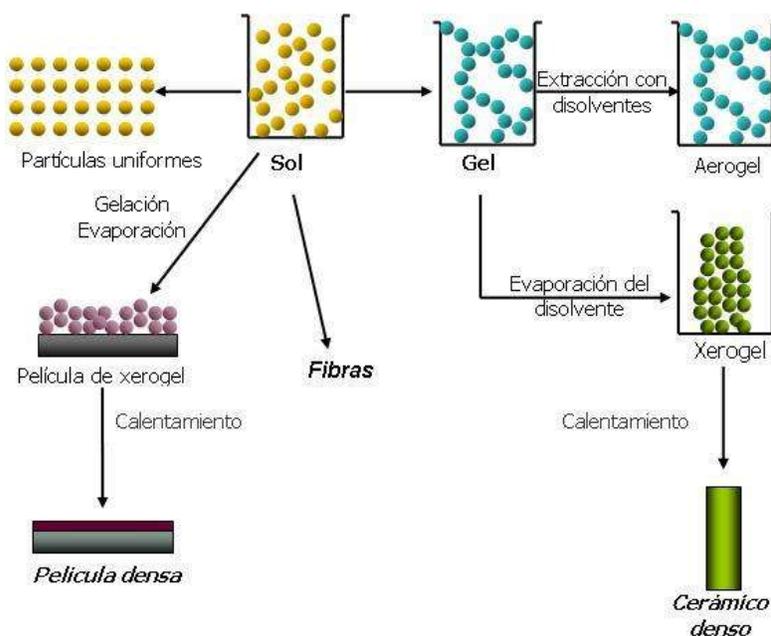
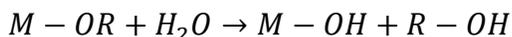


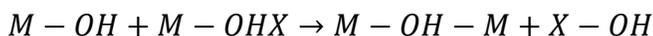
Figura 9. Esquema de preparación del soporte.

1.- Hidrólisis de alcóxidos metálicos.



Donde $M = \text{metal}$, $R = \text{alquilo}$

2.- Condensación con la formación de puentes hidroxilo.



Donde $X = H$ ó R

3.- Condensación con la formación de enlaces de oxígeno.



Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles al pH de reacción, temperatura de gelación, tiempo de reacción, la naturaleza del solvente y al orden de adición de los reactivos. La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico, ayuda a la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retrasando la condensación.

En el proceso sol-gel se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals. El solvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel.

5.6.2 Método de impregnación

Este método consiste básicamente en:

- a) Someter al soporte a un tratamiento térmico para eliminar impurezas, sin alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) Poner el soporte en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si la solución es adsorbida en su totalidad se le denomina impregnación incipiente. Si la cantidad de la solución es mayor a la capacidad de adsorción del soporte, se puede realizar una separación del sobrante o una eliminación del disolvente por evaporación.
- c) Secar el soporte impregnado por métodos convencionales como evaporación.
- d) Descomposición de la sal impregnada; esto se logra sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado.



- e) Activación y estabilización, en este paso se incluyen los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

5.7 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización consisten en realizar un estudio detallado del material a analizar (composición química, estructura, propiedades mecánicas, actividad y selectividad catalítica) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) por medio de algún equipo en específico. A continuación se explican de manera muy concreta los fundamentos de algunas de ellas.

5.7.1 Área superficial específica mediante fisorción de N₂ (BET)



Figura 10. Equipo de fisorción de N₂

La fisorción de nitrógeno, también conocido como método BET (Brunauer-Emmett-Teller), es la técnica de fisorción de gases más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores; la fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado (sólido recién activado). Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede resumir en una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

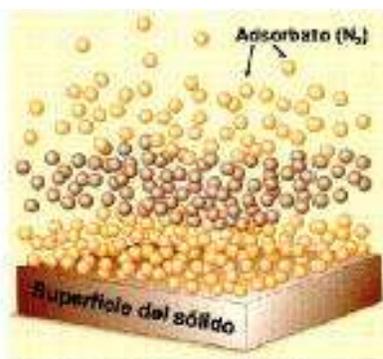


Figura 11. Adsorción física del nitrógeno.

La I.U.P.A.C. ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro:

- Microporos, los que no excedan de 2 nm de diámetro.
- Mesoporos, poros entre 2 nm y 50 nm de diámetro.
- Macroporos, poros con un diámetro mayor de 50 nm.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

A continuación se explica brevemente los tipos de isoterma existentes:

- La isoterma tipo I, es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la adsorción se produce a presiones relativas bajas, es resultado de la adsorción en poros muy estrechos (sólidos microporosos). El tipo I (a) corresponden a isotermas dadas por materiales que tienen microporos principalmente estrechos (de anchura $< \sim 1$ nm); El tipo I (b) son isotermas de materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos y mesoporos posiblemente más amplios y estrechos ($< \sim 2,5$ nm).
- La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón, la isoterma reversible refleja la formación de monocapa y multicapas.
- La isoterma tipo III presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil. Ejemplo: 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. En el caso de una isoterma de Tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis, esto se debe a la condensación del gas por



la forma irregular de los capilares. Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor anchura, completamente se observan isothermas reversibles tipo IVb, también se presentan por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

- 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. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

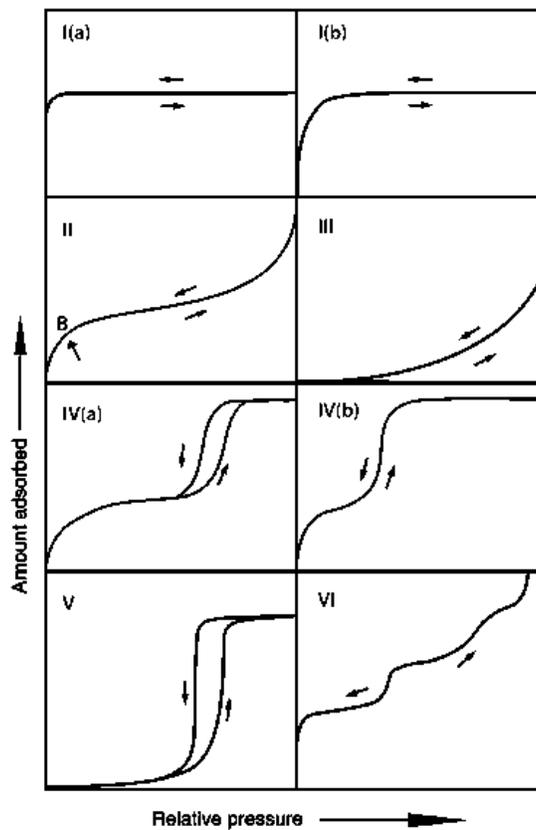


Figura 12. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.



5.7.2 Difracción de rayos X (DRX)

Un espectro de difracción de rayos X consiste en la representación de pares de valores intensidad-ángulo de difracción, y es característico de cada material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas (Reyes Rojas, 2005).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 0.01 nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm.

La técnica de difracción de rayos X ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra.



Figura 13. Equipo de DRX marca X'pert.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg, si el



desfase es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase, es decir, para que las ondas reflejadas tengan interferencia constructiva, la diferencia de caminos entre ellas debe ser un número entero de longitudes de onda. Este concepto se presenta cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura 11.

