



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**CATALIZADORES MÁSICOS TRIMETÁLICOS DE
NiW_mO: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE W:MO Y
EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN CONJUNTA HDS-HDN**

TESIS presentada por:

MARÍA ESTHER GELDIS MENDOZA

**A la división de estudios de posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia Mich.

Agosto 2008

RESUMEN

CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE Ni-W-Mo: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE W:Mo Y EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN CONJUNTA HDS-HDN

Presentado por:

I.Q María Esther Geldis Mendoza

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia

Dr. Gabriel Alonso Núñez

En el presente proyecto de investigación se estudió el efecto que provoca la variación en la composición de W y Mo en catalizadores trimetálicos promovidos por Ni. Los catalizadores fueron preparados a partir de precursores óxidos y tiosales. Las relaciones de W y Mo estudiadas fueron: 0.5:1.5, 1.25:0.75, 1:1, 1.5:0.5 y 0.75:1.25 respectivamente, manteniendo la relación atómica $Ni/[Ni+(W+Mo)] = 0.50$ constante para todos los materiales. Los catalizadores a partir de precursores óxidos fueron sintetizados por adición de metatungstato de amonio en solución acuosa sobre el heptamolibdato de amonio, el sólido obtenido fue secado a 120° C por 2 horas, posteriormente el nitrato de níquel fue adicionado al sólido antes formado. Los catalizadores preparados a partir de tiosales se sintetizaron disolviendo el tiomolibdato de amonio, el metatungstato de amonio y el nitrato de níquel por separado en la cantidad mínima de agua necesaria para solubilizar y posteriormente se mezclaron, después fueron secados a 200° C por 2 horas. Los catalizadores fueron activados con H₂S/H₂ (15% v/v) a 400° C por 4 h siguiendo un perfil de calentamiento de 4° C/min. La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno y en la reacción simultánea de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de carbazol, en un reactor por lotes a 350° C, 3.1 MPa y 600 rpm durante 5 horas. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases y los materiales sólidos fueron caracterizados por técnicas como DRX, MET, MEB y determinación del área superficial se realizó por el método BET. Mediante la

síntesis de catalizadores a partir de los óxidos de W y Mo no fue posible obtener catalizadores trimetálicos activos para la reacción conjunta HDS-HDN lo cual puede estar relacionado con el bajo estado sulfuración y reducción del W y Mo, así como también las bajas áreas superficiales expuestas. En cuanto a actividad catalítica se observa diferencia clara cuando los catalizadores son preparados con tiosales, además el método de síntesis influye mejorando las propiedades de los catalizadores, tales como diámetro de poro, volumen de adsorción-desorción de nitrógeno y por lo tanto mayores áreas superficiales.

CONTENIDO

Resumen

Introducción

Objetivos

	Página
1. Marco Teórico	
1.1 El Petróleo	1
1.2 Definición de catalizador	3
1.3 Clasificación de los catalizadores	3
1.3.1 Catalizadores Homogéneos	4
1.3.2 Catalizadores Heterogéneos	5
1.4 Constituyentes de un catalizador	6
1.5 Procesos de hidrotratamiento (HDT)	7
1.6 Catalizadores para el Hidrotratamiento	8
1.7 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)	10
1.7.1 Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración	12
1.8 Proceso de Hidrodesnitrogenación (HDN)	16
1.9 Etapas en la preparación de catalizadores	16
1.10 Métodos para la preparación de catalizadores	18
1.11 Desactivación de los catalizadores	20
2. Metodología	
2.1 Preparación de catalizadores NiWMo a partir de óxidos	22
2.2 Preparación de catalizadores NiWMo a partir de tiosales	24
2.2.1 Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA)	24
2.2.2 Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA)	24
2.3 Activación de los catalizadores	27
2.4 Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en HDS y HDN del DBT y carbazol	27
2.5 Herramientas de Caracterización	28

2.5.1	Análisis Termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD)	28
2.5.2	Área superficial BET, distribución de tamaño de poro e isothermas de volumen de adsorción-desorción de Nitrógeno.	30
2.5.3	Difracción de rayos X (DRX)	33
2.5.4	Microscopia electrónica de Barrido (MEB)	34
2.5.5	Microscopia electrónica de Transmisión (MET)	35
3.	Resultados y discusión	
3.1	Catalizadores máxicos trimetálicos sintetizados a partir de Óxidos de W y Mo	37
3.1.1	Análisis Termogravimétrico y Térmico diferencial (ATG-ATD)	38
3.1.2	Caracterización por adsorción de nitrógeno	44
3.1.2.1	Área superficial específica BET	44
3.1.2.2	Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno	44
3.1.2.3	Distribución de tamaño de poro por el método BJH	46
3.1.3	Difracción de rayos X (DRX)	48
3.1.4	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	52
3.1.5	Análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	53
3.1.6	Microscopia electrónica de transmisión (MET)	
3.1.7	Evaluación de actividad y selectividad	59
3.2	Catalizadores a partir de tiosales	62
3.2.1	Análisis Termogravimétrico y Térmico diferencial (ATG-ATD)	62
3.2.2	Área superficial específica BET	65
3.2.2.1	Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno	66
3.2.2.2	Distribución de tamaño de poro por el método BJH	69
3.2.3	Difracción de rayos X (DRX)	71
3.2.4	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	72
3.2.5	Análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	76
3.2.6	Microscopia electrónica de transmisión (MET)	76
3.2.7	Evaluación de actividad y selectividad	80

