



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS HIDROTERMAL DE CATALIZADORES DE SULFUROS DE
NiW Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HDS DE DBT**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

FRANCISCO RAFAEL ESQUIVEL CHÁVEZ

ASESOR DE TESIS:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

(FIQ – UMSNH)

CO – ASESOR DE TESIS:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CESAR ADRIÁN HUERTA MATA

(FIQ –UMSNH)

Morelia, Michoacán. Mayo 2022.



" Todos los triunfos nacen, cuando nos atrevemos a comenzar"

Eugene Ware.



Por: Francisco Rafael Esquivel Chávez.

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña, Co-director de tesis: M.C. Cesar Adrián Huerta Mata.

RESUMEN

Durante la realización de este trabajo se sintetizaron catalizadores másicos de NiW, los cuales fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Se prepararon primeramente los precursores de óxido de tungsteno (WO_3), por el método hidrotérmico modificando solo un parámetro de síntesis (tiempo de reacción). Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). A partir de las nanoestructuras de WO_3 se prepararon catalizadores bimetalicos de NiW mediante el método de impregnación. Los materiales fueron caracterizados en su estado óxido mediante MEB y en estado de sulfuros por MET. Mediante esta técnica se observó una serie de modificaciones en el tamaño de las estructuras. Por otro lado, las muestras presentan parcialmente sulfuros en la superficie, esto debido a la fuerte interacción entre los átomos de tungsteno (W^{6+}) y oxígeno (O^{2-}) que no permiten la ruptura de sus enlaces. Posteriormente los catalizadores se activaron a 500 °C durante 4 horas con un flujo de H_2S/H_2 , después se pasaron al reactor para llevar a cabo la reacción de HDS de DBT a 100 psi, 400 rpm y temperatura de 350 °C. Al realizar el análisis de los productos obtenidos de la reacción, los catalizadores se dirigen hacia la ruta de desulfuración directa (selectividad), debido a que el producto obtenido en un mayor porcentaje es el bifenilo, además de obtener otros productos tales como el ciclohexilbenceno y biciclohexilo en un menor porcentaje.

Palabras clave: Hidrodesulfuración, hidrotérmico, WO_3 , NiW, DBT.



By: Francisco Rafael Esquivel Chávez

Research advisors: Dr. Rafael Huirache Acuña and M.C. Cesar Adrián Huerta Mata

ABSTRACT

During the performance of this work, NiW mass catalysts were synthesized, which were evaluated in the hydrodesulfurization reaction (HDS) of dibenzothiophene (DBT). Tungsten oxide precursors (WO_3) were first prepared by the hydrothermal method modifying only one synthesis parameter (reaction time). The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (MET). NiW bimetallic catalysts were prepared from the WO_3 nanostructures by the impregnation method. The materials were characterized in their oxide state by SEM and in their sulfide state by MET. By means of this technique a series of modifications are made in the size of the structures. On the other hand, the samples present sulphides on the surface, this due to the strong interaction between the atoms of tungsten (W^{6+}) and oxygen (O^{2-}) that do not allow the breaking of their bonds. Subsequently, the catalysts were activated at 500°C for 4 hours with a flow of $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$, then they were passed to the reactor to carry out the HDS reaction of DBT at 100 psi, 400 rpm and a temperature of 350°C . When carrying out the analysis of the products obtained from the reaction, the catalysts are directed towards the direct desulfurization route (selectivity), because the product obtained in a higher percentage is biphenyl, in addition to obtaining other products such as cyclohexylbenzene and bicyclohexyl in a lower percentage.

Keywords: Hydrodesulfurization, hydrothermal, WO_3 , NiW, DBT.



ÍNDICE

	Página
RESUMEN	c
ABSTRACT	d
ÍNDICE	e
LISTA DE FIGURAS	g
LISTA DE TABLAS	h
NOMENCLATURA	i
AGRADECIMIENTOS	k
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	5
III. HIPÓTESIS	6
IV. OBJETIVOS	7
4.1. Objetivo general	7
4.2. Objetivos específicos	7
V. MARCO TEÓRICO	8
5.1. Petróleo	8
5.2. Azufre	8
5.3. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo	9
5.4. Proceso de hidrodesulfurización (HDS)	10
5.5. Catalizador	12
5.5.1. Ejemplos de catalizadores y su función	13
5.6. Componentes de un catalizador	15
5.7. Tipos de catalizadores	16
5.8. Catalizadores empleados en la HDS	16
5.9. Métodos de preparación de estructuras de WO ₃ y el catalizador de NiW	18
5.9.1. Método hidrotérmico	18
5.9.2. Impregnación	18



5.10. Técnicas de caracterización	19
5.10.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	19
5.10.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	19
5.11. Activación de los catalizadores.....	20
5.12. Cromatografía de gases.....	21
5.13. Determinación de la conversión y selectividad	22
VI. METODOLOGÍA.....	23
6.1. Síntesis de estructuras de WO ₃	23
6.1.1. Método hidrotérmico	23
6.1.2. Síntesis de estructuras de NiW	24
6.2. Caracterización de los materiales.....	25
6.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	25
6.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	25
6.3. Activación de los catalizadores de NiW (Sulfuración).....	26
6.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT	26
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
7.1. Caracterización de las estructuras de NiW	28
7.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
7.1.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	29
7.1.3. Evaluación catalítica de los catalizadores de NiW en HDS de DBT.....	32
7.1.4. Selectividad de los catalizadores de NiW.....	33
VIII. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS.....	35
IX. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
X. BIBLIOGRAFÍA	37
XI. ANEXOS	41
11.1. Anexo A.....	41
11.2. Anexo B.....	43
11.3. Anexo C.....	45
11.4. Anexo D.....	47



LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.	Rutas de reacción para la HDS de DBT.....	12
2.	Esquema de un cromatógrafo de gases.....	22
3.	Reactivos.....	23
4.	Etapa de agitación de la solución de MTA.....	23
5.	Mufla.....	24
6.	Autoclave para síntesis hidrotermal.....	24
7.	Impregnación de WO ₃	25
8.	Peso de sólidos de NiCl ₂	25
9.	Medidor de flujo del termopar.....	26
10.	Termopar tipo K.....	26
11.	Reactor tipo Batch.....	27
12.	Muestra de NiW.....	27
13.	Gráficas de EDS de catalizadores NiW en estado óxido.....	28
14.	Muestra de WO ₃ – 24h NiWO – 1 MEB.....	29
15.	Muestra WO ₃ – 48h NiWO – 2 MEB.....	29
16.	Muestra WO ₃ – 24h NiWS – 1 MET (a, b y c).....	30
17.	Muestra WO ₃ – 48h NiWS – 2 MET (a, b y c).....	31
18.	Gráfica del porcentaje de conversión de DBT de los catalizadores de NiW...	32
19.	Gráfica del porcentaje obtenido de DBT y productos al final de la reacción con el catalizador NiW–24.....	33
20.	Gráfica del porcentaje obtenido de DBT y productos al final de la reacción con el catalizador NiW–48.....	34



LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1.	Producción de petróleo crudo por bloques y tipo (miles de barriles diarios).....	2
1.2.	Porcentaje de reactivo, productos y selectividad de la reacción.....	32
1.3.	Porcentaje de reactivo, productos y selectividad de la reacción.....	35



NOMENCLATURA

W	Tungsteno
Br	Bromo
S	Azufre
C	Carbono
HNO₃	Ácido nítrico
N₂	Nitrógeno
H₂	Hidrógeno
Ni	Níquel
WO_x	Óxido de tungsteno
HDS	Hidrodesulfuración
WS₂	Disulfuro de tungsteno
NiS	Sulfuro de níquel
WO₃	Trióxido de tungsteno
DBT	Dibenzotiofeno
MTA	Metatungstato de amonio
HDT	Hidrotratamiento
HC	Hidrocarburos
H₂S	Ácido sulfhídrico
HID	Hidrogenación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
DSD	Desulfuración directa
CoMo	Catalizador de cobalto y molibdeno
NiMo	Catalizador de níquel y molibdeno
NiW	Catalizador de níquel y tungsteno



NiMoW	Catalizador de níquel, molibdeno y tungsteno
Al₂O₃	Soporte de óxido de aluminio
TiO₂	Óxido de titanio
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
LC	Liquid chromatography (Cromatógrafo de líquidos)



AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, a mi Dios que me permitió poder llegar a este día y darme la oportunidad de lograr cada uno de los objetivos planteados en este proyecto y en el trayecto de mi vida. Por brindarme salud y las fuerzas para seguir adelante a pesar de las adversidades, por darme la oportunidad de conocer a excelentes personas en el transcurso de estos años y por todo lo aprendido durante este tiempo, tanto en el ámbito profesional como en el personal.

A mi esposa Wendy Jacqueline Velázquez Pérez (Bebita) y a mis hijos Blanca Guadalupe Esquivel Velázquez (Machi) y Francisco de Jesús Esquivel Velázquez (Pachi) mis hijos, que son la inspiración a superarme día a día, ya que siempre están presentes en cada momento de mi vida brindándome su más dulce e inmenso amor, apoyo y cariño, son ellos mi vida. ¡LOS AMO!

A mis padres Blanca Hilda Chávez Orio y José Francisco Esquivel Serrato primero que nada quiero darles las gracias por darme la vida, por siempre estar a mi lado en cada momento y apoyarme en los momentos buenos y malos que he pasado y por brindarme los consejos necesarios para llegar a ser quien soy. ¡Por esto y mil cosas más LOS AMO! y seguiré su ejemplo. Sé que no soy el mejor de los hijos, pero ustedes serán para mí los mejores padres de este mundo.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme ingresar a mi gloriosa FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA, de la cual estaré eternamente agradecido ya que gracias a ella y a los profesores que en ella laboran, seré el profesionista que siempre quise ser.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña y el M.C. Cesar Adrián Huerta Mata por brindarme su tiempo y conocimiento a lo largo de la realización de este trabajo de tesis, al M.C. Santiago José Guevara Martínez por permitirme trabajar con él y mis asesores en este proyecto de investigación que me deja gran conocimiento sobre la Ingeniería, nanotecnología y medio ambiente y por hacerme ver que todo este gran esfuerzo tendrá una gran recompensa.

Al Dr. Rafael Maya Yescas por sus consejos, comentarios, aportaciones y sobre todo pedirme ese esfuerzo extra para poder llegar a la culminación de este trabajo.

A todos y cada uno de ustedes.

¡ GRACIAS !



I.- INTRODUCCIÓN

La economía de un país en vías de desarrollo depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento de sus recursos naturales. El petróleo representa uno de los pilares más fuertes sobre los que se encuentra la estructura económica de México y, en general, de los países petroleros; es por eso que en estos países las actividades relacionadas con su explotación son de interés y objeto de investigación.

De manera general, el petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte 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 no refinado, es un líquido viscoso de color café oscuro, que se conoce como petróleo crudo.

La composición del crudo se clasifica en tres tipos, de acuerdo al porcentaje de azufre que contienen:

- **Petróleo dulce:** Cuenta con una proporción menor del 0,5% de azufre lo que es considerado como un petróleo de alta calidad y suele ser procesado para obtener gasolina.
- **Petróleo medio:** El promedio de azufre en su composición comprende un rango entre 0,5 y 1%.
- **Petróleo agrio:** En su composición se puede apreciar en promedio del más del 1% de azufre lo que da como resultado un costo de refinamiento mayor. Se utiliza en productos destilados.