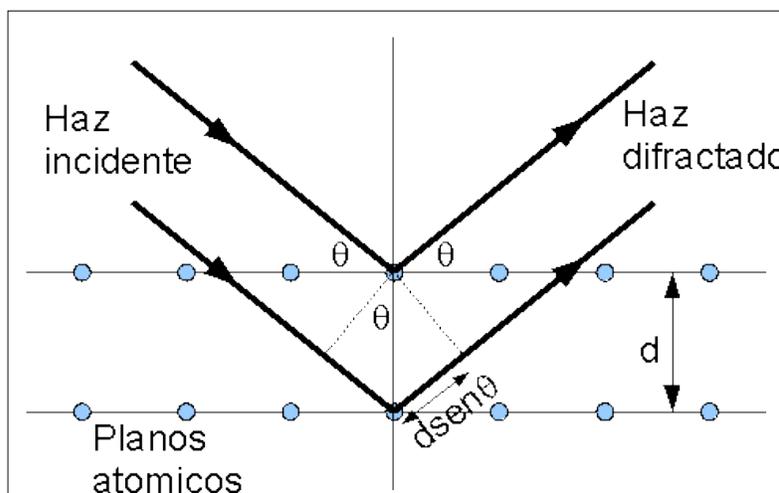


Figura 14. Esquema de la deducción de Bragg.

La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente se conoce con el nombre de ecuación de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

En donde:

n, tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d: es el espacio interplanar

θ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

λ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

La información que se puede obtener de los datos de la difracción de rayos X, que podemos destacar, es la siguiente:



- El espaciado interplanar.
- Los índices de Miller de las reflexiones.
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- La intensidad de las reflexiones.
- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

5.7.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no-biológicos y biológicos podemos nombrar:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.



VI. METODOLOGIA

En esta sección de acuerdo a investigaciones previas, se prepararon materiales como soportes catalíticos: SBA-16 y 40Ti-SBA-16. Con el fin de observar los cambios que pueden presentarse en la estructura del soporte al adicionar Titanio. El procedimiento experimental para la síntesis de soportes y catalizadores, se realizó como se menciona a continuación: (1) síntesis del soporte de sílice mesoporosa (SBA-16) y su modificación con Ti utilizando el método de sol-gel; (2) incorporación de precursores usando sales metálicas mediante un método de impregnación húmeda incipiente; (3) calcinación para la obtención de óxidos metálicos y remoción de volátiles; (4) activación de los catalizadores mediante un tratamiento con atmósfera reductora.

6.1 Síntesis del soporte SBA-16 puro y modificado con titanio.

La síntesis del soporte de sílice mesoporosa SBA-16, se llevó a cabo mediante el método sol-gel. Esto se efectuó de la siguiente manera:

- a) Se utilizó 8g del surfactante Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$), con 60 ml de agua desionizada y 240 ml de HCl 2M, agitando a temperatura ambiente hasta la disolución del surfactante.
- b) Después, se adicionó 26 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS), como fuente de silicio y se continuó con la agitación durante 24 h.
- c) Posteriormente se realizó la etapa de maduración del gel a 80°C por 48 h sin agitación.
- d) Seguido de la maduración se filtró y lavó con agua destilada el residuo sólido, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h.
- e) Finalmente el material se secó a 110°C por 20 h ($1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y se calcinó a 500°C por 6 h ($1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

La modificación del soporte con titanio, se obtuvo mezclando isopropóxido de titanio (IPT) con el TEOS a proporciones molares de Si/Ti de 40.

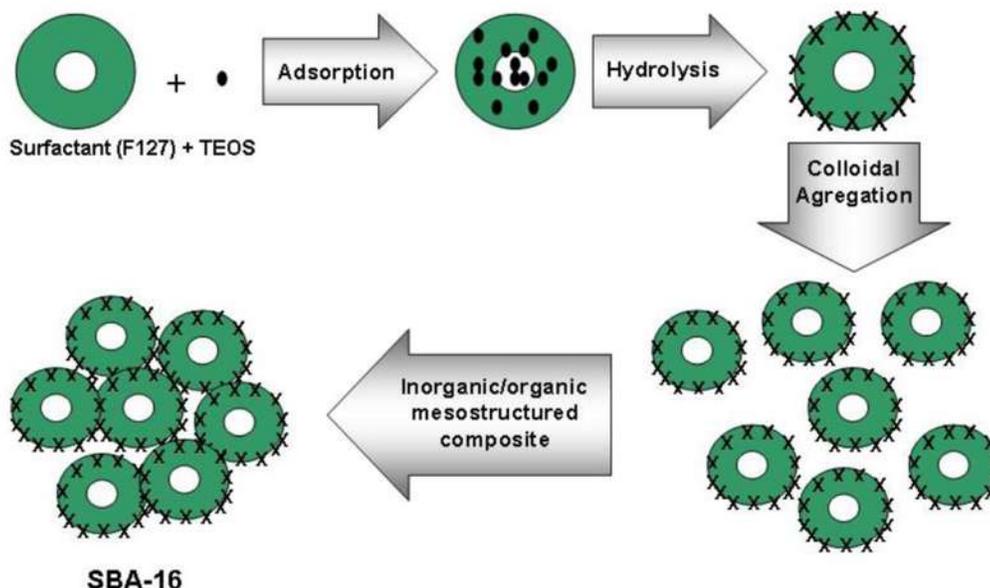


Figura 15. Síntesis del soporte SBA-16

6.2 Síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-16

Se utilizaron como metales activos Mo y W; y como promotor al Ni. Los metales activos y el promotor son incorporados en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Este método fue seleccionado por ser un método convencional para la preparación de catalizadores a partir de las sales que contienen los metales precursores.

Se utilizaron soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como las sales precursoras del MoO_3 , WO_3 y del NiO respectivamente con una relación $(\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W}))=0.5$ basados en experimentación previa (Huirache *et al.* 2013). Después de la impregnación, los catalizadores fueron secados por 12 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo se procedió a calcinar a 450°C por 2 horas en una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Posterior a esto se llevó a cabo la sulfuración de los catalizadores. Lo anterior es para transformar los óxidos metálicos a sulfuros metálicos (forma catalíticamente activa para HDS).



Los catalizadores son sulfurados mediante una mezcla de H_2S/H_2 (10% en vol. de H_2S) a presión atmosférica, flujo de 40 ml/min y 400 °C en el reactor tubular durante 2 horas en rampa de 5°C/min.

6.3 Caracterización de los soportes y catalizadores

Se realizó la caracterización de los catalizadores en su estado de sulfuros mediante diferentes técnicas: isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La caracterización tiene como objetivo, analizar la información obtenida mediante las técnicas descritas anteriormente, y conocer las propiedades del material en estudio.

6.4 Activación de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16

La activación de los catalizadores se llevó a cabo mediante la sulfuración de los óxidos previamente sintetizados O-NiMoW/SBA-16 y O-NiMoW/40Ti-SBA-16 en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con una mezcla de H_2S/H_2 (al 10 % H_2S) con un flujo de 40 ml/min.

Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de 5°C/min hasta 400 °C, donde permaneció por 2 horas. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente; el catalizador sulfurado se retiró del reactor de sulfuración dentro de una cámara de gas inerte (Argón) y se depositó en un vaso de precipitados con una pequeña cantidad de dodecano (10 ml es suficiente) para evitar la oxidación del catalizador activado.



