



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE FOSFURO DE  
NIQUEL/COBALTO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA  
HIDRODESULFURACIÓN (HDS) DE DIBENZOTIOFENO (DBT)”

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERIA QUIMICA

**PRESENTA:**

**IQ. CHRISTIAN JESUS BUCIO DORIA**

**ASESOR: DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA (FIQ, UMSNH)**

**CO-ASESOR: DR. GABRIEL ALONSO NUÑEZ (CNYN, UNAM)**

**MORELIA, MICHOACAN, SEPTIEMBRE 2017**



---

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE FOSFURO DE  
NIQUEL/COBALTO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA  
HIDRODESULFURACIÓN (HDS) DE DIBENZOTIOFENO (DBT)”**

# *Dedicatoria*

## *A mis padres*

*Por el apoyo incondicional dado a lo largo de mi formación personal y profesional.*

## *A mis hermanos*

*Por apoyarme siempre que los necesite en todo momento.*

## *A mi abuela*

*Que me apoyo incondicionalmente en todo momento, por sus enseñanzas, consejos y regaños que fueron muchos, pero me sirvieron.*

*Para toda mi familia por el amor y cariño que me han dado siempre.*

## *Agradecimientos*

*A conacyt, por el apoyo económico para la realización de este proyecto de Tesis.*

*Al programa de posgrado en ingeniería química de la facultad de ingeniería química de la universidad michoacana de san nicolás de hidalgo, por el espacio que me dio para realizar mi tesis.*

*A mis asesores el Dr. Rafael Huirache Acuña y Gabriel Alonso por su tiempo y dedicación para que tuviera una total comprensión en mi proyecto de tesis.*

*A mis padres:*

*J. Jesús Bucio Vazquez y Ana Bertha Doria Ramirez*

*Por que gracias a su guía y apoyo he llegado a realizar uno de los anhelos más grandes de mi vida, fruto del inmenso apoyo, amor y confianza que en mi se deposito y con los cuales he logrado terminar mis estudios profesionales que constituyen el legado más grande que pudiera recibir y por lo cual les viviré eternamente agradecido.*

*A mi abuela:*

*Maria del Refugio Vázquez Valente.*

*Por aguantarme estos casi 8 años que estado con ella, que a sido un ejemplo para mi por sus ganas de vivir, no rendirse jamás y superarse siempre. Por sus regañóns que han sido muchos que hasta me ha corrido de su casa, pero nunca me fui, por todo gracias abuela.*

*A mis amigos:*

*Que me han enseñado a valorar y respetar su amistad, a comprender la importancia de la sinceridad y humildad en este juego que es la vida. Gracias por los buenos momentos que he pasado con ustedes, gracias por la incalculable cantidad de risas y sinsabores que hemos compartido juntos.*

ÍNDICE	PÁG.
<b>Resumen</b> .....	13
<b>Abstract</b> .....	14
<b>I. Introducción</b> .....	15
<b>II. Justificación de la Investigación</b> .....	17
<b>III. Objetivos</b> .....	19
3.1. Objetivo General.....	19
3.2. Objetivos Específicos.....	19
<b>IV. Hipótesis</b> .....	20
<b>V. Marco Teórico</b> .....	21
5. 1.- Petróleo.....	21
5. 2.- El Azufre y sus efectos al ambiente .....	22
5. 3.- Regulaciones ambientales .....	23
5. 4.- Hidrotratamiento (HDT) del petróleo .....	25
5. 5.- El proceso de hidrodesulfurización (HDS).....	28
5. 6.- Los Catalizadores .....	31
5. 6. 1.- Componentes de un catalizador .....	31
5. 7.- Desarrollo de catalizadores para HDS .....	32
5. 7. 1. Sulfuros de metales de transición .....	32
5. 7. 2.- Fosfuros de metales de transición .....	33
5. 8.-Métodos de obtención de Fosfuros de metales de transición .....	34
5.8.1.- Método Solvotérmico .....	35

5.8.2.- Método Sonoquímico .....	36
5. 9. - Técnicas de caracterización .....	39
5. 9. 1.- Difracción de rayos X .....	39
5. 9. 2.- Área superficial específica mediante fisisorción de N <sub>2</sub> (BET).....	40
5. 9. 3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	43
5. 9. 4.- . Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	44
5. 9. 5.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
5. 10. - Cromatografía de gases .....	46
5. 11.- Determinación de la constante de velocidad de reacción.....	47
5. 12.- Cálculo de la selectividad catalítica .....	49
<b>VI.- Metodología</b> .....	<b>50</b>
6. 1.- Método Solvotérmico .....	50
6. 2.- Método Sonoquímico .....	55
6. 3.- Tratamiento térmico.....	59
6. 4.- Caracterización de los materiales .....	59
6. 4. 1.- Área superficial específica mediante fisisorción de N <sub>2</sub> (BET)....	59
6. 4. 2.- Difracción de Rayos X (DRX).....	60
6. 4. 3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	61
6. 4. 4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
6. 4.- Activación de los catalizadores (hidrogenación de los materiales).....	62

6. 5.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).....	63
<b>VII.- Análisis y Discusión de Resultados.....</b>	<b>64</b>
7. 1.- Área superficial específica mediante fisorción de N <sub>2</sub> (BET).....	64
7. 2.- Difracción de rayos X (DRX).....	65
7. 3. - Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	68
7. 4. - Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	71
7. 5.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).....	75
<b>VIII.- Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>81</b>
<b>IX.- Bibliografía.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>88</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.....	28
Figura 2. Clases de compuestos con azufre presentes en el petróleo crudo. ....	29
Figura 3. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT.....	30
Figura 4. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición. ....	33
Figura 5. Estructuras de prisma triangular y tetradecaedral en fosfuros. ....	34
Figura 6. Equipo para método Solvotérmico. ....	35
Figura 7. Sistema de sonda de ultrasonido para síntesis de materiales por Sonoquímico, baño de ultrasonido (a), sonda de ultrasonido de inmersión directa (b). ....	36
Figura 8. Formación de burbujas por cavitación acústica. ....	38
Figura 9. Esquema de la deducción de la ley de Bragg. ....	40
Figura 10. Adsorción física del nitrógeno. ....	41
Figura 11. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción. ....	42
Figura 12. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) ....	43
Figura 13. Microscopio electrónico de barrido (SEM). ....	45
Figura 14. a) Toma de muestras del reactor y b) Cromatógrafo de gases. ....	46
Figura 15. Catalizador CoP sintetizado por el método Solvotérmico ....	51
Figura 16.a) Autoclave b) Catalizador NiP sintetizado por el método Solvotérmico. ....	53
Figura 17. a) Preparación del catalizador b) Catalizador CoP sintetizado por el método Sonoquímico.....	55
Figura 18.a) Equipo de Sonoquímica. b) Catalizador NiP sintetizado por el método Sonoquímico.....	57
Figura 19. Horno tubular. ....	59
Figura 20. a) Equipo de secado de las muestras b) Equipo de fisisorción de N <sub>2</sub> (BET). .	60
Figura 21. a) Difractómetro de polvos Philips X'Pert, b) Preparación y c) Colocación de muestras en el equipo.....	60

Figura 22. a) TEM, b) Colocación de muestra, c) Colocación de muestra en el equipo. ...	61
Figura 23. a) SEM, b) Colocación de muestras en el equipo. ....	62
Figura 24. Proceso de activación ex situ, de los catalizadores de fosfuros de Ni/Co. ....	62
Figura 25. Reactor Parr 4848. ....	63
Figura 26. Esquema de reactor por lotes. ....	63
Figura 27. Difractograma de Fosfuro de Niquel sintetizado por metodo Solvotérmico y Sonoquímico .....	65
Figura 28. Difractograma de Fosfuro de Cobalto sintetizado por metodo Solvotérmico y Sonoquímico. ....	67
Figura 29. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores a)CoP sonoquímico, b) CoP solvotérmico, c) NiP sonoquímico y d) NiP solvotérmico...	69
Figura 30. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en los catalizadores a)CoP sonoquímico, b) CoP solvotérmico, c) NiP sonoquímico y d) NiP solvotérmico. ...	70
Figura 31. Imágenes de TEM de Fosfuro de Níquel Solvotérmico.....	71
Figura 32. Imágenes de TEM de Fosfuro de Níquel Sonoquímico. ....	72
Figura 33. Imágenes de TEM de Fosfuro de Cobalto Solvotérmico. ....	73
Figura 34. Imágenes de TEM de Fosfuro de Cobalto Sonoquímico. ....	74
Figura 35. Conversión de DBT de los catalizadores CoP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.. ....	77
Figura 36. Conversión de DBT de los catalizadores NiP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.. ....	77
Figura 37. Selectividad de los catalizadores CoP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico. ....	78
Figura 38. Selectividad de los catalizadores Ni <sub>2</sub> P sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.. ....	79
Figura 39. Gráfica de tiempo vs conversión de DBT de los catalizadores Ni <sub>2</sub> P y CoP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico. ....	80

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados del análisis de adsorción de N <sub>2</sub> .....	64
Tabla 2. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.....	76
Tabla 3. Resultados cinéticos y rutas de reacción en los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.....	78

## NOMENCLATURA

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
SEM	Microscopy Electron Scanning (Microscopía Electrónica de Barrido)
DRX	Difracción de Rayos X

HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalización
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno

## RESUMEN

El campo de la catálisis se vigoriza continuamente por el descubrimiento de nuevos materiales catalíticos. Los Fosfuros de metales de transición representan un grupo de compuestos que se ha demostrado tienen una excelente actividad para la hidrodesulfuración (HDS). La estructura de los fosfuros de metal está basada en prismas trigonales, que bien pueden acomodar grandes átomos de fosfuros relativamente. Los prismas son similares a los de los sulfuros, pero los fosfuros no cristalizan en estructuras en capas y son conductores metálicos. La falta de capas conduce a una morfología más cristalina isotrópico y potencialmente mejor exposición de la superficie átomos de metal a los reactantes de fase de líquido.

Los fosfuros que se utilizaron en este proyecto fueron *Fosfuro de Níquel (Ni<sub>2</sub>P)* y *Fosfuro de Cobalto (CoP)*, se prepararon por dos diferentes métodos Solvotérmico y Sonoquímico, utilizando precursores que no se han reportado en la literatura. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido. La actividad catalítica de los fosfuros en la reacción de HDS del Dibenzotiofeno a 320°C y 54.42 atm siguió el orden Ni<sub>2</sub>P Solvotérmico > CoP Solvotérmico > CoP Sonoquímico > Ni<sub>2</sub>P Sonoquímico con preferencia por la trayectoria de desulfuración directa (DSD).

### Palabras clave

Catálisis, Fosfuros de metales de transición, Hidrodesulfuración (HDS), Actividad catalítica, Dibenzotiofeno (DBT).

## ABSTRACT

The field of catalysis is continually invigorated by the discovery of new catalytic materials. Transition metal phosphides represent a group of compounds that have been recently shown to have an excellent activity for hydrodesulfuration (HDS).

The structure of the Metal phosphides is based on trigonal prisms, which may well accommodate large phosphides atoms relatively. The prisms are similar to those of sulfur, but phosphides do not take in layered structures and are metallic. The lack of layers leads to a more crystalline morphology isotropic and potentially better exposure of the surface metal atoms to the liquid phase reactants.

The phosphides that were used in this project were phosphide of Nickel ( $Ni_2P$ ) and phosphide of cobalt (CoP) were prepared by two different methods Solvotermico and Sonoquimico. Using precursors that have not been reported in the literature. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy. The catalytic activity of the phosphides for HDS Dibenzotiofeno to 320°C and 54.42 ATM Desulfuration Direct followed in order of Ni<sub>2</sub>P Solvotermico > CoP Solvotermico > CoP Sonoquimico > Ni<sub>2</sub>P Sonoquimico. All having a very good performance in the removal of sulfur

### Keywords

Catalysis, Transition metal phosphides, Hydrodesulfuration (HDS), Catalytic activity, Dibenzotiofeno (DBT).

## I. INTRODUCCIÓN

Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos (Pemex, 2013). Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente, todos estos combustibles se producen a partir del petróleo. El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en SO<sub>x</sub>, el cual provoca serios daños al medio ambiente. Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más altos (Nares, E., 2012). Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales metas de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores. El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que con ello se puede mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión. Uno de los procedimientos para la desulfurización profunda, en la cual se basa este proyecto de investigación es el incremento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores (Nares, E., 2012).

Durante los últimos 50 años, sólo pequeño incremento en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT. Lo anterior se logró optimizando la estructura de la “fase activa” y las propiedades del soporte de alúmina (Plantenga y col., 2001). Sin embargo, la composición difícilmente cambió (Whitehurst y col., 1998).

Por tal motivo es necesario el estudio de nuevas fases activas y materiales que puedan ser utilizados como soportes catalíticos, lo anterior permitirá el desarrollo de una nueva generación de catalizadores con alta actividad para la reacción de HDS.

Respecto a fases activas diferentes de las convencionales (sulfuros de metales de transición), (T. Oyama y col. 2009) presentaron un resumen de las propiedades y características que muestran los fosfuros de metales de transición. De acuerdo al estudio los materiales mencionados son particularmente activos para reacciones de HDS y resistentes a compuestos de azufre y nitrógeno debido a una fuerte interacción entre el metal y el fósforo. Motivados por lo anterior, en el presente proyecto se estudian fosfuros de Níquel/Cobalto como fase activa y su evaluación catalítica en la HDS de DBT. La elección del Níquel o Cobalto como metal de transición para formar la fase activa está relacionada con sus propiedades de transferencia de electrones la cual es importante en reacciones catalíticas, además de su relativo bajo costo comparado con otros metales de transición (T. Oyama y col. 2009).

El uso de fosfacenos como fuente fósforo no se ha investigado aún, lo cual abre una oportunidad en la generación de conocimientos en el campo de síntesis de catalizadores para hidrodesulfuración.

## II. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

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. Es bien conocido que a partir de la refinación del petróleo se obtienen los combustibles de transporte. Recientemente, se ha reglamentado que el contenido de azufre en diésel y gasolina disminuya a menos de 10 ppm (ultra bajo azufre). Aunque los niveles de azufre impuestos son benéficos desde el punto de vista ambiental, el lograrlo representará un reto debido a que cada vez se utiliza un mayor porcentaje de crudos pesados en la elaboración de combustibles.

Por su naturaleza los crudos pesados contienen un mayor número de “impurezas”; entre las impurezas principales se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno ( $N_2$ ) y azufre (S), 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 ( $NO_x$ ,  $SO_x$ ). Actualmente la calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles, lo anterior justifica las exigencias en las regulaciones ambientales impuestas para los combustibles.

El renovado interés en el campo de investigación de diésel con ultra bajo azufre es manejado como una necesidad para adquirir un entendimiento de los diferentes factores que influyen ampliamente en la desulfuración de diésel con dichas características y también para encontrar un proceso de producción de diésel con ultra bajo nivel con el beneficio de costo-efecto.

Los catalizadores utilizados actualmente basados en sulfuros de metales de transición no resuelven el problema de los requerimientos ambientales respecto a la composición de azufre en las corrientes de gasolina y diésel.

La síntesis de catalizadores basados en fosfuros de níquel y cobalto abre un panorama de aplicaciones muy amplio en diferentes áreas. Los conocimientos que se generen con los estudios propuestos tendrán gran importancia en la creación de bases científicas para la

preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental.

### III. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo General

Desarrollar catalizadores a base de fosfuro de níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) y cobalto ( $\text{CoP}$ ) y evaluar su actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT).

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Definir y encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para preparar catalizadores a base de fosfuros de níquel y cobalto (fase activa) utilizando dos métodos: Solvotérmico y Sonoquímico.
- Obtener información de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante el uso de diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X, fisisorción de  $\text{N}_2$ , microscopía electrónica de transmisión y barrido.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre de una molécula modelo presente en el petróleo.
- Definir y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados obtenidos.

#### **IV. HIPÓTESIS**

Utilizando los métodos de síntesis, Solvotermal y Sonoquímico se obtendrán catalizadores a base de fosfuros de níquel y cobalto con propiedades fisicoquímicas tales que favorecen la actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

## V. MARCO TEÓRICO

### 5.1. El petróleo

El petróleo es un líquido natural constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos y del que se obtienen productos utilizables con fines energéticos o industriales, como gasolina, el queroseno o el gasóleo (Española, 2014)

Desde principios del siglo XX dos nuevos recursos geológicos vinieron a sustituir al carbón como principal fuente de energía: el petróleo y el gas natural. Además, el petróleo proporcionó los hidrocarburos que sirven para sintetizar un sinnúmero de compuestos químicos nuevos y los petroquímicos, que constituyen materiales esenciales en la industria y en la vida actual. Estos recursos geológicos comprenden el grupo de recursos no renovables de la tierra, puesto que los procesos geológicos para su formación requieren millones de años (Aburto., y col., 2003).

En general, los compuestos parafínicos (lineales, ramificados, cíclicos, aromáticos y especies complejas) son los más abundantes, tanto en el petróleo líquido como en el gas natural. La composición media elemental puede ser de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de la suma de elementos azufre, oxígeno y nitrógeno, y varios elementos metálicos. En general, los constituyentes más importantes son compuestos orgánicos azufrados, pero también hay azufre inorgánico como azufre elemental, ácido sulfhídrico y pirita, (Tissot, 1984). El compuesto inorgánico conocido como pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) está presente como partículas discretas y, por tanto se puede someter a remoción física mediante el lavado por gravedad. El azufre en forma orgánica está químicamente enlazado en el carbón; por tanto se requieren procesos químicos más complicados y costosos para eliminarlo (Wark & Warner, 2010)

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

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

- Crudo Olmeca. Se clasifica como superligero, con densidad de 39.3 °API y con un 0.8 % en peso de azufre.
- Crudo Istmo. Se clasifica como ligero, con densidad de 33.6 °API y con un contenido de azufre de 1.3 % en peso.
- Crudo Maya. Este tipo de crudo está situado en los crudos pesados, con densidad de 22 °API y con un contenido de azufre de aproximadamente 3.3 % en peso (Rana y col., 2004).

