



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**Facultad de  
Ingeniería Química**

**DESARROLLO DE CATALIZADORES  
TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co-Ni-  
Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE  
TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN  
DEL DIBENZOTIOFENO**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**Edgar Arevalo Basañez**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. Rafael Huirache Acuña**

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

**M. en C. Juan Andrés Medina Cervantes**

**Morelia, Michoacán de Ocampo, Agosto de 2020**







DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE  
DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO



**Dedicado a mis padres y hermana: los amo**

**Si me dieran la  
oportunidad de volver a  
nacer primero que nada  
volvería a buscar a mi dios,  
Escogería de nuevo a esta  
familia maravillosa,  
estudiaría de nuevo esta  
carrera hermosa, y seria de  
nuevo orgullosamente  
Nicolaita**



## DEDICATORIA

*A DIOS, Primero por darme vida y haberme permitido encontrarlo y darme la oportunidad de estar aquí para culminar mi sueño.*

*A MIS PADRES, **ING. Enrique Arevalo Herrera**. PAPA, Gracias por tanto por estar siempre conmigo apoyándome en todo dándome buenos consejos y sobre todo enforzándote día a día para podernos dar una educación a mi hermana y a mí, no me alcanzaría la vida para pagarte todo lo que haces por nosotros; te quiero tanto mi ingeniero, dios te bendiga siempre papa y me permita siempre estar a tu lado te amo.*

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

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

*A MI HERMANA **Leslie Morelia Arevalo Basañez**. Gracias por todos los momentos que compartimos juntos, que todos sus sueños se cumplan y siempre te acuerdes de dios hermana, y obviamente de mí. Te amo gracias por ser la mejor hermana del mundo siempre estaré para ti, te amo.*

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

**LOS AMO MUCHISIMO FAMILIA**



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE  
DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO



## AGRADECIMIENTOS

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

Igualmente le agradezco al **M.C. Andrés**, por su orientación para la realización de este trabajo de tesis. Gracias por toda su paciencia y sobre todo por estar siempre, de igual manera, al pendiente de este proyecto.

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

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

A MI FAMILIA, en especial, por estar aquí acompañándome en este momento tan importante; los quiero mucho.

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

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!



## ÍNDICE

### Contenido página

Índice de Tablas .....	iii
Resumen.....	v
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Justificación .....	2
1.3. Planteamiento del Problema.....	3
1.4. Hipótesis.....	4
1.5. Objetivos .....	4
2. Marco Teórico.....	5
2.1. Beneficios a la salud derivados de la reducción de azufre .....	7
2.2. El petróleo.....	10
2.3. Separación del petróleo.....	12
2.4. Combustibles limpios: gasolina y diésel de bajo azufre .....	15
2.5. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo.....	16
2.6. Hidrodesulfuración (HDS).....	19
2.7. Catalizadores convencionales utilizados en HDS .....	20
2.8. Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS .....	23
2.9. Método de descomposición térmica de tioales .....	24
3. Metodología Experimental.....	25
3.1. Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tioales .....	25
3.2. Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA) $[(NH_4)_2MoS_4]$ .....	25
3.3. Síntesis de preparación de bromuro de tetrabutilamonio.....	26
3.4. Síntesis del precursor bimetálico CoMo.....	26
3.5. Síntesis de precursores trimetálicos.....	27
3.6. Activación de los catalizadores .....	28



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE  
DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO



3.7. Caracterización de los catalizadores.....	28
3.7.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	28
3.7.2. Difracción de rayos-X (DRX) .....	29
3.7.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	30
3.8. Evaluación catalítica.....	31
4. Resultados y Discusión.....	33
4.1 Análisis de Termogravimetría .....	33
4.2 Difracción de rayos X .....	36
4.3. Microscopia electrónica de barrido .....	37
4.4. Evaluación en reacción catalítica .....	38
5. Conclusiones .....	40
6. Trabajos futuros .....	41
Referencias Bibliográficas.....	42
Referencias de internet .....	45

## Índice de ilustraciones

	<i>página</i>
<i>Figura 1. Contaminación atmosférica en la ciudad de México. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2. Representación de la acción de un catalizador (Levenspiel,2004, P.507). ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3. Petróleo crudo. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4. Torre de fraccionamiento.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 5. Refinación del petróleo (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2012). ....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009). ....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009). ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 8. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 9. Desarrollo de un catalizador (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009). ....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 10. Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA). ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 11. Síntesis de preparación de bromuro de tetrabutilamonio. ....</i>	<i>26</i>



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO



Figura 12. Síntesis de precursores..... 27  
Figura 13. Activación ex situ de los catalizadores en horno tubular..... 28  
Figura 14. Equipo para análisis TGA..... 29  
Figura 15. Esquema de la deducción de la ley de Bragg..... 30  
Figura 16. Reactor por lotes Parr de alta presión..... 32  
Figura 17. Descomposición térmica de precursor bimetálico CoMo. .... 34  
Figura 18. Descomposición térmica del precursor trimetálico CoNi<sub>2.5</sub>Mo..... 35  
Figura 19. Descomposición térmica del precursor trimetálico CoNi<sub>5.5</sub>Mo..... 36  
Figura 20. Patrones de difracción de los catalizadores. .... 37  
Figura 21. Micrografías de los catalizadores: A) CoMo, B) CoNi<sub>2.5</sub>Mo y C) CoNi<sub>5.5</sub>Mo. .... 37  
Figura 22. Resultados de la actividad catalítica para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno..... 38

Índice de Tablas

		página
Tabla 1	<b>Principales contaminantes provenientes de los automóviles y sus efectos a corto o largo plazo</b>	3
Tabla 2	<b>Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.</b>	6
Tabla 3	<b>Propiedades de los tipos de petróleo en México</b>	12
Tabla 4	<b>Mezcla de hidrocarburos obtenidos en la destilación del petróleo</b>	14
Tabla 5	<b>Principales procesos de separación en una refinería</b>	14
Tabla 6	<b>Construcción pos-tratamiento en las refinerías del país</b>	16
Tabla 7	<b>Desventajas y ventajas de ambos tipos de catálisis</b>	22
Tabla 8	<b><i>Datos de velocidad de reacción inicial, selectividad y relación HYD/DSD</i></b>	38







*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



## **Resumen**

Presentado por **Edgar Arevalo Basañez**

Dirigido por **Rafael Huirache Acuña**

Co-Dirigido por **Juan Andrés Medina Cervantes**

**Morelia, Michoacán de Ocampo. Agosto de 2020**

### **DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co,Ni,Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO**

Los sulfuros de metales de transición (TMS por sus siglas en inglés) juegan un papel muy importante en la industria de refinación del petróleo. Debido a su resistencia al envenenamiento, los catalizadores basados en TMS exhiben la capacidad para la remoción de heteroátomos, tales como S, N, O, en presencia de hidrógeno. La hidrodesulfuración (HDS) de moléculas orgánicas, por ejemplo tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, se lleva a cabo generalmente utilizando catalizadores que tienen como fase activa a sulfuros de Mo y W, generalmente soportados en  $\gamma$ -alúmina, y promovidos por elementos del grupo VIII como el Co y el Ni. Sin embargo, el uso de catalizadores no soportados es una buena alternativa para investigar el papel de la fase activa en el mecanismo de las reacciones HDS.

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de sulfuros trimetálicos a base de  $\text{CoNi}_x\text{MoC}$ , adicionando 2.5%p y 5.5%p de Ni. Adicionalmente se preparó un catalizador bimetálico  $\text{CoMoC}$ , el cual se utilizó como referencia para comparar el efecto de la adición del Ni.

Los catalizadores se obtuvieron por medio de la descomposición térmica del precursor tiomolibdato de tetrabutylamonio con Co y Ni. La finalidad de utilizar este precursor fue obtener catalizadores con carbono residual proveniente de la cadena alquílica, ya que en varios artículos se ha reportado el efecto benéfico del carbono sobre la actividad catalítica de este tipo de materiales.

Los precursores fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar su descomposición térmica. Luego de su síntesis, los catalizadores fueron



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE  
DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO



caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y evaluados en la reacción de HDS de la molécula modelo dibenzotiofeno (DBT). Los resultados obtenidos mostraron que la adición de una cadena alquílica no promovió la mejora de la actividad catalítica. También se observó que conforme se adiciona el Ni, la velocidad de reacción de los catalizadores disminuye; esto se atribuyó a que posiblemente el Co y Ni compiten por colocarse en los bordes de las capas de MoS<sub>2</sub>, los cuales juegan el papel preponderante en la HDS del DBT, según se ha demostrado en varios estudios previos.

**Palabras clave:** *Catalizadores trimetálicos, activación ex-situ, descomposición de tiosales, hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.*



## **ABSTRACT**

Presented by **Edgar Arevalo Basañez**

Supervised by **Rafael Huirache Acuña**

Co-Supervised by **Juan Andrés Medina Cervantes**

**Morelia, Michoacán de Ocampo. August 2020**

### **DEVELOPMENT OF TRIMETALLIC CATALYSTS BASED ON SULFIDES OF Co, Ni, Mo THROUGH THERMAL DECOMPOSITION OF THIOMOLIBDATE OF TETRABUTYLAMMONIUM AND ITS APPLICATION IN HYDRODESULFURATION OF DIBENZOTIPHENE**

Transition Metal Sulfides (TMS) play a very important role in the oil refining industry. Due to their resistance to poisoning, TMS-based catalysts exhibit the ability to remove heteroatoms, such as S, N, O, in the presence of hydrogen. Hydrodesulfurization (HDS) of organic molecules, for example thiophenes, benzothiophenes and dibenzothiophenes, is generally carried out using catalysts that have Mo and W sulfides as their active phase, generally supported on  $\gamma$ -alumina, and promoted by group VIII elements like Co and Ni. However, the use of unsupported catalysts is a good alternative to investigate the role of the active phase in the mechanism of HDS reactions.

In the present work, the synthesis of trimetallic sulfides based on CoNiMoC was performed, adding 2.5 wt% and 5.5 wt% of Ni. Additionally, a CoMoC bimetal catalyst was prepared, which was used as a reference to compare the effect of Ni addition.

The catalysts were obtained by thermal decomposition of the tetrabutylammonium thiomolybdate precursor with Co and Ni. The purpose of using this precursor was to obtain catalysts with residual carbon from the alkyl chain, since the beneficial effect of carbon on the catalytic activity of this type of materials has been reported in several articles.

The precursors were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) to study their thermal decomposition. After their synthesis, the catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and evaluated in the HDS reaction of the dibenzothiophene (DBT) model molecule. The results obtained showed that the addition of an alkyl chain did not promote the improvement of the catalytic activity. It was also observed that as Ni is added, the reaction rate of the catalysts decreases. This was



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE  
DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO  
Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO



attributed to the fact that Co and Ni possibly compete to be placed on the edges of the MoS<sub>2</sub> layers, which play the leading role in DBT HDS, as has been shown in several previous studies.

**Keywords:** *Dibenzothiophene hydrodesulphurization, ex-situ activation, trimetallic catalysts, thiosalts decomposition.*



## 1. Introducción

### 1.1. Antecedentes

La síntesis de catalizadores mediante el procedimiento de descomposición térmica es una buena alternativa para el diseño de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS), dado que se puede obtener elevada dispersión de las fases activas en los catalizadores, tamaños de partícula en el orden de nanómetros, y alta actividad catalítica en las reacciones de HDS. Estudios realizados anteriormente, utilizando el método de síntesis citado anteriormente, han conducido a resultados prometedores en cuanto a la actividad catalítica de los mismos. A continuación, se resumen los aspectos más relevantes obtenidos en cada una de las investigaciones.

Soled y col. (2003) sintetizaron precursores trimetálicos NiMoW utilizando diferentes métodos de preparación, tales como precipitación directa y precipitación con control de pH entre otros, encontrando que la sustitución parcial de Mo por el W produce fases amorfas, las cuales al reducirse y sulfurarse generan catalizadores con actividades catalíticas altas. De este trabajo, surgió el primer catalizador trimetálico no soportado llamado NEBULA, el cual exhibe cuatro veces más actividad que los tradicionalmente utilizados en la industria de refinación del petróleo.