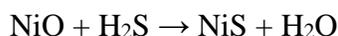
Figura 16. Reactor de lecho fijo



Este proceso se realizó antes de que los catalizadores pasaran a la reacción de prueba de 4,6-dimetildibenzotiofeno, para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos, lo cual se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo^{VI} a Mo^{IV}, y de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las reacciones siguientes:



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



Es importante resaltar que se espera que las fases de NiS, MoS₂ y WS₂, se encuentren completamente mezcladas homogéneamente para que se lleve a cabo el fenómeno de sinergia, ya que la promoción de la actividad catalítica de la fase activa (MoS₂ y WS₂) es cuando el Ni dona densidad electrónica a los átomos de Mo y W, por lo que los metales deben estar lo más cercano posible, con esto la densidad de electrones y carácter metálico es mayor (Ni-Mo-W), lo que ayuda en la hidrogenación y eliminación de azufre del 4,6-DMDBT.

6.5 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

Durante esta etapa se evalúan las propiedades catalíticas llevando a cabo la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en un reactor tipo Batch Parr (modelo 4848) de alta presión, de acuerdo a las siguientes condiciones: temperatura de 320°C (5.5°C/min), presurizado con hidrógeno (Praxair) a 800 psi, con agitación constante de 700 rpm.



Figura 17. Reactor tipo Batch



El tiempo de reacción es de 360 min y el muestreo se realizó en los siguientes períodos de tiempo: 0, 30, 60, 90, 125, 180, 240 y 360 minutos. Los productos de reacción se analizaron con la finalidad de determinar su conversión respecto al tiempo; esto mediante un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 A GC system, el cual toma la muestra líquida automáticamente por medio de inyectores, posteriormente separa la muestra en componentes individuales, realizando esto dentro de la columna del horno y al final detectar los compuestos que existen en la muestra analizada.



Figura 18. Cromatógrafo de gases Agilent

Cada reacción se carga con 300 ppm de azufre debido a las condiciones estéricas de nuestra molécula de estudio; aproximadamente 0.1583g de 4,6- DMDBT, 100 ml de dodecano como disolvente y 0.1915g de cada catalizador.

6.6 Determinación de la constante de velocidad de reacción

Haciendo la suposición de que existen dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 1}$$

$$r_{HID} = k_2[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- r_{DSD} y r_{HID} : Velocidad de desulfuración directa y la velocidad de hidrogenación.
- k_1 y k_2 : Constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfuración directa e hidrogenación.
- $[4,6 - DMDBT]$: Es la concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido.



La velocidad total, r_{TOTAL} , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfuración directa (r_{DSD}) y la reacción de hidrogenación (r_{HID}):

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$r_{TOTAL} = k_1[4,6 - DMDBT]_t + k_2[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 4}$$

$$r_{TOTAL} = (k_1 + k_2)[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 5}$$

Si se considera que la constante de velocidad total únicamente involucra las constantes de las rutas existentes y se desprecian los efectos negativos como la desactivación por H_2S , entonces la constante de velocidad total será:

$$k_{ap} = (k_1 + k_2) \quad \text{Ecuación 6}$$

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

$$r_{TOTAL} = k_{ap}[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 7}$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[4,6 - DMDBT]_t}{dt} = -k_{ap}[4,6 - DMDBT]_t \quad \text{Ecuación 8}$$

Si la condición inicial es $[4,6 - DMDBT]_t = [4,6 - DMDBT]_0$ la integración de la ecuación queda así:

$$\ln \frac{[4,6 - DMDBT]_t}{[4,6 - DMDBT]_0} = -k_{ap}t \quad \text{Ecuación 9}$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del $\ln \frac{[4,6 - DMDBT]_t}{[4,6 - DMDBT]_0}$ contra t .

6.7 Cálculo de la selectividad catalítica

Para obtener la selectividad que presentan los catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se consideran las dos rutas de reacción del 4,6-DMDBT, en donde el producto para la desulfuración directa (DSD) es el 3,3-Dimetilbifenil (3,3-DMBF); y cuyos principales productos para la hidrogenación (HID) son: 3,3-Dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB); 3,3-Dimetilbicyclohexil (3,3-DMBCH) ó Metilciclohexil tolueno (MCHT) y los intermediarios



4,6-dimetil parahidro y tetrahidro dibenzotiofeno (4,6-DMphDBT y 4,6-DMthDBT, respectivamente); más las formación de ácido sulfhídrico (H₂S).

Primeramente se deben interpolar los datos para obtener el tiempo que se requiere para alcanzar la conversión, el % de 4,6-DMDBT convertido, a partir de este dato se interpola para obtener los porcentajes de cada uno de los productos. Este procedimiento se aplica para todos los resultados de cada uno de los catalizadores.

La selectividad se calcula usando la siguiente ecuación:

$$S_{P/A} = \frac{[P]}{[A]_0 - [A]_t} = \frac{[Producto]}{[4,6 - DMDBT]_0 - [4,6 - DMDBT]_t} \quad \text{Ecuación 10}$$



VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Área superficial específica mediante fisorción de N₂

Las isotermas de adsorción de N₂ para los catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) pura y modificada con titanio (Si/Ti=40) se representan en la figura 19. De acuerdo a la clasificación de las isotermas de la figura 11, los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16 presentan isotermas tipo IVb características de materiales mesoporosos. Independientemente de la presencia de Ti las isotermas de los catalizadores soportados en SBA-16 dan una histéresis tipo H₂ de acuerdo a la clasificación de la IUPAC que se relaciona con poros de tipo “cuello de botella”. Las isotermas de ambos catalizadores, muestran una región claramente definida a presiones relativas de 0.4 y 0.6.

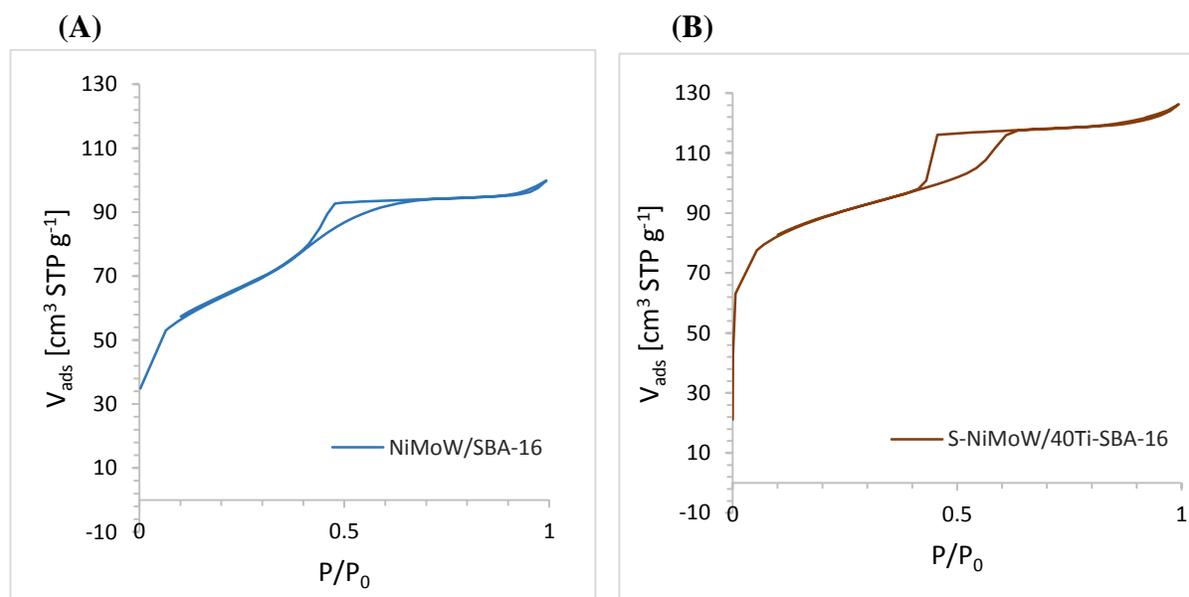


Figura 19. Isotermas de adsorción/desorción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 (A) y S-NiMoW/40-Ti-SBA-16 (B)