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales.



Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover (Schacht, 2002).

Tabla 1.1 Producción de petróleo crudo por bloques y tipo (miles de barriles diarios).

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Variación 2017/2018
TOTAL	3,076	2,792	2,601	2,577	2,553	2,548	2,522	2,429	2,267	2,154	1,948	-9.5
PETRÓLEO DULCE	199	210	270	321	337	329	310	299	277	266	210	-20.8
PETRÓLEO MEDIO	838	815	812	792	798	834	847	864	838	785	689	-12.3
PETRÓLEO AGRIO	2,039	1,766	1,520	1,464	1,417	1,385	1,365	1,266	1,152	1,103	1,049	-4.9

(Pemex, 2017).

Los crudos de petróleo contienen una mezcla compleja de una gran variedad de componentes azufrados, los cuales a su vez tienen diferente reactividad. El contenido de azufre en el petróleo puede variar del 0.05 al 8% p/p, pero generalmente se encuentra entre el 1 y 4% p/p. Los avances en las técnicas de separación y análisis han facilitado el trabajo de caracterización de estos compuestos en los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT) (Stanislaus, 2010).

Para los procesos de HDS se han sintetizado catalizadores a base de W, los cuales han sido bimetálicos (NiW) y trimetálicos (NiMoW o CoMoW) generalmente. Estos en su mayoría son soportados a base de materiales de TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ que incluso pueden ser mixtos para presentar mayor actividad en la reacción catalítica y dispersión de la fase activa con el promotor.



Los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo como promotor y fase activa respectivamente.

A lo largo de la historia diferentes tipos de catalizadores han sido estudiados, ya que se requiere que sean más activos debido a que los compuestos presentes en el crudo del petróleo son cada vez más complejos, lo que dificulta la remoción de los componentes contaminantes como el azufre (Huerta Mata, Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la HDS de 4-6 DMDBT de catalizadores trimetálicos de sulfuros Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) modificada con Ti, 2016). Comparados con los catalizadores convencionales de HDS, los materiales no soportados como el NEBULA (F.L. Plantega, 2003), exhiben alta eficiencia (2 o 3 veces más actividad) y pueden remover azufre y nitrógeno de moléculas aromáticas incluso de moléculas refractarias como el 4,6 dimetil dibenzotiofeno bajo condiciones moderadas de reacción (W. Trakarnpruk, 2007).

Desde la aparición del catalizador NEBULA en 2001, el desarrollo de catalizadores no soportados para HDS tiene más atención con el objetivo de incrementar la actividad catalítica en dicha reacción (L. Wang, 2009). Varios métodos y técnicas han sido utilizadas: descomposición de tioles (K.L.R. Stuart L. Soled, 2001), uso de “templates” (X. Chen, 2015) y métodos hidrotérmicos (B. Yoosuk, 2010), (S.L. Amaya, 2014), (C. Liu, 2015).

El método hidrotérmico se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 atm. Una característica distintiva del método hidrotérmico es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores que pueden ser básicos (carbonatos, hidróxidos) o ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) los cuales potenciarán la capacidad de disolución del agua. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (Rong Cai Xie J. K., 2007), (Yangchun W. Z., 2016). Adicionalmente, el método permite obtener materiales con tamaños en el orden de los nanómetros (nm).



Diferentes sistemas de catalizadores se han desarrollado para su investigación y se observa que entre el Mo y W existen propiedades químicas similares, pero al analizar los sistemas NiMo y NiW, presentan características distintas entre sí. Por ejemplo, se sabe que la sulfuración del W no ocurre completamente, debido a que los enlaces W-O-Al y/o los W-O son relativamente fuertes (Toshiaki Kabe, 1999), con respecto a los enlaces Mo-O-Al y Mo-O, por lo que se necesita una mayor temperatura para transformar el óxido de tungsteno en sulfuro (M. J. Vissenberg, 2001).

Los sistemas catalíticos (CoMo, NiMo y NiW) han sido utilizados en los procesos de HDS, presentando diferencias en las rutas de reacción (selectividad) cuando se aplican a una misma reacción. Esto ha permitido que el uso de estos sistemas se aplique en casos específicos, por ejemplo en la hidrodensnitrógenación (HDN) y la hidrodensulfuración profunda (DHDS) el sistema NiW presenta alta actividad (P. Atanasova T. T., 1997), (A. Olivas M. A., 2000), es estable en condiciones de operación severas y en general no produce hidrocrackeo (HC).

En esta dirección enfocamos este trabajo para realizar la síntesis de catalizadores no soportados de NiW con tamaño nanométrico que sean eficientes en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) siendo una molécula refractaria presente en el diesel.



II.- JUSTIFICACIÓN

Existen nanoestructuras de diferentes tipos de materiales, las cuales han sido aplicadas a diferentes áreas de la investigación. Dentro de esos materiales el tungsteno (W) ha sido uno de los elementos en el que se ha puesto atención a lo largo de estos últimos años para sintetizar estructuras de WO_3 o de algún material mixto para implementarlo como catalizador en procesos de hidrodesulfuración (HDS). La síntesis de catalizadores bimetálicos a base de W requiere ampliar el conocimiento de la investigación y obtener nuevos catalizadores que sean activos para los procesos de HDS. Sin embargo, en la actualidad para este tipo de procesos ha sido más difícil obtener combustibles puros (menor % de azufre). Por otro lado, la existencia de normas ambientales como la NOM-016-CRE-2016, publicada el 29 de agosto de 2016 (Pemex, 2017), tiene como objetivo establecer las especificaciones de calidad de los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro. Teniendo día a día normas más estrictas, que nos impulsa a desarrollar catalizadores más activos para disminuir el impacto causado por los gases contaminantes a nuestro medio ambiente.



III.- HIPÓTESIS

El control de los parámetros de síntesis en el método hidrotérmico permitirá la formación nanoestructuras de NiW con propiedades estructurales y químicas logrando así la remoción de azufre en la reacción de HDS de DBT.



IV.- OBJETIVOS

4.1.- Objetivo General

Sintetizar catalizadores de sulfuros de NiW mediante el método hidrotérmico para evaluar su actividad catalítica en la remoción de azufre en la HDS de DBT.

4.2.- Objetivos Específicos

- a) Estudiar las condiciones de síntesis adecuadas (método hidrotérmico) para lograr la obtención de WO_3 y NiW (impregnación).
- b) Obtener información de las propiedades del material de NiW por medio de MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) y MET (Microscopía Electrónica de Transmisión).
- d) Evaluar el catalizador de NiW en un reactor tipo batch para obtener información sobre su actividad catalítica y selectividad.



V.- MARCO TEÓRICO

5.1.- Petróleo

El petróleo es la fuente de energía más importante en la actualidad, es materia prima en numerosos procesos de la industria química. El origen del petróleo es similar al del carbón, ya que en ambos casos se hallan en las rocas sedimentarias, pero el petróleo procede de la descomposición de materia orgánica (especialmente restos de animales o grandes masas de plancton en un medio marino). Su explotación es un proceso costoso que sólo está al alcance de grandes empresas. Es un recurso fósil que se emplea como energía primaria; sustituyó al carbón que era la fuente principal de energía a finales del siglo XIX. El porcentaje respecto del total de la energía primaria consumida, en un país industrializado, ha ido aumentando desde principios de siglo hasta hace pocos años. El petróleo es un líquido de color oscuro, aspecto aceitoso, olor fuerte y densidad comprendida entre 0.8 y 0.95. Está formado por una mezcla de hidrocarburos como lo son azufre, oxígeno y nitrógeno bajo la forma de compuestos tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos R-SH, disulfuros y polisulfuros (RS-S-R)_n, ácidos nafténicos, etc.

Finalmente, y no obstante una decantación prolongada, se observan en el petróleo crudo sedimentos y agua salada, provenientes del yacimiento o del transporte en buques petroleros. (Mexicano, 2017)

5.2.- Azufre

El azufre es un elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede formar compuestos iónicos, así como covalentes y covalentes coordinados. Sus empleos se limitan principalmente a la producción de compuestos de azufre. Con respecto al crudo que se ofrece en todo el mundo se sabe que el contenido promedio de azufre es de 100 a 33 000 ppm (M., 2000).



Sin embargo, las refinerías de México están construidas para procesar tres variedades de petróleo crudo con diferentes cantidades de azufre como son crudo Maya cuyo contenido es de 3.3 % en peso de azufre, crudo Istmo con 1.3 % en peso de azufre y crudo Olmeca con 0.8 % en peso de azufre (Pemex, 2017).

La principal razón y motivo por el cual se desea recuperar el azufre del crudo procesado es la protección al ambiente, debido a que el azufre cuando se quema se transforma en dióxido de azufre (SO_2) este se libera a la atmósfera donde tiene efectos tóxicos (G.E., 2001) y de deterioro para el ambiente.

Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho, en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas, en la manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos. Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y muchos productos más (Lenntech, 1998-2020).

5.3.- Hidrotratamiento (HDT) del petróleo

El Hidrotratamiento (HDT) es un proceso importante en la industria petroquímica, dentro del cual el objetivo principal es remover los componentes contaminantes, incorporando un catalizador que reacciona con hidrógeno a alta temperatura y presión (Speight., 2013). Se basa empleando hidrógeno, el cual reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos (HC) para formar ácido sulfhídrico (H_2S). Durante 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., 2004.).



Además, se llevan a cabo principalmente reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales, 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 (Speight., 2013). El HDT consiste principalmente de las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidrogenación (HID).

En la medida en que el hidrotratamiento mejora la calidad del diésel, la desulfuración se complica debido a que existe un aumento al contenido inicial de azufre y por lo tanto una mayor dificultad para remover 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 (H. Schulz, 1999).

5.4.- El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

La Hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de tecnología fisicoquímica que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso.



Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador (Blogger, 2012).

Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6-dimetildibenzotiofeno (Pecoraro, 1981) (Ishihara, 1993) (Michau, 1998) (Meille, 1999) (Alonso, 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, 1999). En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, además de que aproximadamente el 95% de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

La reacción de HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 1):

1.- La hidrogenólisis: En donde el azufre del DBT es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).

2.- La hidrogenación (HID): La HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o en algunos casos el hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclohexilbenceno como producto (CHB); a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID) (Houalla, 1978).

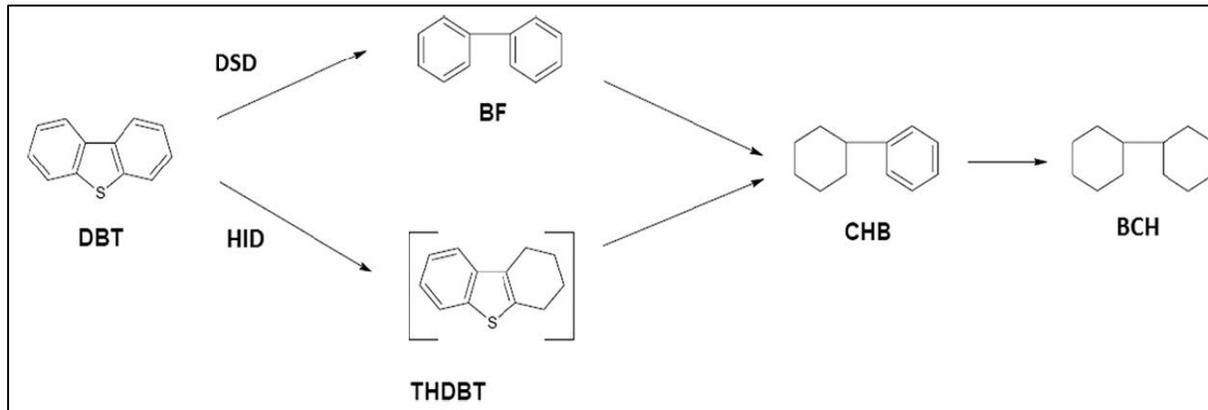


Figura 1. Rutas de reacción para la HDS de DBT.

Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso (Kabe, 1999).

5.5.- Catalizador

Un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo éste mismo inalterado (no se consume durante la reacción). A este proceso se le llama Catálisis. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad. Muchos de los catalizadores actúan alterando superficies permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos. En el mundo natural hay catalizadores biológicos o biocatalizadores, los más importantes son las enzimas, de naturaleza proteica, aunque también existen ácidos ribonucleicos con capacidad catalítica, denominados ribozimas.



5.5.1.- Ejemplos de catalizadores y su función

- **Las enzimas.** Sustancias segregadas biológica y naturalmente por el cuerpo de los seres vivos, las enzimas cumplen un rol catalítico muy importante, ya que aceleran procesos químicos vitales que de ocurrir por su cuenta requerirían temperaturas a menudo incompatibles con la vida. La pepsina y la tripsina, por ejemplo, intervienen en la descomposición de las carnes, acelerando así una digestión que de otra forma tomaría mucho más tiempo y esfuerzo.
- **La temperatura.** Algunas reacciones químicas pueden acelerarse sin alterar sus productos con el solo incremento de la temperatura del medio. Así, por ejemplo, elevar la temperatura del agua de la pasta permite que ésta se ablande más rápidamente, actuando como un catalizador extremo.
- **Luz UV.** La luz ultravioleta, junto con un catalizador, permite la fotocatalisis: la aceleración de una reacción química por obra de un catalizador activado por la energía lumínica de la ultravioleta. El ozono y los óxidos de metales en transición son fotocatalizadores comunes.
- **Catalizadores de paladio.** Incorporado a los sistemas de automóviles que usan gasolina sin plomo, estos aparatos contienen paladio o platino en pequeñas partículas en un recipiente que se adhiere a los escapes de los automóviles. Estos metales actúan como catalizadores en el proceso de atenuación del monóxido de carbono y otros gases tóxicos de la combustión, permitiendo reducirlos a vapor de agua u otras sustancias menos peligrosas en tiempo récord.
- **Cloruro de Aluminio.** Este catalizador se emplea en la industria petroquímica para obtener resinas sintéticas o sustancias lubricantes, sin alterar la delicada naturaleza de los hidrocarburos en cuestión, ya que posee propiedades ácidas y básicas al mismo tiempo (es anfótera).



- **Derivados del flúor.** Aceleran la descomposición del ozono ($O_3 \rightarrow O + O_2$), la cual es normalmente una reacción bastante lenta. He ahí el problema de los aerosoles y refrigerantes que liberan cloro, flúor y carbono a la atmósfera: diluyen la capa de ozono.
- **Sustancias ácidas.** Los protones liberados por la mayoría de las sustancias ácidas pueden jugar el papel de catalizadores en determinadas reacciones químicas, como la hidrólisis (separación del hidrógeno) de esteres (derivados inorgánicos del petróleo).
- **El Zinc.** Es un común catalizador en la constitución de cicloalcanos (hidrocarburos saturados) empleados en la perfumería, la industria petrolera y otros.
- **Dióxido de manganeso (MnO_2).** Este compuesto es un catalizador frecuente para acelerar la descomposición del Peróxido de Hidrógeno o agua oxigenada ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$).
- **El hierro.** Este metal se emplea como catalizador en el proceso de Haber-Bosch para la obtención de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno.
- **Pentóxido de vanadio (V_2O_5).** Un compuesto altamente tóxico que al calentarse pierde oxígeno reversiblemente. Por ello es empleado como catalizador en la obtención de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre (SO_2).
- **Titanio.** Mezclado con aluminio, se emplea en el proceso de polimerización de Ziegler-Natta para acelerar la obtención de polietileno de alta densidad (HDPE), empleado para fabricar envases y tapas de botellas plásticas.
- **Níquel.** Finamente dividido, se emplea en la hidrogenación de aceites vegetales a través de la cual se obtiene la margarina: las grasas insaturadas se vuelven saturadas mediante el bombardeo de hidrógeno y dicho metal acelera este proceso.
- **Dióxido de Silicio o Sílice (SiO_2).** Se trata de uno de los catalizadores más empleados en el proceso de craqueo catalítico del petróleo, sumada a la alta presión y temperaturas. El *cracking* consiste en la obtención de sustancias más sencillas a partir de un hidrocarburo complejo.



- **Cobalto (Co) y Molibdeno (Mo).** Sustancias empleadas sobre albúmina en el proceso de reformado catalítico del petróleo, en el que se despoja a la nafta pesada del azufre y el nitrógeno, para incrementar su octanaje.
- **Permanganato potásico (KMnO₄).** Se emplea como catalizador de la reacción química que transforma los alquenos (hidrocarburos insaturados u olefinas) en dioles.
- **Platino.** Este metal se utiliza como catalizador en ciertas reacciones de obtención de derivados del benceno, como el ciclohexano, indispensable en la fabricación del nylon.
- **Oro.** Investigaciones recientes acusan la eficacia del oro como nanocatalizador, es decir, cuando se halla en agrupaciones atómicas de entre ocho y dos docenas de átomos.
- **Ácido cítrico.** El ácido contenido por el limón u otros frutos cítricos permite enlentecer (catálisis negativa) el proceso de oxidación de materia orgánica. Esto puede comprobarse con un trozo de manzana; es un experimento popular en la enseñanza escolar.
- **Plata.** La plata policristalina y la plata nanoporosa en experimentos de electrocatálisis, son efectivos aceleradores de los procesos de reducción del dióxido de carbono (CO₂), permitiendo la obtención eficiente de productos químicos útiles. (Ejemplos, 2019).

5.6.- Componentes de un catalizador

Agente activo. - Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.

Soporte. - Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna).

Promotor. - Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores (J.W., 2003).



Aunque los promotores son adicionados en pequeñas cantidades, su elección es frecuentemente decisiva para las 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.

5.7.- Tipos de catalizadores

Catalizadores másicos (no soportados). - Están exclusivamente constituidos por sustancias activas. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo.

Catalizadores soportados. - En estos las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfológica, 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.- Es cuando este se encuentra en una fase diferente (es decir sólido, líquido y gas, pero también aceite y agua) a los reactivos. Los catalizadores heterogéneos proporcionan una superficie en la que pueda tener lugar la reacción. (Pinzón, 2001).

5.8.- 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.

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.

Los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte.

Los sistemas catalíticos (CoMo, NiMo y NiW) han sido utilizados en los procesos de HDS, presentando diferencias en las rutas de reacción (selectividad) cuando se aplican a una misma reacción. Esto ha permitido que el uso de estos sistemas se aplique en casos específicos, por ejemplo en la hidrodensnitración (HDN) y la hidrodensulfuración profunda (DHDS) el sistema NiW presenta alta actividad (P. Atanasova T. T., 1997) (A. Olivás M. A., 2000), es estable en condiciones de operación severas y en general no produce hidrocrackeo (HC).

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores empleados para HDS generalmente son soportados por algún material de alta porosidad que permite tener una gran área específica aumentando la presencia de sulfuros y por consiguiente una mayor actividad catalítica debido a la dispersión de las fases activas. Pocos han sido los catalizadores que al sintetizarlos son autosoportados y que los resultados sean benéficos para la obtención de productos de bajo porcentaje de azufre.

Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. 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, 1999).



5.9.- Métodos de preparación de estructuras de WO_3 y el catalizador NiW

5.9.1.- Método hidrotérmico

El método hidrotérmico es una técnica que permite la obtención de nanomateriales en las que un material sólido conocido como precursor metálico entra en contacto con el líquido presente en un recipiente cerrado y es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de “método hidrotérmico”. El método hidrotérmico se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 atm. Una característica que distingue a este método es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores que pueden ser básicos (carbonatos, hidróxidos) o ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) los cuales potenciarán la capacidad de disolución del agua. El objetivo primordial de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y de esta manera disolver o hacer reaccionar especies poco solubles en condiciones habituales (Rong Cai Xie J. K., 2007) (Yangchun W. Z., 2016).

5.9.2.- Impregnación

Este método consiste en poner el material en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del material. Si la solución es adsorbida en su totalidad se le denomina impregnación incipiente, pero si la cantidad de la solución es mayor a la capacidad de adsorción del material, se puede realizar una separación del sobrante o una eliminación del disolvente por evaporación. Posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación en donde se da la descomposición de la sal impregnada.



5.10.- Técnicas de caracterización

Estas técnicas de caracterización consisten en realizar un estudio detallado del material a analizar (composición química, estructura, morfología, propiedades fisicoquímicas, actividad y selectividad catalítica) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, térmica, etc.) por medio de algún equipo en específico.

5.10.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Cuando se emplea la microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) es posible obtener información acerca del tamaño, la forma y el arreglo de las partículas que conforman la muestra y su relación entre ellas a escala micrométrica y nanométrica. Este equipo realiza un análisis mediante un rastreo programado en la superficie del sólido, con un haz de electrones, para producir diversos tipos de señales que incluyen electrones retrodispersados y secundarios, para formar una imagen ampliada de la superficie del material (micrografía) (Skoog, 2000).

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite tomar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

5.10.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica muy útil en la investigación de la morfología de materiales y localización de componentes específicos.



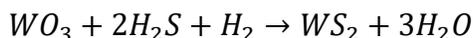
Esta técnica permite analizar la forma y tamaño de las fases activas de los sistemas catalíticos a la escala nanométrica, como el caso de los sulfuros de molibdeno o tungsteno, ya que el equipo puede aumentar un objeto hasta un millón de veces, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible mostrando estructuras mucho más pequeñas.

Esta técnica utiliza un haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Las señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes llamadas micrografías y obtener datos analíticos.

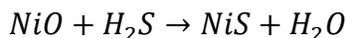
Aquí los electrones transmitidos y de dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo claro y oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, defectos que pueda presentar la red, interfases, arreglo y grado de ordenamientos de los átomos. (Huerta Mata , 2018)

5.11.-Activación de los catalizadores

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de HDS de DBT, deben ser sulfurados para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos. Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las siguientes reacciones:



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



Las condiciones para la activación de los catalizadores fueron las siguientes:

500 °C durante un periodo de 4 horas, con una rampa de calentamiento de 25 a 500°C en un lapso de 3 horas y un enfriado de 2 horas.



5.12.- Cromatografía de gases

La cromatografía es básicamente una técnica de separación, su gran capacidad para analizar muestras complejas ha conducido a utilizarla cada vez más como técnica analítica. Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica de más amplio uso; ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles.

Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar.

Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C; dentro de estos límites, como ya se ha mencionado, la única limitación existente será la estabilidad térmica de la muestra. Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas, atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras. Los componentes fundamentales de un cromatógrafo de gases (Figura 2) son:

- Fuente de gas.
- Sistema de inyección.
- Horno y columna cromatográfica.
- Sistema de detección.
- Sistema de registro.