El crudo Maya representa más del 50 % de la producción total de crudo en México (López-Salinas et al., 2005), se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Actualmente, las refinерías de México operan con mezclas de crudo (55-60% istmo y 45-40% Maya).

## **5.2. El Azufre y sus efectos al ambiente**

La cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo tiene la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” (Stiefel, y col., 1986; Park, y col., 1997; Favennec, 2005)

Entre las impurezas principales, están diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo ya que provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores, así como corrosión en equipos; al realizarse la reacción de combustión estos compuestos se convierten en gases contaminantes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) generando severos daños al medio ambiente (Takatsuka, y col., 1997; Furimsky & Massoth, 1999)

En los problemas de la contaminación del aire es importante la capacidad que tiene el SO<sub>2</sub> gaseoso para reaccionar ya sea fotoquímica o catalíticamente con otros contaminantes atmosféricos formando dióxido de azufre el cual se convierte parcialmente a ácido sulfúrico o trióxido de azufre y sus sales. El trióxido de azufre forma ácido sulfúrico con la humedad

del aire; las diminutas gotas de ácido sulfúrico formadas, además de ser altamente corrosivas, tienden a reducir la visibilidad al dispersar y absorber la luz, ya que forman parte de las brumas que se observan en las ciudades contaminadas; fenómeno causante de la lluvia ácida. (Gómez Orozco, 2014)

Estudios recientes muestran de manera consistente que la mezcla de emisiones de  $\text{SO}_2$  provenientes de fuentes industriales y fuentes vehiculares, presentes con mayor frecuencia en las áreas urbanas, causan un aumento en la mortalidad total en adultos mayores por padecimientos cardiovasculares y respiratorios (10 a 18 casos aprox.) y eleva el ingreso a los servicios de emergencia (19-22) por causas respiratorias y obstrucción crónica pulmonar a niveles por debajo de la media anual 0.017 ppm o  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (promedio anual) (Scwartz, J. S. C. y col., 1992).

### **5.3. Regulaciones ambientales**

Hoy en día, la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los centros reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono ( $\text{O}_3$ ) (Pinzón, y col., 2001)

En 1994 se publicó por primera vez en México una norma oficial Mexicana, la NOM-086-SEMARNAT-1994 “Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”. Desde que se expidió la citada norma ha habido cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances en la mejora de la calidad de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, uno de ellos es el dejar de producir la gasolina Nova y producir ahora la denominada Premium, entre otros (SENER, 2012)

El 29 de julio de 2005 el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales aprobó el Proyecto PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, para que se publicara en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública, la cual se aprobó y fue publicada en definitiva el 15 de diciembre de 2005.

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

A partir de la publicación de la presente norma entra en vigor la producción del combustible Diesel de Ultra Bajo Azufre (DUBA), proyecto realizado en Pemex con finalidad de reducir al máximo las emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera. Anteriormente la gasolina Pemex Premium, oscilaba entre 250 y 300 ppm de azufre, logrando su disminución de acuerdo a la Norma que establece contenidos de 30 promedio y 80 máximo; la gasolina Pemex Magna, que llegaba a tener hasta 1000 ppm, también logró su disminución en contenido de azufre llegando a niveles de 30 promedio y 80 máximo de azufre; mientras que en el caso del diesel, que es una de las modificaciones más importantes realizadas ya que es el principal emisor de partículas suspendidas en las zonas metropolitanas, las reducciones fueron de 500 ppm a 15 ppm de azufre. Los combustibles con ultra bajo contenido de azufre garantizan mayor durabilidad a los sistemas avanzados

de control de emisiones, lo que abre la posibilidad de que las armadoras nacionales manufacturen automóviles con tecnología de vanguardia, con niveles de prácticamente cero de contaminación que se mantienen durante toda la vida útil de la unidad. Lo anterior, se traducirá en una reducción de las emisiones vehiculares y de la concentración de contaminantes en la atmósfera, una menor exposición a la población y, por lo tanto, una disminución de los efectos en la salud (PEMEX, 2013). Sin embargo, las normas de calidad de combustibles Europeas, Japonesas y de Estados Unidos, entre otras, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel, manejando niveles máximos permisibles de emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera inferiores a los permitidos en la República Mexicana (INE, 2012).

#### **5.4. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo**

Debido a su origen orgánico, el petróleo contiene un porcentaje de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados que tienen un efecto perjudicial en los catalizadores utilizados en el proceso de refinación y en la calidad de los productos terminados.

Por lo tanto, las fracciones del petróleo se someten a una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica conocidos como procesos de hidrotratamiento (HDT) (Partida, 2006).

El hidrotratamiento es un proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210  $\text{kg/cm}^2$ , en presencia de catalizadores diversos (Topsøe, y col., 1997)

En 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 (Kabe et al., 1999). El HDT consiste principalmente de las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM, y HID, las cuales se mencionan brevemente a continuación:

- Hidrodesulfurización (HDS). Es 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.
- Hidrodesnitrogenación (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 ó compuestos quelantes, los cuales, durante los procesos de conversión pueden depositarse en los catalizadores en forma de sulfuros de metales de transición ( $Ni_3S_2$ ,  $V_3S_4$  y  $V_2S_3$ ). Esta deposición envenena el material catalítico disminuyendo la cantidad de sitios activos e impidiendo el transporte de los reactantes por efecto del eventual bloqueo de los poros (Topsøe y col., 1996; Gosselink 1998).

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en dos tipos:

- Heterocíclicos: Se llama compuestos heterocíclicos a aquellos que, además de carbono e hidrógeno, poseen al menos un átomo de otro elemento (denominado heteroátomo) formando parte del anillo. Algunos de estos compuestos son aquellos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.

- No-heterocíclicos: No existe un ciclo o anillo donde el heteroátomo esté presente, más bien se observan como compuestos lineales, ejemplos de ellos son los tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- 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.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre son presentados en la Figura 1.

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

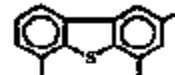
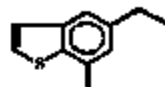
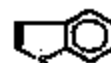
**Compuestos Sulfurados:  
Tioles (mercaptanos), sulfuros  
y disulfuros**

R-SH

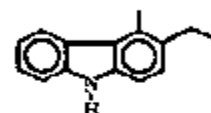
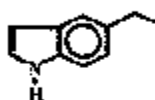
R-S-R'

R-S-S-R'

**Tiofenos, benzotiofenos y  
dibenzotiofenos**



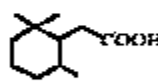
**Compuestos con nitrógeno:  
Pirrole, indoles y carbazoles**



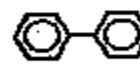
**Piridina, quinolinas y acridinas**



**Compuestos oxigenados:  
Furano, ácidos carboxílicos y fenoles**



**Aromaticos:  
Benceno, tetralina y bifenilo**



**Naftalenos y antraceno**



**Fenantrenos y pireno**

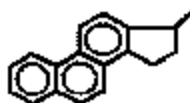


Figura 1. Compuestos que contienen azufre y nitrógeno presentes en el petróleo.

## 5.5. El proceso de hidrodesulfurización (HDS)

La hidrodesulfurización es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar algunos tratamientos de refinamiento del petróleo, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado o desintegración. Los componentes químicos que se

encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) y anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ), que luego de la combustión a más de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , se transforman en ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

El proceso de hidrodesulfurización consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno a alta temperatura y catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible con la menor cantidad de azufre y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Para obtener una idea más certera sobre el proceso de hidrodesulfurización, se han llevado a cabo algunos estudios sobre compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo, suelen ser divididos en cinco clases -tioles, sulfuros, tiofenos, benzotiofeno y dibenzotiofeno (figura 2) (Landau, 1997):

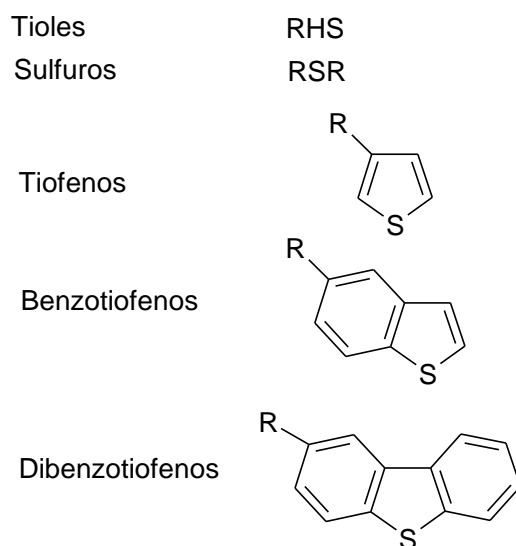


Figura 2. Clases de compuestos con azufre presentes en el petróleo crudo. (Landau, 1997)

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 3):

- 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).

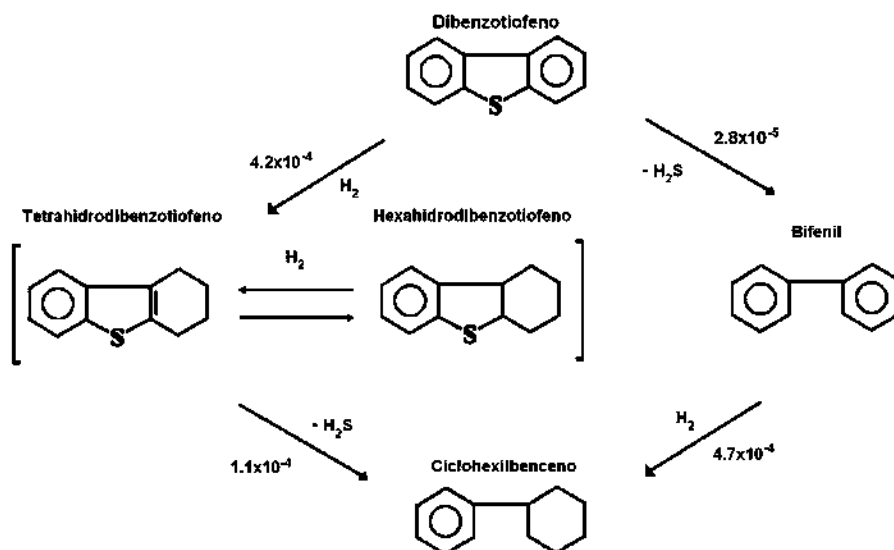


Figura 3. Rutas de reacción propuestas para la HDS de DBT. (Houlla y col., 1978)

- La hidrogenación: 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) ó 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) (Houlla y col., 1978)

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 y col., 1999).

## 5.6. Los Catalizadores

Entendemos por *Catálisis* el proceso por el cual se incrementa o disminuye la velocidad global de una reacción en presencia de un *catalizador*. Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio (Fogler, 2008); las sustancias que reducen la velocidad de una reacción se denominan *catalizadores negativos* o *inhibidores*. A su vez aquellas que aumentan la velocidad de una reacción son *catalizadores positivos* o *promotores*, y las que desactivan la catálisis se denominan *venenos catalíticos*.

### 5.6.1 Componentes de un catalizador

Los cuatro componentes de un catalizador son:

*Fase activa*: Es la fase directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

*Soporte o portador*: Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta, o tener resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas. En algunos casos el soporte puede actuar también como la fase activa. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos.

*Promotor*: Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales*, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

*Inhibidor*: Es lo opuesto a un promotor, cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación de un catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la

selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables (Blanco & Linarte, 1976).

## **5.7. Desarrollo de catalizadores para HDS**

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.

En la literatura, podemos encontrar una gran variedad de catalizadores para HDS (máscicos y soportados), en los cuales, se utilizan como metales base molibdeno y/o tungsteno, además de Ni, Co y algunos metales nobles como promotores.

### **5.7.1. Sulfuros de metales de transición**

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

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática (Chianelli y col., 2002), como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 673 K y altas presiones, obteniendo una curva “tipo volcán” como se muestra en la figura 4.

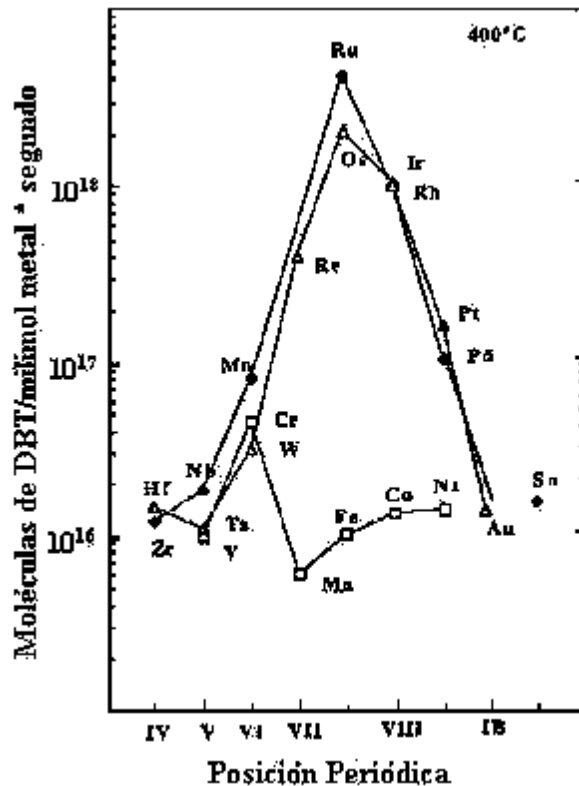


Figura 4. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición (Tomado de Pecoraro y Chianelli 1981).

### 5.7.2 Fosfuros de metales de transición

Otros compuestos importantes que han recibido interés, son los fosfuros de metales no soportados, esto por su alta actividad para la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de corrientes de petróleo. Se ha mostrado que el MoP y el WP presentan actividad moderada y el Ni<sub>2</sub>P una excelente actividad. En general, el orden de la actividad de los fosfuros estudiados es el siguiente: Fe<sub>2</sub>P, CoP, MoP, WP, Ni<sub>2</sub>P de menor a mayor actividad para las reacciones de HDS de dibenzotiofeno y HDN de quinolina (Stanislaus, 2010).

En lo que se refiere a las propiedades generales es sabido que el fósforo (P) reacciona con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, y forma diversos compuestos. Los que son de interés para este trabajo, los fosfuros combinan las propiedades de las cerámicas y

los metales, son buenos conductores del calor y la electricidad, fuertes y duros, y mantienen también las propiedades electrónicas y magnéticas similares a la de los metales. Sus estructuras cristalinas están basadas en prismas triangulares y tetradecaedros (figura 5) y no forman capas como los sulfuros. Para las reacciones de HDS y HDN el  $\text{Ni}_2\text{P}$  muestra gran actividad, mayor que la de sulfuros promovidos. Respecto a la trayectoria de reacción para la HDS, el  $\text{Ni}_2\text{P}$  conduce a la ruta de hidrogenación, los sitios activos para hidrogenación en  $\text{Ni}_2\text{P}$  tienen una geometría piramidal cuadrada, mientras que para la hidrosulfuración directa es tetraédrica. Independientemente de la ruta de reacción el  $\text{Ni}_2\text{P}$ , como fósforo de metal de transición resulta ser un catalizador prometedor para la HDS profunda en presencia de nitrógeno y compuestos aromáticos.

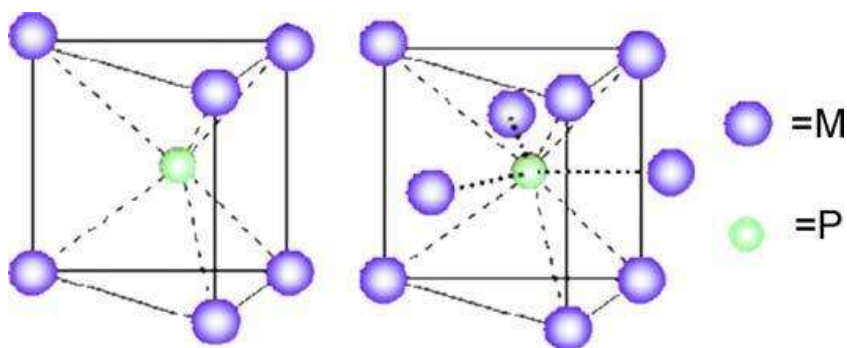


Figura 5. Estructuras de prisma triangular y tetradecaedral en fosfuros. (Stanislaus,2010)

### 5.8. Métodos de obtención de Fosfuros de metales de transición

La preparación de catalizadores de fosfuros de metales, se puede llevar a cabo con métodos distintos, en general, a través de: Reducción de Fosfatos, Pasivación y Reducción y Reducción a baja Temperatura. De este último mencionado, algunas variantes que se conocen son: uso de Fosfinas, Reducción de Hipofosfitos, Reducción de Fosfitos, Reducción Plasma, Síntesis de Organometálicos y Reducción Solvotermal con  $\text{Na}_3\text{P}$  (fosfuro de sodio) o P amarillo o rojo (Prins R. y col 2012).

Los métodos que se utilizan para el desarrollo de este proyecto, son los métodos Solvotérmico y Sonoquímico que se describen a continuación.

### 5.8.1. Método Solvotérmico.

El término solvotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en la corteza terrestre que conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis solvotérmica agrupa una serie de técnicas en las que un líquido en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (figura 6). El líquido habitual es agua y de allí el nombre de “síntesis hidrotermal” sin embargo, cada vez se va utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos; solventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver especies muy poco solubles en condiciones habituales. Pueden añadirse “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nítrico, clorhídrico, sales de amonio) oxidantes o reductores, complejantes etc. y que obviamente potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Se puede adicionar especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” (Jaramillo.J.,2012).