Olivas y col. (2005) sintetizaron catalizadores no soportados de NiMoW y CoMoW para HDS, mediante la impregnación de una tiosal  $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{S}_4$  con soluciones de nitrato de Ni y nitrato de Co. Los resultados de actividad catalítica para los catalizadores de Ni activados *in-situ* y *ex-situ* mostraron que el más alto efecto sinérgico del Ni fue observado para la muestra *ex-situ*, además este catalizador exhibió alta selectividad para la hidrogenación. La actividad de este catalizador fue dos veces más alta que la de un catalizador industrial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluado bajo las mismas condiciones.

Huirache Acuña y col. (2006) sintetizaron catalizadores para HDS mediante activación *ex-situ* de diferentes tiotrimetalatos de tetraalquilamonio como precursores. La naturaleza del grupo alquilo y los promotores (Ni, Co) utilizados en este trabajo afectaron tanto a las propiedades texturales y estructurales, así como a la selectividad y la actividad en la HDS del DBT. Los catalizadores obtenidos mostraron propiedades morfológicas interesantes, con amplia distribución de áreas de superficiales específicas, isotermas de adsorción-



desorción tipo IV, y estructuras pobremente cristalinas con presencia de diferentes fases activas. Los catalizadores de sulfuro CoMoW mostraron tendencia preferencial para la vía de desulfuración directa (DSD). Este método lleva a la obtención de materiales catalíticos de baja área superficial específica (en comparación con sus homólogos sintetizados *in-situ*), principalmente mesoporos, grandes cantidades de carbono, y alta actividad catalítica en la HDS del DBT.

Posteriormente, Huirache Acuña y col. (2014) sintetizaron catalizadores trimetálicos mediante la activación de tiomolibdotungstos promovidos por Co por el método *in-situ*. Los sólidos resultantes mostraron áreas superficiales específicas altas y estructuras pobremente cristalinas.

Nava y col. (2009) sintetizaron catalizadores NiMoW no soportados preparados por activación *in-situ* de tiomolibdo-tungstos de tetraalquilamonio mediante descomposición *in-situ* durante la HDS de DBT. En este trabajo, se encontró una relación entre el tamaño del grupo alquilo en el precursor y la cantidad final de carbono detectada por EDS. El exceso del carbono formado durante la reacción HDS de DBT podría jugar un papel negativo en la actividad de Ni(Co)MoW-con precursor metil y catalizadores de Ni(Co)MoW-propil reduciendo el número de sitios activos accesibles.

Motivados por estos antecedentes, el presente proyecto plantea diseño de catalizadores en base a CoNiMo, más activos y selectivos que los catalizadores comerciales durante la reacción HDS de DBT.

## 1.2. Justificación

El desarrollo industrial y la emisión de contaminantes generados por vehículos automotores generan contaminación de aire, principalmente en zonas urbanas; estos contaminantes son una preocupación global. En México, en las principales zonas urbanas/industriales, como Monterrey, Toluca, Salamanca, León, Irapuato y la Ciudad de México la mala calidad del aire debida a la contaminación es preocupante, lo anterior produce enfermedades relacionadas con las vías respiratorias y lluvia ácida. Los efectos de los contaminantes son diferentes y se pueden dividir en tóxicos y no tóxicos para la salud humana y para el ambiente.



Tabla 1. Principales contaminantes provenientes de los automotores y sus efectos a corto o largo plazo.

ESPECIES	TÓXICO	NO TÓXICO	CORTO PLAZO	LARGO PLAZO	EFFECTOS
CO <sub>2</sub>		X		X	Efecto Invernadero
CO	X		X		Efectos Letales
NO <sub>x</sub>	X		X	X	Generación de O <sub>3</sub>
Olefinas		X			Generación de O <sub>3</sub>
SO <sub>x</sub>	X		X	X	Lluvia ácida
Benceno	X		X		Carcinogénico

Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos destacan los óxidos de azufre, los cuales provienen, principalmente, del uso de combustibles, además, éstos contaminantes se asocian a las partículas suspendidas en el aire.

El problema de la contaminación se ha tratado de controlar por medio de la reformulación y la limpieza de los combustibles, las cuales se realizan en las refinerías. Sin embargo, los métodos y catalizadores utilizados en los procesos de HDS son cada vez menos eficaces ante los compuestos como dibenzotiofeno y sus derivados, que se encuentra en gran proporción en destilados medios del crudo. De ahí la necesidad del desarrollo y la investigación hacia nuevos catalizadores enfocados a los procesos de HDS. Sin duda, la calidad de los combustibles es importante desde el punto de vista ambiental porque influye sobre las emisiones contaminantes de los motores y, por consiguiente, sobre la calidad del aire.

### 1.3. Planteamiento del Problema

La contaminación ambiental por el desecho de gases provenientes de la quema de combustibles fósiles se ha tratado de controlar por medio de reformulación y limpieza de los combustibles, las cuales se realizan en las refinerías de crudo. Sin embargo, los métodos y catalizadores utilizados en los procesos de HDS, son cada vez menos eficaces





*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



1. Introducción

ante compuestos complejos como el dibenzotiofeno y sus derivados, que se encuentra en gran proporción en destilados intermedios como el diésel. De ahí que la necesidad de la investigación y el desarrollo enfocados hacia nuevos catalizadores, más activos y selectivos que los catalizadores comerciales, en procesos de HDS.

#### **1.4. Hipótesis**

Si se utiliza el método de síntesis de descomposición térmica de tiomolibdato de tetrabutylamónio, será posible la obtención de catalizadores másicos trimetálicos, en base a CoNiMo, más activos y más selectivos que los catalizadores comerciales, en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno.

#### **1.5. Objetivos**

##### **1.5.1. General**

Desarrollar catalizadores másicos trimetálicos a base de Ni, Co y Mo, que incorporen cadenas carbonosas orgánicas, mediante el método de descomposición térmica, y su evaluación en la reacción de hidrodesulfurización del Dibenzotiofeno.

##### **1.5.2. Particulares**

1. Sintetizar, a las condiciones más adecuadas propuestas en literatura, catalizadores másicos a base de Ni, Co y Mo, que incorporen cadenas carbonosas orgánicas, utilizando el método de descomposición térmica.
2. Evaluar las propiedades de los precursores y catalizadores caracterizándolos mediante análisis termogravimétrico (TGA) en el caso de los precursores y difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido para los catalizadores.
3. Evaluar la influencia de la incorporación de diferentes cantidades de níquel en las propiedades texturales y reactivas de estos materiales.
4. Evaluar la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de HDS de DBT.



## 2. Marco Teórico

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

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” [1-3].

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) provocando daños al ambiente (figura 1) [4-6].



Figura 1. Contaminación atmosférica en la ciudad de México.

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



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO



2. Marco Teórico

aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O<sub>3</sub>) [7].

El azufre en los combustibles impide el uso de muchas tecnologías convencionales y avanzadas para el control de contaminantes vehiculares, incluyendo monóxido de carbono (CO), partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) e hidrocarburos (HC). 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.

En virtud de la Directiva 2003/17/CE, el 1 de enero de 2009 entró en vigor una nueva especificación para combustibles de vehículos de carretera que limita el contenido de azufre de todos esos combustibles en la Unión Europea a 10 ppm (combustibles sin azufre). 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.

En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece los siguientes límites máximos permisibles en diferentes derivados de petróleo, los cuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

PRODUCTO	CONTENIDO DE AZUFRE (% PESO)
Magna-sin, zonas Metropolitanas	300
Nova plus	0.15
<b>Diésel sin</b>	500
<b>Diésel industrial</b>	0.5
Gasóleo industrial	2.0
Combustóleo pesado	-----
Gas natural	0.32
Gas licuado de petróleo	140
Turbosina	30



## 2.1. Beneficios a la salud derivados de la reducción de azufre

Entre las últimas pruebas de que se dispone figura un estudio realizado en Hong Kong [8], en el que se consiguió una reducción importante del contenido de azufre de los combustibles durante un periodo muy breve de tiempo. Este resultado se ha vinculado con una reducción sustancial de los efectos en la salud (por ejemplo, enfermedades respiratorias en la infancia y mortalidad en todas las edades). En estudios recientes de series cronológicas sobre hospitalizaciones por enfermedades cardíacas en Hong Kong y Londres no se obtuvo ninguna prueba de un umbral para los efectos en la salud con concentraciones de SO<sub>2</sub> durante 24 horas del orden de 5-40 µg/m<sup>3</sup> [9]. Los niveles de SO<sub>2</sub> durante 24 horas estaban significativamente asociados con las tasas de mortalidad diaria en 12 ciudades canadienses en las que la concentración media era de sólo 5 µg/m<sup>3</sup> (el nivel medio más alto de SO<sub>2</sub> fue inferior a 10 µg/m<sup>3</sup>) [10]. En el estudio de la Sociedad Americana del Cáncer (ACS), se observó una asociación significativa entre el SO<sub>2</sub> y la mortalidad para la cohorte de 1982-1988 en 126 zonas metropolitanas de los Estados Unidos en las que la concentración media registrada de SO<sub>2</sub> era de 18 µg/m<sup>3</sup> y la media más alta de 85 µg/m<sup>3</sup> [11].

Los estudios muestran que los beneficios de la reducción de azufre rebasan con mucho los costos, sin embargo, la inversión requerida en refinación sigue siendo significativa. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) encontró que los beneficios ambientales y en la salud humana asociados a la reducción de azufre fueron diez veces más elevados que los costos (este estudio consideró normas de emisión contingentes más estrictas para combustibles de bajo azufre). Más aún: un estudio europeo demostró que los combustibles de ultra bajo azufre reducen significativamente los costos totales, incidiendo directamente en un mayor rendimiento del combustible. El considerable potencial para reducir emisiones de gases de efecto invernadero es un beneficio adicional a los impactos positivos sobre la salud, sobre el ambiente y otros, derivados de la reducción del azufre.

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es en principio controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera por su propio origen. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles.

Por lo anteriormente descrito, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de



*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



2. Marco Teórico

hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales [12-14].

En los países en desarrollo, donde el número de vehículos se incrementa exponencialmente, los combustibles con alto contenido de azufre continúan siendo un problema ambiental, impidiendo la introducción de nuevas tecnologías vehiculares.

En la Unión Europea las regulaciones para el contenido de azufre en diésel y combustibles en el año 2003 fueron de 350 ppm, para el 2005 de 50 ppm y se espera que para el año 2008 sean de 10 ppm [15]. Por otro lado, en Japón la regulación se ha establecido en un contenido de azufre de menos de 10 ppm para el año 2007.

Es importante señalar que cualquier reducción del azufre en los combustibles, disminuye las emisiones de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y conforme los niveles de azufre disminuyen más allá de cierto punto, los beneficios hacia la salud y el ambiente aumentan considerablemente. Combustibles con azufre reducido (~150 ppm) hacen menos contaminantes a los vehículos. Combustibles de bajo contenido en azufre (~50 ppm) permiten tecnologías avanzadas para filtrar partículas y mejorar el control de contenido de  $\text{SO}_x$ .

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 como el azufre y nitrógeno contenido en los combustibles han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo un óptimo HDT.

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 ambientales que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y azufre.



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO



2. Marco Teórico

Dentro de este contexto, la catálisis juega un papel de suma importancia en la industria petroquímica, debido a las propiedades de los catalizadores de:

A. Incrementar la velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción química se expresa cuantitativamente como la masa o moles de un producto o reactante producido o consumido por unidad de tiempo. Es importante incrementar la velocidad de reacción debido que los materiales puedan pasar de una fase a otra durante la reacción. Los efectos de transmisión de calor y materia juegan un papel importante en la determinación de las velocidades de reacción.

B. Actividad catalítica

Es un aumento en la velocidad de una reacción química producida por la presencia de una sustancia que es consumida en la reacción química neta.