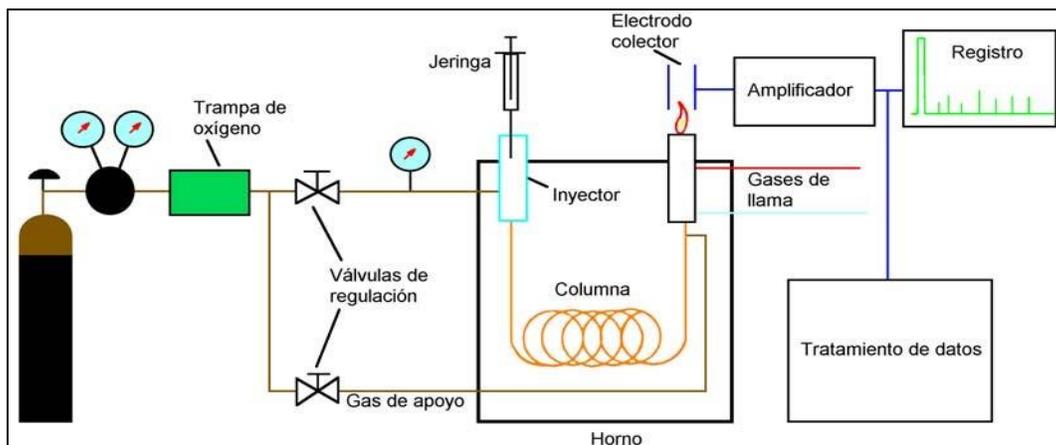


Figura 2. Esquema de un cromatógrafo de gases.

5.13.-Determinación de la conversión y selectividad

De acuerdo a los componentes obtenidos como resultado de la reacción, se procede a determinar la conversión de reactivo y productos por medio de los picos que representan cada compuesto en la gráfica generada por el cromatógrafo de gases y el programa utilizado.

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno (DBT), se toman en cuenta todos los productos obtenidos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB).

Los cálculos se realizan a partir de los datos obtenidos en DBT. Primeramente, se interpolan los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 25.7 % y 17 % de DBT 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 fórmula:

$$(HID)/(DSD) = ([CHB] + [THDBT])/[BF]$$



VI.- METODOLOGÍA

En este apartado se presenta la metodología empleada para la síntesis de nanoestructuras de WO_3 , la impregnación de estas estructuras con Ni, las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las estructuras sintetizadas y la evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT.

6.1.- SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE WO_3

6.1.1.- Método hidrotérmico

Para llevar a cabo el método hidrotérmico se utilizaron 36.95 gr. de metatungstato de amonio y 1.5 ml de HNO_3 2.2 M. Primeramente los 36.95 g de MTA se adicionaron a 30 ml de agua desionizada para disolver la cantidad de MTA que se menciona anteriormente. Posteriormente se colocó en una parrilla de calentamiento con agitador magnético a 60°C por alrededor de 30 min en donde se adicionaron los 1.5 ml de HNO_3 para obtener un pH alrededor de 1 aproximadamente.

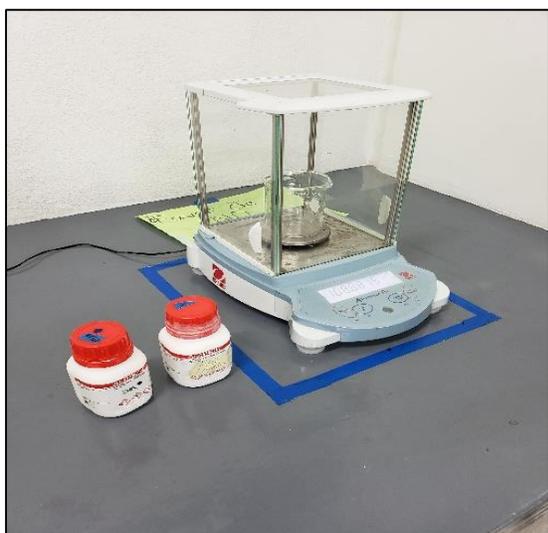


Figura 3. Reactivos.

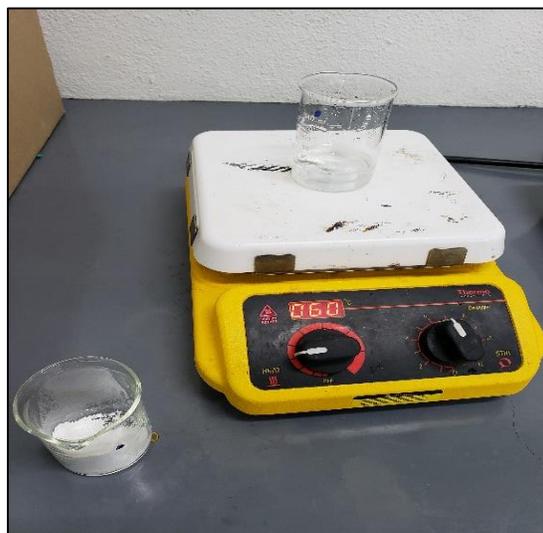


Figura 4. Etapa de agitación de la solución de MTA.



Se tomó una muestra de 5 ml de la solución preparada para incorporarla en la autoclave, posteriormente se programa la mufla a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, el tratamiento se mantiene por 24 horas con una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una mufla Thermo Scientific Lindberg Blue M (Figura 5). Adicionalmente, se toma una muestra de 5 ml de la solución para realizar otra síntesis a 48 horas.



Figura 5. Mufla.



Figura 6. Autoclave para síntesis hidrotérmal.

6.1.2.- Síntesis de nanoestructuras de NiW.

Al realizar el método hidrotérmico se filtraron los sólidos de WO_3 obtenidos, se procedió a pesar dichos sólidos, obteniendo una cantidad de 4.36 g de WO_3 ya filtrado. Los materiales obtenidos se calcinaron a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas para obtener 4.26 g. De los 4.26 g de WO_3 se tomó 1 g para impregnarlo con una solución de NiCl_2 y se dejó reposar durante 12 horas para después calcinarlo a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas con una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figuras 7 y 8).



Figura 7. Impregnación de WO_3 .

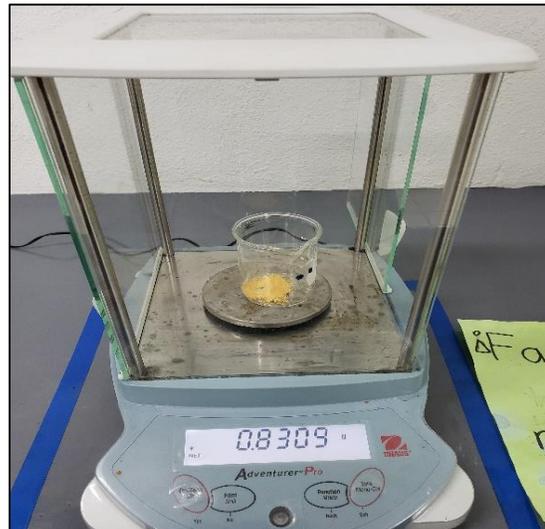


Figura 8. Peso de sólidos de $NiCl_2$.

6.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

6.2.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó el análisis de los materiales de NiW en estado óxido, en el cual se obtuvieron micrografías que representan la estructura de los materiales. Se usó un microscopio JEOL-JSM-5300, el cual tiene acoplado un detector de electrones secundarios.

6.2.2.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los materiales de NiW en estado sulfuros fueron estudiados a través de un microscopio JEOL-JEM-2010, con un voltaje de 200 kv. Este análisis se realizó para observar la presencia de las “franjas” características de sulfuros en los materiales de NiW.

6.3.- ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE NiW (SULFURACIÓN)

Para la activación de los catalizadores de NiW se utilizó un reactor tubular con un tubo de cuarzo y un termopar tipo K (Figura 10).



Se pesó 1.13 g para ambas muestras con flujo de 0.73 L/h para el ácido sulfhídrico y con un flujo de 3.99 L/h para el H₂. Se inició con una rampa de 25 a 500 °C durante 3 horas, posteriormente se mantuvo la temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas, obteniendo los catalizadores activos.



Figura 9. Medidor de flujo del termopar.

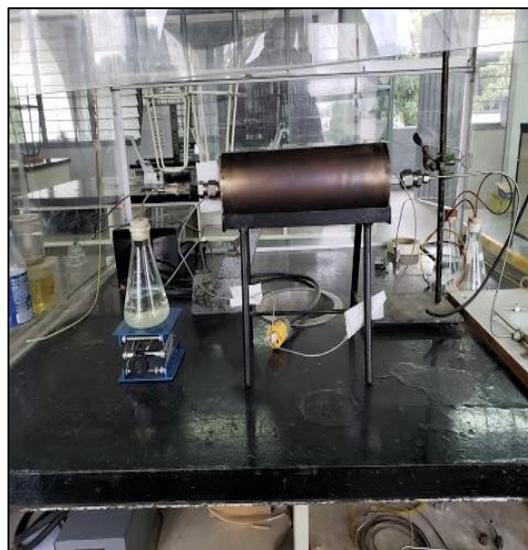


Figura 10. Termo par tipo K.

6.4.- EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HDS DE DBT

Durante la evaluación catalítica se colocaron 0.5 g de catalizador NiW en 75 ml de decalina y 2.7 g de DBT. Antes de llevar a cabo la reacción, el reactor (Figura 11) se purgó 3 veces a 120 psi, con atmósfera final de 100 psi a 400 rpm y temperatura de 350 °C. Se extrajeron muestras cada 30 minutos, durante 5 horas para analizar los productos a lo largo de la reacción.

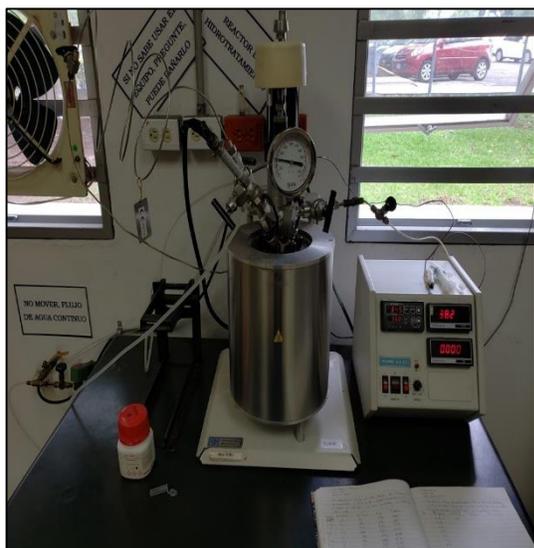


Figura 11. Reactor tipo batch.

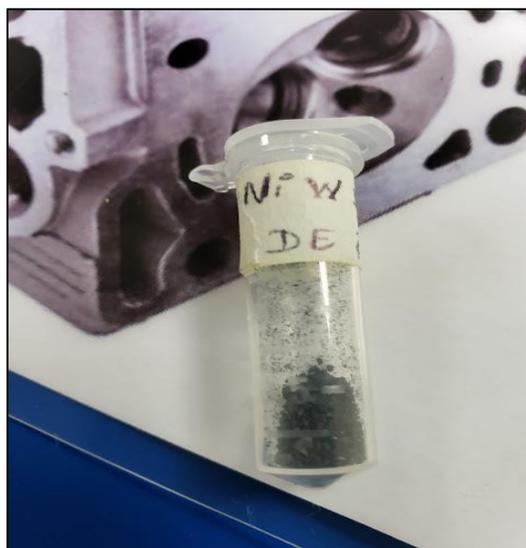


Figura 12. Muestra de NiW sulfurada.