Figura 6. *Equipo para método Solvotérmico* (Jaramillo. J., 2012)

Stephanie L. y col. En 2008 sintetizaron  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$  por el método Solvotermico teniendo como precursores, sulfato de níquel, cloruro de cobalto y fósforo amarillo. Obteniendo muy buenos rendimientos, se utilizó glicol como solvente para el  $\text{Ni}_2\text{P}$  a una temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y para el  $\text{Co}_2\text{P}$  se utilizó amoníaco como solvente a una temperatura de  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , ambas síntesis se llevaron a cabo durante 24 horas.

Mi K y col. En 2011 sintetizaron  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  por el método Solvotermico teniendo como precursores cloruro de Níquel hexahidratado, fósforo blanco y etanol como solvente obteniendo muy buenos rendimientos a una temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y 16 horas para ambas síntesis.

### **5.8.2 Método Sonoquímico.**

En los últimos años, el método sonoquímico se ha utilizado para la obtención de materiales nanoestructurados constituidos por metales de transición, aleaciones, carburos y óxidos. La técnica de ultrasonido se usa como fuente de energía (20 kHz a 10 MHz) para inducir la reacción química de moléculas.

Las ventajas que presenta la técnica en la síntesis de óxidos metálicos, respecto a otros métodos de síntesis, es que por medio de irradiación ultrasónica se obtiene una distribución de tamaño uniforme, una superficie específica superior, la reacción es más rápida (B.G. Pollet, 2010).

En una síntesis típica, comúnmente se utiliza un baño de ultrasonido (Figura 7a) o una sonda de ultrasonido de inmersión directa (Figura 7b), sin embargo, para algunas síntesis la intensidad del baño de ultrasonido es muy baja (J.H. Bang, y col. 2010).

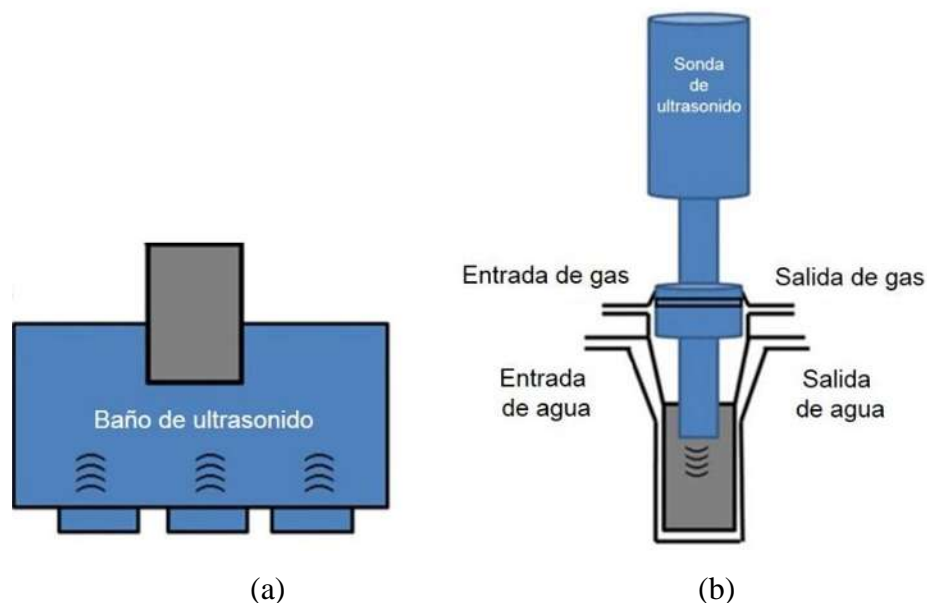


Figura 7. Sistema de sonda de ultrasonido para síntesis de materiales por la técnica sonoquímica, baño de ultrasonido (a), sonda de ultrasonido de inmersión directa (b) (B.G. Pollet, 2010).

Durante la irradiación ultrasónica surge la cavitación acústica que se produce como un efecto secundario cuando una onda ultrasónica pasa a través de un medio líquido. La cavitación es un fenómeno donde se forman micro burbujas que tienden a implosionar y contraer violentamente en el líquido conduciendo a la alta velocidad de formación de chorros de líquido. La irradiación ultrasónica consiste en ciclos de compresión y rarefacción alternados. Durante los ciclos de rarefacción, presiones negativas desarrolladas por el ultrasonido de alta potencia son lo suficientemente fuertes para superar las fuerzas intermoleculares de unión del fluido. Lo cual lleva a la formación, crecimiento e implosión de burbujas en un líquido (Figura 8). El crecimiento de la burbuja se produce a través de la difusión de vapor de soluto dentro de la burbuja.

Cuando el tamaño de la burbuja llega a un radio de hasta varias micras, el colapso de las burbujas proporciona condiciones extremas de alta temperatura ( $\sim 5000$  K) y alta presión ( $\sim 1800$  atm) transitorias en puntos localizados (*hot-spot*). El colapso de las burbujas también se acompaña de ondas de choque, fragmentación de partículas cuando los sólidos

están presentes, causa erosión, degradación molecular y sonoluminiscencia (B.G. Pollet, 2010) (J.H. Bang, y col., 2010).

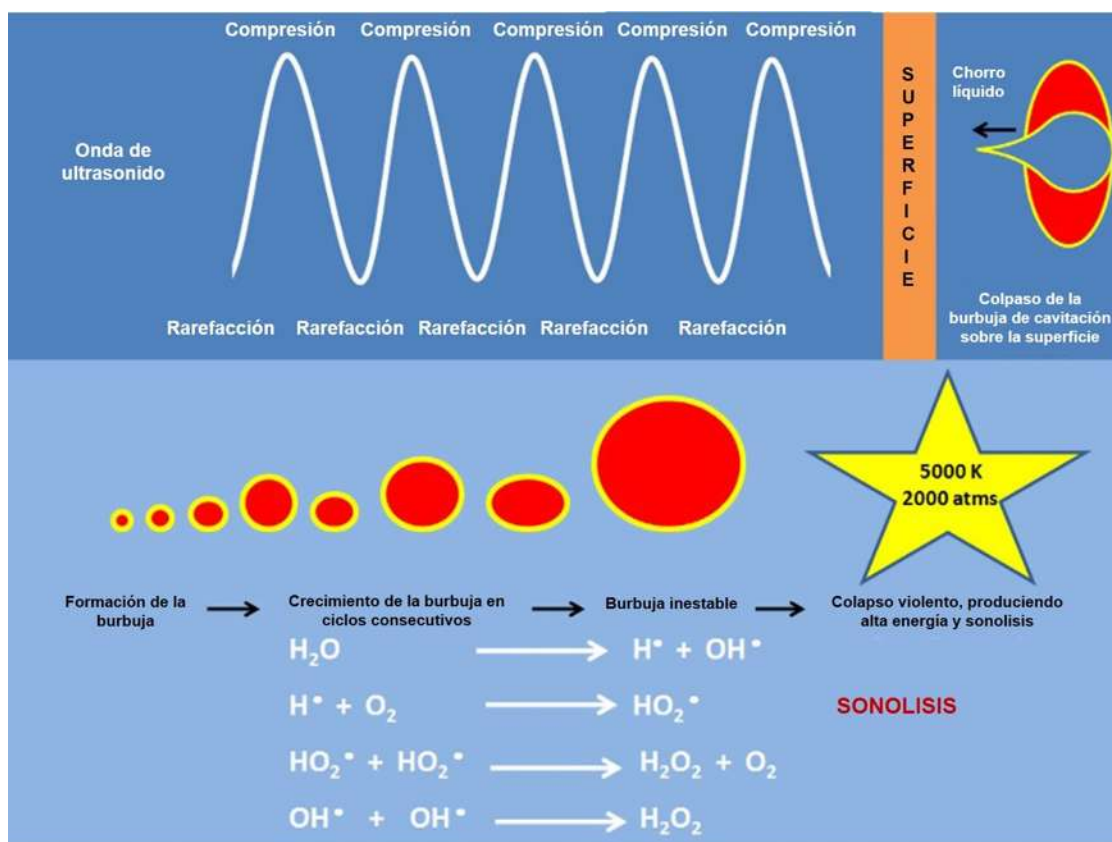


Figura 8. Formación de burbujas por cavitación acústica (B.G. Pollet, 2010).

Existe muy poca información científica sobre la síntesis de fosfuros por el método sonoquímico, sin embargo, en el año 2001, Sweef J. y col. Sintetizaron  $\text{Fe}_2\text{P}$  por el método sonoquímico, utilizando como precursores trimetilfosfina, pentacarbonilo de hierro y yoduro de potasio. Obteniendo como principal producto el  $\text{Fe}_2\text{P}$  con muy buen rendimiento a 30Hz.

## 5.9. Técnicas de caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador. La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura.
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

*Composición química y estructura.* Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

*Textura y propiedades mecánicas.* Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

*Actividad catalítica.* Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de promover la velocidad de una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos (Hernández, L... 2015).

### 5.9.1 Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X ayuda a determinar la estructura cristalina de un material. Los rayos X con 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 9):

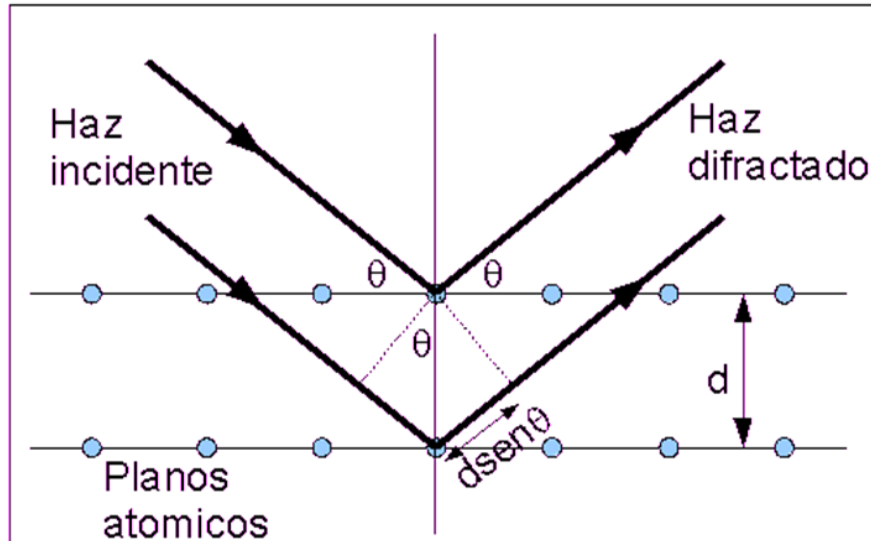


Figura 9. Esquema de la deducción de la ley de Bragg

En esta técnica se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X, con longitud de onda de 0.5 a 2 Å. El rayo es difractado por los planos de 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 rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción y de la orientación del material. Un patrón de difracción de rayos X consiste en la representación de pares de valores intensidad-ángulo de difracción, y es característico de cada material. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas (Reyes Rojas 2005).

### 5.9.2. Área superficial específica mediante fisisorción de $N_2$ (BET)

La fisisorción de nitrógeno, también conocido como método de BET (Brunauer–Emmett–Teller), es la técnica de fisisorción de gases más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores; la fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y

las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede resumir en una isoterma de adsorción.

El método de BET está basado en el desarrollado por Langmuir extendido a la formación de multicapas y presupone que el calor de la adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

El método de BET se lleva a cabo adsorbiendo una molécula como el  $N_2$  (figura 10) sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente).

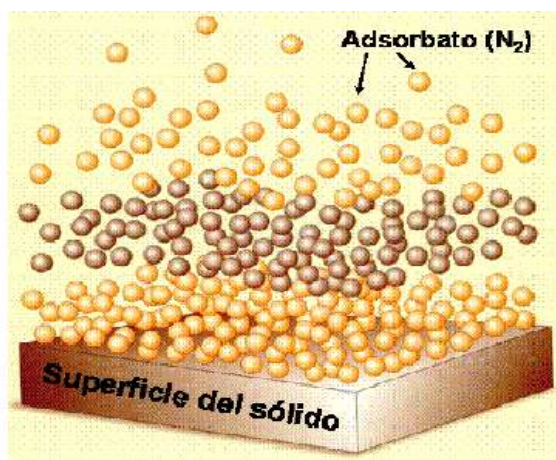


Figura 10. Adsorción física del nitrógeno (Alonso. O. 2015)

El estudio de la isoterma de adsorción de un catalizador es fundamental para comprender las propiedades texturales del mismo. Cabe mencionar que no todos los sólidos tienen las mismas características por lo que reflejan diferentes formas de isotermas como los que se muestran en la (figura 11). La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

La isoterma tipo I, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado. (Alonso. O. 2015)

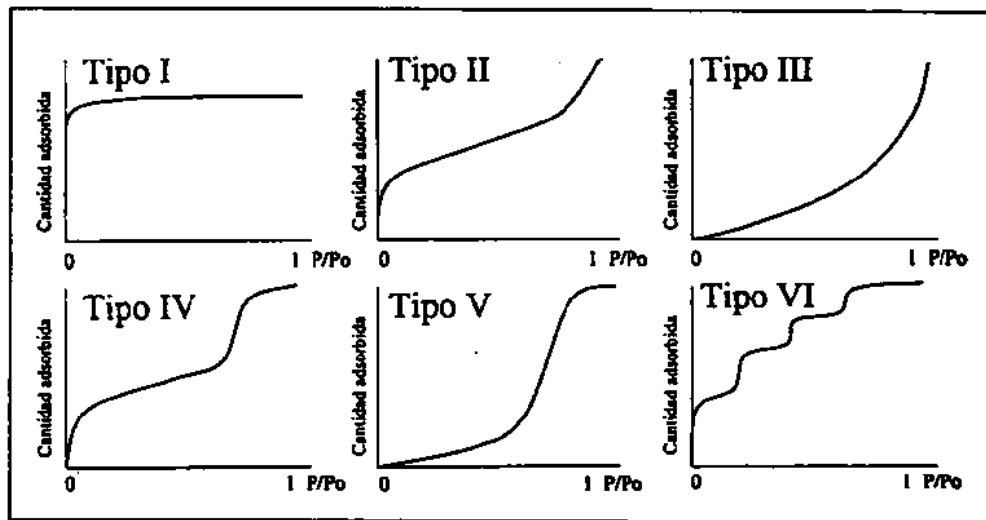


Figura 11. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción. (Alonso. O. 2015)

### 5.9.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la estructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos y biológicos podemos nombrar (Vazquez, P., 2013):

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



*Figura 12. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).*

#### **5.9.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).**

La HRTEM, es un tipo de proyección de la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que permite el estudio de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución, es una herramienta de gran utilidad para estudiar características de material cristalino a escala nano. En comparación con la microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por muestra, para la formación de la imagen (Alonso, O., 2015).

#### **5.9.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío.

La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT) (Nares, E., 2012).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Mediante el SEM se estudian:

- Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
- Electrodepósitos.
- Adherencia fibra-matriz en polímeros.
- Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
- Formas de cristalización de minerales.
- Control de calidad de catalizadores industriales.
- Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
- Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.



*Figura 13. Microscopio electrónico de barrido(SEM).*

## 5.10. Cromatografía de gases

Mientras transcurre la reacción, se toman muestras a diferentes tiempos con la finalidad de poder apreciar de mejor forma el comportamiento catalítico y de reacción. Estas muestras son analizadas en un Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System que cuenta con una capilar HP de 30 cm de longitud y diámetro interno de 0.32 mm, y equipado con un detector tipo SCD Agilent 355 (Figura 14).

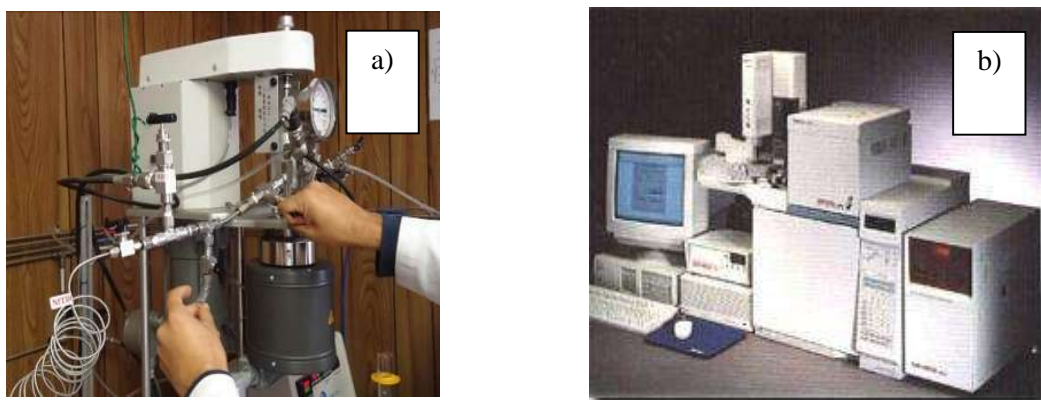


Figura 14. a) Toma de muestras del reactor y b) Cromatógrafo de gases.

La cromatografía es un conjunto de técnicas que permiten identificar, separar y determinar compuestos químicos en mezclas complejas.

Cabe destacar desde un principio que en todas las técnicas cromatográficas hay:

- Una fase estacionaria.
- Una fase móvil.

En Cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que se hace pasar a través de una fase estacionaria.

Una de las características fundamentales en las cromatografías es que los componentes de la mezcla que se quieren separar, identificar y cuantificar, se separan cuando sus velocidades de migración son distintas. El análisis cualitativo está basado en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración. La columna cromatográfica y la forma con la que se

diseña, constituye el corazón de la separación. El detector, situado al final de la columna es el que garantiza la respuesta de los componentes que se separan. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. La fase móvil puede pasarse a través de una fase estacionaria, con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos, por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente (Douglas y col., 1990, Harris y col., 1995). Estos resultados se recogen en forma de gráficos llamados cromatogramas.

Debido a que la velocidad de reacción aumenta al elevar la temperatura, en este trabajo las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinan a una sola temperatura (320 °C), generalmente utilizada en los procesos de HDS de DBT.