C. Funcionamiento

Favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos (selectividad).

Un catalizador, se puede definir **como aquella sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse** [16]. En la figura 2, podemos observar el efecto que produce el utilizar un catalizador en una reacción química con respecto al manifestado sin catalizador.

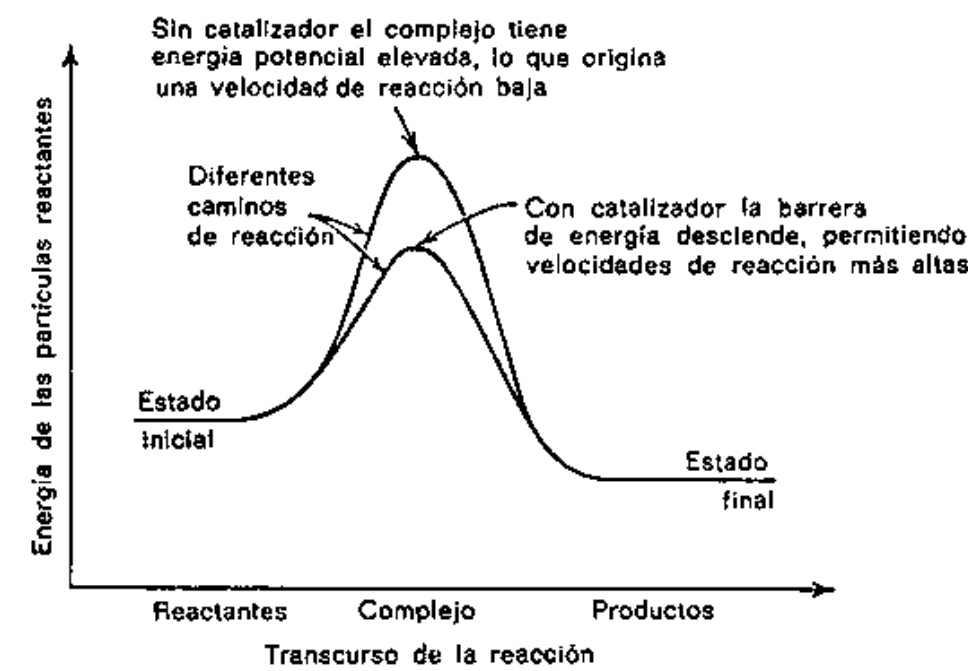


Figura 2. Representación de la acción de un catalizador (Levenspiel, 2004, P.507).

Por tal razón, es necesario mencionar la importancia en la selección de un buen catalizador para el proceso de HDS [17]. El cual debe reunir ciertas características: actividad catalítica y selectividad, estabilidad térmica y mecánica, elevada área superficial específica. Este conjunto de características dará como resultado una mayor vida útil del catalizador y mayor obtención de productos libres de sustancias contaminantes.

En el presente trabajo de investigación se desarrollaron catalizadores trimetálicos de CoNiMo, con el objetivo de llevar a cabo un estudio sobre sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su actividad catalítica en remoción de azufre en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Estos materiales fueron caracterizados mediante distintas técnicas. Lo anterior es importante para profundizar acerca de la naturaleza de los sitios activos presentes y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.

## 2.2. El petróleo

El petróleo es un combustible fósil que aporta un porcentaje elevado del total de energía que se consume a nivel mundial y además constituye una fuente muy importante de



## 2. Marco Teórico

materias primas para la industria de la Química Orgánica. El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. El petróleo sin refinar es un líquido viscoso de color café oscuro, al que se le llama petróleo crudo (figura 3).



Figura 3. Petróleo crudo.

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 [18].

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

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, densidad 38.7° API y 0.99 %p de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad 33.1° API y contenido de azufre de 1.45 %p.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado entre los crudos pesados, densidad 21.3° API y contenido de azufre de alrededor de 3.57 %p (IMP, 2012).
- Crudo Altamira. Es un crudo pesado, densidad 16.5° API y contenido de azufre aproximado de 6.0%p. Sus características físico-químicas lo hacen más adecuado para la producción de asfalto que para su refinación.





## 2. Marco Teórico

El crudo maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México, se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfáltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinerías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya) [19]. A continuación, en la siguiente tabla se muestra las propiedades de los diferentes tipos de petróleo.

Tabla 3. Propiedades de los tipos de petróleo en México [19].

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

### 2.3. Separación del petróleo

Las separaciones del crudo se efectúan en las torres de fraccionamiento, a medida que sube la temperatura, los compuestos con menos átomos de carbono en sus moléculas se desprenden fácilmente; después los compuestos líquidos se vaporizan y también se separan y así sucesivamente, se obtienen las diferentes fracciones. Los primeros vapores que se licuan son de gasolina y gases combustibles, esta fracción se envía a otra torre de destilación en donde se separan los gases de la gasolina. La querosina licua a 175°C, los gasóleos ligeros aproximadamente a 200°C y por último los gasóleos pesados a 300°C aproximadamente [20].



## 2. Marco Teórico

La torre de fraccionamiento destila a presión atmosférica (figura 4), por lo que sólo se pueden separar sin descomponerse los HC que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Para recuperar más combustibles de los residuos de la destilación primaria es necesario pasarlos a una torre de fraccionamiento a vacío, para evitar la descomposición térmica. En este tipo de torre se obtienen dos fracciones; la primera fracción es la que contiene los HC que constituyen los aceites lubricantes y las parafinas, La última fracción que se destila de la torre de fraccionamiento es el gasóleo, que tiene un intervalo de ebullición de 250 a 310° C y contiene de 15 a 18 átomos de carbono (ligeros).

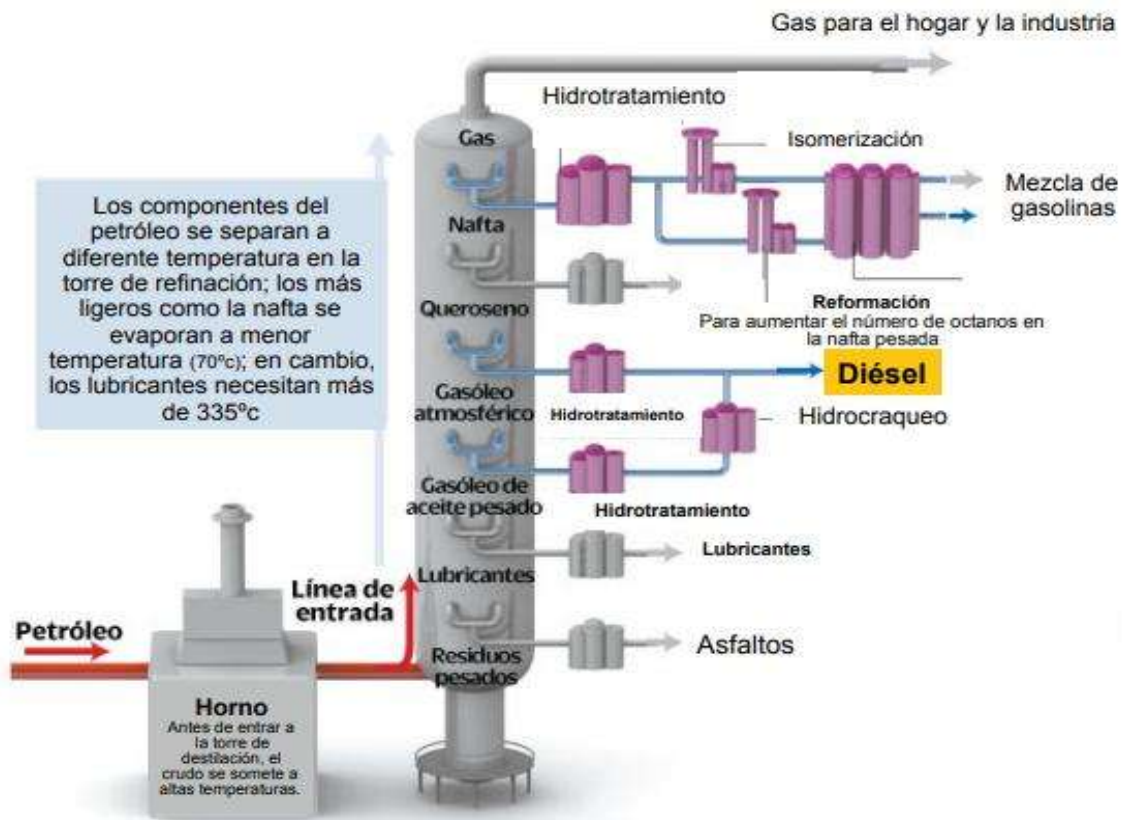


Figura 4. Torre de fraccionamiento.

De aquí se obtiene el combustible llamado diésel, mientras que la segunda fracción corresponden los que contienen pesados, como asfaltos y combustóleo pesado (Tabla 4).



Tabla 4. Mezcla de hidrocarburos obtenidos en la destilación del petróleo [20].

Fracción	Número de átomos de carbono por molécula
Gas incondensable	C1-C2
Gas licuado (LP)	C3-C4
Gasolina	C5-C9
Querosina	C10-C14
Gasóleo	C15-C23
Lubricantes y parafinas	C20-C35
Combustóleo pesado	C25-C35
Asfaltos	>C39

Entre los diversos procesos para la obtención de productos derivados del petróleo libres de heteroátomos indeseables, además de la destilación al vacío, anteriormente descrita, existen otros procesos de gran importancia para la refinación del petróleo (Tabla 5).

Tabla 5. Principales procesos de separación en una refinería [20].

Proceso	Función
<b>Destilación combinada primaria y vacío</b>	Descomponer o separar el petróleo crudo en sus diferentes componentes por medio de destilación atmosférica y al vacío.
<b>Coquización retardada</b>	Procesar el residuo de vacío para obtener productos de mayor valor agregado como gas, gasolina y gasóleos.
<b>Hidrocracking</b>	Convertir el diésel a gasolina.
<b>Hidrosulfuración de gasolina</b>	Eliminar de la gasolina el contenido de productos indeseables como azufre y nitrógeno.
<b>Hidrosulfuración de nafta catalítica</b>	Disminuir el contenido de azufre por debajo de 15 partes por millón en las gasolinas.
<b>Hidrosulfuración de gasóleos de coquización y de vacío</b>	Disminuir el contenido de azufre en el diésel y en el gasóleo producto.
<b>Desintegración catalítica FCC</b>	La obtención de gasolina catalítica de alto octano.
<b>Reformación de naftas</b>	Obtención de gasolina reformada de alto octano.
<b>Isomerización de pentanos y hexanos</b>	Incrementar el índice de octano de la gasolina de carga.
<b>Alquilación</b>	La obtención de gasolina (alquilado) de alto octano.
<b>Isomerización de butanos</b>	Es la obtención de MTBE.



#### 2.4. Combustibles limpios: gasolina y diésel de bajo azufre

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra tanto en la gasolina como en el diésel. Cuando estos combustibles son quemados, el azufre se emite como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o como partículas de sulfatos [20]. Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos y cuando este contenido disminuye más allá de cierto punto, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales de contaminantes. A lo largo del mundo, la experiencia y los estudios han demostrado que la producción de combustibles de bajo azufre es costeable con la tecnología actual. Los incentivos, la creciente normatividad y los impuestos han llevado a una introducción completa de los combustibles de bajo y ultra bajo azufre mucho más rápido de lo esperado en Estados Unidos, Europa, Japón y Hong Kong. Los combustibles de bajo azufre (~50 ppm) permiten mayores beneficios al incorporar tecnologías avanzadas de control para vehículos diésel. Los filtros de partículas del diésel pueden usarse con combustibles de bajo azufre, pero sólo alcanzan un 50% de eficiencia de control, aproximadamente. La reducción catalítica selectiva puede aplicarse en este caso para lograr control de emisiones de  $\text{NO}_x$  superior al 80%.