4. Mecanismo de reacción	82
4.1 Mecanismo de reacción para la molécula de DBT	83
4.2 Mecanismo de reacción para la molécula de carbazol	84
4.3 Velocidad de reacción	85
5. Conclusiones	90
6. Bibliografía	93

Lista de Figuras

		Página
Figura 1	Rutas de descomposición del DBT	11
Figura 2	Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos	13
Figura 3	Modelo de “arista-borde” propuesto para un monocristal de MoS ₂	15
Figura 4	Rutas de descomposición del carbazol en la reacción de HDN sobre Mo/ Al ₂ O ₃	16
Figura 5	Rutas para la obtención de los catalizadores NiWMo a partir de óxidos	23
Figura 6	Obtención del TMA y TTA	25
Figura 7	Ruta para la obtención de los catalizadores NiWMo a partir de tiosales	26
Figura 8	Reactor batch usado en la reacción de HDS y HDN en el laboratorio	27
Figura 9	Cromatografo de gases Perkin Elmer Auto System XL	28
Figura 10	Equipo para el análisis ATG-ATD	30
Figura 11	Equipo Qantachrome Nova 1000	31
Figura 12	Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción	32
Figura 13	Difracción de rayos X	33
Figura 14	Difractometro de rayos X Philips x pert MDP	34
Figura 15	Microscopio Philips CM200 con filamento de LaB ₆	36
Figura 16	ATG-ATD de catalizador 0.5W1.25Mo en atmósfera de Ar	38
Figura 17	ATG-ATD de catalizador 0.75W1.25Mo en atmósfera de Ar	39
Figura 18	ATG-ATD de catalizador 1W1Mo en atmósfera de Ar	41
Figura 19	ATG-ATD de catalizador 1.25W0.75Mo en atmósfera de Ar	42
Figura 20	ATG-ATD de catalizador 1.5W0.5Mo en atmósfera de Ar	44
Figura 21	Isotermas de adsorción-desorción antes de reacción para óxidos.	46
Figura 22	Isotermas de adsorción-desorción después de HDS para óxidos.	47
Figura 23	Isotermas de adsorción-desorción después de HDS-HDN para óxidos.	47
Figura 24	Distribución de tamaño de poro antes de reacción para óxidos.	49
Figura 25	Distribución de tamaño de poro después de HDS para óxidos.	49
Figura 26	Distribución de tamaño de poro después de HDS-HDN para óxidos.	50

Figura 27	Difractogramas para los catalizadores NiWMo antes de reacción de HDS para óxidos.	51
Figura 28	Micrografías de MEB para los catalizadores antes de reacción de HDS para óxidos.	52
Figura 29	Micrografías de MET para los catalizadores antes de reacción de HDS para óxidos.	55
Figura 30	Mapeo del catalizador 0.5W1.5Mo después de reacción de HDS.	57
Figura 31	Mapeo del catalizador 0.75W1.25Mo después de reacción de HDS.	57
Figura 32	Mapeo del catalizador 1W1Mo después de reacción de HDS.	58
Figura 33	Mapeo del catalizador 1.25W0.75Mo después de reacción de HDS	58
Figura 34	Mapeo del catalizador 1.5W0.5Mo después de reacción de HDS.	59
Figura 35	Conversión del DBT a 5horas de HDS para óxidos.	60
Figura 36	Conversión del DBT a 5horas de HDS-HDN para óxidos.	60
Figura 37	ATG-ATD de catalizador 0.5W1.25MoT en atmósfera de Ar	62
Figura 38	ATG-ATD de catalizador 1.5W0.5MoT en atmósfera de Ar	63
Figura 39	ATG-ATD de catalizador 1.25W0.75MoT en atmósfera de Ar	64
Figura 40	Isotermas de adsorción-desorción antes de reacción de HDS para tiosales.	67
Figura 41	Isotermas de adsorción-desorción después de HDS para tiosales.	68
Figura 42	Isotermas de adsorción-desorción después de HDS-HDN para tiosales.	68
Figura 43	Distribución de tamaño de poro antes de reacción de HDS para tiosales.	69
Figura 44	Distribución de tamaño de poro después de HDS para tiosales.	70
Figura 45	Distribución de tamaño de poro después de HDS-HDN para tiosales.	70
Figura 46	Difractogramas para los catalizadores NiWMoT antes de reacción de HDS	71
Figura 47	Difractogramas para los catalizadores NiWMoT después de HDS	72
Figura 48	Difractogramas para los catalizadores NiWMoT después de HDS-HDN.	72
Figura 49	Micrografías de MEB para los catalizadores antes de reacción de HDS para tiosales.	73
Figura 50	Micrografías de MEB para los catalizadores después de HDS para tiosales.	74
Figura 51	Micrografías de MEB para los catalizadores	75