Los valores de área superficial para precursores no activados (en forma de óxidos) se encuentran en 398 m²/gr y en 381 m²/gr para O-NiMoW/SBA-16 y O-NiMoW/40Ti-SBA-16 respectivamente, sin embargo, al sulfurar estos dos materiales, como se observa en la tabla 1, el área superficial disminuye en forma importante a 215.66 y 294.51 m²/g para S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16 respectivamente, se observa que existe una mayor caída de área superficial en el material soportado SBA-16 puro, esto significa que los poros del S-NiMoW/SBA-16 se obstruyen con mayor facilidad al someterlos a la activación



con sulfuro de hidrógeno que en el caso del material soportado con titanio S-NiMoW/40Ti-SBA-16, debido a que el Titanio influye en la interacción de metales con el soporte obteniendo así una mejor distribución (Amezcu, J.C. et. al., 2005). Las propiedades texturales de diámetro de poro y volumen de poro de los catalizadores que se presentan en la tabla 2 son similares y demuestran estabilidad en su estructura.

Tabla 2. Propiedades texturales para catalizadores NiMoW/SBA-16 y NiMoW/40Ti-SBA-16 en estado oxido y sulfuro

Catalizador	Área superficial m ² /g	Diámetro de poro nm	Volumen de poro cm ³ /g
O-NiMoW/SBA-16	398	2.28	0.2270
O-NiMoW/40Ti-SBA-16	381	4.55	0.4330
S-NiMoW/SBA-16	215.66	3.24	0.1236
S-NiMoW/40Ti-SBA-16	294.51	3.47	0.1181

7.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 20 se muestran los difractogramas de los catalizadores a base de sulfuros de Ni-Mo-W soportados en SBA-16 y Ti-SBA-16 respectivamente. Se analizaron las muestras mediante esta técnica de caracterización con el propósito de estudiar las fases que se encuentran en los catalizadores sintetizados, se observa que las fases MoS₂ y WS₂ presentan los patrones de difracción similares de acuerdo a la celda unitaria de la estructura cristalina de la figura 3.

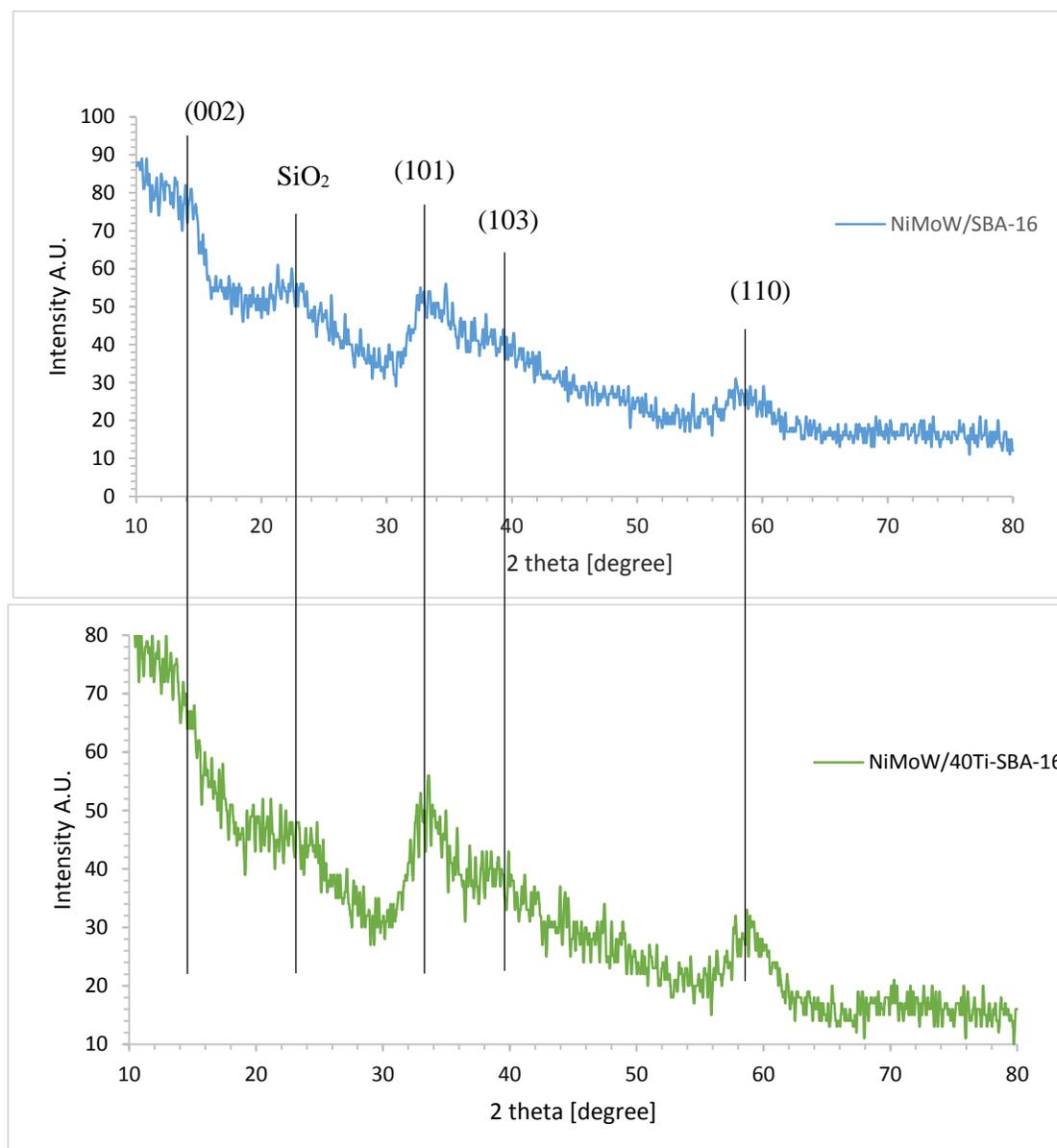


Figura 20. Difractograma de rayos-X de los catalizadores de S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16.