Combustibles de ultra bajo azufre (~10 ppm) permiten el uso de equipo de absorción de  $\text{NO}_x$ , incrementando su control hasta niveles superiores al 90%, tanto en vehículos a diésel como de gasolina. Esto permite diseños de motores más eficientes, que son incompatibles con los actuales sistemas de control de emisiones. Los filtros de partículas alcanzan su máxima eficiencia con combustibles de ultra bajo azufre, cerca del 100% de reducción de PM. A continuación (Tabla 6) se describen las unidades de pos-tratamiento en las refinerías del país.



Tabla 6. Construcción pos-tratamiento en las refinerías del país.

REFINERÍA	CONSTRUCCIÓN
<b>Cadereyta</b>	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 42 mil 500 barriles por día, con unidad de regeneración de Amina, quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
<b>Madero</b>	Dos plantas desulfuradoras de Gasolina Catalítica de 20 mil barriles por día de carga, dos Unidades de Regeneración de Amina, Quemador elevado, equipos de bombeo para hidrocarburos y aguas amargas, instalaciones complementarias e integraciones.
<b>Minatitlán</b>	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, de una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
<b>Salina Cruz</b>	Dos plantas desulfuradoras de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día de carga, dos plantas regeneradoras de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
<b>Tula</b>	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 30 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.
<b>Salamanca</b>	Una planta desulfuradora de gasolina catalítica de 25 mil barriles por día, una planta regeneradora de amina, sistemas complementarios de los servicios auxiliares y su integración a la Refinería.

## 2.5. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas y temperaturas entre 26 y 426 C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales (Figura 5). El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles [21].



DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO



2. Marco Teórico

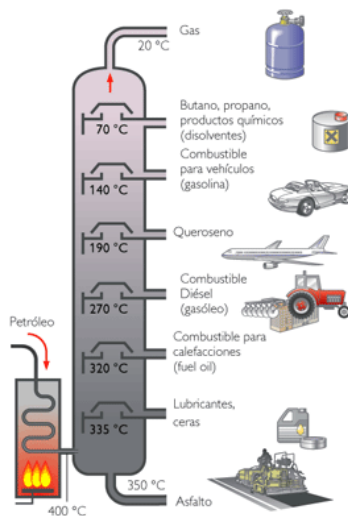


Figura 5. Refinación del petróleo (Tomado de Climent Olmedo, María José. 2012).

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

- Hidrodesulfurización (HDS). Conduce a la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a  $H_2S$  y productos en forma de hidrocarburos de menor masa molecular y punto de ebullición.
- Hidrodesnitrógenación (HDN). Se realiza la remoción de nitrógeno para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción por adsorción en los sitios ácidos.
- Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose con el punto de ebullición. De igual manera se lleva a cabo el proceso para remover el oxígeno presente.
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio (~330 ppm de Ni+V en el crudo Maya) generalmente en forma de porfirinas o compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición ( $Ni_3S_2$ ,



2. Marco Teórico

V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Esta depositación envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de **sitios activos** (es la zona en la que se une el sustrato para ser catalizado) e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto de un eventual bloqueo de los poros [22].

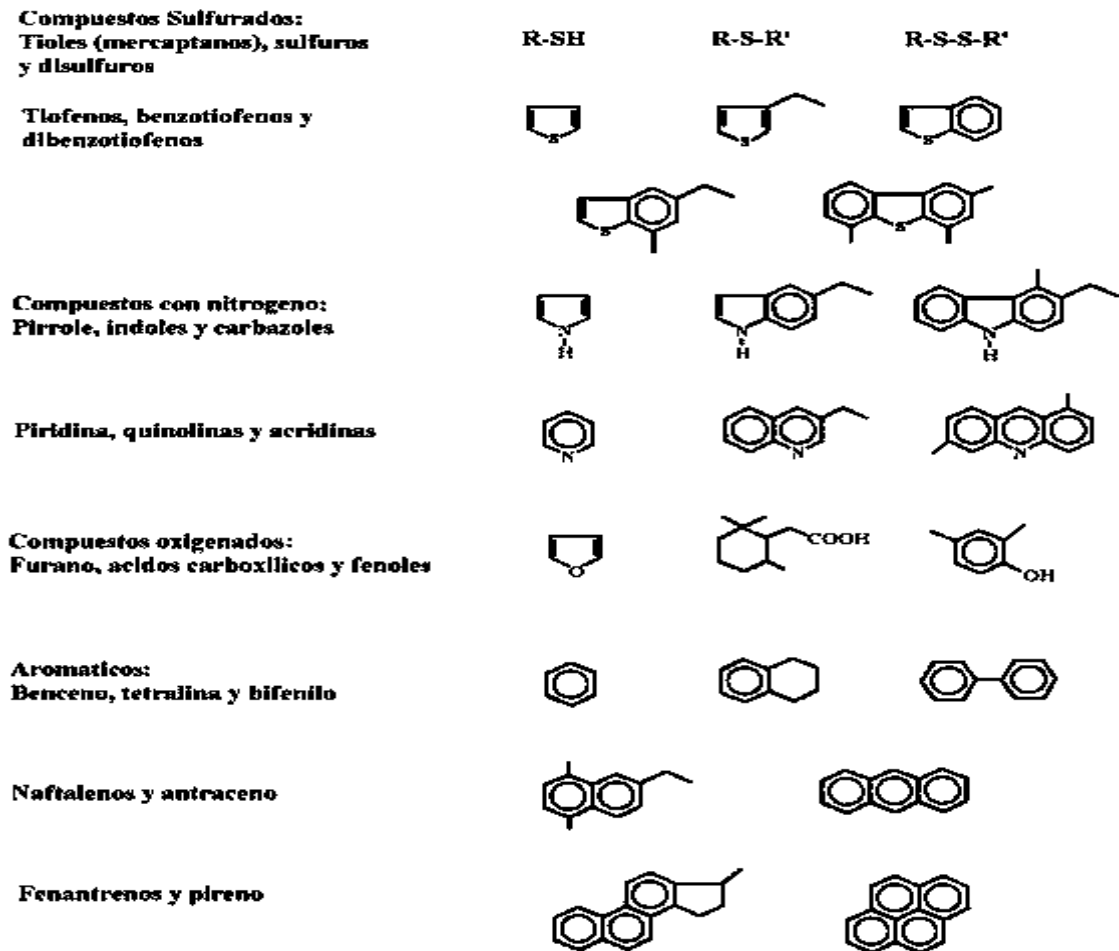


Figura 6. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en 2 tipos (Figura 6):

- No-heterocíclicos: tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).



- Heterocíclicos: compuestos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos (Figura 6):

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

## 2.6. Hidrodesulfuración (HDS)

En la hidrodesulfurización (HDS), los residuos de vacío son tratados con altas presiones de hidrógeno (150-2250 psi) sobre un catalizador a altas temperaturas (320-440°C), para remover impurezas de azufre, mediante la ruptura del enlace carbono azufre (C-S), obteniendo como productos compuestos desulfurados y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), donde este último se separa y se convierte en azufre elemental, mediante el proceso Claus. Si los heteroátomos no son removidos, pueden emitir SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> en ciertos combustibles y contribuir a la formación de lluvia ácida.

El azufre es junto con el nitrógeno los elementos de mayor presencia que se encuentran en el crudo Maya. La mayoría del azufre se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco se encuentra como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental. Las especies sulfuradas que mayormente se encuentran en los aceites crudos son los derivados del benzotiofeno de alquilo, dibenzotiofeno (DBT), benzonaftiofeno y pentiofeno. Estos compuestos por ser menos reactivos son más difíciles de transformar por HDT. De ahí que el compuesto DBT es considerado molécula modelo para estudio del proceso de HDS.

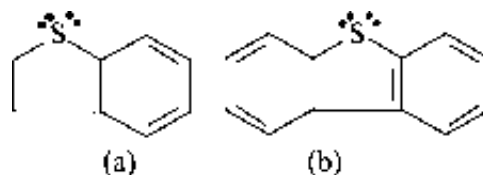


Figura 7. Compuestos sulfurados: a) benzotiofeno; b) dibenzotiofeno. (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

En 1980, Houlla y col, propusieron a detalle la reacción que actualmente sigue siendo la base para la HDS de DBT. La conversión del DBT, se puede llevar a cabo a través de dos





2. Marco Teórico  
rutas paralelas: mediante hidrodesulfuración directa (DSD), produciéndose bifenilo (BF), y la segunda por hidrogenación directa (HID) adquiriéndose tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), seguida de una desulfuración para formar ciclohexilbenceno (CHF) y posteriormente biciclohexilo (BCH).

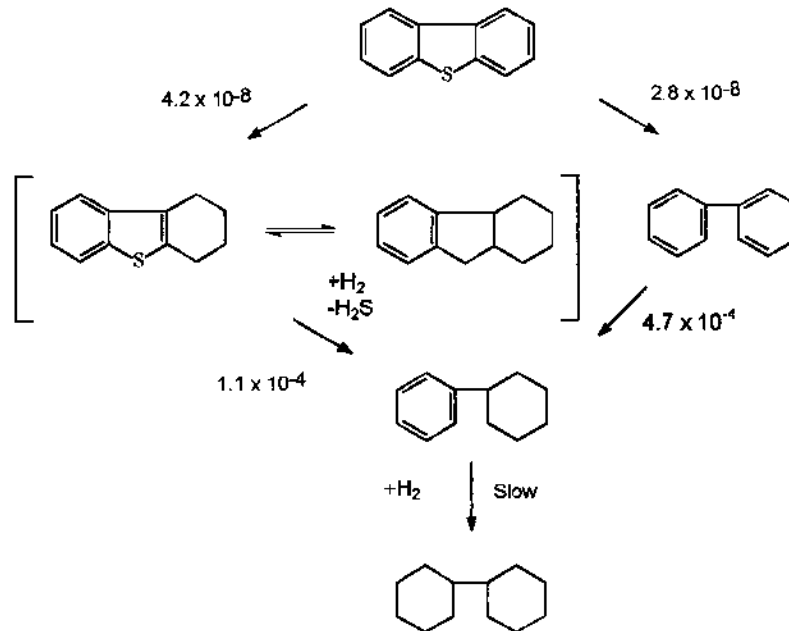


Figura 8. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT.

## 2.7. Catalizadores convencionales utilizados en HDS

Antes de abordar el tema, es importante mencionar los componentes básicos de los catalizadores y los diferentes tipos que existen.

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna). Los soportes se clasifican en la siguiente forma:
  1. Soportes inertes como la sílice ( $\text{SiO}_2$ )
  2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aluminosilicatos y zeolitas.



3. Soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la Titania ( $\text{TiO}_2$ )

- Promotor. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores su finalidad es mejorar las propiedades catalíticas, aumentando su actividad, selectividad y la resistencia a la desactivación. Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en el catalizador en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción. Existen dos tipos de promotores:

1. Texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa
2. Electrónicos los que aumentan la actividad.

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

### **2.7.1. Tipos de catalizadores**

- Catalizadores másicos (no soportados). Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas, como es el caso de los catalizadores sintetizados en el presente proyecto de investigación. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo, sin embargo, como se mencionó anteriormente el catalizador másico NEBULA es el que ha presentado mayor actividad catalítica hasta el momento para la reacción de HDS.

- Catalizadores soportados. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al



## 2. Marco Teórico

catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.

- Catalizadores homogéneos. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.
- Catalizadores heterogéneos. Están en una fase distinta de los reactivos. Los catalizadores heterogéneos son materiales capaces de adsorber moléculas de gases o líquidos en sus superficies.

A continuación (Tabla 7) se describen ventajas y desventajas de los tipos de catálisis.

Tabla 7. Desventajas y ventajas de ambos tipos de catálisis.

No	Criterios de medida	Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
1	Selectividad	Alta	Variable
2	Actividad	Alta	Variable
3	Condiciones de reacciones	Moderadas	Severas
4	Tiempo de uso del catalizador	Variable	Prolongado
5	Variabilidad en las propiedades electrónicas	Son posibles	Imposibles
6	Mecanismo	Posible bajo determinadas condiciones	Muy complejo
7	Impacto económico y ambiental	Mayor	Menor

Los primeros catalizadores empleados en HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno (Mo) soportado en alúmina, el cual es usualmente utilizado como catalizador en las reacciones de HDS en los procesos de hidrotratamiento de las refinerías. 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.