Debido a que los catalizadores se evalúan en forma de polvos, en constante agitación y el tamaño de sus poros es suficientemente grande y el tamaño de partícula uniforme (80 micras) para permitir el acceso de las moléculas de dibenzotiofeno dentro y fuera de los mismos, no se evalúan las resistencias a la difusión.

### **5.11. Determinación de la constante de velocidad de reacción**

De acuerdo a la figura de la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DSD} = k_1[DBT]_r$$

$$r_{HID} = k_2[DBT]_r$$

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

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

$$\begin{aligned} r_{TOTAL} &= r_{DSD} + r_{HID} \\ r_{TOTAL} &= k_1[DBT]_t + k_2[DBT]_t \\ r_{TOTAL} &= (k_1 + k_2)[DBT]_t \end{aligned}$$

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

$$k_{ap} = (k_1 + k_2)$$

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

$$r_{TOTAL} = k_{ap}[DBT]_t$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]_t}{dt} = -k_{ap}[DBT]_t$$

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

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

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la gráfica del  $\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$  contra  $t$ . De esta correlación lineal se verifica que la linealidad sea aceptable (Vázquez, P., 2013).

### 5.12. Cálculo de la selectividad catalítica

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 un 40 % de conversión de DBT.

Primeramente, se interpolan los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 40 % 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 (Vázquez, P., 2013).

La selectividad se calcula usando la siguiente fórmula:



## VI. DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)

A continuación, se describe la síntesis de los catalizadores que se estudiaron en este proyecto de investigación, las técnicas utilizadas para su caracterización y la evaluación de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

Se utilizaron Tolueno ( $C_6H_5CH_3$  Aldrich 99.9%), Etanol ( $CH_3CH_2OH$  Aldrich 99.5%) como solventes, Niqueloceno:  $((C_5H_5)_2Ni$  Aldrich 99%), Carbonilo de Cobalto ( $Co_2(CO)_8$ , Aldrich 90%) como precursores metálicos y Hexaclorofosfaceno  $((NPCL_2)_3$  Aldrich 99%) como fuente fosforo para obtener los fosfuros de níquel y cobalto, y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  Aldrich 85%).

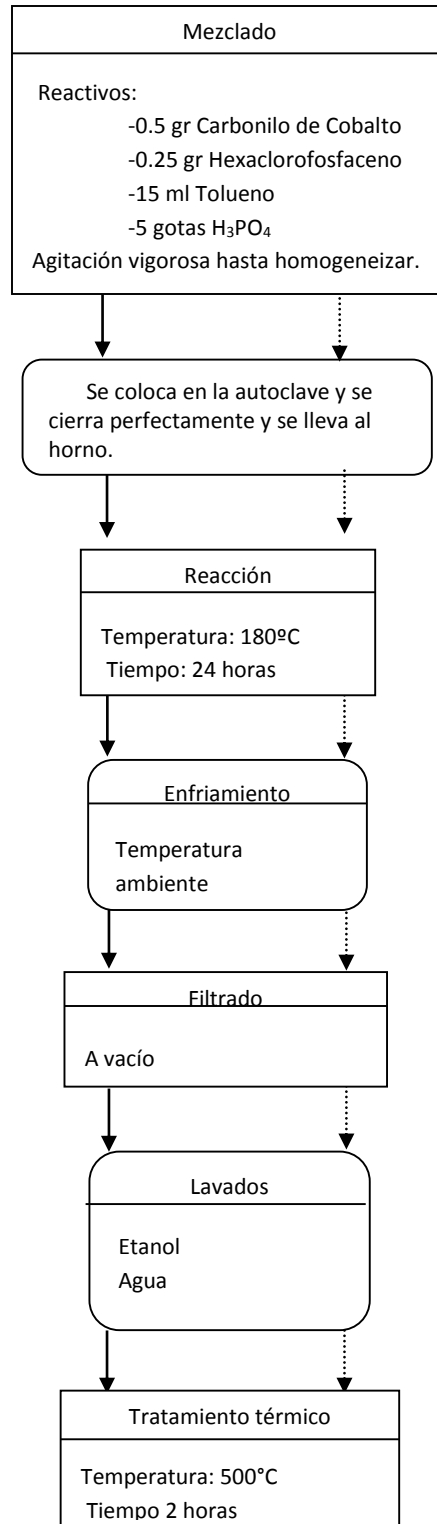
### 6.1. Método Solvotérmico.

#### Síntesis de catalizador CoP

La síntesis del Fosfuro de Cobalto (CoP) se realizó a través del método Solvotérmico, para tal fin se utilizaron cantidades equimolares de los precursores. En una síntesis típica, se colocaron 15 ml de Tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) en el autoclave, posteriormente se agregan 0.5 g de Carbonilo de Cobalto ( $Co_2(CO)_8$ ) (ver Anexo A), la solución se agita hasta homogeneizar, finalmente se agrega 0.25 g (anexo A) de Hexaclorofosfaceno  $((NPCL_2)_3)$ , se agita un poco y por último se adicionan 5 gotas de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) (Si la solución no está bien disuelta se recomienda calentarla y agitarla un poco y después agregarla al autoclave), se cierra el autoclave y se introduce en un horno durante 24 horas a  $180^\circ C$ . Transcurrido el tiempo se retira el autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se filtra a condiciones de vacío y se realizan lavados con agua ( $H_2O$ ) y etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), obteniendo un polvo de color azul. A este último se le realiza un tratamiento térmico en un horno tubular a  $500^\circ C$  durante 2 horas, en un tubo de cuarzo con atmósfera inerte de  $N_2$  para finalmente obtener un polvo color azul-rosado.



*Figura 15. Catalizador CoP sintetizado por el método Solvotérmico.*

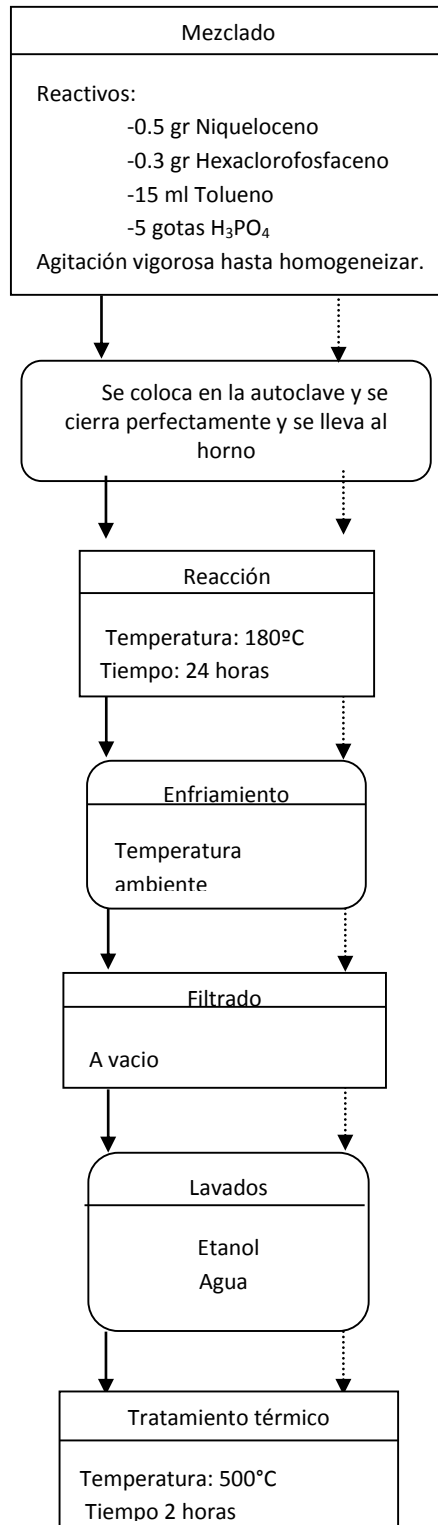


### Síntesis de catalizador Ni<sub>2</sub>P

La síntesis del catalizador de fosfuro de níquel (Ni<sub>2</sub>P) se realizó siguiendo una metodología similar a la utilizada en el caso del catalizador de fosfuro de cobalto, usando níqueloceno como precursor de níquel. En una síntesis típica, se colocaron 15 ml de Tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) en el autoclave, posteriormente se agregan 0.5 g de Níqueloceno ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni) (ver Anexo A), la solución se agita hasta homogeneizar, finalmente se agrega 0.3 g (anexo A) de Hexaclorofosfaceno ((NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), se agita un poco y por último se adicionan 5 gotas de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (Si la solución no está bien disuelta se recomienda calentarla y agitarla un poco y después agregarla al autoclave), se cierra el autoclave y se introduce en un horno durante 24 horas a 180°C. Transcurrido el tiempo se retira el autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se filtra a condiciones de vacío y se realizan lavados con agua (H<sub>2</sub>O) y etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,) obteniendo un polvo de color negro. A este último se le realiza un tratamiento térmico en un horno tubular a 500°C durante 2 horas, en un tubo de cuarzo con atmósfera inerte de N<sub>2</sub> para finalmente obtener un polvo color gris.



Figura 16. a) Autoclave b) Catalizador Ni<sub>2</sub>P sintetizado por el método Solvotérmico.



## 6.2. Método Sonoquímico.

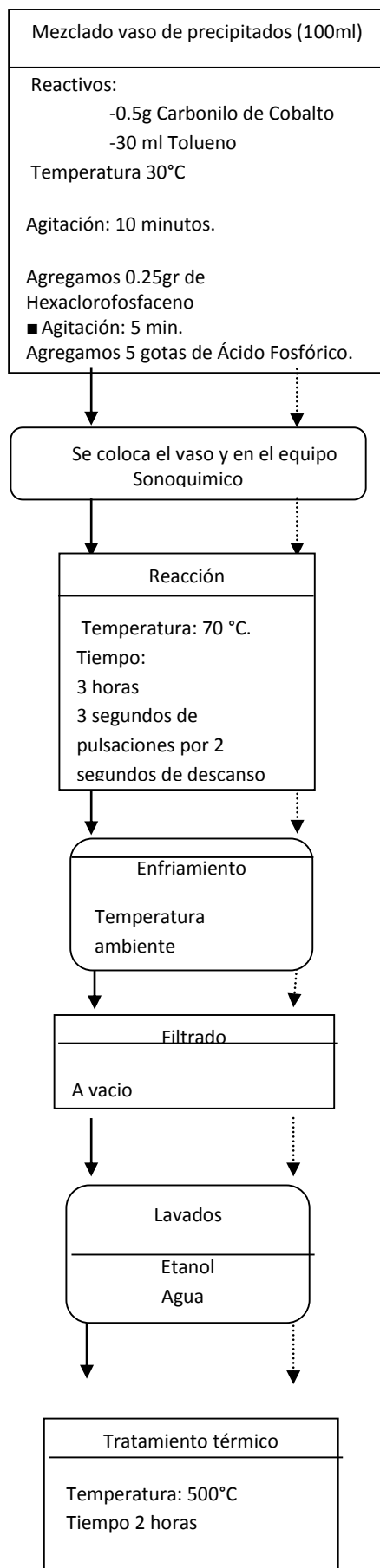
Sonoquímico: catalizador CoP

La síntesis del fosfuro de cobalto (CoP) se realizó a través del método Sonoquímico, para lo anterior se utilizaron cantidades equimolares de los precursores.

Para realizar la síntesis, se colocaron 30 ml de Tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) en un vaso de precipitados de 100 ml, se agregaron 0.5 gr de Carbonilo de Cobalto ( $Co_2(CO)_8$ ) (ver anexo A) la solución anterior se somete a agitación y calienta a una temperatura de  $30^\circ C$  durante 10 minutos para disolver el precursor, posteriormente se agregan 0.25 g (anexo A) de Hexaclorofosfaceno ( $(NPCl_2)_3$ ) y se continua la agitación durante 5 minutos, finalmente se agregan 5 gotas de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). La solución anterior se colocó en el equipo de síntesis Sonoquímica (Sonics and Materials, VCX750, 20 kHz, 2cm diámetro) a las siguientes condiciones: (3 h de reacción, 3 segundos de pulsaciones por 2 segundos de descanso,  $70^\circ C$  de temperatura) finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra a vacío y al producto se le realizan lavados con agua ( $H_2O$ ) y etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), obteniendo un polvo de color azulado. Se le realiza un tratamiento térmico en un horno tubular a  $500^\circ C$  durante 2 horas, en un tubo de cuarzo con atmósfera inerte de  $N_2$  para obtener un polvo de color morado.



Figura 17. a) Preparación del catalizador, b) Catalizador CoP sintetizado por el método Sonoquímico.



### Sonoquímico: Catalizador $Ni_2P$

Para realizar la síntesis, se colocaron 30 ml de Tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) en un vaso de precipitados de 100 ml, se agregaron 0.5 gr de de Niqueloceno ( $(C_5H_5)_2Ni$ ) (ver Anexo A), la solución anterior se somete a agitación y calienta a una temperatura de  $30^\circ C$  durante 10 minutos para disolver el precursor, posteriormente se agregan 0.3 g (anexo A) de Hexaclorofosfaceno ( $(NPCI_2)_3$ ) y se continua la agitación durante 5 minutos, finalmente se agregan 5 gotas de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). La solución anterior se colocó en el equipo de síntesis Sonoquímica (Sonics and Materials, VCX750, 20 kHz, 2cm diámetro) a las siguientes condiciones: (3 h de reacción, 3 segundos de pulsaciones por 2 segundos de descanso,  $70^\circ C$  de temperatura) finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra a vacío y al producto se le realizan lavados con agua ( $H_2O$ ) y etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), obteniendo un polvo de color negro. Se le realiza un tratamiento térmico en un horno tubular a  $500^\circ C$  durante 2 horas, en un tubo de cuarzo con atmósfera inerte de  $N_2$  para obtener un polvo de color gris.

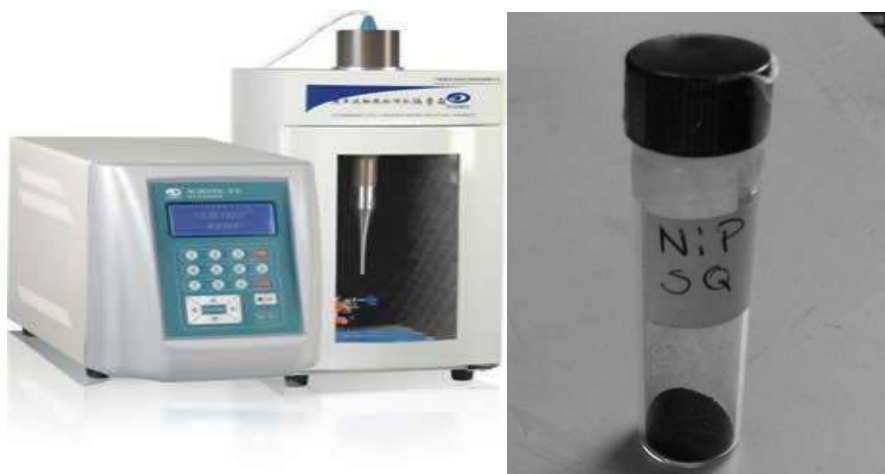
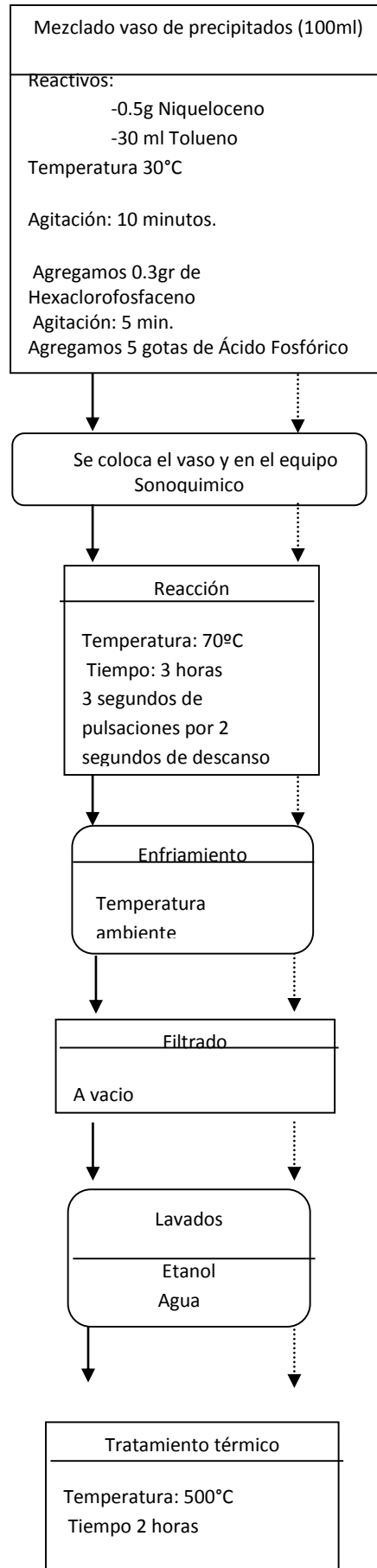


Figura 18.a) Equipo Sonoquímico, b) Catalizador  $Ni_2P$  sintetizado por el método Sonoquímico



### 6.3. Tratamiento térmico

Se realizó tratamiento térmico a los precursores de fosfuros de cobalto y níquel con la finalidad de obtener las fases activas correspondientes. El tratamiento térmico se realizó en un horno tubular con atmósfera de  $N_2$ , flujo de 0.67 ml/s y temperatura de 500 °C manteniendo la temperatura durante 2 h. Finalmente se enfría hasta temperatura ambiente.