Los patrones de difracción de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16 presentan picos anchos y pequeños, característicos de estructuras pobremente cristalinas (Liang & Chianelli, 1986), los planos que se destacan son los característicos y representativos de las fases activas MoS₂ y WS₂ (002), (100), (103) y (110) (JCPDS-ICDD 37-1492, 08-237). Podemos observar que los picos registrados son similares a la figura 4, lo cual nos indica que las capas S-Mo-S forman pequeños apilamientos (002) ya que no se encuentra bien definido el pico, siendo también una estructura pobremente cristalina y que la fase activa NiMoW se



encuentra distribuida en ambos soportes, formando nanopartículas altamente activas con mayor número de sitios activos en la fase activa soportada SBA-16. Lo anterior podría deberse a una menor cristalinidad lo cual genera mayor número de vacancias de azufre y sitios activos para la adsorción de la molécula de 4,6-DMDBT.

7.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los catalizadores de NiMoW soportados en SBA-16 pura y modificada, se sometieron a un proceso de sulfuración a 450°C durante 2h, con la finalidad de obtener las fases activas (Mo(W)S₂) en la reacción de HDS. Estos catalizadores sulfurados fueron analizados mediante TEM.

En la figura 21 se muestran las imágenes de los catalizadores sulfurados, donde: a) corresponde a S-NiMoW/SBA-16 y b) S-NiMoW/40Ti-SBA-16, respectivamente. En ambas imágenes se pueden apreciar las franjas correspondientes a los sulfuros de Mo y de W, los cuales crecen en forma de capas en la dirección “c” del sistema cristalino hexagonal. En la imagen (a) podemos observar una mayor distribución de especies de sulfuros de Molibdeno y Tungsteno en comparación a la imagen (b), lo anterior podría aportar una mayor cantidad de especies activas adecuadas para la HDS de DBT.

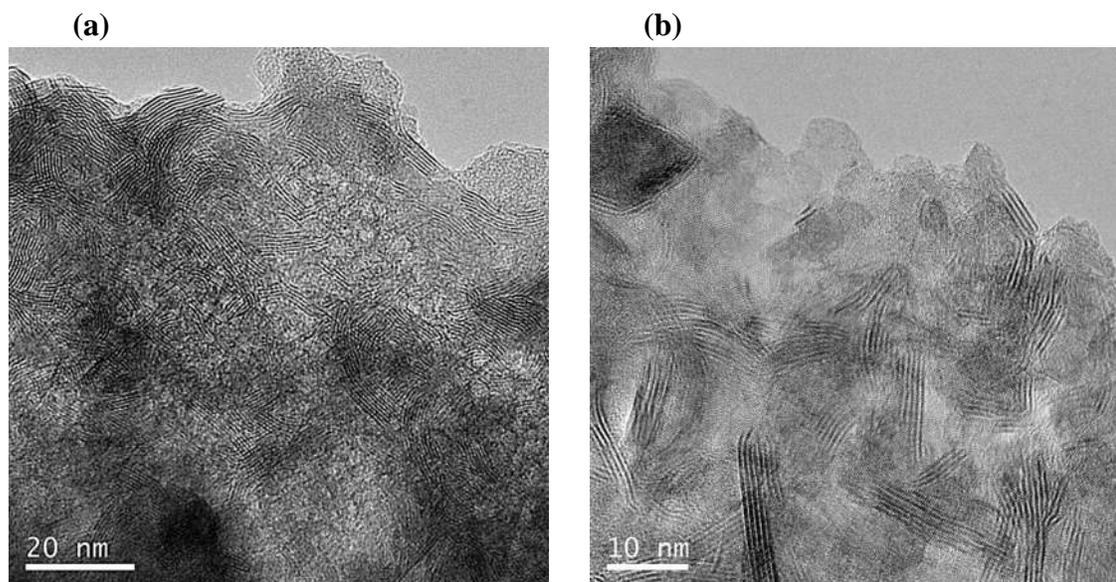


Figura 21. Imágenes de TEM para catalizadores en estado de sulfuros S-NiMoW/SBA-16 (a) y S-NiMoW/40Ti-SBA-16 (b).



7.4 Actividad catalítica: conversión y selectividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT

7.4.1 Conversión

En la figura 22 se muestran la conversión de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se observa claramente una mayor conversión de la reacción con el catalizador S-NiMoW/SBA-16 (85%) en comparación al catalizador S-NiMoW/40Ti-SBA-16 (70.3%), presentando una diferencia aproximada del 15%, en un tiempo de reacción de 360 min.

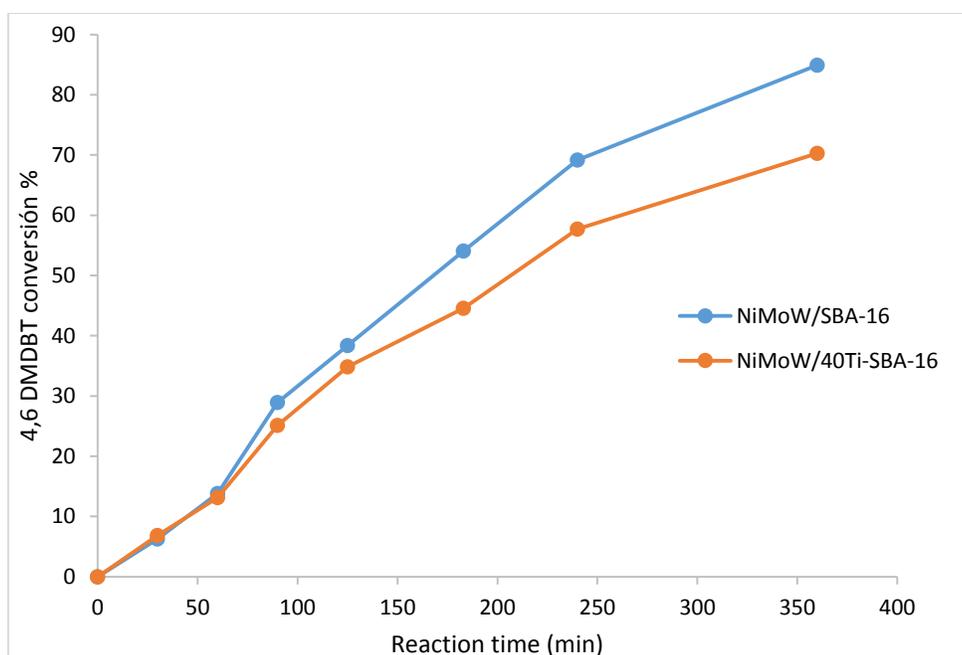


Figura 22. Conversión del 4,6 DMDBT de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16

En la figura 23 se presenta la velocidad de reacción para la reacción de 4,6 DMDBT a productos, se observa que el catalizador S-NiMoW/SBA-16 presenta mayor velocidad de reacción 19.4×10^{-8} que el S-NiMoW/40Ti-SBA-16 con velocidad de 14.7×10^{-8} . El catalizador S-NiMoW/40Ti-SBA-16 puede presentar mejores propiedades mecánicas y mejor actividad en tratamientos largos de HDS, pero sobre todo para generar mayor cantidad de productos de hidrogenación como se demuestra en la tabla 3.