El  $\text{MoS}_2$  posee estructura laminar y puede hacerse más activo por la adición de un metal promotor como Co o Ni; el catalizador promovido con Co es empleado más comúnmente en los procesos de HDS y los promovidos con Ni en los procesos de HDN. Los catalizadores en base a  $\text{WS}_2$  se utilizan como catalizadores comerciales en los procesos de hidrocrackeo. También suelen emplear para las reacciones de HDS catalizadores en base a sulfuros de hierro, cromo, vanadio y paladio, aunque éste último es muy costoso. Las zeolitas cargadas con sulfuros de metales de transición han sido utilizadas como catalizadores de HDS.



## 2.8. Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Cómo se mencionó anteriormente, los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina son utilizados convencionalmente en procesos de hidrot ratamiento como la HDS del petróleo. Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte limpios, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades. Lo anterior se realiza simulando el proceso de HDS y realizando investigación a nivel laboratorio. En el caso de presentar propiedades atractivas para el proceso de HDS, los catalizadores pueden ser escalados y probados a nivel industrial (figura 9).

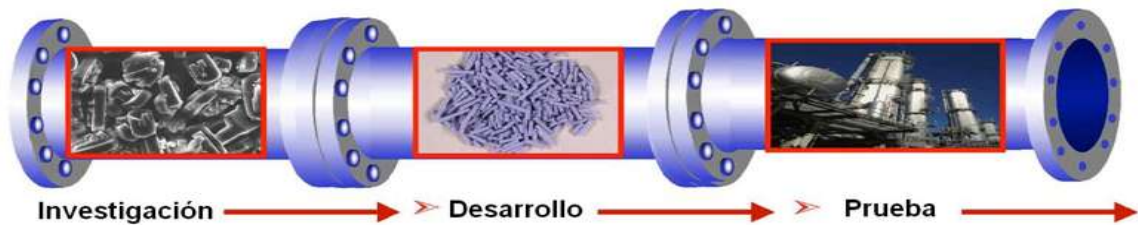


Figura 9. Desarrollo de un catalizador (Tomado y modificado de P. Scherer y col., 2009).

En la bibliografía existen reportes de gran variedad de nuevos catalizadores para HDS (másicos y soportados), en los cuales, se utilizan como metales base molibdeno y/o tungsteno, además de Ni, Co y algunos metales nobles como promotores.

La investigación y desarrollo de nuevos catalizadores másicos ha estado generalmente enfocada en la búsqueda de métodos de síntesis y componentes que produzcan mejores fases activas.

Cómo se mencionó anteriormente, los catalizadores para HDS generalmente están formados de fases activas de sulfuros de metales de transición, sin embargo, se han reportado trabajos de investigación referentes a carburos y nitruros, en los cuales se observa que estos materiales también presentan características atractivas para la reacción de HDS [23,24].

La investigación en catalizadores másicos se ha caracterizado por reportes de catalizadores de tipo monometálico y bimetálico [25].



## 2.9. Método de descomposición térmica de tiosales

La descomposición térmica de tiosales es un método de preparación interesante y reproducible para obtener materiales catalíticos con estequiometría controlada. Las tiosales son un grupo de materiales en el que los átomos del metal y el azufre desde un inicio están unidos en una coordinación tetraédrica, en donde después de la descomposición de la tiosal, el eje "c" del sulfuro permanece igual que en el precursor [26]. Durante la descomposición térmica de las tiosales se produce la activación de los catalizadores. Esta activación puede ser de dos tipos:

- Ex situ. Generalmente se realiza calentando las tiosales precursoras en un horno tubular, con flujo constante de helio, nitrógeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, ó una mezcla de  $H_2/H_2S$  [27-29]. Las sustancias volátiles de la tiosal se desprenden por efecto de la energía térmica suministrada durante este proceso.
- In situ. Se realiza en solución y durante la reacción de HDS [30-34].
- Del estudio de los ambientes controlados usados se ha llegado a la conclusión de que un gas inerte conduce a un sulfuro no estequiométrico. Por otro lado, la descomposición en atmósfera de hidrógeno remueve mucho azufre del sólido; por esta razón, para obtener una estequiometría adecuada se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno.

La temperatura de activación adecuada se encuentra entre 200° C y 500° C, y más recomendablemente entre 350° C y 400° C. El área superficial cambia de unos pocos metros a varios cientos de metros cuadrados por gramo, dependiendo de las condiciones de descomposición [35].



### 3. Metodología Experimental

En una síntesis típica se requieren al menos cuatro pasos de reacción. Inicialmente se utiliza tiomolibdato de amonio y bromuro de tetrabutilamonio para sintetizar tiomolibdato de tetrabutilamonio. Una vez que se ha obtenido el tiomolibdato de tetrabutilamonio se adiciona una solución de acetato de Co y otra de acetato de Ni como precursores de los metales como ha sido reportado por Alonso, Fuentes y col [36]. La cantidad de Ni se varió en 2.5 y 5.5 por ciento en peso. El sólido obtenido se calcina a 400° C en atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

#### 3.1. Catalizadores másicos preparados mediante el método de descomposición de tiosales

Esta serie de catalizadores se desarrolló a partir del tiomolibdato de tetrabutilamonio. La descomposición térmica de tiosales es un método de preparación interesante y reproducible para obtener materiales catalíticos con estequiometría controlada.

#### 3.2. Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA) [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>]

Inicialmente, se disuelven 7.63 g de heptamolibdato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (J.T. Baker) en 38 mL de agua. A continuación, a temperatura ambiente, se adiciona un exceso de solución acuosa de sulfuro de amonio (20%p), equivalente a 25.95 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (Sigma-Aldrich), a la solución de molibdato de amonio (Figura 10A). La solución se torna inmediatamente rojo-oscura y se calienta moderadamente a 60 C (Figuras 10B-C). Después de 30 minutos, la solución se enfría en el refrigerador sin agitar y se mantiene a esta temperatura por 3 horas dándose la precipitación de cristales rojos de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. Posteriormente, los cristales se filtran y se lavan varias veces con acetona, seguido de secado a 70 °C (Figuras 10D). El rendimiento promedio es de alrededor del 90% en el contenido de Mo.

La reacción que ocurre en la síntesis del TMA es la siguiente:

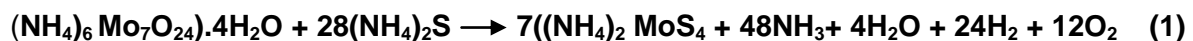




Figura 10. Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA).

### 3.3. Síntesis de preparación de bromuro de tetrabutilamonio

- Los cristales de tiomolibdato de amonio se pesaron (figura 11A y 11B) y se disolvieron en 23 ml de agua (figura 11C), posteriormente se mantuvo en agitación esperando a que se disolvieran totalmente.
- A la solución se le agregó la cadena alquílica (bromuro de tetrabutil) y se disolvió en 46 ml (figura 11D).

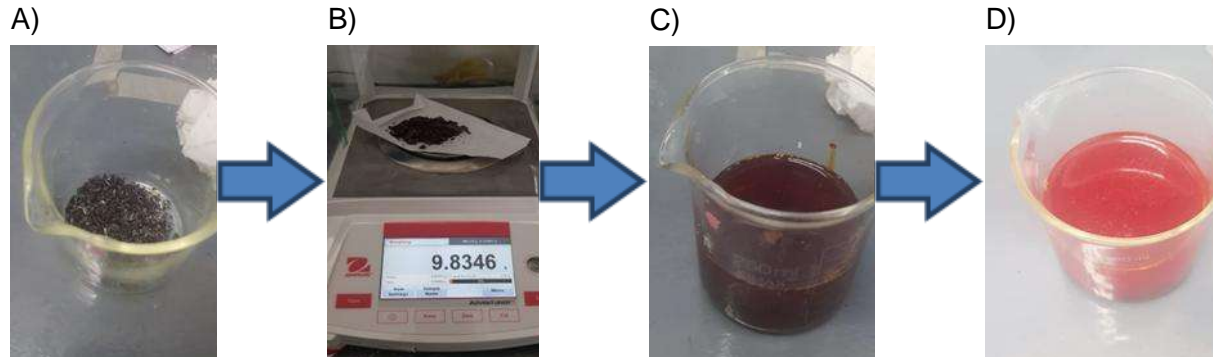


Figura 11. Síntesis de preparación de bromuro de tetrabutilamonio.

La reacción que ocurre en la síntesis es la siguiente:



### 3.4. Síntesis del precursor bimetalico CoMo

- En una síntesis típica, se disuelven 3.94 g de bromuro de tetrabutil amonio ( $\text{C}_{32}\text{N}_2\text{H}_{72}\text{MoS}_4$ ) en 92.0 ml de solvente (46.0 ml agua/46.0 ml isopropanol) (Figura12A).



### 3. Metodología Experimental

- Posteriormente a la solución se le agregan 0.59 g de acetato de cobalto disuelto en 20 ml de agua (figura 12B).
- La solución resultante se mantiene en agitación y calentamiento a 125° C hasta que se evapora el solvente completamente. A esta temperatura se desprenden del sistema ácido acético y amoníaco (Figura 12C).
- Una vez evaporado el solvente, el residuo se coloca en un frasco y se etiqueta como precursor bimetálico CoMo (Figura 12D).
- El precursor se prepara utilizando una relación de  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo} = 0.3$ .

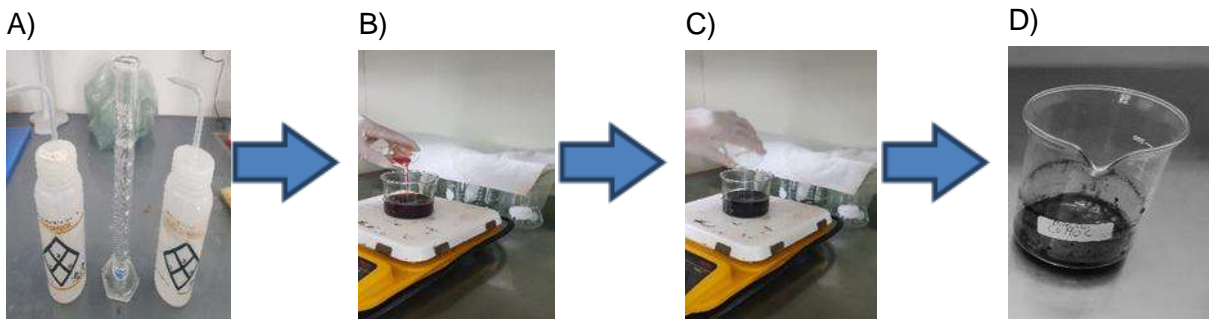


Figura 12. Síntesis de precursores

La reacción que ocurre en la síntesis la siguiente:

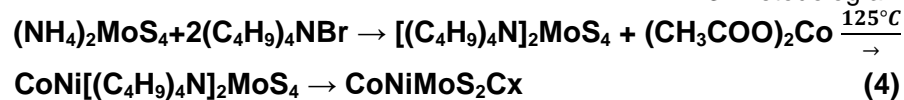


### 3.5. Síntesis de precursores trimetálicos

La preparación de los precursores trimetálicos con 2.5 y 5.5 por ciento en peso de níquel es similar a la preparación del precursor bimetálico. En el paso donde se agrega el acetato de cobalto, se agrega, además, 0.01 g de acetato de níquel disuelto en 5 ml de agua para obtener un precursor trimetálico con 2.5 por ciento en peso de níquel y en el caso de 5.5 por ciento en peso se agregan 0.022 g de acetato de níquel disuelto en 10 ml de agua. Los precursores trimetálicos se etiquetan como precursor trimetálico CoNi2.5Mo y precursor trimetálico CoNi5.5Mo.