VII.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1.- CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE NiW

7.1.1.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para tener una idea general de las propiedades morfológicas de los materiales de WO_3 , se usó el microscopio electrónico de barrido, obteniendo micrografías de las estructuras sintetizadas. En las micrografías de microscopía, se observaron diferentes estructuras y tamaños y su porcentaje de los componentes presentes en los materiales.

Tabla 1.2. Análisis elemental determinado por EDS de catalizadores másicos de NiW en estado óxido.

Catalizador	% atómico		
	Ni	W	O
NiWO-1	6.54	11.05	73.07
NiWO-2	6.87	14.87	73.64

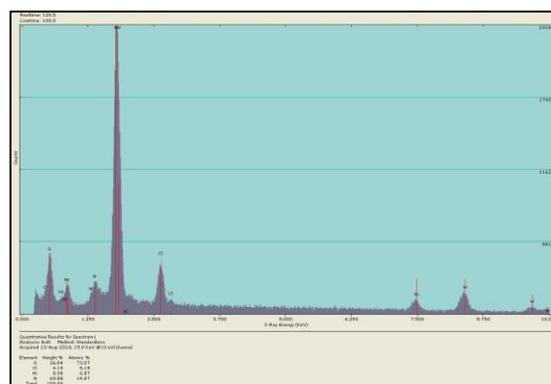
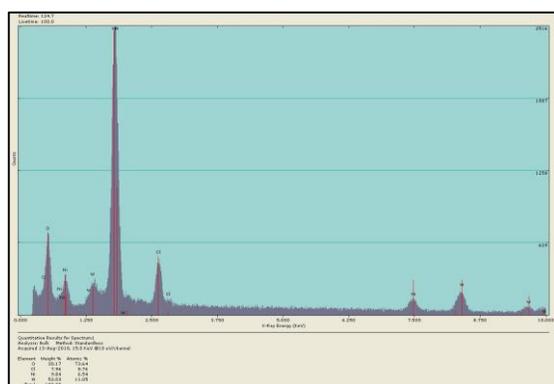


Figura 13. Gráficas de EDS de catalizadores NiW en estado óxido.



En las figuras se observaron las micrografías de los catalizadores en estado óxido. Los materiales presentan diferente morfología de acuerdo al tiempo en la síntesis de las estructuras de WO_3 . Al realizar la impregnación con níquel se observó que las estructuras son compactas y con cavidades. Además, estos catalizadores presentaron estructuras con morfología esférica de diversos tamaños. Los “cúmulos” formados se atribuyen al volumen utilizado como disolvente durante la reacción, de igual manera el tiempo de agitación constante podría ser más extenso previo al método hidrotérmico para que existiera una mayor interacción entre los componentes y una mejor dispersión para su formación. También durante la formación de especies en el método hidrotérmico se ha visto que la morfología cambia dependiendo del pH. (R. Huirache-Acuña F. P., 2009), (Huan Liu, Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts, 2016).

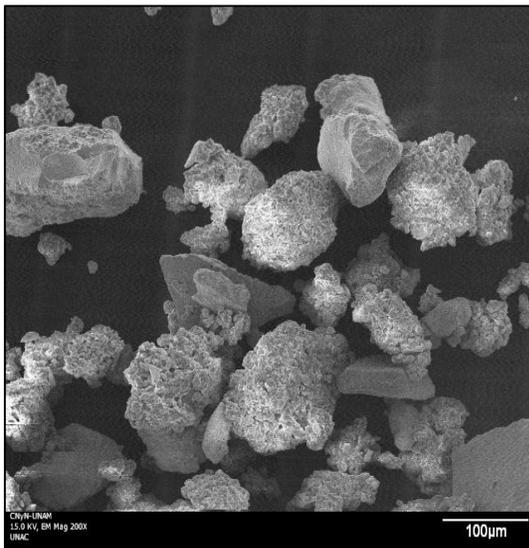


Figura 14. Muestra WO_3 -24h NiWO-1 SEM.

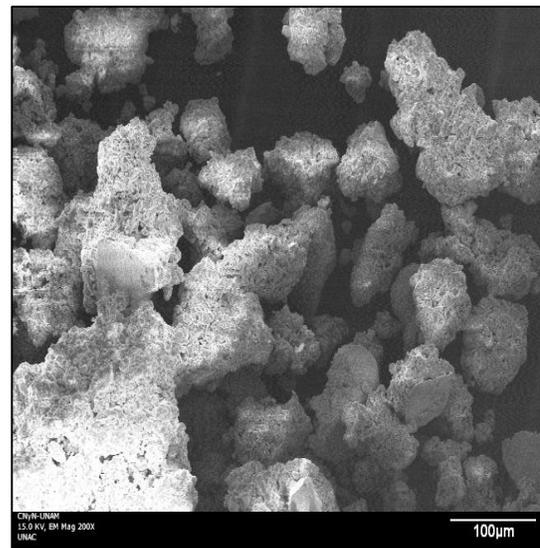


Figura 15. Muestra WO_3 -48h NiWO-2 SEM.



7.1.2.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión se observó la morfología de las diferentes estructuras de WO_3 sintetizadas e impregnadas con Ni, identificando especies activas de los materiales como WS_2 y la presencia de Ni en dichos materiales.

La activación de los catalizadores fue con flujo de H_2S e H_2 con temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 4 horas, lo que permitió la formación de especies sulfuro en las nanoestructuras de NiW.

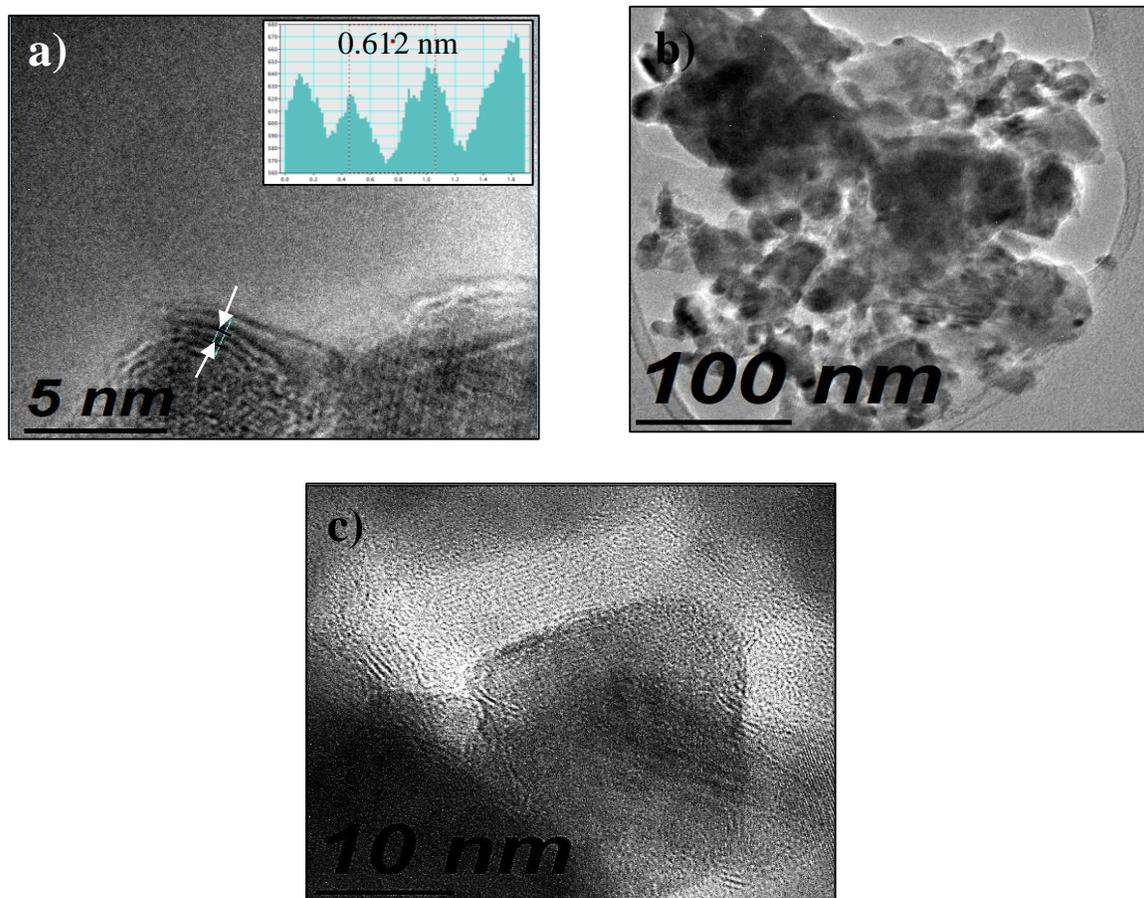


Figura 16. Muestra WO_3 -24h NiWS-1 TEM (a, b y c).



De acuerdo al análisis realizado se puede concluir que existen fases activas de los catalizadores. Se observó la presencia de “franjas” típicas, con distancia interplanar aproximadamente de 0.61 nm, que corresponde a los planos (002) de WS_2 (R. Huirache-Acuña F. P., 2009), (Chandra Sekhar Rout P. D.), (J.N. Díaz de León M. P., 2010), lo que indicó que si hay presencia de sulfuros en las muestras sintetizadas. Los enlaces de WO_3 pueden estar ligados a especies de $W=O$ o dióxido estructuras $O=W=O$ (J. N. Díaz de León, 2010) lo que ocasiona que la formación de especies sulfuro sea más difícil y provoque la activación parcial del catalizador.

Por lo tanto, la impregnación de níquel permitió promover el material de WO_3 en su estado sulfuro para su aplicación y así aumentar su actividad catalítica en la reacción de HDS.