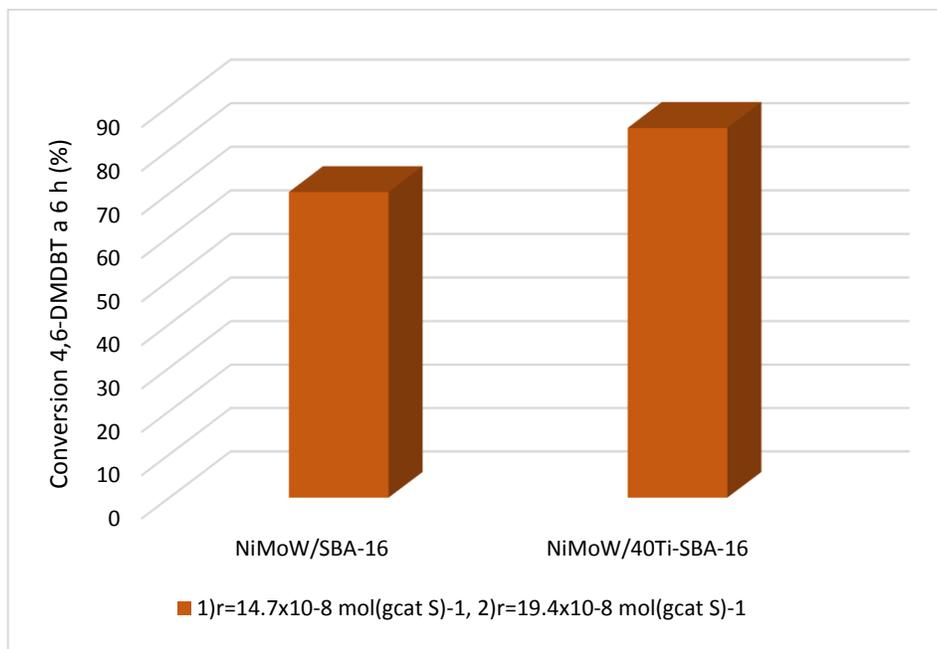


Figura 23. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados.

Los resultados referentes a la actividad catalítica pueden explicarse con la difracción de rayos-X, de acuerdo con los patrones de DRX, el catalizador S-NiMoW/SBA-16 presenta menor cristalinidad, significa que la fase activa exhibe una mayor cantidad de vacancias de azufre (sitios activos) y por ende una mayor actividad catalítica que el catalizador S-NiMoW/40Ti-SBA-16, sin embargo el catalizador S-NiMoW/SBA-16 presenta menor área superficial que el S-NiMoW/40Ti-SBA-16, esto significa que el catalizador S-NiMoW/SBA-16 presenta mayor número de sitios activos expuestos por área.

De acuerdo a los resultados obtenidos en TEM, analizando la figura 21, el catalizador NiMoW/SBA-16 en comparación al S-NiMoW/40Ti-SBA-16, presenta una mayor cantidad de sulfuros de Mo y W, lo que indica mayor número de sitios activos y por lo tanto una mejor actividad catalítica como se muestra en la tabla 2.

7.4.2 Selectividad

En la tabla 3 se presentan las selectividades de los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16. Los productos obtenidos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, son: 3,3-Dimetilbifenil (3,3-DMBF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD); mientras que 3,3-Dimetilciclohexilbenceno (3,3-DMCHB) y 3,3-Dimetilbicyclohexil (3,3-DMBCH) ó metilciclohexil tolueno (MCHT) son los productos resultantes de la ruta de



hidrogenación (HID). Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación (Kabe, et al.,1999):

$$S = \frac{[3,3 - DMCHB][MCHT]}{[3,3 - DMBF]}$$

La selectividad indica que el catalizador S-NiMoW/40Ti-SBA-16 genera mayor cantidad de productos de HID que el S-NiMoW/SBA-16 con una relación HID/DSD aproximadamente 2 veces más.

Tabla 3. Resultados cinéticos y rutas de reacción para hidrodesulfuración

Selectividad a 50% de conversión			
Catalizador	HID	DSD	HID/DSD
S-NiMoW/SBA-16	64.57	35.43	1.82
S-NiMoW/40Ti-SBA-16	77.67	22.39	3.47

Ambos catalizadores de la tabla 4 se observa que son hidrogenantes, y el que presenta mayor rendimiento hacia esta ruta de reacción es el catalizador S-NiMoW/40Ti-SBA-16, por lo que la incorporación de Titanio influye en los resultados de la selectividad, debido a que el Titanio puede favorecer un efecto hidrogenante (José Escobar, et.al., 2016).

a) Resultados obtenidos con NiMoW/SBA-16

En la figura 24, describe la generación de productos a través de la conversión de 4,6 DMDBT, en la cual se observa que la reacción prefiere la trayectoria de HID, debido a que el producto obtenido en mayor porcentaje es el metilciclohexil tolueno (MCHT), lo cual se ve reflejado en la gráfica formándose al final 52% de MCHT. Por otro lado el 4,6-DM-ph-DBT no se observa ya que el paso para su formación es muy rápido e inmediatamente se genera 3,3-DMBCH.

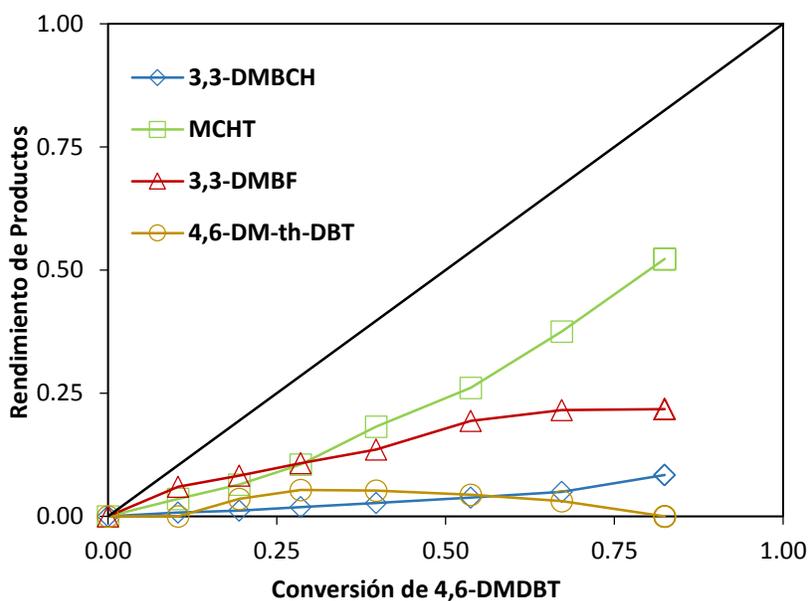


Figura 24. Gráfica del rendimiento de productos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/SBA-16

En la figura 25, se observa que al inicio predomina la DDS, pero rápidamente se aprecia que la HID toma prioridad en la selectividad dando como resultado un catalizador hidrogenante.