La reacción para la preparación de los precursores trimetálicos es:





### 3.6. Activación de los catalizadores

Los precursores se activaron de manera ex situ en un horno tubular (figura 13) en atmósfera de una mezcla de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (15 % v/v), con velocidad de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{minuto}$  [37] desde temperatura ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$ , manteniendo esta temperatura durante 2 horas, posteriormente se llevó el sistema a temperatura ambiente. Esto se realiza para obtener los catalizadores. Los catalizadores se nombraron como CoMo, CoNi2.5Mo y CoNi5.5Mo.



Figura 13. Activación ex situ de los catalizadores en horno tubular.

### 3.7. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron previamente como precursores para estudiar su estabilidad térmica y la forma en que se lleva a cabo su descomposición (TGA). Después, se caracterizaron como catalizadores para estudiar su cristalografía, fases presentes y determinación de su morfología.

#### 3.7.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica permite medir la masa de una muestra en tiempo real mientras es sometida a tratamiento térmico bajo una atmósfera controlada (inerte, reductora, oxidante, etc.). El tratamiento térmico puede ser una rampa de calentamiento o una temperatura fija; en el primer caso se dice que se trata de un análisis dinámico mientras que en el segundo caso



3. Metodología Experimental  
se le conoce como análisis isotérmico. Pero estas no son las únicas formas de análisis, también es posible utilizar programas térmicos personalizados en los que se combinan análisis isotérmicos con análisis dinámicos, se programan varias rampas con diferentes velocidades de calentamiento o cambios de atmósfera durante el análisis. El resultado del análisis es una gráfica llamada termograma, en la cual la variable dependiente es la masa de la muestra (es más común utilizar la pérdida porcentual de peso) y las variables independientes son el tiempo o la temperatura. También es común graficar la derivada de la pérdida de masa con respecto a la variable independiente, la curva resultante también forma parte del termograma; y es útil para los análisis cinéticos e identificar los puntos de máxima velocidad de pérdida de masa.

El equipo utilizado fue un STD Q 600 de la marca T instrument. Se utilizaron entre 3 y 8 mg de cada precursor, que se colocaron en una celda de alúmina, junto a la muestra se colocó también una celda vacía como referencia. El programa de análisis fue una rampa de 20° C/min hasta una temperatura de 450° C, el gas de purga utilizado fue nitrógeno y el flujo de 100 mL/min.



Figura 14. Equipo para análisis TGA.

### 3.7.2. Difracción de rayos-X (DRX)

En esta técnica se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X, con una longitud de onda de 0.5 a 2 Å. El haz es difractado por las fases cristalinas en función de la distancia interplanar de cada material en particular y el ángulo de difracción  $2\theta$ . La intensidad de los



### 3. Metodología Experimental

rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del material. 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 [38].

La técnica de Difracción de Rayos X ayuda a determinar las distancias interplanares y la cristalinidad de una muestra. Los rayos X con una longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg (Figura 15).

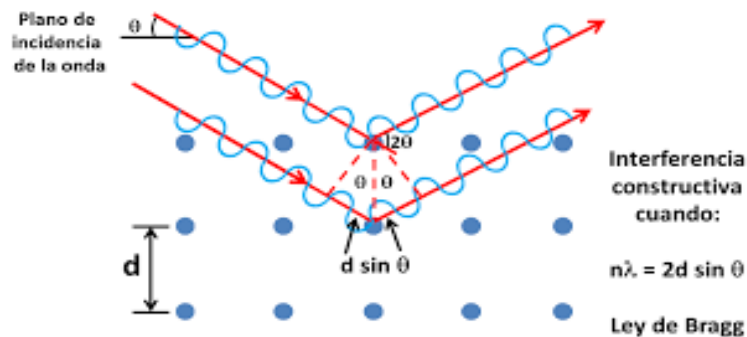


Figura 15. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

Aquí,  $\lambda$  es la longitud de onda conocida,  $\theta$  es el ángulo de difracción y ( $d$ ) es la distancia interplanar. Si se fija la longitud de onda, los átomos de una familia de planos en particular provocan que los rayos X se difracten en un ángulo específico.

#### 3.7.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En los últimos 30 años, uno de los mejores avances en métodos instrumentales disponible en ciencia de los materiales, ha sido indudablemente el desarrollo del microscopio electrónico y técnicas microanalíticas relacionadas [39]. En el microscopio electrónico de barrido, un campo magnético permite enfocar un haz de electrones y obtener una imagen tridimensional de la superficie de las muestras, permitiendo la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos. La muestra es colocada en un pequeño espacio (cámara de vacío) al cual se le hace vacío después de cerrada la puerta. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de



### 3. Metodología Experimental

electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Para la formación de imagen se usan los electrones secundarios emitidos de la superficie de la muestra y los rayos X característicos son designados para el microanálisis y de esta manera medir la composición atómica de los sólidos (EDS).

La preparación de muestras es en general sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son: la muestra debe de estar seca (ausencia de líquidos) y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales, pero no así para otro tipo de materiales, por lo que para que la muestra sea conductora es necesario recubrirla con una capa de algún material conductor tal como el carbón ú oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

#### 3.8. Evaluación catalítica

La reacción catalítica de los catalizadores se realizó en un reactor por lotes marca Parr (Figura 16) de alta presión, con 500 ppm de DBT, 100 ml de hexadecano y 0.2 g de catalizador. El reactor se montó en su soporte, se le colocó la malla de calentamiento, el agitador y las conexiones de gases y purga. Ya instalado, se inició el calentamiento en atmosfera inerte (nitrógeno); al alcanzar la temperatura de reacción (320° C) se purgó el nitrógeno y se inyectó hidrogeno hasta alcanzar 5514 kPa. La reacción se llevó a cabo durante seis horas, y las muestras se tomaron a intervalos regulares cada 30 min. Las muestras se analizaron usando cromatografía de gases, a fin de conocer la conversión alcanzada y la distribución de los productos de reacción.

La transformación del DBT (Figura 8) tiene como productos de interés al bifenilo (BP), el ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexil (BCH) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT).

La actividad catalítica fue expresada por la velocidad de reacción inicial que se determinó a partir de Conversión DBT (XDBT) en función del tiempo y cantidad de catalizador (mol DBT transformado por segundo y por gramo de catalizador) de acuerdo con la ecuación. (5) La selectividad DDS y HYD se calculó de acuerdo con a las ecuaciones. (6) y (7), respectivamente.



$$XDBT = \frac{(CHB + BP + DCH + THDBT) \times 100\%}{(DBT + CHB + BP + DCH + THDBT)} \quad (5)$$

$$DDS = \frac{(BP) \times 100\%}{(CHB + BP + DCH + THDBT)} \quad (6)$$

$$HYD = \frac{(CHB + DCH + THDBT) \times 100\%}{CHB + BP + DCH + THDBT} \quad (7)$$



Figura 16. Reactor por lotes Parr de alta presión.

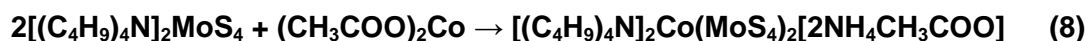


## 4. Resultados y Discusión

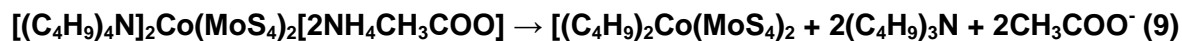
En esta sección se presentan el análisis y la discusión de los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización.

### 4.1 Análisis de Termogravimetría

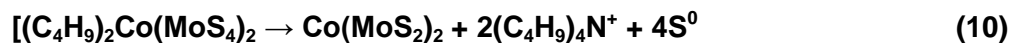
La descomposición de los precursores se lleva a cabo de acuerdo al modelo propuesto por Pedraza y col. (2000). Durante la descomposición, el acetato de cobalto reacciona primero con el tetratiomolibdato de amonio como se puede ver en la ecuación (8) [40].



Durante la preparación del precursor la solución se seca a 125° C ocasionando que el acetato de amonio forme ácido acético y amoniaco como se ve en la ecuación 9.



La descomposición del precursor bimetálico (figura 18) ocurre en un paso en el intervalo de temperatura de 150° C a 420° C la pérdida de peso es de 63.4 % y corresponde a la eliminación de  $(C_4H_9)_4N$  y azufre elemental.





4. Resultados y Discusión

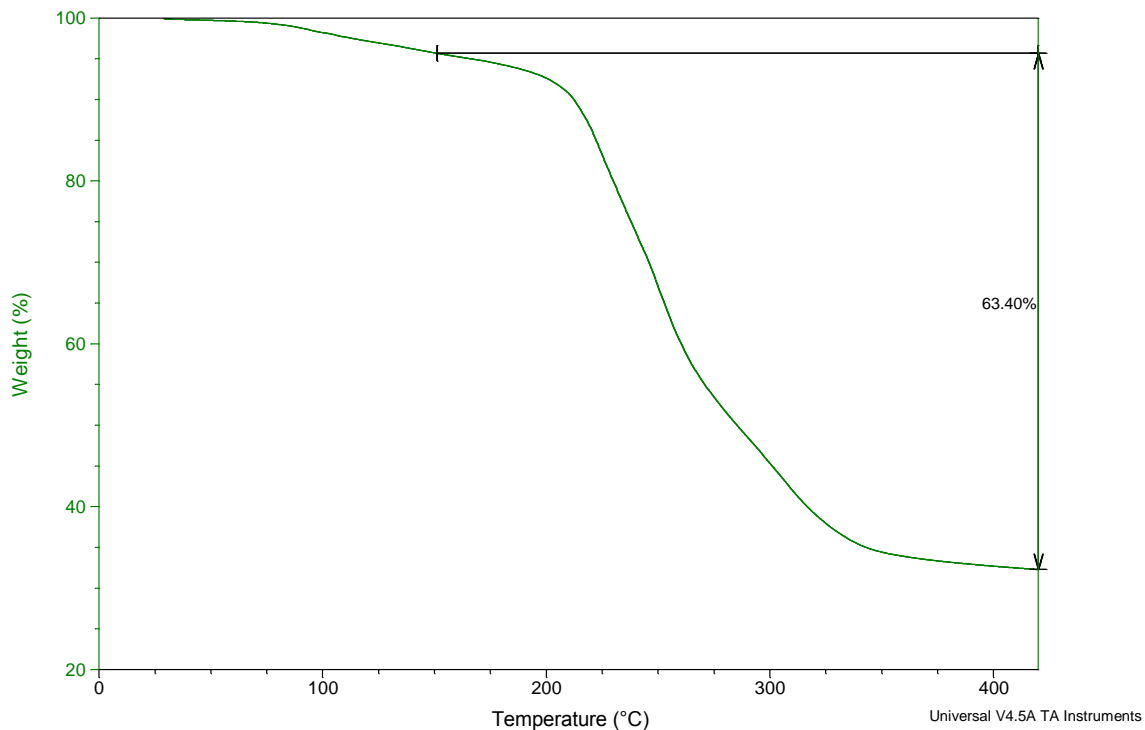
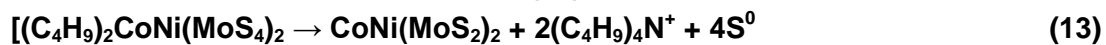
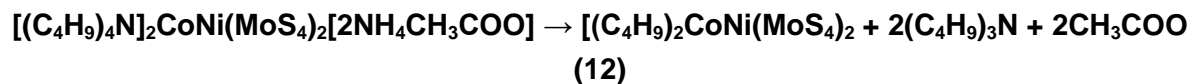
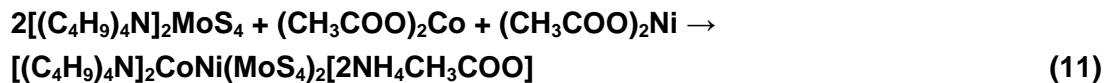


Figura 17. Descomposición térmica de precursor bimetalico CoMo.