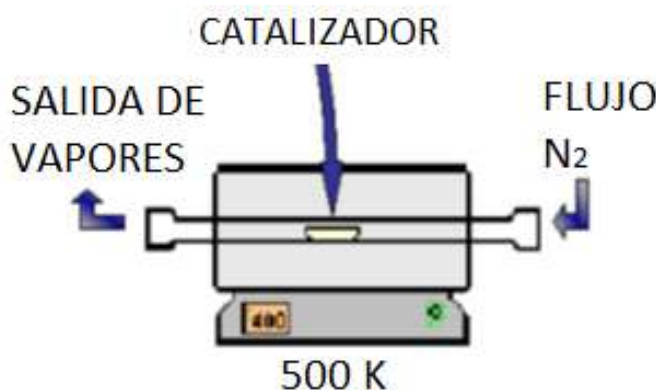


Figura 19. Horno tubular

### 6.4. Caracterización de los materiales

Se realizó mediante algunos métodos fisicoquímicos tales como:  $S_{BET}$ , DRX, Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### 6.4.1. Área superficial específica mediante fisorción de $N_2$ (BET)

El análisis de área superficial ( $S_g$ ) se realizó por Fisorción de  $N_2$  a  $-195.8^\circ C$ , en un equipo Micromeritics TriStar II, contemplando la siguiente característica; tres puertos de análisis pueden operar simultáneamente y de forma independiente el uno del otro. Este método (BET, Brunawer, Emmet Teller) se usa para medir el area superficial de los materiales porosos.



Figura 20. a) Equipo de desgasificación de las muestras b) Equipo de fisisorción de  $N_2$  (BET)

#### 6.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas de los catalizadores de fosfuros de Co/Ni se caracterizaron por difracción de rayos X mediante el método para polvos (en un difractómetro Philips X'Pert, equipado con un tubo de ánodo de cobre).

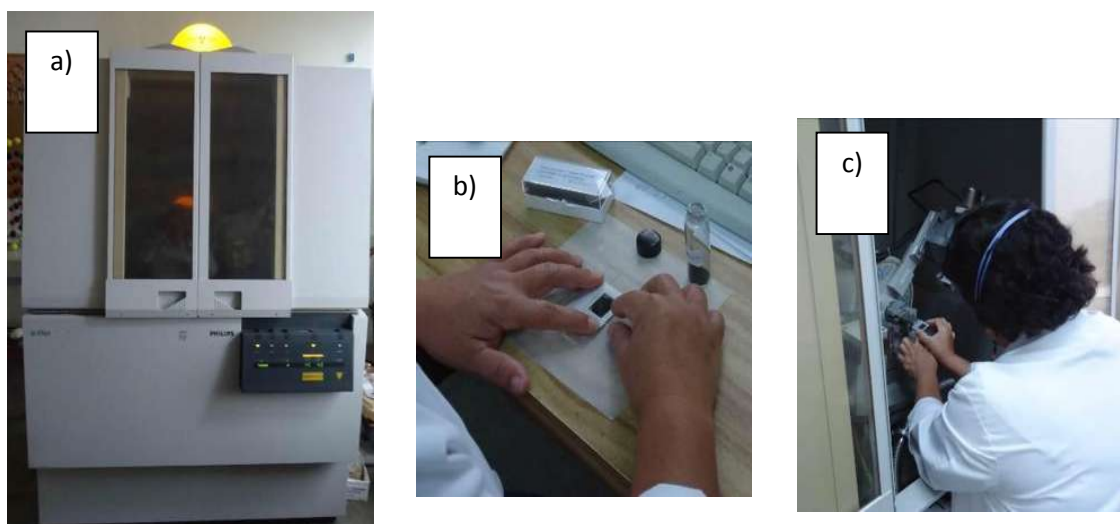


Figura 21.- a) Difractómetro de polvos Philips X'Pert, b) Preparación y c) Colocación de muestras en el equipo.

### 6.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó a los catalizadores fosfuros de Co/Ni. Se usó un microscopio JEOL JEM 2010 CXII operando con 200 kV de voltaje y equipado con una señal de rayos X INCA (OXFORD INSTRUMENTS). Los catalizadores en polvo fino se dispersaron en etanol con un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre recubierto con carbón.

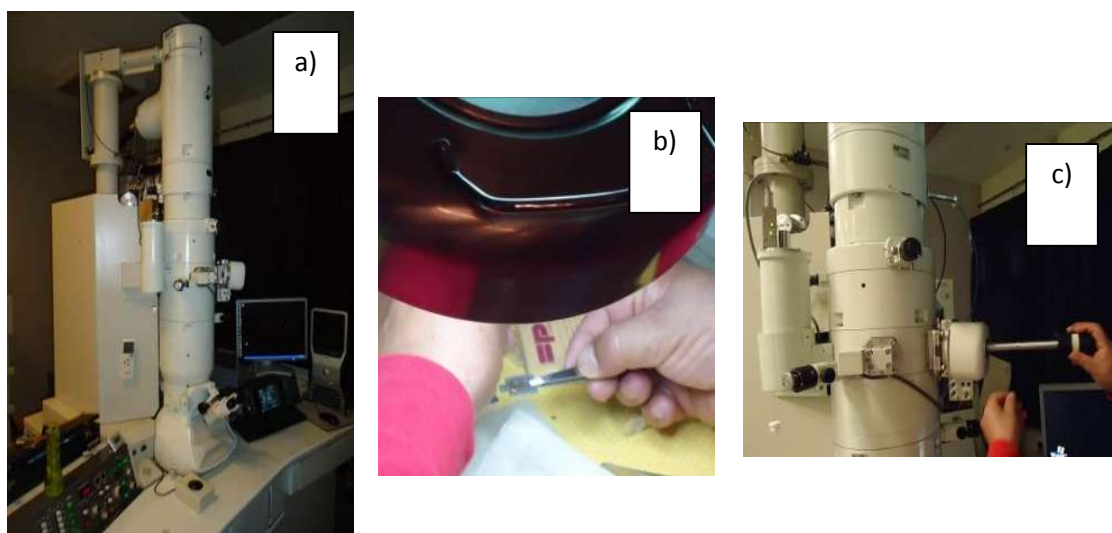


Figura 22.- a) TEM, b) Acomodo de muestra, c) Colocación de muestra en el equipo

### 6.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó a los catalizadores fosfuros de Co/Ni. Este análisis fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5300. Los catalizadores en polvo fino se colocaron en una cintilla de carbón especial. Posteriormente, se colocó la muestra en el equipo.

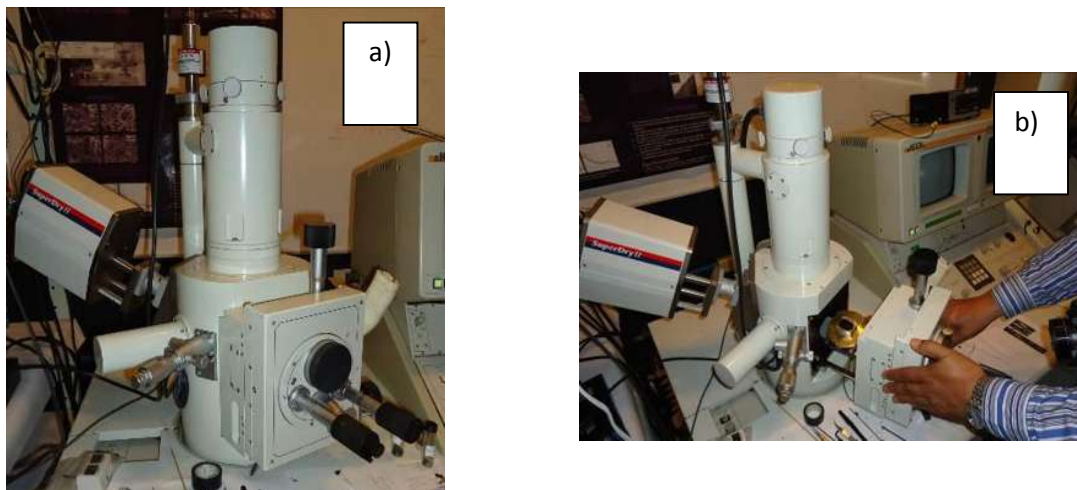


Figura 23.- a) SEM, b) Colocación de muestras en el equipo

### 6.5. Activación de los catalizadores (hidrogenación de los materiales)

La activación de los catalizadores se realizó en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con hidrógeno  $H_2$  (Praxair) con un flujo de 60 ml/min (Figura 24). Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de  $5^\circ C/min$  hasta  $400^\circ C$ , donde permaneció por 2 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se depositó en un vaso de precipitados con hexadecano para evitar la oxidación del catalizador activado

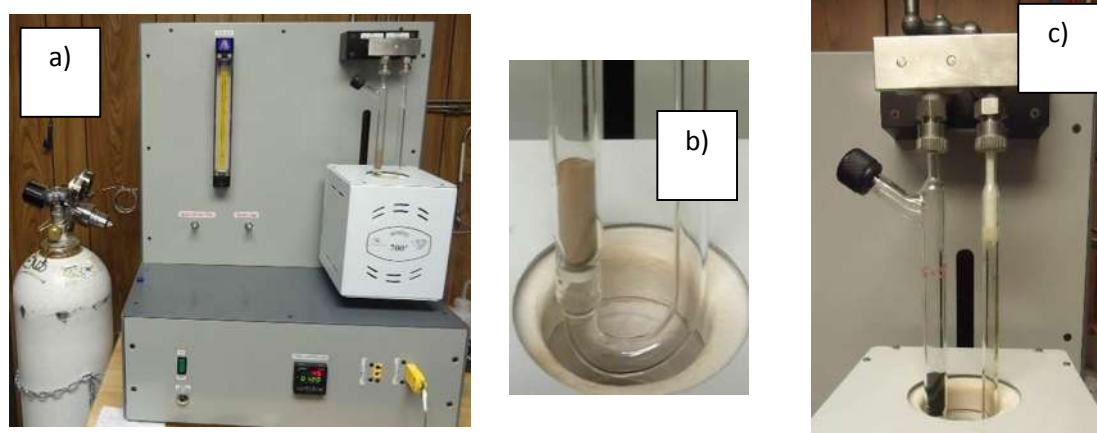


Figura 24.- Proceso de activación *ex situ*, de los catalizadores fosfuros de Ni/Co

a) Reactor tubular, b) catalizador, c) Catalizador activado

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

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor por lotes Parr 4848. El reactor se calentó a razón de  $5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $320^{\circ}\text{C}$  y se presurizó a 54.42 atm con hidrógeno (Praxair), respecto a la velocidad de agitación, ésta se mantuvo intensa (700 rpm) para evitar limitaciones de difusión externa. El tiempo de reacción comprende 300 min y el muestreo se llevó a cabo en los siguientes períodos de tiempo: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 270 y 300 minutos. Por consiguiente, el análisis de las muestras se realizó durante el curso de cada corrida para determinar la conversión contra dependencia del tiempo. Cada reacción requirió de 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226 g de DBT, 100 ml de hexadecano y 0.255 g de cada catalizador.



Figura 25. Reactor Parr 4848

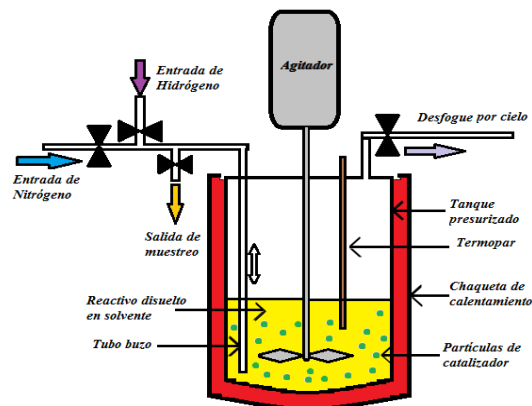


Figura 25. Esquema de reactor por lote

## VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 7.1. Área superficial específica mediante fisisorción de N<sub>2</sub> (BET).

El diámetro de poro (dp) presenta una ligera discrepancia entre los materiales, presentando uniformidad y menor tamaño en los casos de los catalizadores sintetizados por el método Sonoquímico CoP SQ y NiP SQ, por otro lado, los catalizadores sintetizados por el método Solvotérmico presentan también uniformidad, pero mayor tamaño de poro. Como vemos los catalizadores de NiP tienen mayor diámetro de poro. El diámetro de poro fue calculado mediante el método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) aplicado a las isothermas de adsorción.

Tabla1. Resultados del análisis de adsorción de N<sub>2</sub>.

<i>Catalizador</i>	<i>Área Superficial</i> <i>m<sup>2</sup>/g</i>	<i>Diámetro de Poro</i> <i>nm</i>
CoP ST	187.03	2.3
CoP SQ	19.29	1.1
NiP ST	89.48	2.9
NiP SQ	57.72	2.3

## 7.2. Difracción de rayos x (DRX)

Se analizaron las muestras mediante esta técnica de caracterización con el objetivo de estudiar las fases presentes en el catalizador sintetizado. En la Figura 27 se muestran los difractogramas del catalizador *NiP Solvotermico (St)* y *Sonoquimico (Sq)*. Todos los catalizadores presentan un pico ancho aproximadamente a  $2\theta = 44.6$  (ángulo de difracción), el cual es típico de  $Ni_2P$  de acuerdo a la base de datos del Powder Diffraction File (PDF) (00-003-0953).

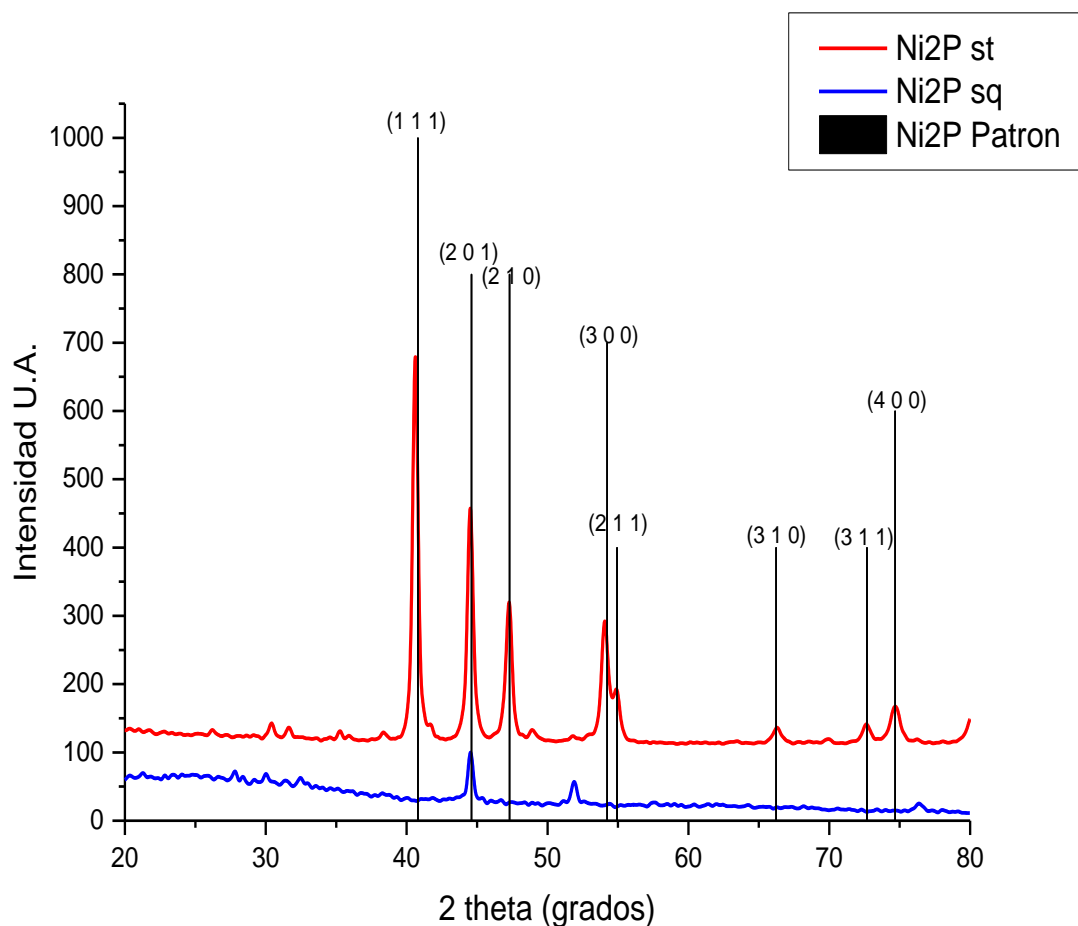


Figura 27.. Difractograma de Fosforo de Niquel sintetizado por metodo Solvotérmico y Sonoquímico.

Por otro lado, se pueden apreciar con claridad reflexiones en el patrón que pertenecen a las fases Ni<sub>2</sub>P (JCDPS 00-003-0953) en los ángulos de 44.6°, 54.2° y 54.9° para el catalizador sintetizado por el método sonoquímico y con ángulos 40.7°, 44.6°, 47.3°, 54.3°, 54.9°, 66.2°, 72.7°, 74.67° para el catalizador sintetizado por el método Solvotermal.

Como vemos el catalizador de fosforo de niquel (II) sintetizado por el metodo Solvotermal coincide con la mayoría de los picos de nuestro patron, lo que nos hace ver que se sintetizo de manera adecuada.

Por otra parte, el fosforo de niquel (II) sintetizado por el metodo Sonoquímico coincide con menos con respecto al patrón de referencia, lo anterior puede estar relacionado con la formación de “cúmulos” de otras fases de fosforo que no se pueden identificar de manera adecuada. Oxidos metálicos.

En la Figura 28 se muestran los difractogramas del catalizador CoP Solvotérmico (st) y Sonoquímico (sq) y las líneas negras corresponden al código de referencia que nos proporciona la base de datos (JCDPS 98-062-4584) para CoP.