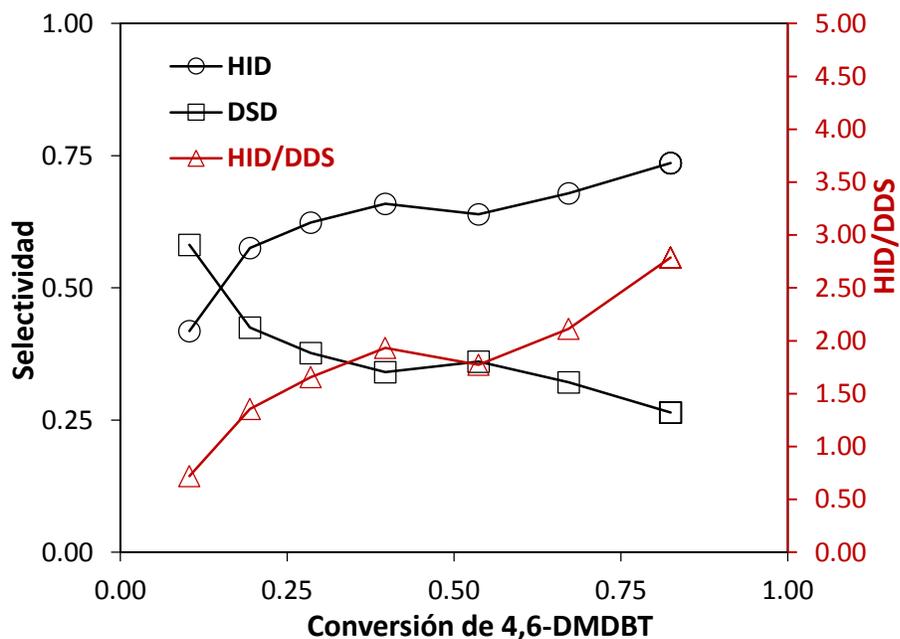


Figura 25. Gráfica de selectividad en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/SBA-16



b) Resultados obtenidos con NiMoW/40Ti-SBA-16

En la figura 26, observamos nuevamente que la reacción prefiere la trayectoria de HID que la de DDS, esto por la producción de MCHT del 41 %, comparado con el 3,3-DMBF que es 14 %. La gráfica también nos muestra que la formación del producto intermediario 4,6-DM-ph-DBT es rápida para dar lugar al 3,3-DMBCH.

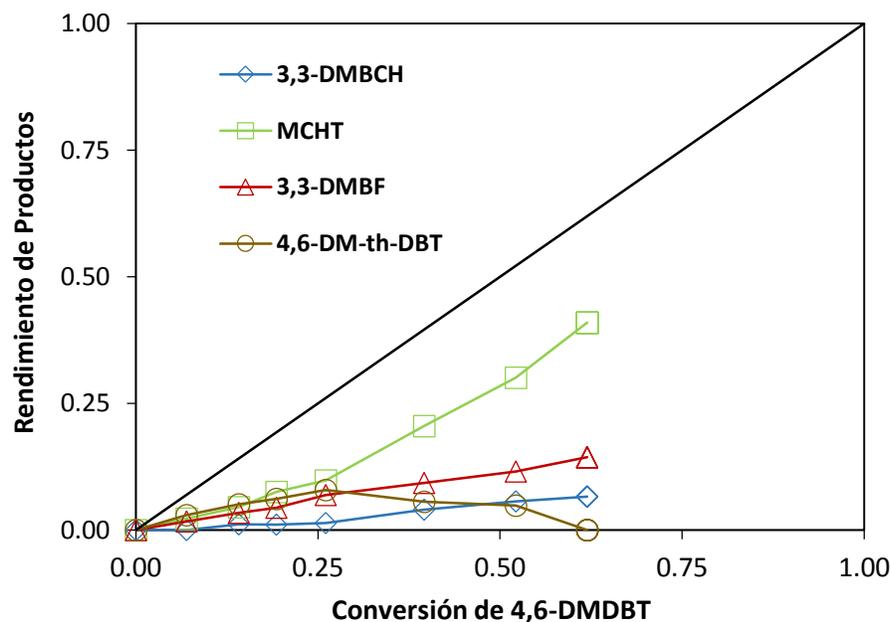


Figura 26. Gráfica del rendimiento de productos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/40Ti-SBA-16

En la figura 27, se aprecia claramente que la selectividad está determinada por la HID, debido al rendimiento de los productos generados y sobre la cual predomina desde el inicio de la reacción.

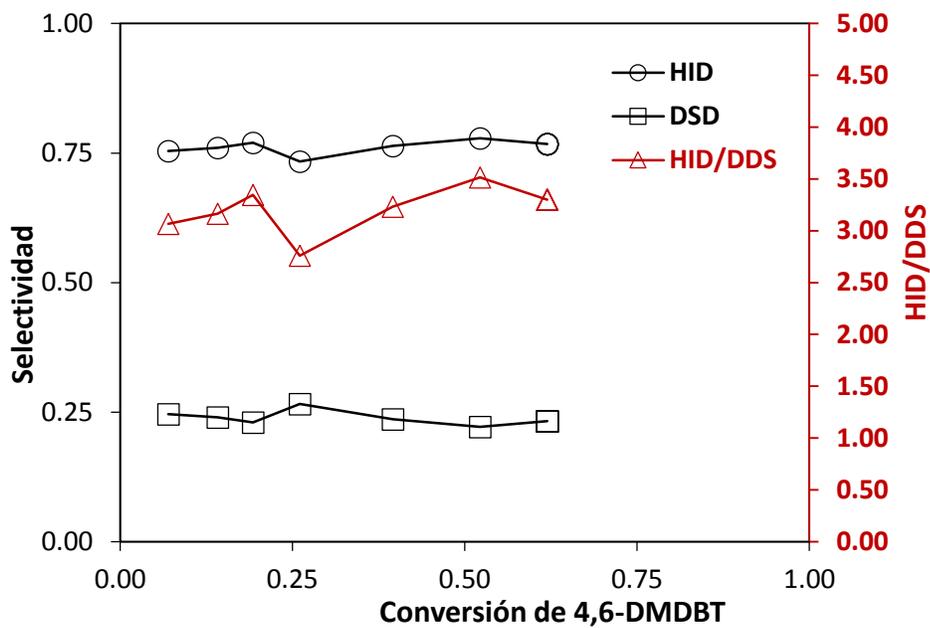


Figura 27. Gráfica de selectividad en la reacción de 4,6-DMDBT con S-NiMoW/40 Ti-SBA-16



VIII. CONCLUSIONES

Los precursores catalíticos en forma de óxidos O-NiMoW/SBA-16 y O-NiMoW/40Ti-SBA-16 se prepararon por el método sol-gel y activados con H₂S/H₂ para generar los catalizadores S-NiMoW/SBA-16 y S-NiMoW/40Ti-SBA-16. Se comprobó por difracción de rayos-X, que las fases activas MoS₂ y WS₂ de los catalizadores presentan estructura pobremente cristalina, esto debido a la alta dispersión de la fase activa en el soporte. La baja cristalinidad se debe al desorden (bajo apilamiento) de las láminas de S-Mo(W)-S y vacancias de azufre en la estructura. También se comprobó por TEM que en los catalizadores si hay presencia de sulfuros, debido a las franjas presentes en la figura 21, y que en el catalizador S-NiMoW/SBA-16, hay mayor número de sitios activos a diferencia del S-NiMoW/40Ti-SBA-16.

De los dos catalizadores probados en la HDS del 4,6-DMDBT, el que obtuvo mayor actividad catalítica fue el NiMoW/SBA-16. Esto puede referirse a que este catalizador presenta un mayor volumen total de poros, permitiendo una mayor difusión del DBT hacia las fases activas y un apilamiento menor en comparación al NiMoW/40Ti-SBA-16. Por otra parte observamos que al incorporar Ti al soporte, no presenta una mayor actividad catalítica, puesto que el catalizador (NiMoW/SBA-16) fue más activo que el catalizador modificado (NiMoW/40Ti-SBA-16), pero si podemos mencionar que el Ti influye en la selectividad debido a que la reacción fué más hidrogenante con el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-16 a diferencia de NiMoW/SBA-16.