La descomposición térmica de los precursores trimetálicos  $\text{CoNi}_{2.5}\text{Mo}$  y  $\text{CoNi}_{5.5}\text{Mo}$  es similar a la descomposición del precursor bimetalico como se observa en las reacciones siguientes:



En la se observó (Figura 19) que la descomposición ocurre también en un solo paso, en el mismo intervalo de temperatura ( $150^\circ\text{C}$  a  $420^\circ\text{C}$ ); ésta corresponde a la eliminación de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$  y azufre elemental. La pérdida es de 60.01 %p.



#### 4. Resultados y Discusión

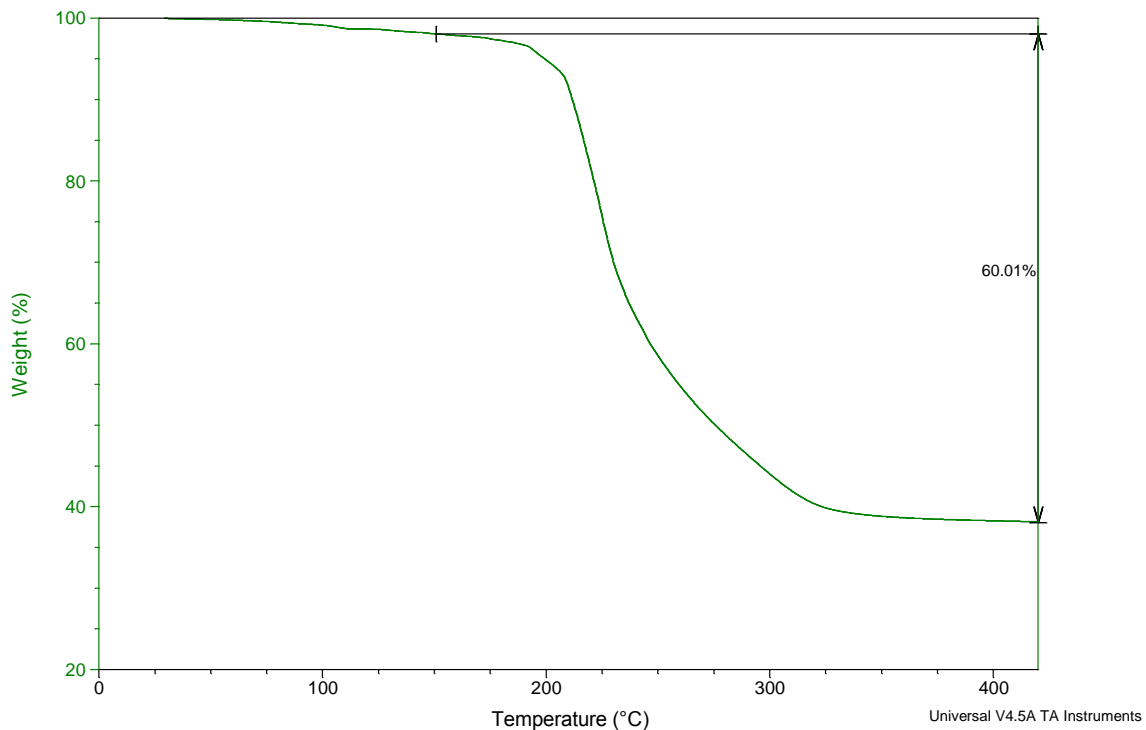


Figura 18. Descomposición térmica del precursor trimetálico  $\text{CoNi}_{2.5}\text{Mo}$ .

La descomposición del precursor trimetálico  $\text{CoNi}_{5.5}\text{Mo}$  es similar a la anterior (Figura 19) con una pequeña diferencia al inicio, atribuida probablemente a mayor evaporación de solvente. Se observa además que la descomposición es mayor que en los casos anteriores, siendo la pérdida del 48.3 %p.



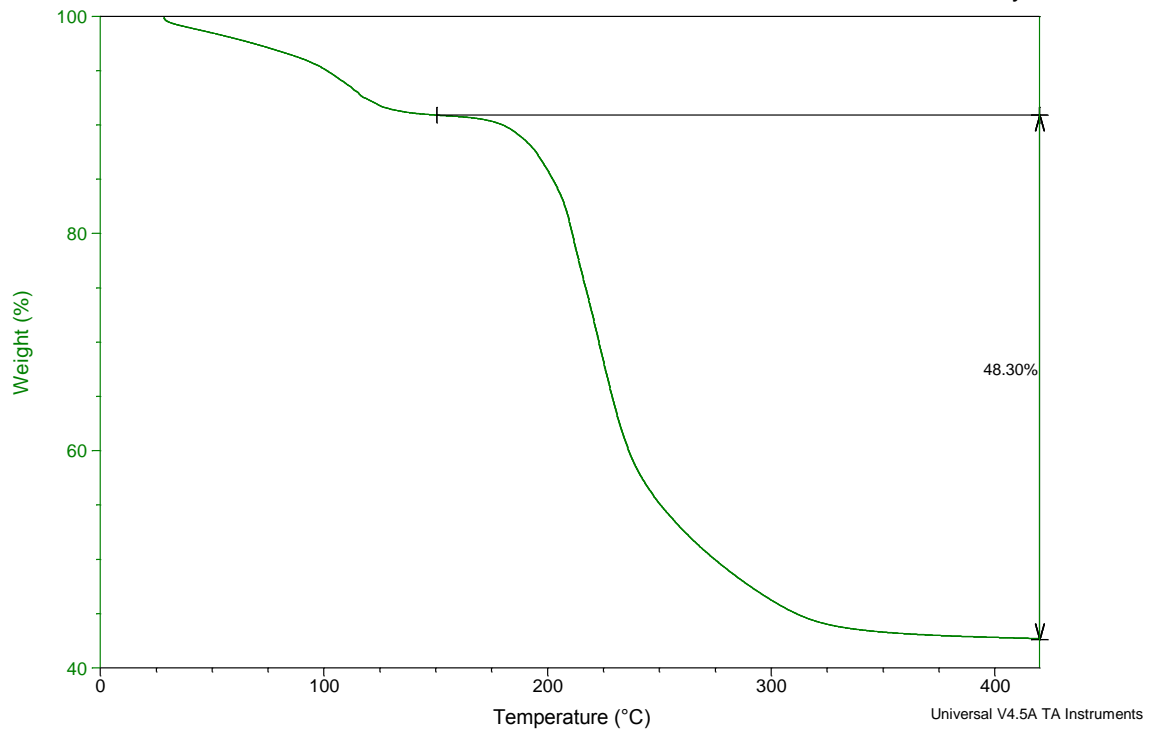


Figura 19. Descomposición térmica del precursor trimetálico  $\text{CoNi}_{5.5}\text{Mo}$ .

## 4.2 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los catalizadores se muestran en la figura 20. Se puede observar que los catalizadores presentan patrones de difracción característicos de materiales pobremente cristalinos. Este comportamiento ha sido reportado antes (Nava y col., 2005; Álvarez y col., 2008) al sintetizar catalizadores a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio, preparados a partir de un método de reducción-sulfuración. Ellos observaron que la descomposición de cadenas alquílicas en algunos sistemas no favorece la cristalización de especies de  $\text{MoS}_2$  [41,42].

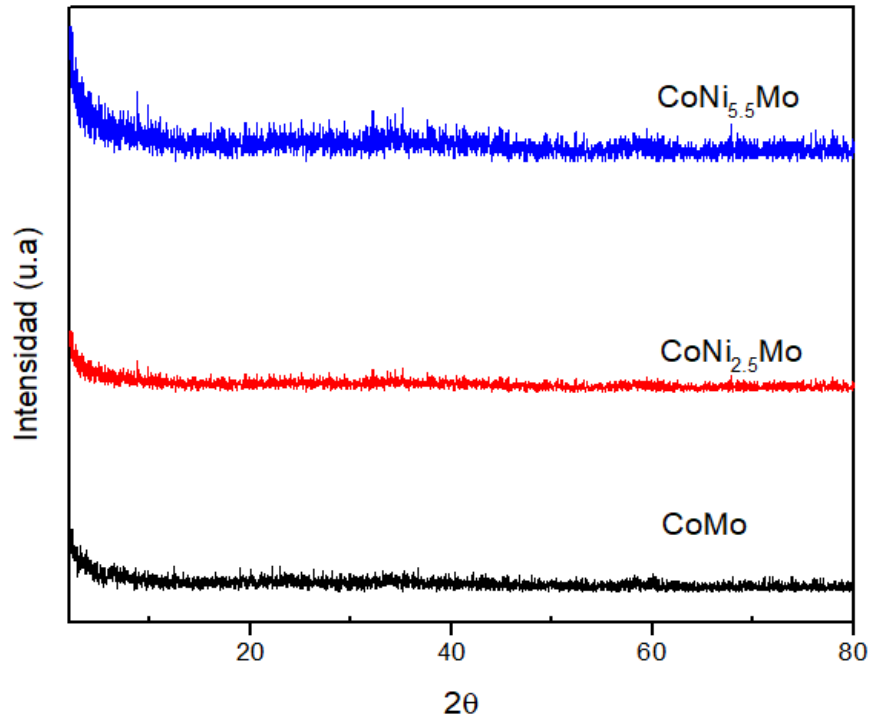


Figura 20. Patrones de difracción de los catalizadores.

### 4.3. Microscopia electrónica de barrido

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se muestran en la figura 21 a diferentes ampliaciones. Como puede observarse, los catalizadores presentan una estructura rugosa y aparentemente no porosa. Las partículas que se observan son relativamente grandes y aglomeradas.

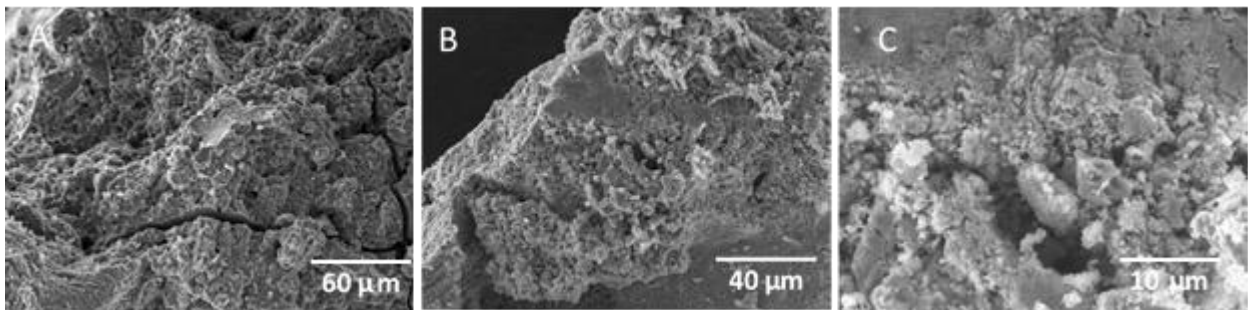


Figura 21. Micrografías de los catalizadores: A) CoMo, B) CoNi<sub>2.5</sub>Mo y C) CoNi<sub>5.5</sub>Mo.



#### 4.4. Evaluación en reacción catalítica

La reacción catalítica de cada uno de los catalizadores se realizó en el reactor por lotes, utilizando 0.2 g de catalizador, 100 ml de hexadecano y 500 ppm de DBT. El comportamiento del por ciento en peso del Ni *versus* la velocidad de reacción inicial sugiere una cinética de orden cero (Figura 22).

En la tabla número 8 se muestran los resultados de la actividad catalítica, se puede observar que fueron 4 los productos obtenidos durante la reacción. Los resultados de la última columna muestran que la ruta que sigue la reacción de hidrodesulfuración es la desulfuración directa.