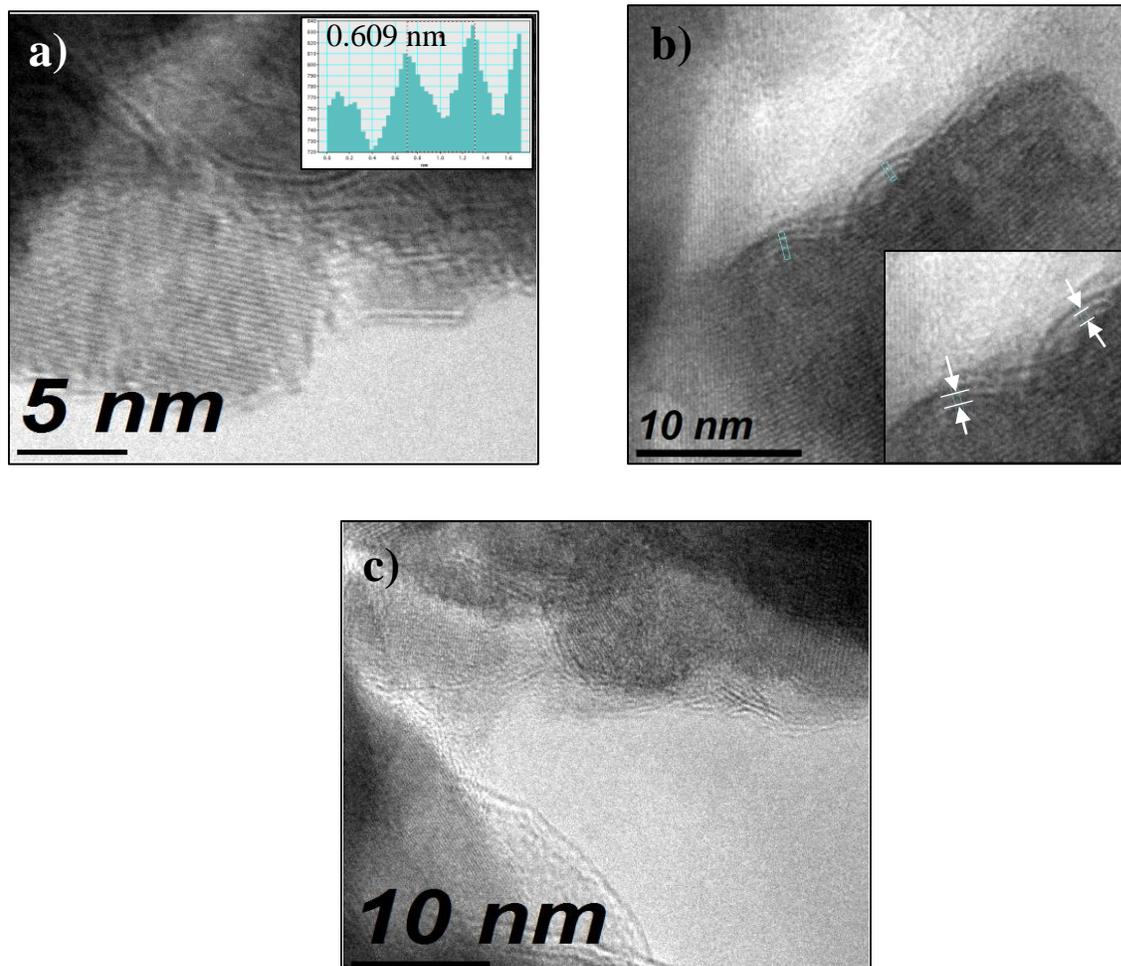


Figura 17. Muestra WO_3 -48h NiWS-2 TEM (a, b y c).



Las micrografías de disulfuro de tungsteno muestran alta desorganización estructural, dicho comportamiento se conoce como tipo “trapo” (rag), que son pequeños cristales que se apilan en todas direcciones, (A Olivas, 2000). Este tipo de comportamiento se observó en mayor proporción en el catalizador preparado con un tiempo de síntesis de 48 h. Además, en los catalizadores se pueden distinguir dos agregados: WS_2 que rodea las partículas de sulfuro de níquel o cristales de sulfuro de níquel que se superponen a los bordes de los planos (002) del WS_2 ; el cual de acuerdo a las imágenes que se muestran, corresponde al segundo agregado mencionado. En reportes previos se ha mencionado que una menor cristalinidad y la presencia de un mayor número de defectos en forma de vacancias en los sulfuros de metales de transición podrían incrementar la disponibilidad de sitios activos para la adsorción del DBT. (Alonso G., 2002).

7.1.3.- Evaluación catalítica de los catalizadores de NiW en HDS de DBT

Se llevó a cabo la evaluación catalítica de los catalizadores de NiW (NiW-24 y NiW-48) en la reacción de HDS de DBT, en un reactor batch. Se evaluaron a 350 °C y presión de 440 psi respectivamente, durante 5 horas, tomando muestras cada 30 minutos para observar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de HDS.

En la siguiente gráfica se presenta la conversión de DBT en los catalizadores de NiW:

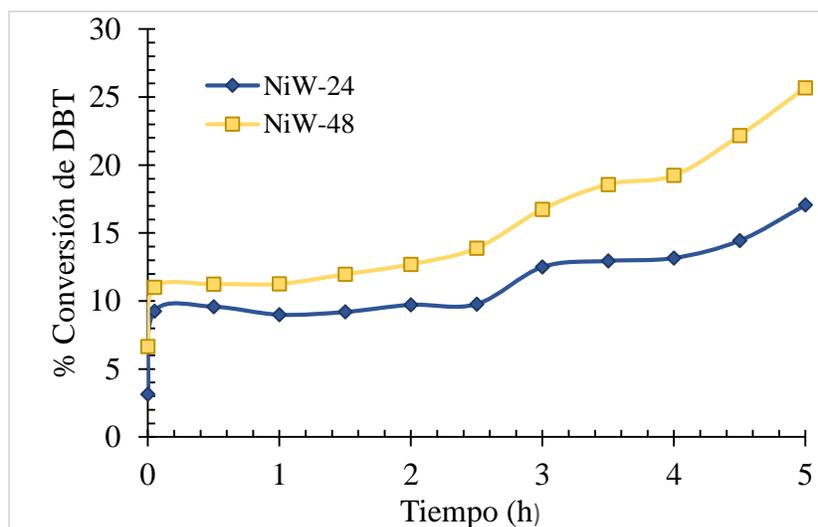


Figura 18. Gráfica del porcentaje de conversión de DBT de los catalizadores de NiW.



Se observó en la gráfica que en ambos catalizadores se obtiene un porcentaje de conversión, siendo el más activo el catalizador NiW- 48 con un porcentaje de conversión de DBT de 25.7%. De acuerdo a los resultados observados en EDS, el material que presenta mayor cantidad de Ni es el más activo en la reacción, por lo que el níquel promueve la actividad catalítica teniendo una mayor interacción con el WO_3 .

Por otro lado, el material sintetizado a 24 horas de acuerdo a lo observado en MEB y MET formó aglomeraciones entre las especies formadas lo que probablemente no haya sido favorable para que el material fuera más activo y existiera una mayor interacción entre las moléculas de DBT y las especies sulfuro que se formaron en los catalizadores.

7.1.4.- Selectividad de los catalizadores de NiW

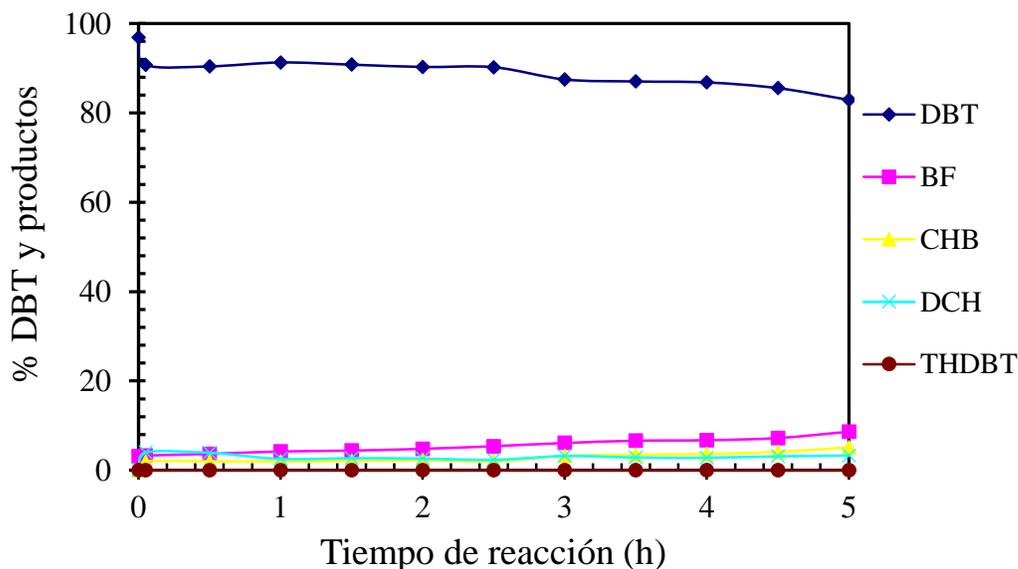


Figura 19. Gráfica del porcentaje obtenido de DBT y productos al final de la reacción con el catalizador NiW-24.

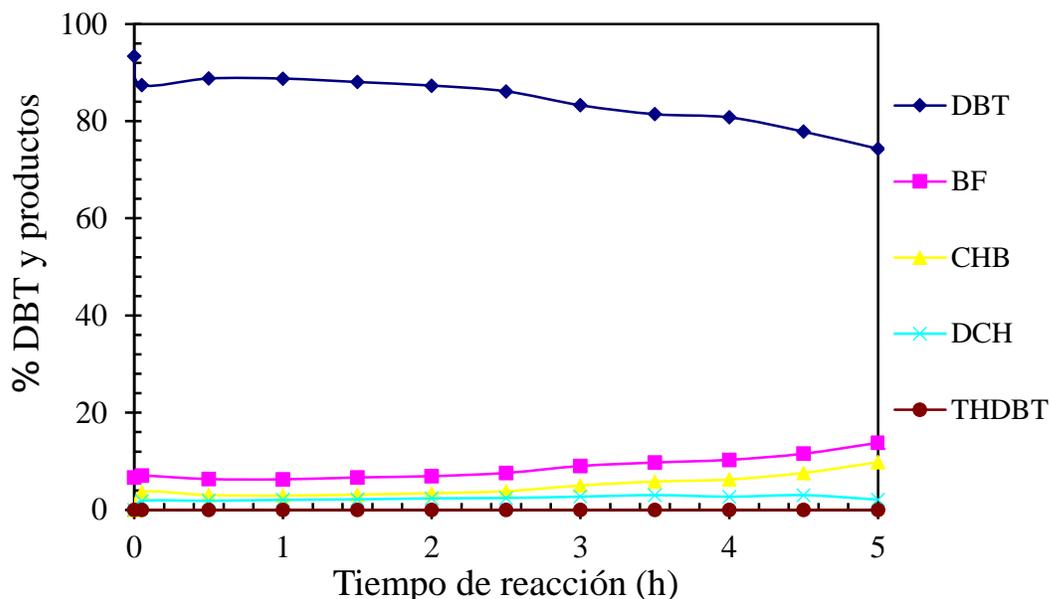


Figura 20. Gráfica del porcentaje obtenido de DBT y productos al final de la reacción con el catalizador NiW-48.

Tabla 1.3. Porcentaje de reactivo, productos y selectividad de la reacción.

Catalizador	% de productos obtenidos en la reacción de DBT				
	DBT	BF	CHB	BCH	HID/DSD
NiW-24	82.93	8.64	5.13	3.30	0.59
NiW-48	74.32	13.80	9.79	2.09	0.71

Los resultados obtenidos en selectividad indican que ambas reacciones se dirigen hacia DSD, debido a que no se obtiene tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) al final de la reacción, el bifenilo (BF) es el que da en mayor porcentaje obteniendo como subproductos el CHB y el BCH en menor proporción.

El níquel como promotor y material incorporado en el catalizador, permitió que la reacción tomara la ruta de DSD ya que los catalizadores de NiW permiten obtener productos de este tipo debido a que el níquel podría ubicarse en sitios “borde metálicos” sustituyendo posiciones del W incrementando la actividad y favoreciendo la ruta de desulfuración directa (J.N. Díaz de León L. Z.-S.-T.-N., 2017).



Además catalizadores como WS_2 presentan rutas de HID para reacciones de HDS (R. Huirache-Acuña F. P., 2009), lo que se puede decir que el Ni es un buen metal para este tipo de reacciones y obtener productos libres de azufre cambiando la estructura, propiedades electrónicas y catalíticas del borde del metal (Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola, Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 2013).

En la tabla 1.4, se menciona que el catalizador NiW-48 obtiene mayor BF y CHB, pero menor BCH en comparación con su contraparte. Esto se piensa que es debido a que la etapa de reacción pueda favorecer a la formación de CHB.