Finalmente con el análisis de los resultados obtenidos de la actividad catalítica, se determinó que la ruta de preferencia para estos catalizadores es la de HID del 4,6-DMDBT, siendo el catalizador NiMoW/40Ti-SBA-16 el que obtuvo mayor selectividad. Confirmado por la presencia del MCHT como producto principal para ambos catalizadores.

8.1 Recomendaciones

Llevar a cabo otras caracterizaciones de los materiales estudiados, esto con el fin de obtener mayores resultados en su evaluación y profundizar en ello.

Realizar una evaluación de estos catalizadores utilizando diferentes relaciones de Si/Ti en su síntesis, de manera que se pueda comparar el efecto del Ti en la estructura de la SBA-16 en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En trabajos futuros que se pueda modificar a la fase activa, cambiando metales tales como Co ó Fe para generar catalizadores más activos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.



IX. REFERENCIAS

Bibliografía

- Aleira Lara, Alejandro Olivera, Beatriz Olivera, Cecilia Navarro, Héctor Magallón, Julián Santamaría, María Cárdenas, Paloma Neumann, Patricia Ramos, Greenpeace México, 2009. “La destrucción de México, la realidad ambiental del país y el cambio climático”.
- Amezcua, J.C., Lizama, L., Salcedo, C., Puente, I., Domínguez, J. M., Klimova, T.2005. “NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization”. *Catalysis Today* 107-108: pp. 578-588.
- Houlla, M. y otros, 1978. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃ g-Al₂O₃: The Reaction Network. *AIChE Journal*, pp. 1015-1021.
- Huirache, A., Pawelec, B., Muñoz, R. E., Nava, R., Espino, J., Fierro, J. L. G. 2009. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Catalysis. Environmental*. 92: pp. 168-184.
- Huirache-Acuña, R. y otros, 2006. Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 304, pp.124-130.
- Huirache, A. R., Loricera, C. V., Hernandez, J. R., Díaz de León, J. N., 2013. “Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalyst”. *Fuel*. 103, pp. 321-333
- José Escobar, Sara Núñez, Alejandro Montesinos-Castellanos, José Antonio de los Reyes, Yatziri Rodríguez, Oscar A. González, 2016. “Dibenzothiophene hydrodesulfurization over PdPt/Al₂O₃-TiO₂. Influence of Ti-addition on hydrogenating properties, pp.185-194.
- Matthias Thommes*, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”



- O. Blumberg, K.; P. Walsh, M.; Pera, C. 2003. Gasolina y Diesel de Bajo Azufre: La clave para disminuir las emisiones vehiculares. Traducción-Hewleft.
- R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, F. Paraguay-Delgado, J. A. Lumbreras Pacheco, C. Ornelas, R. Martínez-Sánchez y G. Alonso-Núñez. “Synthesis and characterization of Ni, Mo, W sulfide unsupported catalysts for hds of DBT”, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 5, núm. 3, diciembre 2006, pp. 285-292.
- V. T. Hoang, Q. L. Huang, M. Eic, T. O. Do, and S. Kaliaguine, 2005. “Structure and diffusion characterization of SBA-15 materials”. Langmuir, 21(5), pp. 2051–2057.

Páginas electrónicas consultadas

- Instituto Nacional de Ecología (INE). <http://www.ine.gob.mx/calaireindicadores/585-calaire-val-normados>
- Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), www.imp.mx
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). www.semarnat.gob.mx/
- US Environmental Protection Agency (EPA). www.epa.gov/
- Petróleos Mexicanos (PEMEX refinación). www.ref.pemex.com
- Organización ambientalista, Greenpeace. <http://www.greenpeace.org/mexico/es/>



X. ANEXOS

a) Cálculos estequiométricos para la modificación de soporte con Titanio (Ti) a relación molar de 40.

Utilizando el isopropóxido de titanio (IPT) al 97%, como fuente de Ti y de la tetraetilortosilicato (TEOS) al 98% como fuente de silicio (Si). Partimos de la relación siguiente:

$$10.925 \text{ ml TEOS} \rightarrow 10 \text{ g TEOS}$$

Por lo tanto:

$$26 \text{ ml TEOS} \rightarrow 23.798 \text{ g TEOS}$$

Relación Si/Ti=40

$$Ti = \frac{0.1142 \text{ mol TEOS}}{40} = 2.855 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}$$

$$(2.855 \times 10^{-3} \text{ mol IPT}) \left(\frac{284.22 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}} \right) = 0.8114 \text{ g IPT}$$

$$V = \frac{0.8114 \text{ g IPT}}{0.96 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ IPT}} = 0.8452 \text{ ml} \approx 0.85 \text{ ml IPT}$$

b) Cálculos estequiométricos para la impregnación de NiMoW en los soportes de SBA-16 puro y modificado con Ti.

Tomando una carga metálica del 35% y una relación atómica Ni/(Mo+W)=0.5. Siendo a partir de las siguientes sales precursoras, para la obtención de la forma de óxidos de Ni, Mo y W.



SAL PRECURSORA	FORMULA QUIMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PORCENTAJE DE PUREZA
Nitrato de níquel hidratado (NNH)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.79	99.4
Heptamolibdato de amonio (HMA)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1235.86	99
Metatungstato de amonio (MTA)	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot x \cdot H_2O$	2938.41	99

Datos:

Peso molecular: NiO=74.6928 g/mol, MoO₃=143.94 g/mol, WO₃=231.84 g/mol.

Los cálculos que se muestran a continuación se realizaron para 5 g de soporte ya sea puro o modificado con Ti.

Carga metálica del 35%	3.84% peso NiO →	*0.2953g NiO
	13.83% peso MoO ₃ →	*1.0638g MoO ₃
	17.33% peso WO ₃ →	*1.3330g WO ₃
	65% peso de soporte →	*5g de soporte
	Σ =100% Catalizador	Σ =7.6921g Catalizador

(Huirache *et al.* 2013).

*Se calculó en base a la siguiente relación:

$$X = \frac{(\% \text{ peso de la sal})(g \text{ de soporte})}{(\% \text{ peso del soporte})}$$

1. NNH

$$0.2953g \text{ NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928g \text{ NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NNH}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.79g \text{ NNH}}{1 \text{ mol NNH}} \right) \left(\frac{1}{0.994 \text{ pureza}} \right) = 1.15658g \text{ NNH}$$



2. HMA

$$1.0638g MoO_3 \left(\frac{1 mol MoO_3}{143g MoO_3} \right) \left(\frac{1 mol HMA}{1 mol MoO_3} \right) \left(\frac{290.79g HMA}{1 mol HMA} \right) \left(\frac{1}{0.99 pureza} \right) = 1.3179g HMA$$

3. MTA

$$1.3330g WO_3 \left(\frac{1 mol WO_3}{231.84g WO_3} \right) \left(\frac{1 mol MTA}{1 mol WO_3} \right) \left(\frac{2938.41g MTA}{1 mol MTA} \right) \left(\frac{1}{0.99 pureza} \right) = 1.42212g MTA$$