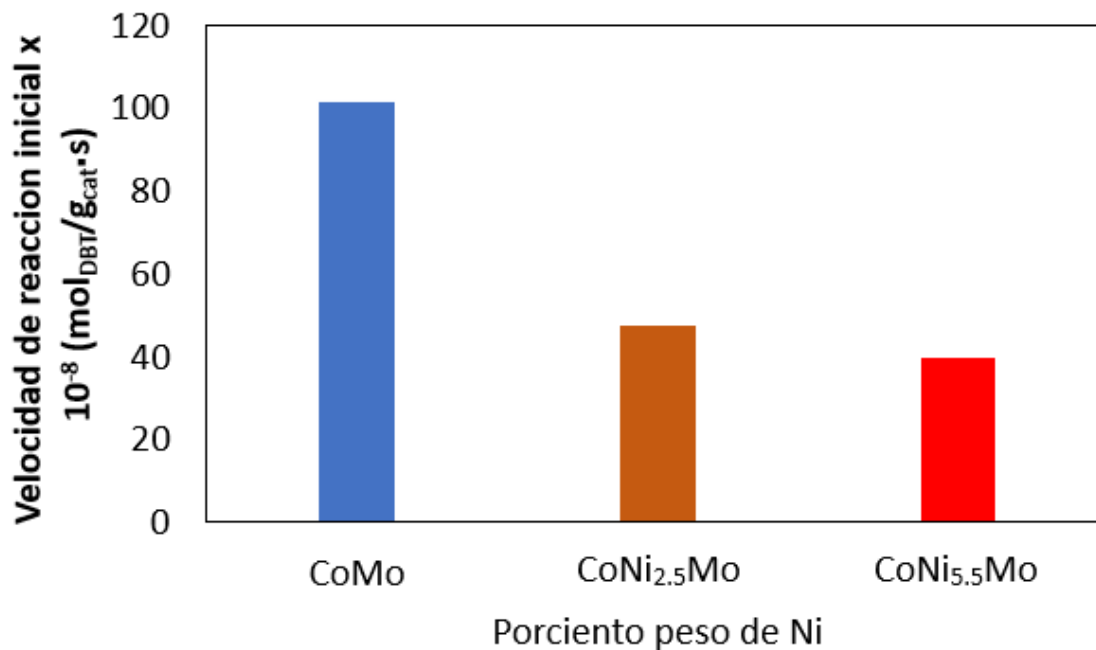


Figura 22. Resultados de la actividad catalítica para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Tabla 8. Datos de velocidad de reacción inicial, selectividad y relación HYD/DSD.

Nombre	Velocidad de reacción inicial x 10 <sup>-8</sup> (mol <sub>DBT</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	THDBT	BP	CHB	BCH	(HYD/DDS)
CoMo	101.2	0.007	0.16	0.008	0.004	0.12
CoNi <sub>2.5</sub> Mo	47.2	0.008	0.14	0.013	0.013	0.14
CoNi <sub>5.5</sub> Mo	40.0	0.01	0.29	0.01	0.01	0.10



*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



4. Resultados y Discusión

Los resultados mostraron que el catalizador que exhibió la mayor actividad fue el bimetalico CoMo, en comparación con la actividad mostrada por los catalizadores trimetalicos. Este efecto se ha atribuido a los átomos de Co que podrían alojarse efectivamente en el borde de las capas de MoS<sub>2</sub> induciendo la transferencia electrónica de los átomos de Co a Mo [43]. La actividad catalítica informada aquí para el catalizador CoMo es mayor que la informada para catalizadores preparados de manera similar. La adición del Ni parece evitar la incorporación correcta del Co en los bordes de MoS<sub>2</sub>, lo que tiene como consecuencia un efecto inverso respecto a la actividad catalítica en este tipo de catalizadores. Por lo tanto, no se recomienda el uso de la combinación trimetalica Co-Ni-Mo en la HDS del DBT.



## 5. Conclusiones

En los análisis de difracción de rayos x en los patrones de difracción de los catalizadores se observó, que los catalizadores presentan patrones de difracción característicos de materiales pobremente cristalinos. En los análisis de microscopía electrónica de barrido se llegó a observar, que los catalizadores presentan una estructura rugosa y aparentemente no porosa. Las partículas que se observan son relativamente grandes y aglomeradas.

En la actividad catalítica se observó que para el catalizador CoMo es mayor que la informada para catalizadores trimetálicos preparados de manera similar.

Mediante el método de descomposición térmica, fue posible preparar catalizadores basados en sulfuros de CoNiMo por activación *ex-situ* de tiomolibdato de tetrabutylamonio. Sin embargo, la presencia de una cadena alquílica y la adición de níquel no promovieron mejora alguna en la actividad catalítica en la HDS del DBT. Lo anterior podría relacionarse con la formación de carbono en exceso, proveniente de la cadena alquílica, que podría obstruir sitios activos del catalizador.

Se observó que la velocidad de reacción más alta se obtuvo con el catalizador bimetálico CoMo. Este comportamiento podría asociarse a que los átomos de Ni, en principio promotores de la reacción HDS, interactúan con el borde metálico de la estructura del MoS<sub>2</sub> y, al aumentar el Ni, el número de átomos de Mo disponibles en los bordes de las capas de MoS<sub>2</sub> disminuye porque los átomos de Ni los cubren, causando un alargamiento de las capas de MoS<sub>2</sub> que exponen menos sitios activos para HDS, lo que resulta en una menor actividad de hidrotratamiento de los catalizadores trimetálicos sobre los bimetálicos.



## 6. Trabajos futuros

- Realizar un modelo de la molécula del precursor complejo bimetálico con el uso de herramientas de química computacional.
- Realizar un estudio de caracterización más amplio para determinar por ciento elemental de cada catalizador, área superficial, longitud y apilamiento de las láminas de  $\text{MoS}_2$  mediante microscopía electrónica de transmisión y determinar los estados de oxidación y comprobar la presencia de la fase Co-Ni-Mo mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.



### Referencias Bibliográficas

1. Stiefel, E.I., Pan, W.H., Chianelli, R.R., Ho, T.C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. US Patent No.4.
2. Park, Y.C., Oh, E.U., Rhee, H.Y. 1997. Characterization and catalytic activity of WNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrodenitrogenation of pyridine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(12) 5083-5089.
3. Favennec, J.P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catal. Today*, 106 2-9.
4. Takatsuka, T., Inoue, S.I., Wada, Y. 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catal. Today*, 39 69-75.
5. Grange, P., Vanhaeren, X. 1997. Hydrotreating catalysts, and old story with new challenges. *Catal. Today*, 36(4) 375-391.
6. Furmisky, E., Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*, 52(4) 381-495.
7. Pinzón, M.H., Centeno, A., Giraldo, S. A. 2001. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
8. Hedley, A.J., Wong, C.M., Thach, T.Q., Ma, S., Lam, T.H., Anderson, H.R. 2002. Cardiorespiratory and all-cause mortality after restrictions on sulphur content of fuel in Hong Kong: an intervention study. *Lancet*, 360(9346) 1646-1652.
9. Wong, C.M., Atkinson, R.W., Anderson, H.R., Hedley, A.J., Ma, S., C, P.Y.K., Lam, T.H. 2002. A tale of two cities: effects of air pollution on hospital admissions in Hong Kong and London compared. *Environ Health Perspect*, 110 67-77.
10. Burnett, R.T., Stieb, D., Brook, J.R., Cakmak S., Dales, R., Raizenne, M., Vincent, R., Dann, T. 2004. Associations between short-term changes in nitrogen dioxide and mortality in Canadian cities. *Archives of environmental health: an international journal*, 59.
11. Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Kazuhiko, I., Thurston, G.D. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287(9) 1132-1141.
12. Pecoraro, T.A., Chianelli, R.R. 1981. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *J. Catal*, 67 430-445.



*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



Referencias Bibliográficas

13. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. Hydrotreating Catalysis- Catalysis, Science and Technology. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.
14. Hensen, E.J.M., De Beer, V.H.J., Van Santen, R.A. 1997. Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.
15. Fujikawa, T., Kimura, H., Kiriya, K., Hagiwara, K. 2006. Development of Ultra-deep HDS catalysts for production of clean diesel fuels. Catal. Today, 111 188-193.
16. Levenspiel, O. 2004. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Ed. Reverté. 7a reimpresión, págs.505-507.
17. Topsøe, H., Hinneman, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G. 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. Catalysis Today 107-108 12-22.
18. Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
19. López-Salinas, E., Espinosa, J. G., Hernández-Cortez, J.G., Sánchez- Valente, J., Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+ vacuum residue. Catal. Today, 109 69-75.
20. Climent, M. 2012. Principales Aplicaciones Industriales. México: Editorial Limusa.
21. Alonso, G., Chianelli, R.R., Fuentes, S. 2005. Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
22. Gosselink, J.W. 1998. Sulfide catalyst in refineries. Cat. Tech, 2(2) 127.
23. Zhang, Y.J., Xin, Q., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. 1999. Simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene over dimolybdenum nitride catalysts. Appl. Catal., A, 180(1-2) 237-245.
24. Furmisky, E. 2003. Metal carbide and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. Appl. Catal., A, 240 1-28.
25. Iwata, Y., Sato, K., Yoneda, T., Miki, Y., Sugimoto, Y., Nishijima, A., Shimada, H. 1998. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. Catal. Today, 45 353-359.





*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



Referencias Bibliográficas

26. Zdrzil, M. 1988. Recent advances in catalysis over sulphides. *Catal. Today*, 3 269-365.
27. Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS<sub>2</sub> a modeling study. *J. Non-cryst. Solids*, 79 251-273.
28. Boone, W.P., and Ekerdt, J.G. 2000. Hydrodesulfurization Studies with a Single-Layer Molybdenum Disulfide Catalyst. *J. Catal.*, 193 96- 102.
29. Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Appl. Catal., A*, 206 295-307.
30. Rivera-Muñoz, E., Alonso G., Siadati, M.H., Chianelli, R.R. 2004. Silica gelsupported, metal promoted MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions. *Catal. Lett.*, 94 199-204.
31. Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G. 2003. Cobalt-molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates. *Catal. Lett.*, 86 257-265.
32. Alonso, G., Siadati, M.H., Berhault, G., Aguilar, A., Fuentes, S., and Chianelli, R.R. 2004. Synthesis of tetraalkylammonium thiomolybdate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal., A*, 263 109-117.
33. Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *J. Catal.*, 208 359-369.
34. Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *J. Catal.*, 208 359-369.
35. Ramanathan, K., and Weller, S. 1985. Characterization of tungsten sulfide catalysts. *J. Catal.*, 95 249-259.
36. Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claverie, A., Fuentes, S. 1998. Preparation of MoS<sub>2</sub> catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catal. Today*, 43 117-122.
37. Huirache Acuña, R. 2001. Efecto de las condiciones de descomposición del precursor en el área superficial y actividad catalítica del MoS<sub>2</sub> y M/MoS<sub>2</sub> (M= Co,



*DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS A BASE DE SULFUROS DE Co, Ni, Mo MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TIOMOLIBDATO DE TETRABUTILAMONIO Y SU APLICACIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*



Referencias Bibliográficas

- Ni, Fe). Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Química-UMSNH. Morelia, Mich., Mex. p. 19.
38. Reyes Rojas, A. 2005. Notas de Difracción de rayos X. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., México.
39. Delannay, F. 1984. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Marcel Dekker, INC, New York.
40. Pedraza, F., Fuentes, S. 2000. Ni-Mo and Ni-W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiomolates. *Catal. Lett.*, 65 107-113.
41. Nava, H., Pedraza, F. y Alonso, G. 2005. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdates. *Catal. Lett.*, 99 65-71.
42. Álvarez, L., Berhaut, G. y Alonso, G., 2008. Unsupported NiMo sulfide catalysts obtained from nickel/ammonium and nickel/tetraalkylammonium thiomolybdates: Synthesis and application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catal. Letters*, 125 35-45.
43. Genuit, D., Afanasiev, P., Vrinat, M. 2005. Solution syntheses of unsupported Co(Ni)-Mo-S hydrotreating catalysts. *J. Catal.*, 235 302.

**Referencias de internet**

44. Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), [www.imp.mx](http://www.imp.mx)
45. Pemex Exploración y Producción, [www.pemex.com](http://www.pemex.com)
46. Petróleos Mexicanos, [www.pemex.com](http://www.pemex.com)
47. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/241728/DiéselFT.pdf>