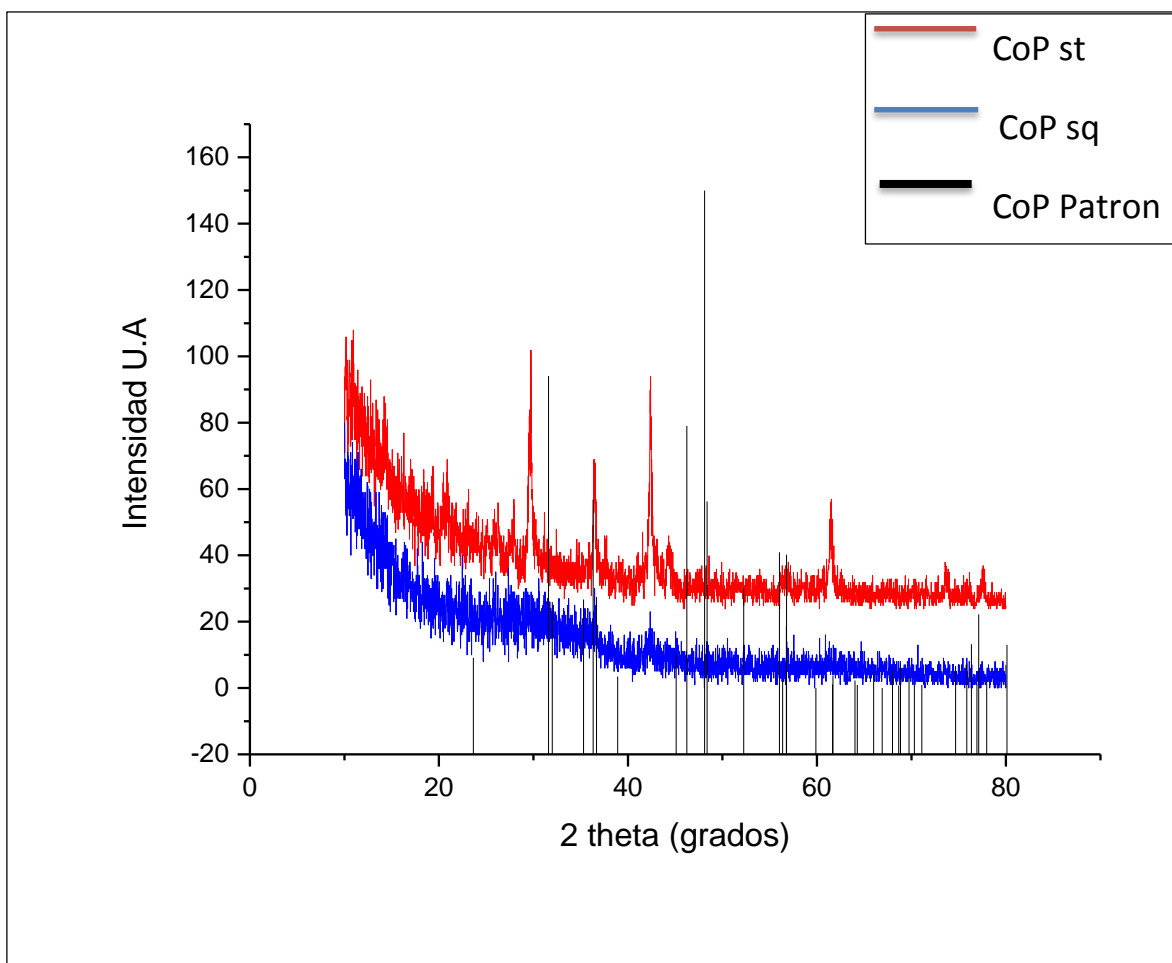


Figura 28. Difractograma de Fosfuro de Cobalto sintetizado por metodo Solvotérmico y Sonoquímico.

Por otro lado, se pueden apreciar con claridad reflexiones en el patrón que pertenecen a las fases CoP (JCDPS 98-062-4584) en los ángulos de  $31.6^\circ$ ,  $36.668^\circ$ ,  $48.1^\circ$  y  $52.2^\circ$  para el catalizador sintetizado por sonoquímica y con ángulos  $31.6^\circ$ ,  $36.6^\circ$ ,  $46.2^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $56.7^\circ$ ,  $61.6^\circ$  entre otros y con mayor intensidad para el catalizador sintetizado por el método Solvotermal.

Como se puede observar los difractogramas no conciden totalmente con el patrón de referencia, en muestras catalizadores de fosforo de cobalto sintetizados tanto por el metodo solvotérmico como por el metodo sonoquímico, la cuasa de que no coincidan en su totalidad puede ser por presencia de las fases podría estar relacionada con la formación de “cúmulos” de óxidos metálicos, es decir, no se logró una total dispersión de los materiales. Es posible que se haya formado otro tipo de fase cristalina.

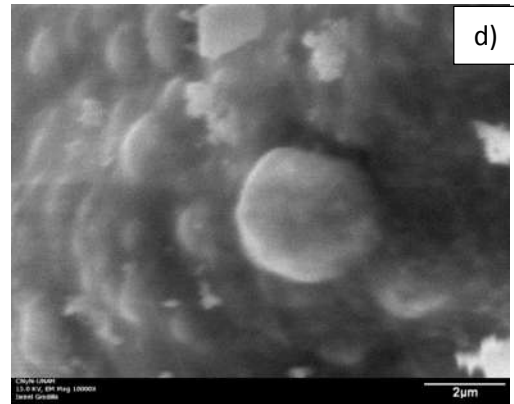
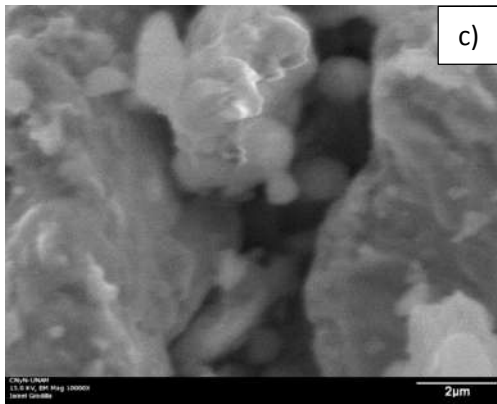
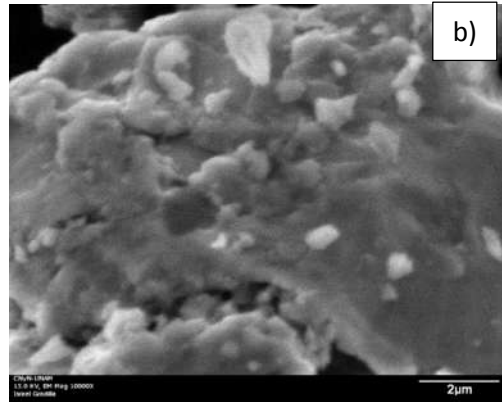
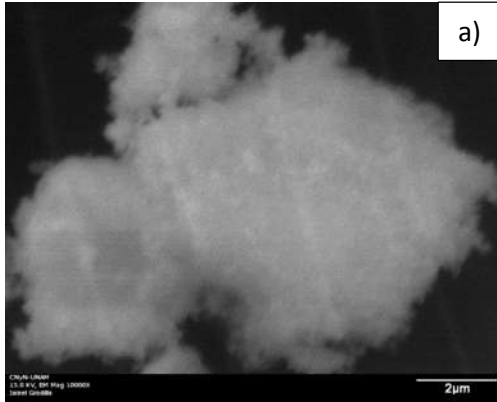
### **7.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Con la finalidad de obtener una idea general de las propiedades morfológicas de los catalizadores. En las Figuras (a-d) se presentan las micrografías de los catalizadores de fosfuros de cobalto y fosfuros de níquel sintetizados por los métodos sonoquímico y solvotérmico.

Los catalizadores de Fosforo de Niquel sintetizado tanto por el metodo Sonoquimico y Solvotermico presentan morfologia tipo esferica bien definidas, teniendo algunas presencia de oxidos alrededor.

Los catalizadores de Fosforo de Cobalto sintetizado tanto por el metodo Sonoquimico y Solvotermico presentan morfologia tipo esferica un poco menos definida que el Fosforo de Niquel presentan mas preseca de oxidos alrededor de ellos.

Esto se ha comprobado con Microscopia electronica de transmision (TEM) donde se muestra claramente en las imagenes su tipo de morfologia.



*Figura 29.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores*

*a) CoP Sq, b) CoP St, c) NiP Sq y d) NiP St*

En las figuras 32 (a-d) se realizó un análisis elemental determinado por EDS de catalizadores CoP y NiP para obtener los (% atómico) de los materiales:

Catalizador	Ni	Co	P	Cl	O
NiP st	53.8	~	19.54	~	18.66
NiP sq	49.79	~	24.72	3.8	49.79
CoP st	~	40.06	31.29	4.39	24.26
CoP sq	~	37.48	30.07	0.62	31.83

Figura 30.- Porcentajes atómicos de los elementos presentes en los catalizadores NiP st, NiP sq, CoP st, y CoP sq.

La composición de los catalizadores varía dependiendo de la ruta utilizada para sintetizar los materiales. Los catalizadores de Fosforo de Niquel (NiP) presentan un valor de la relación  $Ni/P = 2$  el cual corresponde al valor teórico esperado, que es la fase Ni<sub>2</sub>P.

Por otro lado los catalizadores de Fosforo de Cobalto (CoP) presentan un valor de la relación muy cercano a  $Co/P = 1$ , el cual corresponde al valor teórico esperado, que es la fase CoP.

Estos valores pueden ser comprobados por las otras técnicas de caracterización como Difracción de rayos X (XDR) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Es importante señalar que los valores obtenidos por EDS son semicuantitativos y durante el análisis pudieran ser detectadas algunas fases aglomeradas que cambian ligeramente la cuantificación de los resultados esperados.

Finalmente, podemos mencionar la presencia de oxígeno en los catalizadores, como resultado de la oxidación por efecto del oxígeno presente en la atmósfera.

#### 7.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los catalizadores fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión, ya que los fosfuros de metales de transición son las fases activas para la reacción de HDS, en las imágenes de TEM, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas, colapsadas y poros. Es bien sabido que las fases de Fosfuros de metales de transición adoptan una estructura en forma prismática trigonal, pero a diferencia de los sulfuros no forman estructuras en capas y así potencialmente permiten un mayor acceso a los sitios activos de esquina y de borde en la superficie.

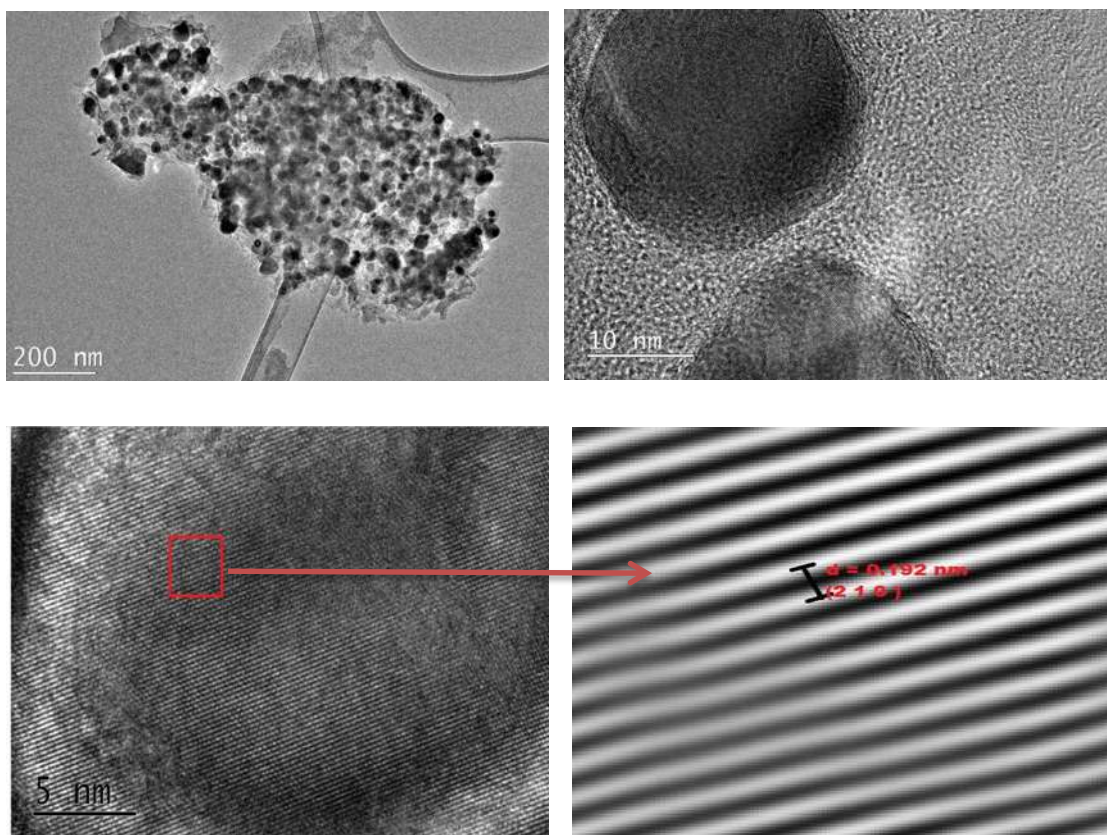


Figura 31.- Imágenes de TEM de Fosfuro de Níquel sintetizado mediante el método Solvotérmico.

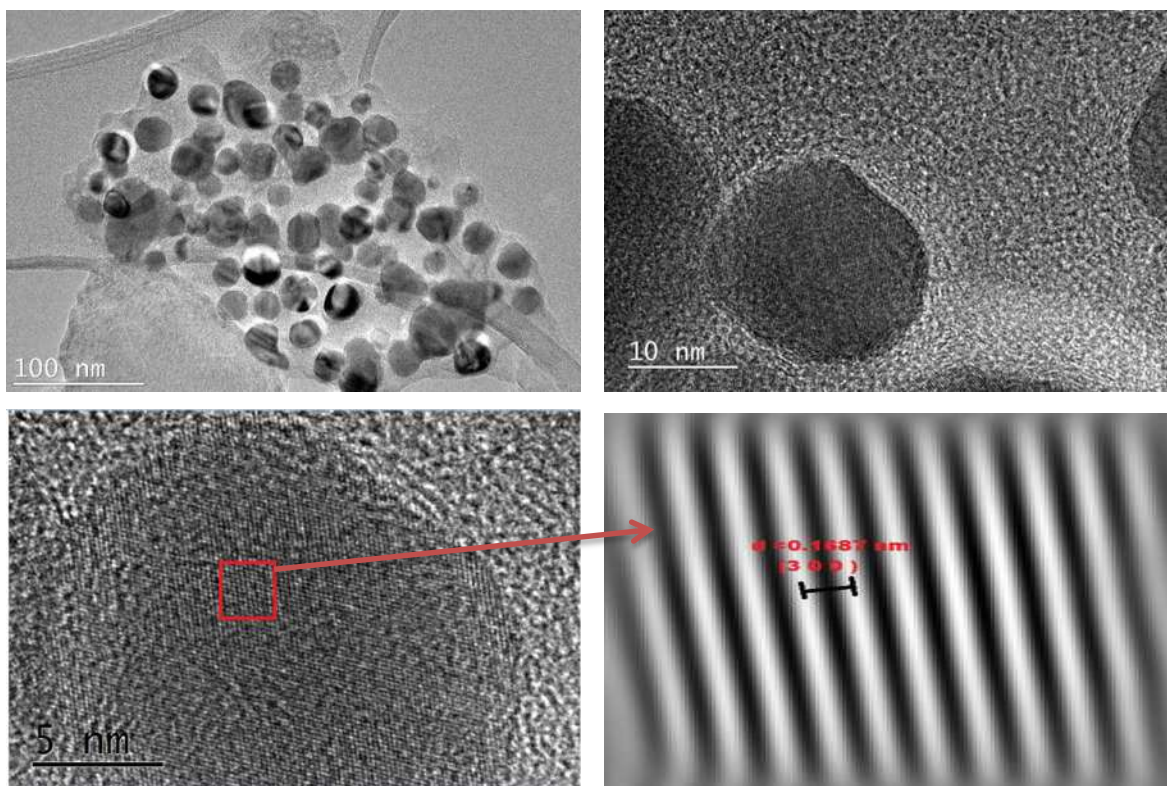


Figura 32.- Imágenes de TEM de Fosfuro de Níquel sintetizado mediante el método Sonoquímico.

Las imágenes presentadas en las figuras 34 corresponden a catalizadores de fosfuro de Níquel sintetizados mediante el método solvotérmico y sonoquímico, se observan franjas típicas de fosfuros de níquel. El catalizador Fosfuro de Níquel solvotérmico presenta una distancia interplanar de ( $d = 0.192$  nm) Indica solo  $d$  no  $10d$  que pertenece al plano cristalográfico (2 1 0), que es igual al valor de 0.192 de acuerdo a la referencia (JCDPS 00-003-0953) lo cual nos indica que hay formación de  $Ni_2P$  confirmando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

El catalizador de Fosfuro de Níquel sintetizado mediante el método sonoquímico presenta una distancia interplanar de ( $d = 0.1687$  nm) que pertenece al plano cristalográfico (3 0 0), que es muy cercano acuerdo al valor de 0.167 de acuerdo a la referencia (JCDPS 00-003-0953) la cual nos indica que hay una formación y dispersión buena de nanocristales de  $Ni_2P$  aunque en este tenemos un poco más de óxidos.