VIII.- DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

Catalizadores sintetizados por diferentes métodos forman estructuras de diferente morfología y tamaños, inclusive el pH es un parámetro importante para la obtención de nanomateriales (Huan Liu, 2016). El método hidrotérmico ha sido empleado para la síntesis de estos materiales aplicando diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción (K. Byrappa, 2001). Las estructuras de materiales sintetizados pueden ser amorfas, lo que ayuda a que al ser activados existan mayores sitios activos para reacciones catalíticas, aunque para materiales de W es difícil la formación de especies de este tipo, ya que los enlaces que forman con el oxígeno son fuertes para llevar a cabo una ruptura de estos y deben realizarse a condiciones rigurosas para la formación de nuevas especies que junto con otro metal puedan formar catalizadores altamente activos. El Ni de acuerdo a diferentes fuentes bibliográficas ayuda en la activación de los catalizadores, siendo un excelente promotor cambiando las propiedades de los materiales con los que forman los catalizadores (Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola, 2013).



Catalizadores de diferentes tipos como NiMo, NiW entre otros que son por lo general soportados por alúmina, titanio, zirconio, etcétera, aumentan claramente su área superficial lo que conlleva a al aumento de especies activas a diferencia de un catalizador no soportado, pero de alguna manera al observar los resultados es posible la síntesis de nanomateriales de este tipo con propiedades que permitan la obtención de productos deseados durante la reacción.

IX.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que la hipótesis del proyecto fue confirmada. Es decir, el control de los parámetros de síntesis en el método hidrotérmico (tiempo y temperatura de síntesis) permitió la formación de nanoestructuras de NiW con propiedades fisicoquímicas que ayudan a la remoción de azufre en la reacción de HDS de DBT.

De acuerdo a los resultados de EDS, se observa ligeramente una mayor cantidad de Ni y W cuando se utiliza un tiempo mayor de síntesis (48 h) en el método hidrotérmico. Lo anterior confirma que el tiempo es un parámetro muy importante en este tipo de síntesis y define parte de las propiedades de los catalizadores obtenidos.

De acuerdo a las micrografías obtenidas mediante MET se puede mencionar que los catalizadores fueron activados a las condiciones establecidas (500 °C). Lo anterior se pudo corroborar con la presencia de franjas características de los sulfuros de W con valores de distancia interplanar muy cercana a los reportados en la literatura.

Al llevar a cabo la reacción de HDS de DBT se obtuvo una conversión de DBT de 25.7% con el catalizador NiW- 48 comparado con el 17.1% del catalizador NiW – 24. La mayor actividad del catalizador NiW-48 podría relacionarse con una mayor cantidad de Ni y W presente y la formación de una estructura tipo “trapo” (rag) que de acuerdo a reportes previos podría favorecer la presencia de vacancias de azufre y una mayor adsorción de la molécula de DBT en dichos defectos.



Al analizar los productos obtenidos de la reacción, ambos catalizadores se dirigen hacia la ruta de desulfuración directa (selectividad), ya que el producto obtenido en mayor porcentaje fue el bifenilo, además de obtener otros productos tales como: ciclohexilbenceno y biciclohexilo en un porcentaje menor. A pesar del ya conocido efecto hidrogenante del Ni, la interacción de este elemento con W modificó sustancialmente la trayectoria de reacción. Es probable que el níquel esté ocupando sitios “borde” metálicos del W favoreciendo la adsorción de la molécula de DBT y el rompimiento del enlace C-S. Sin embargo, se requiere de mayor caracterización para aclarar lo anterior.

X.- BIBLIOGRAFÍA

- A. Olivas, M. Avalos, S Fuentes. Evolution of crystalline phases in nickel-tungsten sulfide catalysts. *Material Letters*, 2000, Vol. 43 Issues 1-2, pp. 1-5.
- G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R. Chianelli. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalyst Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 2002, Vol. 208, Issue 2, pp. 117-122.
- Boonyawan Yoosuk, Chunsann Song, Jae Hyung Kim, Chawalit Ngamcharussrivichai, Pattarapan Prasassarakich. Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catal. Today*, 2010, Vol. 149 pp. 52-61.
- Blogger. (5 de Abril de 2012). *Blogspot*. Recuperado el 22 de Octubre de 2019, de <http://hidrodesulfuracion.blogspot.com/2012/>
- Chenguang Liu, Huan Liu, Changlong Yin, Xueping Zhao, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yunqi Liu. Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition-metal sulfide catalysts. *Fuel*, 2015, Vol. 154, pp. 88-94.
- Chandra Sekhar Rout, Padmashree D. Joshi, Ranjit V. Kashid, Dilip S. Joag, Mahendra A. More, Adam J. Simbeck, Morris Washington, sAroj K. Nayak Dattatray J. Late. Superior Field Emission Properties of Layered WS₂-RGO Nanocomposites. *Scientific Reports*, 2013, Vol 3:3282, pp. 1-8.
- Pradyot Patnaik, Ph.D. *Handbook of Inorganic Chemicals*. Mc. graw Hill, 2013.



- Ejemplos, E. d. (2019). *Enciclopedia de Ejemplos*. Recuperado el 23 de 11 de 2019, de <https://www.ejemplos.co/20-ejemplos-de-catalizadores-y-sus-funciones/>
- F.L. Plantega, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G. H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue. "NEBULA": A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity. En R. C. F.L. Plantega, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2003, Vol. 145, pp. 407-410.
- James H. Gary, Glenn E. Handwerk. *Petroleum Refining Technology and Economics fourth edition*. New York, EUA.: Editorial Marcel Dekker Inc., 2001.
- H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel processing Technology*, 1999, Vol. 61, pp. 5-41.
- Marwan Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided $\text{CoO-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: The reaction network. *AIChE JOURNAL*, pp. 1015-1021.
- Huan Liu, Chenguang Liu, Changlong Yin, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yongming Chai, Yunqi Liu. Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts. *Catalysis Today*, 2016, Vol. 276, pp. 46-54.
- Huerta Mata Cesar Adrian. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de NiW y su evaluación catalítica en la hidrodeshulfuración de 3 - Metil Tiofeno. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Morelia, Michoacán, México, 2018.
- Huerta Mata, Cesar Adrian. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la HDS de 4-6 DMDBT de catalizadores trimetalicos de sulfuros Ni, Mo y W soportados en sílice hexagonal mesoporosa (SBA-16) modificada con Ti. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México, 2016.
- Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., M., Qi, P.Y., Kabe, T. Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, 1993, Vol 140, Issue 1, pp. 184-189.
- J.N. Díaz de León, L.A. Zavala-Sánchez, V.A. Suárez-Toriello, G. Alonso-Núñez, T.A. Zepeda, R.I. Yocupicio, J.A. de los Reyes, S. Fuentes. Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, Vol. 213, pp. 167-176.
- J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarreal, M. Vrinat, F.J. Gil Llamias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization $\text{WS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, Vol. 323, Issues 1-2, pp. 1-6.



- J.W., C. *Concepts of Modern Catalysis and kinetics*. WILEY-VCH GmbH & Co., 2013.
- K. Byrappa, M. Y. Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing. University of Mysore, Manasagangotri Mysore, India; Tokyo Institute of technology Yokohama, Japan. New York, U.S.A, 2001.
- K.L.R. Stuart L. Soled, S. M. *Nickel molybdenumstate hydrotreating catalysts*, 2001.
- Kabe, T. I. *Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Tokyo: Kodansha and WILEY-VCH, 1999.
- Lu Wang Dr., YongnacZhang Dr., Yuliang Zhang Dr., Zongxuan Jiang Prof.- Can Li Prof. Ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuels on trimetallic NiMoW sulfide catalysts. *Chemistry-A European Journal*, 2009, Vol 15, Issue 46, pp. 12571-12575.
- Lenntech. *Lenntech*. Obtenido de www.lenntech.es/periodica/elementos/s.htm, 1998-2020.
- M. J. Vissenberg, Y van der Meer, E.J. M Hensen, V.H.J de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R van Veen. The effect of support interaction on the sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂- Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization catalysts. *Journal of catalysis*, 2001, Vol. 198, Issue 2, pp. 151-163.
- M., F. <http://www.concawe.org/Doc-ShareNoFrame/docs/1/EHFGLAFAAKADIJINK-MOLHCGCPDBY9DBYAY9DW3571KM/CEnet/docs/DLS/2002-00231-01-E>. 17 Junio de 2000.
- Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola, Manuel Arroyo Albiter, Alejandro Pérez Larios, Perla B. Balbuena, Jaime Espino Valencia. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, 2013 Vol. 133, pp. 733-743.
- V Meille, E Schulz, M Lemaire, M Vrinat. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A:General*, 1999, Issue 2, pp. 179-186.
- Mexicano, S. G. (22 de Marzo de 2017). *Servicio Geológico Mexicano*. Recuperado el 21 de Enero de 2020, de https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html
- P Michaud, J.L Lemberton, G Pérot. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of and acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 1998, Vol. 169, Issue 2, pp. 343-353.
- P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov, T. Halachev, A. Lopez Agudo. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1997, Vol. 161, Issues 1-2, pp. 105-119.



- T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 1981, Vol 67, pp. 430-445.
- Pemex. *Pemex.com*. Recuperado el 13 de 11 de 2019, de https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anuario-estadistico_2017_es.pdf. 2017.
- Pinzón, M. H. *Nuevos catalizadores para eliminacion profunda de azufre de fracciones del petróleo*. Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander., Colombia, 2001.
- R. Huirache-Acuña, F. Paraguay Delgado, M.A. Albitzer, L. Alvarez Contreras, E.M. Rivera Muñoz, G. Alonso Núñez. Synthesis and characterization of WO₃ and WS₂ hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal. *Journal Material Science*, 2009, Vol. 44, pp. 4360-4369.
- Rong Cai Xie, Jian Ku Shang. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal Material Science*, 2007, Vol. 42, pp. 6583-6589.
- Sandra L. Amaya, G. Alonso Núñez, T.A. Zepeda, S. Fuentes, Adriana Echavarría. Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction. *Applied. Catalysis B: Environmental*, 2014, Vol. 148-149, pp. 221-230.
- P. Schacht, G. Hernández, L. Cedeño, J.H. Mendoza, S. Ramírez, L. García, J. Ancheyta. Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Stabilized TiO₂. *Energy & Fuels*, 2003, Vol. 17, Issue 1, pp. 81-86.
- Skoog, D. A. Principios de análisis instrumental.. Mexico: Mc Graw Hill, 2000.
- Speight., J. G. Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies, 1 st edition, 2013.
- Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 2010, Vol. 153, Issues 1-2, pp. 1-68.
- Toshiaki Kabe, Weihua Qian, Asumi Funato, Yuzo Okoshi, Atsushi Ishihara. Hydrodesulfurization and hydrogenation on alumina-supported tungsten and nickel-promoted tungsten catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, pp. 921-927.
- W. Trakarnpruk, B. Seentrakoon. Hydrodesulfurization activity of MoS₂ and bimetallic catalysts prepared by in situ decomposition of thiosalt. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, Vol. 46, pp. 1874-1882.
- Wauquier, J. P. El refinado del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Instituto Superior de Energía, 2004.



Xiao Chen, Junhu Wang, Kaixuan Uang, Changgong Meng, Christopher T. Williams, Changhai Liang. Structure Investigation and Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Properties of Fe-Substituted Ni-Si Intermetallics. *Journal Physical Chemistry C*, 2015 pp. 29052-29061.