Figura 52	después de HDS-HDN para tiosales. Micrografías de MET para los catalizadores 1.5W0.5MoT y 1.25W0.75MoT antes de reacción	78
Figura 53	Mapeo del catalizador 1.5W0.5MoT antes de reacción.	79
Figura 54	Mapeo del catalizador 1.25W0.75MoT antes de reacción.	79
Figura 55	Conversión del DBT a 5 horas de HDS para tiosales.	80
Figura 56	Conversión del DBT a 5 horas de HDS-HDN para tiosales.	81

Lista de Tablas

Tabla 1	Clasificación de los aceites crudos	2
Tabla 2	Tipos de Petróleo en México	2
Tabla 3	Diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos	6
Tabla 4	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.5W1.5Mo por ATG-ATD	39
Tabla 5	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.75W1.25Mo por ATG-ATD	40
Tabla 6	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1W1Mo por ATG-ATD	41
Tabla 7	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.25W0.75Mo por ATG-ATD	42
Tabla 8	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.5W0.5Mo por ATG-ATD	43
Tabla 9	Área superficial de los catalizadores antes y después de HDS y después de HDS-HDN para óxidos	44
Tabla 10	Relaciones atómicas de los catalizadores antes de HDS, después de HDS y después de HDS-HDN para óxidos	52
Tabla 11	Selectividad y actividad catalítica de los catalizadores NiWMo en HDS-HDN para óxidos	61
Tabla 12	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.5W1.5MoT por ATG-ATD	63
Tabla 13	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.5W0.5MoT por ATG-ATD	64
Tabla 14	Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.25W0.75MoT por ATG-ATD	65
Tabla 15	Área superficial de los catalizadores antes y después de HDS y después de HDS-HDN para tioales	66
Tabla 16	Relaciones atómicas de los catalizadores antes	76

Tabla 17	de HDS, después de HDS y después de HDS- HDN para tioales Selectividad y actividad de los catalizadores en HDS para tioales	81
----------	--	----

Lista de Acrónimos

HDS	Hidrodeshulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
HDN	Hidrodeshnitrogenación
ATG	Análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés
ATD	Análisis térmico diferencial por sus siglas en inglés
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MET	Microscopia electrónica de transmisión
BET	Método para determinar el área superficial propuesto por Brunauer, Emmett y Teller
HDT	Hidrotratamiento
HDA	Hidrodesharomatización
HDO	Hidrodeshoxigenación
HDM	Hidrodeshmetalización
TTA	Tiotungstato de amonio
TMA	Tiomolibdato de amonio
BF	Bifenil
DSD	Desulfuración directa
CHB	Ciclohexilbenceno
HYD	Hidrogenación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
BJH	Método para determinar la distribución de tamaño de poro propuesto por Barret, Joyner y Halenda

Introducción

El petróleo está constituido por una mezcla de hidrocarburos que incluye impurezas como agua, sales y sedimentos [2,3]. En la industria petrolera la palabra “crudo” se refiere a su forma natural, no refinado tal como se extrae de yacimientos. Los hidrocarburos están compuestos por carbono e hidrógeno y contienen algunos elementos, llamados heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre.

Durante varias décadas el petróleo ha sido la principal fuente de abastecimiento energético, la vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Del crudo se obtienen gasolinas y diesel para automóviles, combustibles para los barcos y aviones. Se usa para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales, oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. La industria petroquímica usa productos derivados para producir plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de la industria [1]. En México existen principalmente cuatro tipos de

petróleo crudo: Panuco, Maya, Istmo y Olmeca. El crudo tipo Maya, al ser más joven, presenta la mayor cantidad de asfaltenos y heteroátomos, lo cual es la causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento además de ser clasificado como semi-pesado por su alto contenido de azufre y su alta densidad [3].

Los procesos de conversión química que participan en la industria de la refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es el permitir que ocurran reacciones que sin ellos no serían posibles; funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial a condiciones económicamente atractivas, y además modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones factibles, favoreciendo la reacción deseable para incrementar la conversión de los reactivos, selectividad y rendimiento a productos deseados [4].