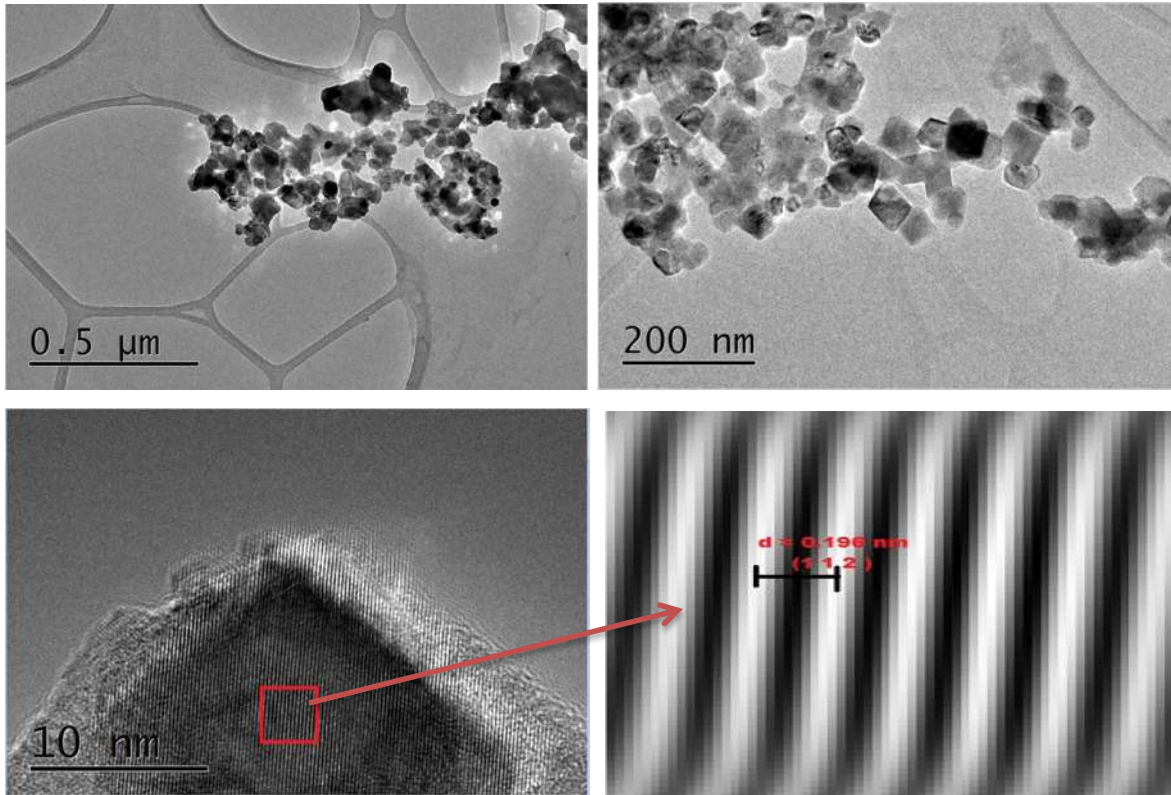


Figura 33.- Imágenes de TEM de Fosfuro de Cobalto Solvotermico.

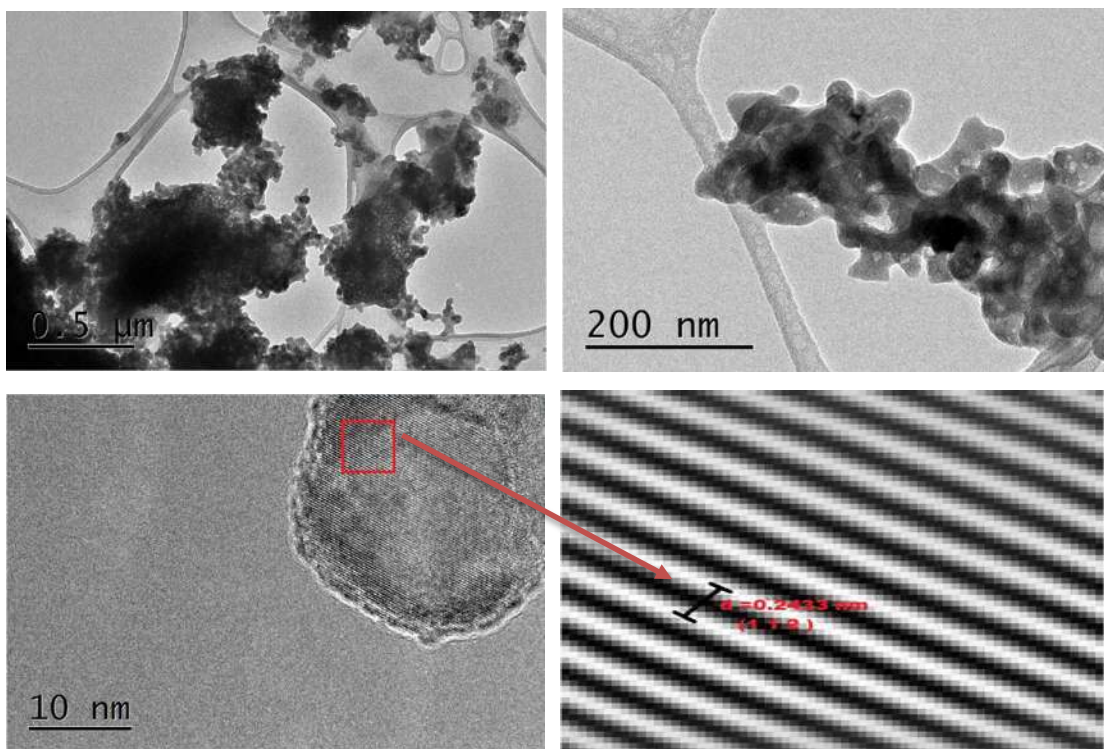


Figura 34.- Imágenes de TEM de Fosfuro de Cobalto sintetizado mediante el método Sonoquímico.

Las imágenes presentadas en las figuras son de catalizadores de fosfuro de cobalto sintetizados tanto por el método solvotérmico como por el método sonoquímico. El catalizador de Fosfuro de Cobalto solvotérmico presenta una distancia interplanar de ( $d = 0.196 \text{ nm}$ ) que pertenece al plano cristalográfico (1 1 2), el catalizador Fosfuro de Cobalto sonoquímico presenta una distancia interplanar de ( $d = 0.2433 \text{ nm}$ ) que pertenece al plano cristalográfico (1 0 2), que es muy cercano a los valores dados de acuerdo a la referencia (JCDPS 98-062-4584) lo cual nos indica que hay una formación y dispersión buena de nanocristales de CoP, se muestra con menos visibilidad estas imágenes ya que tenemos muchos óxidos presentes en nuestros materiales.

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

La actividad catalítica y la conversión de DBT (%) se presentan en las Tablas 2 y 3. Los productos obtenidos después de la conversión del DBT, son el bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos biciclohexilo (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID). Puesto que estas trayectorias son paralelas, la selectividad de los catalizadores se calculó mediante la siguiente ecuación:

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

Respecto a la actividad catalítica, los materiales evaluados mostraron un buen desempeño y alta actividad relativa en la reacción de HDS de DBT a excepción del catalizador CoP sintetizado por el método sonoquímico, puesto que los valores de conversión de los tres catalizadores restantes (CoP solvotérmico, NiP sonoquímico, NiP solvotérmico) de DBT fueron de 84-96.2%. Se observó la siguiente tendencia respecto a la velocidad global de reacción: NiP solvotérmico > NiP sonoquímico > CoP solvotérmico > CoP sonoquímico. En general, se observa que los catalizadores sintetizados mediante el método solvotérmico tienen mayor conversión que los sintetizados por el método sonoquímico en el desempeño en la reacción de HDS de DBT. Lo anterior puesto que se observa que los materiales con menor acidez presentan valores mayores de velocidad global en la reacción de HDS de DBT, excepto el catalizador CoP sonoquímico.

La actividad catalítica se podría relacionar con el diámetro de poro debido a que se observa aumento en la conversión y velocidades globales de reacción con el incremento de los diámetros en los poros de los catalizadores (el efecto es correspondiente en todos los materiales).

También se puede observar que el tipo de morfología, ya que los catalizadores de Níquel presentan una morfología más esférica que los catalizadores de Cobalto estas son un poco más irregulares.

Por otro lado, respecto a la selectividad se observó una tendencia hacia la trayectoria de desulfurización directa (DSD): NiP solvotérmico > CoP solvotérmico > CoP sonoquímico > NiP sonoquímico.

*Tabla 2. Resultados de conversión y velocidad global para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.*

<b>Catalizador</b>	<b>% de Conversión</b>	<b>Velocidad Global mol·(gCAT·s)<sup>-1</sup></b>
<b>CoP solvotérmico</b>	<b>84</b>	<b>6.04E-07</b>
<b>CoP sonoquímico</b>	<b>44</b>	<b>2.07E-07</b>
<b>NiP solvotérmico</b>	<b>96.2</b>	<b>6.75E-07</b>
<b>NiP sonoquímico</b>	<b>92.3</b>	<b>6.06E-07</b>

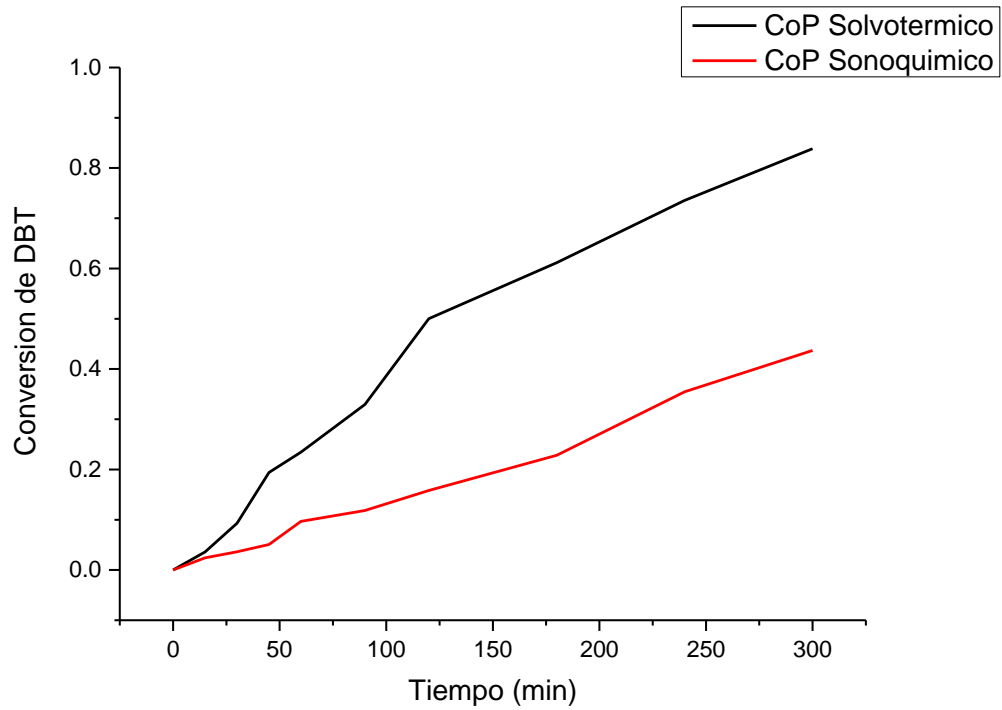


Figura 35. Conversión de DBT sobre los catalizadores CoP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.

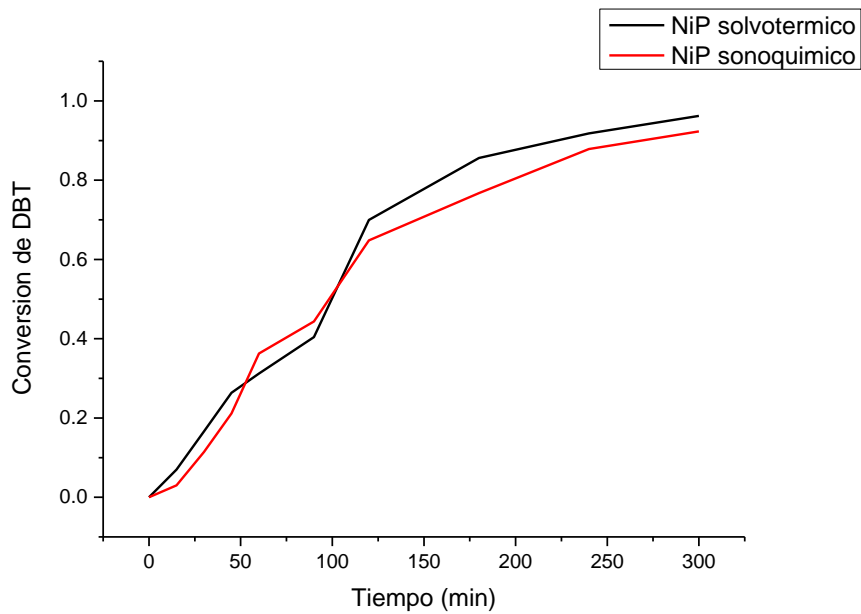


Figura 36. Conversión de DBT sobre los catalizadores NiP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.

Tabla 3. Resultados de selectividad (HID/DSD) a 40 % de conversión para los catalizadores utilizados en la HDS de DBT.

<b>SELECTIVIDAD A 40% DE CONVERSION</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>HID</b>	<b>DSD</b>	<b>HID/DSD</b>
<b>CoP solvotérmico</b>	<b>26%</b>	<b>74%</b>	<b>0.35</b>
<b>CoP sonoquímico</b>	<b>32%</b>	<b>68%</b>	<b>0.47</b>
<b>NiP solvotérmico</b>	<b>15%</b>	<b>85%</b>	<b>0.18</b>
<b>NiP sonoquímico</b>	<b>36%</b>	<b>64%</b>	<b>0.56</b>

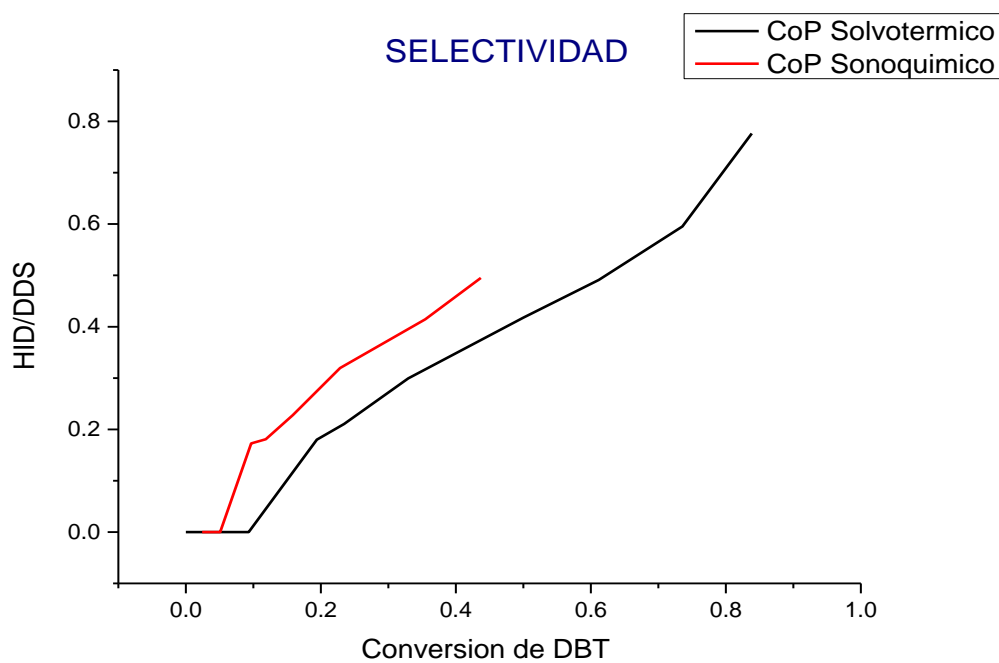


Figura 37. Selectividad de los catalizadores CoP sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.

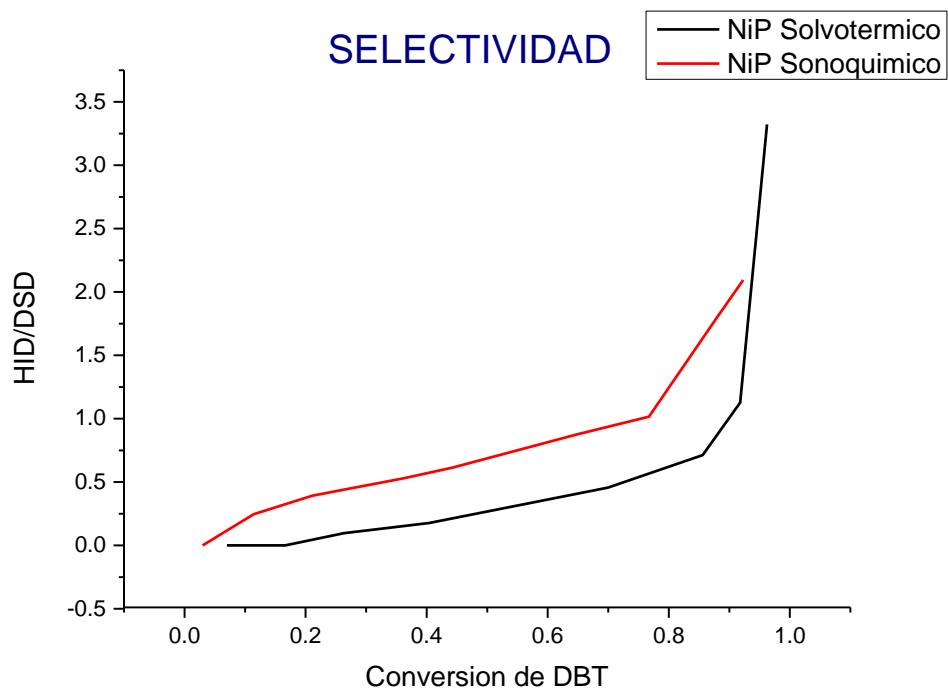


Figura 38. Selectividad de los catalizadores  $Ni_2P$  sintetizados por Solvotérmico y Sonoquímico.