Yangchun Yu, Weng Zeng, Mengxue Xu, Xianghe Peng. Hydrothermal synthesis of $WO_3 \cdot H_2O$ with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, Vol. 79, pp. 127-132.

XI.- ANEXOS

- ANEXO A
- Cálculos para método hidrotérmico

Metatungstato de amonio $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$

P.M = 2956.3

Gramos necesarios = 36.95375

Moles necesarios = 0.15

Pesar 36 g de Metatungstato de amonio (MTA)

Medir 30 ml de Agua destilada

Mezclar el MTA con el agua desionizada a 60°C y 350 rpm.

Para preparar el HNO_3 a 2.2 M:

50 ml 2.2 N de HNO_3 65 % de pureza $\rho = 1.39$ gr/ml.

$$N = \frac{\# Eq.}{V (1 l de solución)}$$

$$\left(\frac{2.2 Eq.}{1 l de solucio} \right) \left(\frac{63 g de HNO_3}{1 Eq.} \right) = \left(\frac{138.6 g de HNO_3}{1 l de solución} \right)$$



$$\left(\frac{138.6 \text{ g de HNO}_3}{1 \text{ l de solución}}\right) \left(\frac{100 \text{ g de solución comercial}}{65 \text{ g de HNO}_3}\right) = \frac{213 \text{ g de solución comercial}}{1 \text{ l de solución}}$$

$$\rho = \frac{m}{V}; V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{213 \text{ g de solución comercial}}{1.39 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = \frac{153.24 \text{ ml de solución comercial}}{1 \text{ l de solución}}$$

$$\text{Volumen de HNO}_3 \text{ necesario} = \left(\frac{153.24 \text{ ml. solución comercial}}{1 \text{ l de solución}}\right) (0.05 \text{ l}) = 7.671 \text{ ml de HNO}_3$$

- Preparamos solución de 2.2 M

Utilizamos 7.67 ml de HNO₃ se aforaron a 50ml.

- Se le adicionó 1.5 ml de HNO₃ al agua desionizada con el metatungstato y se obtuvo un pH alrededor de 1. (anterior a esto se tenía un pH de 2 aproximadamente).

- Se removió la mezcla de MTA, agua desionizada y el HNO₃ por alrededor de 30 minutos.

- Introducimos a la mufla la mezcla anterior:

$$tn_1 = \frac{\text{Temp. a alcanzar} - \text{Temp. Inicial}}{\text{Rampa} \left(\frac{10^\circ\text{C}}{\text{min}}\right)} = \frac{180 - 25^\circ\text{C}}{\frac{10^\circ\text{C}}{\text{min}}} = 155 \text{ min. (2 hrs. 35 min.)}$$

Comienza meseta (180°C, termina meseta 24 hrs.)

Baja de 180° a 20°C (aproximadamente en 1 hr.)

Apagar el equipo (mufla) aprox. A las 10:00 p.m del 7 de noviembre

Dejar enfriar la autoclave.

Al día siguiente sacar el material obtenido y se procede a pesar el material obteniéndose 4.36 g de WO₃ (óxido de tungsteno – 3 o trióxido de tungsteno)

$$tn = \frac{450 - 25^\circ\text{c}}{\frac{1^\circ\text{c}}{\text{min}}} = 425 \text{ min (7 h y 5 min.)}$$



A 450°C durar aprox. 4 horas

- Se introducen los 4.36 g de trióxido de tungsteno a la mufla para calcinarlo.

- Después de calcinarlo se obtuvieron 4.257 g (a 450 °C).

- ANEXO B

- Cálculo de impregnación del WO₃ – 24h

Prepara la solución

1 g de WO₃

231.4 g/mol de WO₃

$$\frac{1 \text{ g}}{231.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.3215 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{Ni}{Ni + W} = 0.41$$

$$Ni = 0.41 (Ni + W)$$

$$Ni - 0.41 Ni = 0.41 w$$

$$Ni (0.59) = 0.41 w$$

$$Ni = \frac{0.41}{0.59} w$$

$$Ni = 0.694915 w$$

$$Ni = 0.694915 (4.3215 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 3.003 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P.M \text{ Cloruro de Niquel (NiCl)} = 129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (3.003 \times 10^{-3}) = 0.3891 \text{ g de NiCl}_2$$

67.5 g de NiCl₂ → 100 ml de agua

0.3891 g de NiCl₂ → 0.5764 ml de agua



Para 2.13 g de WO_3 (de 4.257)

$$\frac{2.13 \text{ g}}{231.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9.2048 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{Ni}{Ni + W} = 0.41$$

$$Ni = 0.41 (Ni + W)$$

$$Ni = 0.41 Ni + 0.41 W$$

$$Ni - 0.41 Ni = 0.41 W$$

$$0.59 Ni = 0.41 W$$

$$Ni = \frac{0.41}{0.59} W$$

$$Ni = 0.6949 W$$

$$Ni = 0.6949 (9.2048 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 6.3964 \times 10^{-3}$$

$$P.M \text{ Cloruro de níquel (NiCl)} = 129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (6.3964 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 0.8289 \text{ g de NiCl}_2$$

67.5 g de $NiCl_2$ \longrightarrow 100 ml de agua

0.8289 g de $NiCl_2$ \longrightarrow 1.228 ml de agua

- Se deja reposar por una noche para que entren en contacto y descomponer el Cloruro de níquel.

- Después de dejar reposar el óxido de Tungsteno con el Cloruro de Níquel aprox. 24 horas, hacemos un precalentamiento para remover cierta cantidad de agua y después colocarlo en la mufla y realizar la calcinación.

- Se mete a la mufla inicia a 25°C debe ir a 350°C por 2 horas.

$$tn = \frac{350 - 25^\circ C}{1^\circ C} = 325 \text{ min (5 h y 25 min) De 25 a } 350^\circ C$$

- Se procede a pesar la muestra de WO_3 y agua, obteniendo un peso de 5.7263 g. Se calcina a 450 °C.



$$t = \frac{450 - 25^{\circ}\text{C}}{1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}} = 425 \text{ min (7 h y 5 min)}$$

Rampa a 450°C dura aprox. 4 h

- ANEXO C

- Cálculo de impregnación del WO₃ – 48h

2.86 g de WO₃ (De 572 / 2)

$$\frac{2.86 \text{ g}}{231.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.2359 \times 10^{-2}$$

$$Ni = 0.41 (Ni + W)$$

$$Ni = 0.41 Ni + 0.41 W$$

$$Ni - 0.41 Ni = 0.41 W$$

$$0.59 Ni = 0.41 W$$

$$Ni = \frac{0.41}{0.59} W$$

$$Ni = 0.694915 W$$

$$Ni = (0.694915)(1.2359 \times 10^{-2}) = 8.5882 \times 10^{-3}$$

$$P.M \text{ Cloruro de níquel (NiCl}_2) = 129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (8.5882 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 1.1129 \text{ g NiCl}_2$$

67.5 g de NiCl₂ → 100 ml. de agua.

1.1129 g de NiCl₂ → 1.6487 ml. de agua ≈ 1.7 ml de agua.

- Se sacó la muestra de la mufla con un peso de 4.5478 g

- Preparar la solución para el cálculo de impregnación.

2.27 g de WO₃ (De 454 / 2).



$$\frac{2.27 \text{ g}}{231.4 \text{ g mol}} = 9.8098 \times 10^{-3}$$

$$Ni = 0.41 (Ni + W)$$

$$Ni = 0.41 Ni + 0.41 W$$

$$Ni - 0.41 Ni = 0.41 W$$

$$0.59 Ni = 0.41 W$$

$$Ni = \frac{0.41}{0.59} W$$

$$Ni = 0.694915 W$$

$$Ni = (0.694915)(9.8098 \times 10^{-3}) = 6.8169 \times 10^{-3}$$

$$P.M \text{ Cloruro de níquel } (NiCl_2) = 129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(129.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (6.8189 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 0.8834 \text{ g de } NiCl_2$$

67.5 g de $NiCl_2$ \longrightarrow 100 ml de agua.

0.8834 g de $NiCl_2$ \longrightarrow 1.3087 ml de agua.

- Para 2.2753 g de WO_3 ----- 0.8834 g de $NiCl_2$

- Para 2.2786 g de WO_3 ----- 0.8838 g de $NiCl_2$

Después de dejar impregnándole el $NiCl_2$ al WO_3 durante toda la noche y parte del día.

- Pre calentamos las muestras durante 25 minutos la primera muestra a 155°C y la segunda a los 30 minutos a 160°C . Después se pasa a calcinar en la mufla.

Se mete a la mufla inicia a 25°C y llegara a 350°C por 2 horas.

$$tn = \frac{350^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}}{1 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min.}}} = 325 \text{ min. (5 h y 25 min) De } 25 \text{ a } 350^\circ\text{C}$$



- **ANEXO D**

- **Activación de los catalizadores NiW**

Muestra # 1

Ácido Clorhídrico de 0 a 10 en 49 segundos aproximadamente.

Hidrogeno de 0 a 10 en aproximadamente 9 segundos.

Termopar tipo K para temperaturas de hasta 1100°C.

Tubo de cuarzo que resiste hasta 900°C (se utilizaran 500°C)

- Se pesó 1.1356 g de la Muestra # 1

Inicio el tratamiento a las 10:40 a.m.

Condiciones del Sulfurador

Rampa de 25 a 500 °C= 3 horas.

Mantenerlo a 500 °C= 5 horas.

Enfriado = 2 horas.

Obtenemos de la Muestra # 1, después de activarla un peso de 0.9652 g.

Rxn de HDS/NiW

- Se colocan en el reactor 0.5 g de catalizador NiW en 75 ml de Decalina y 2.7 g de DBT. Se purgó 3 veces a 480 psi, con atmósfera final de 100 psi a 400 rpm. Y temperatura de 350°C.

REACTOR

Hora	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Presión del equipo (Psi)	Presión manométrica (Psi)
13:00	0.0	347	60	440
13:30	0.5	347	60	440
14:00	1.0	348	100	440
14:30	1.5	349	100	440
15:00	2.0	349	100	440
15:30	2.5	350	160	440
16:00	3.0	350	170	440
16:30	3.5	350	230	440
17:00	4.0	350	260	440
17:30	4.5	350	260	440
18:00	5.0	350	260	440



Muestra # 2

Ácido Clorhídrico de 0 a 10 en 50 segundos aproximadamente.

Hidrogeno de 0 a 10 en aproximadamente 9 segundos.

Termopar tipo K para temperaturas de hasta 1100°C.

Tubo de cuarzo que resiste hasta 900°C (se utilizaran 500°C)

- Se pesó 1.37 gr. de la Muestra # 2

Inicio el tratamiento a las 9:05 a.m.

Obtenemos de la Muestra # 2, después de activarla un peso de 1.31 g

Rxn de HDS/NiW

- Se colocan en el reactor 0.5 g de catalizador NiW en 75 ml de Decalina y 2.7 g de DBT. Se purgó 3 veces a 120 psi, con atmósfera final de 100 psi a 400 rpm. y temperatura de 350°C.

Hora	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Presión del equipo (Psi)	Presión manométrica (Psi)
12:30	0.0	346	310	420
13:00	0.5	346	310	420
13:30	1.0	347	330	420
14:00	1.5	347	360	420
14:30	2.0	348	370	420
15:00	2.5	349	370	420
15:30	3.0	348	370	420
16:00	3.5	349	380	420
16:30	4.0	349	390	420
17:00	4.5	349	360	420
17:30	5.0	349	320	420