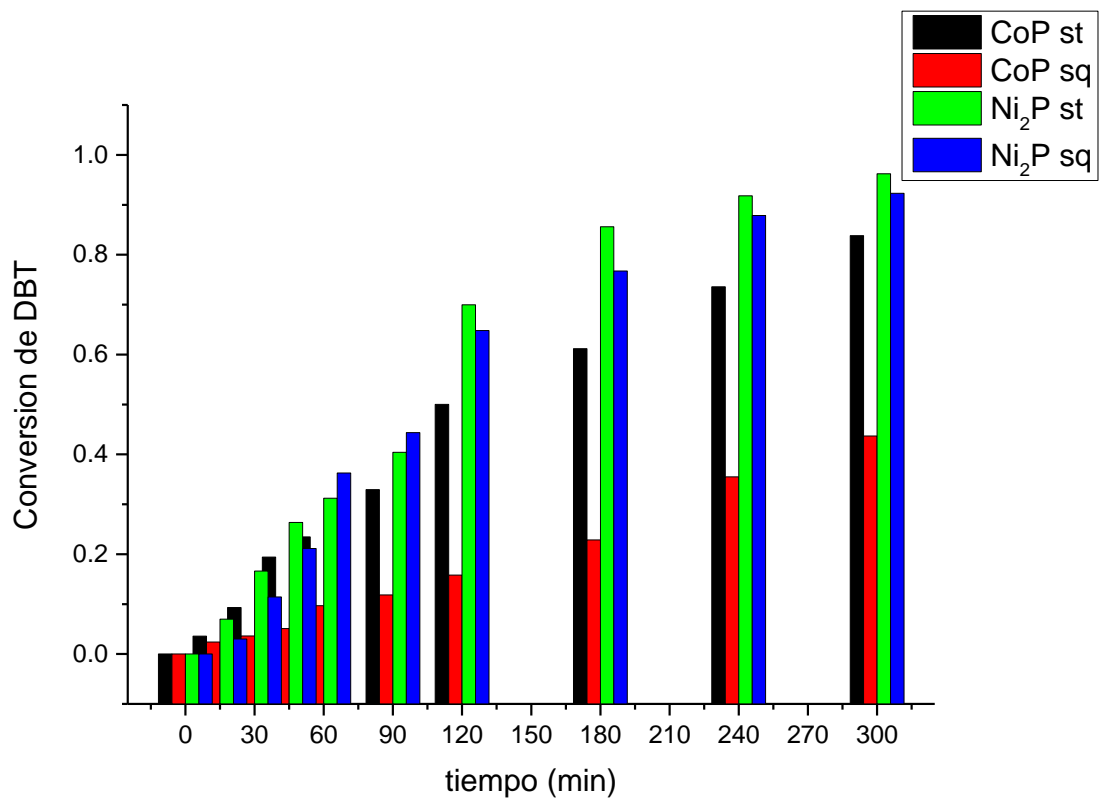


Figura 39. Grafica de conversión de DBT vs tiempo de los catalizadores Ni<sub>2</sub>P y CoP sintetizados por los métodos Solvotérmico y Sonoquímico.

## VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante el control de las variables (concentración) y condiciones de preparación adecuadas (T, P, t) en los métodos de síntesis solvotérmico y sonoquímico se obtuvieron catalizadores a base de fosfuros de níquel y cobalto con propiedades fisicoquímicas tales que favorecen la actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. Es importante mencionar que los fosfuros de níquel y cobalto fueron sintetizados utilizando precursores que de acuerdo a la literatura no se habían utilizado antes.

Respecto a la estructura, mediante DRX se encontró la presencia de la fase cristalina Ni<sub>2</sub>P para el caso de los catalizadores de fosforo de níquel sintetizados utilizando el método solvotérmico y sonoquímico. Por otro lado, para el Fosforo de Cobalto se observa la presencia de picos correspondientes a la fase CoP. Con relación a la morfología, se observan partículas con forma cercana a la esférica para el caso de los catalizadores de fosforo de níquel y formas irregulares para el caso de los catalizadores de fosforo de cobalto. Es importante mencionar que en el caso de los materiales preparados mediante el método solvotérmico se logró obtener materiales con mayor cristalinidad comparada con los obtenidos mediante el método sonoquímico. Lo anterior podría relacionarse con un mayor tiempo de síntesis en el caso del primero favoreciendo la cinética de cristalización temperatura y presión relativamente moderadas. Respecto a la morfología, el tipo de forma de partículas cercana a la esférica podría favorecer la actividad catalítica (fosfuros de níquel) al exponer mayor área superficial específica.

Los catalizadores de fosforo de níquel mostraron mayor actividad catalítica en la HDS de DBT comparada con la presentada por los catalizadores de fosforo de cobalto. Lo anterior podría relacionarse con diferencias en una mayor cristalinidad, morfología (esférica) y área superficial expuesta para el caso de los catalizadores de níquel.

## IX. BIBLIOGRAFÍA

Aburto, J., Avelizapa, N. G. R. & Quintero, R. R., 2003. La biotecnología actual y su impacto en la industria de la refinación del petróleo. *Biotecnología Aplicada*, Issue 20, pp. 57-65.

Afanasiev, P. y otros, 2002. (Ni)W/ZrO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis*, 237(1-2), pp. 227-237.

Afanasiev, P. y otros, 2002. (Ni)W/ZrO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts prepared in molten salts. *Applied Catalysis*, 237(1-2), pp. 227-237.

Alonso, G. y otros, 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS<sub>2</sub> Catalysts Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis*, Volumen 208, pp. 359-369.

Alonso, G. & Chianelli, R. R., 2004. WS<sub>2</sub> catalysts from tetraalkylthiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis*, Volumen 221, pp. 657-661.

Alonso, G., Chianelli, R. R., Fuentes, S. & Torres, B., 2007. *Molybdenum Sulfide/Carbide Catalysts*. United States, Patente n° US 7223713 B2.

Alonso, G. y otros, 2004-a. Activation of tetraalkylammoniumthiotungstates for the preparation of Ni promoted WS<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 266(1), pp. 29-40.

Álvarez, L. y otros, 2004. Comparative study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammoniumthiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volumen 210, pp. 105-117.

Amezcuca, J. C. y otros, 2005. NiMo catalysts supported on titania-modified SBA-16 for 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, Volumen 107-108, pp. 578-588.

Andonova, S. y otros, 2006. Study of the effect of mechanical-chemical activation of CoMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 298, pp. 94-102.

Blanco, J. & Linarte, R., 1976. *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. 1era. edición ed. s.l.:Editorial Trillas.

B. G. Pollet, *The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials*, International Journal of Hydrogen Energy, 35; 2010: 11986-12004.

Chávez Ezquivel, G., 2013. *Evaluación en Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno de catalizadores NiW/AlO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, D. F.: s.n.

Chianelli, R.R., Berhault, G., Raybaud, P., Kazstelan, S., Hafner, J., Toulhoat, H. 2002. Periodics trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227: 83-96.

Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler, *Principios de Análisis Instrumental* 1990.

Española, R. A., 2014. *Diccionario de la lengua española*. 23a edición ed. s.l.:s.n.

Fogler, H. S., 2008. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 4ta edición ed. Mexico: Pearson Educación.

Fuentes, S. & Díaz, G., s.f. *Catalizadores. ¿La Piedra filosofal del siglo XX?*. [En línea] Available at: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm> [Último acceso: 16Enero 2016].

Furimsky, E., 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, 240(1-2), pp. 1-28.

Furimsky, E. & Massoth, F. E., 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, Volumen 111, pp. 188-193.

Gómez Orozco, S. Y., 2014. *Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de NiMoW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti*, Morelia: s.n.

Hernández Pérez L.G., 2015. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la hds de 4,6-dmdbt de catalizadores trimetálicos de sulfuros de ni, mo y w soportados en sílice hexagonal mesoporosa (sba-15) modificada con ti

Houlla, M. y otros, 1978. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>-g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network. *AIChE Journal*, pp. 1015-1021.

Instituto Nacional de Ecología (INE). <http://www.ine.gob.mx/calaire-indicadores/585-calaire-val-normados> (Accesada en Enero 2013)

Jaramillo, J. 2012. Rutas convencionales de síntesis Solvo-termica/Hidro-termica.

J. H. Bang, K. S. Suslick, *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, *Advanced Materials*, 22; 2010: 1039-1059

Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 1999. pp. 4-16, 36-37, 350-352.

Kropp, K. G. & Fedorak, P. M., 1998. A review of the occurrence, toxicity and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum. *Can. J. Microbiol.*, Volumen 44, pp. 605-622.

Landau, M., 1997. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catalysis Today*, 36(4), pp. 393-429.

Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M. & Vrinat, M., 1999. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General*, Issue 187, pp. 179-186.

Pacheco, D.J. y otros. 2006. Ejemplos selectos de Sonoquímica; una alternativa ecoamigable, *Nueva Epoca*, volumen 2 No. 1, pp. 26-30.

Partida, Z. A., 2006. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de CoMo/Ti(x)-HMS en la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno y de 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno.*, Morelia: s.n.

Petróleos Mexicanos (PEMEX refinación). [www.ref.pemex.com](http://www.ref.pemex.com) (Accesada Agosto 2013).

Pinzon, M. H., Centeno, A. & Giraldo, S. A., 1998. *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo.* [En línea] Available at: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-103.pdf> [Último acceso: 25 Enero 2015].

Pinzón, M. H., Centeno, A. & Giraldo, S. A., 2001. *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo*, s.l.: s.n.

Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Riley K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K. 2001. "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. Akzo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co. 1-15

Prins, R y col, 2012. Metal Phosphides: Preparation, Characterization and catalytic Reactivity. *Review Article*. pp1414-1436.g

Rall, H. T., Thompson, C. J., Coleman, H. J. & Hopkins, R. L., 1972. *Sulfur compounds in crude oil*, s.l.: s.n.

Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hidrodeshulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151-160.

Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F. 1999. Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49: 87-97.

Scwartz, J. S. C. y otros, 1992. Wichmann. Air Pollution and Daily Mortality in Erfurt, East Germany, 1980-1989. *Environ-Health perspect*, 101(6), pp. 518-526.

Secretaria de energía (SENER). [www.energia.gob.mx/](http://www.energia.gob.mx/) (Accesada en Enero 2013).

Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). [www.semarnat.gob.mx/](http://www.semarnat.gob.mx/) (Accesada en Enero 2013).

Stanislus A., Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Catalysis Today* 153 (2010) 1-68.

S.Ted Oyama y otros, 2005. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catalysis Today*.

Stiefel, E. I., Pan, W.-H., Chianelli, R. R. & Ho, T. C., 1986. *Hydrotreating using sef-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiomallate precursors*. Estados Unidos de América, Patente n° 4,581,125.

Takatsuka, T., Inoue, S. & Wada, Y., 1997. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today*, Volumen 39, pp. 69-75.

Tissot, B. P., 1984. Recent Advances in Petroleum Geochemistry Applied to Hydrocarbon Exploration. *Fuel*, Volumen 68, pp. 545-563.

Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 11.

Topsøe, H., Egeberg, R. G. & Knudsen, G. K., 1997. Future Challenges of Hydrotreating Catalyst Technology. *Chem. Soc., div. Fuel Chem*, 49(2), p. 569.

Vázquez Salas P.G., 2013. Desarrollo de catalizadores trimetálicos de hidrodesulfurización soportados en sílice mesoporosa hms modificada con titanio.

Wark, k. & Warner, C. F., 2010. *Contaminación del aire*. 1a ed. D. F.: Limusa.

Weisser, O., and Landa, S. 1973. Sulfide Catalysis: Their properties and Applications. Pergamon Press, New York, p. 506.

Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I. 1998. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. Advances in Catalysis. Academic Press Vol. 42 p. 345.

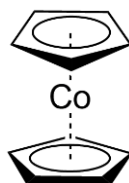
## ANEXOS

En este apartado se incluyen los cálculos realizados para obtener las determinaciones másicas entre otras particularidades de los compuestos y sales a usar en los distintos pasos realizados durante la elaboración de nuestros catalizadores.

- **Cálculos del CoP**

Nuestra fuente de cobalto:

Cobaltocene:  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



P.M.  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 = 189 \text{ gr/mol}$

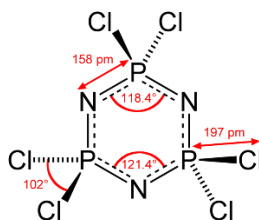
$W_{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2} = 0.5 \text{ gr}$  se utilizará este peso debido a que tenemos que utilizar todo nuestro reactivo debido a que este se descompone con el aire.

$$n_{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2} = \frac{W_{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2}}{P.M. \cdot \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2}$$

$$n_{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2} = \frac{0.5 \text{ gr}}{189 \text{ gr/mol}} = 2.6455 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Nuestra fuente de fósforo:

Hexaclorofosfaceno:  $(\text{NPCl}_2)_3$



P.M.  $(\text{NPCl}_2)_3 = 342 \text{ gr/mol}$

$W_{(\text{NPCl}_2)_3} = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2} \cdot P.M._{(\text{NPCl}_2)_3}$  La relación es 3 a 1 respecto de nuestra fuente de cobalto a nuestra fuente de fósforo.

$$W_{(NPCl_2)_3} = \frac{1}{3} * (2.6455 * 10^{-3} mol) * (342 \frac{gr}{mol})$$

$$W_{(NPCl_2)_3} = 0.3015 \text{ gr}$$

- **Cálculos del Ni<sub>2</sub>P**

Nuestra fuente de níquel:

Niqueloceno: (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni



P.M. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni = 189 gr/mol

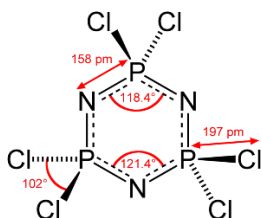
$W_{(C_5H_5)_2Ni} = 0.5 \text{ gr}$  se utilizará este peso debido a que tenemos que utilizar todo nuestro reactivo debido a que este se descompone con el aire.

$$n_{(C_5H_5)_2Ni} = \frac{W_{(C_5H_5)_2Ni}}{P.M._{(C_5H_5)_2Ni}}$$

$$n_{Co(C_5H_5)_2} = \frac{0.5 \text{ gr}}{189 \text{ gr/mol}} = 2.6455 * 10^{-3} mol$$

Nuestra fuente de fósforo:

Hexaclorofosfaceno: (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>



P.M. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> = 342 gr/mol

$W_{(NPCl_2)_3} = \frac{1}{3} * n_{(C_5H_5)_2Ni} * P.M._{(NPCl_2)_3}$  La relación es 3 a 1 respecto de nuestra fuente de cobalto a nuestra fuente de fósforo.

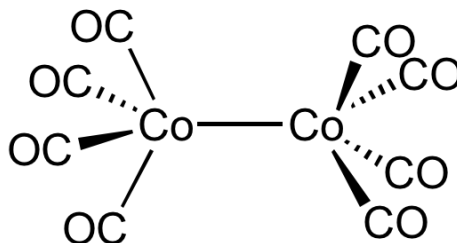
$$W_{(NPCl_2)_3} = \frac{1}{3} * (2.6455 * 10^{-3} mol) * (342 \frac{gr}{mol})$$

$$W_{(NPCl_2)_3} = 0.3015 gr$$

- **Cálculos del CoP**

Nuestra fuente de cobalto:

Cobalt carbonyl:  $Co_2(CO)_8$



P.M.  $Co_2(CO)_8 = 342 gr/mol$

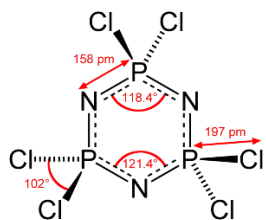
$W_{Co_2(CO)_8} = 0.5 gr$  se utilizará este peso debido a que tenemos que utilizar todo nuestro reactivo debido a que este se descompone con el aire.

$$n_{Co_2(CO)_8} = \frac{W_{Co_2(CO)_8}}{P.M._{Co_2(CO)_8}}$$

$$n_{Co_2(CO)_8} = \frac{0.5 gr}{342 gr/mol} = 1.461 * 10^{-3} mol$$

Nuestra fuente de fósforo:

Hexaclorofosfaceno:  $(NPCl_2)_3$



P.M.  $(\text{NPCl}_2)_3 = 342 \text{ gr/mol}$

$W_{(\text{NPCl}_2)_3} = \frac{1}{2} * n_{\text{Co}_2(\text{CO})_8} * P.M._{(\text{NPCl}_2)_3}$  La relación es 2 a 1 respecto de nuestra fuente de cobalto a nuestra fuente de fósforo.

$$W_{(\text{NPCl}_2)_3} = \frac{1}{2} * (1.461 * 10^{-3} \text{ mol}) * (342 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$$

$$W_{(\text{NPCl}_2)_3} = 0.25 \text{ gr}$$

### Programacion del horno:

- A1 =1200
- Ctl =Pld
- At =off
- P =21
- L =32
- d=8
- Ct =1
- FL =2
- b5=0
- Loc =-1
- Ln =1
- SPH=500
- SPL=30
- UPr = 40
- dnr=40
- tnu=1
- AL1=5
- AL2= off
- Hy 1=20
- Hy 2=0
- SC=On
- dr=0

## Definicon de terminos

ACTIVACIÓN	El término activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.
ACTIVIDAD	Es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química.
ADSORCIÓN	Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.
AZUFRE	Es un elemento químico de número atómico 16 y símbolo S (del latín sulphur). Es un no metal abundante con un olor característico.
CATÁLISIS	Proceso en el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un catalizador.
CARBONO	Es un elemento químico de número atómico 6 y símbolo C. Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante.
CATALIZADOR	Substancia que ayuda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final. Hace que la reacción tenga lugar más rápido o a menor temperatura, y permanece sin cambio al final de la reacción.
DESORCIÓN	Proceso contrario a la Adsorción.
DESULFURIZACIÓ N	Proceso en el cual se elimina el Azufre de las fracciones de petróleo.
ENVENENAMIENT	Se refiere en el sentido de que un catalizador puede ser 'envenenado' si éste reacciona con otro compuesto que vincula

O	químicamente (similar a un inhibidor) pero no libera, o químicamente cambia al catalizador.
FISISORCIÓN	Véase Adsorción.
HETEROCÍCLICO	Son compuestos orgánicos cíclicos en los que al menos uno de los componentes del ciclo es de un elemento diferente al carbono.
HIDROTRATAMIENTO	Es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno, H <sub>2</sub> .