Los compuestos de azufre, en particular, son indeseables. Estos son usualmente de olor desagradable, algunos causan problemas ambientales, ocasionan grandes daños en procesos al formar compuestos altamente corrosivos que dañan equipos, además le restan calidad a combustibles tales como gasolinas y diesel.

Con el fin de mejorar la calidad del aire, en nuestro país se han establecido valores límite para las emisiones de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas y compuestos aromáticos. Para solventar dicha exigencia la industria petrolera ha tenido que reducir el contenido de azufre en combustibles, haciendo uso de procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales se basan en reacciones en las que hidrógeno reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico a altas presiones y temperaturas; en un procesamiento posterior, este ácido se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten completar el tratamiento, al eliminar también compuestos

nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos [5].

En los procesos de HDT, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica, dispersos sobre un soporte de superficie específica alta, por ejemplo: Co(Mo)-Ni(Mo) soportados en alúmina (Al_2O_3), la forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros [6,7]. Su principal propiedad es la acidez del soporte, la cual favorece a la reacción catalítica; sin embargo, un catalizador ácido es más susceptible a la desactivación por formación de coque. Otros promotores como K, P o B pueden ser añadidos para disminuir la acidez del catalizador, es conocido que la adición de P aumenta la actividad de los catalizadores Ni-Mo para hidrosulfuración [8], mientras que los sulfuros de Mo que exhiben baja actividad en la reacción de HDS, se pueden activar si se combinan con Ni o Co, por lo que a estos dos últimos elementos se les llama “promotores”.

En la medida que las regulaciones de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores. Esto explica el gran aumento en el interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años, y la síntesis de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales de CoMo/ Al_2O_3 .

Actualmente existe en el mercado un catalizador semi-masico de Ni-W-Mo llamado NEBULA, el cual ha exhibido buena actividad para la producción de combustibles con bajo contenido de azufre en relaciones atómicas cercanas a 0.5, en comparación con catalizadores bimetálicos, sin embargo no existe mucha información sobre éste, debido a que Exxon Móvil tiene la patente. El comportamiento de los catalizadores HDS-HDN comerciales tampoco es muy conocido ya que se han realizado las reacciones HDS y HDN por separado, sin

embargo se espera que estos a relaciones atómicas cercanas a 0.5 presenten un comportamiento similar al catalizador NEBULA.

De acuerdo a lo anterior, la finalidad de este trabajo de investigación es estudiar el efecto que provoca la composición de W y Mo en catalizadores másicos promovidos por Ni. Para la síntesis de estos catalizadores se usaron precursores óxidos y tiosales de los respectivos metales. La prueba de actividad se **realizó utilizando** las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y en la reacción conjunta de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación (HDS-HDN), usando como moléculas modelo al carbazol respectivamente.

Planteamiento del problema

Las crecientes demandas ambientales hacen que la industria petrolera tenga necesidad de desarrollar catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de los crudos, los cuales presenten mayor actividad, estabilidad térmica y mecánica, principalmente para la hidrosulfuración e hidrosnitrogenación. Los catalizadores utilizados actualmente de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina no cumplen con los valores límites permisibles en cuanto a contenido de heteroátomos de azufre y nitrógeno se refiere. La mayoría de estos catalizadores son utilizados en la reacción de hidrosulfuración (HDS). Por lo que se está en busca de nuevos catalizadores que presenten mayor actividad, selectividad y resistencia a los venenos en la reacción de hidrosulfuración (HDS) y en la reacción conjunta de hidrosulfuración e hidrosnitrogenación (HDN).

Objetivos

General

Comparar la actividad catalítica de catalizadores trimetálicos másicos de Ni-W-Mo preparados a partir de óxidos y tiosales a diferentes reacciones atómicas de W-Mo, en hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) usando como moléculas modelo al dibenzotiofeno (DBT) y al carbazol.

Específicos

- Estudiar el efecto que produce la concentración de W y Mo, en propiedades texturales y estructurales, durante la síntesis de los catalizadores máxicos Ni-W-Mo
- Evaluar la influencia del método de síntesis de los catalizadores, a partir de precursores óxidos y tiosales de W y Mo.
- Estudiar el efecto de la concentración de W- Mo y el método de síntesis en el comportamiento de la reacción hidrodeshulfuración y reacción conjunta Hidrodeshulfuración-Hidrodeshnitrogenación
- Evaluar las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores antes y después de reacción mediante Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía electrónica de transmisión (MET) y área superficial específica por el método (BET).

Hipótesis

La mayoría de procesos de hidrotreatmento se limitan en gran parte a reacciones de HDS, por tal motivo en el presente trabajo se sintetizaran catalizadores trimetálicos, estudiando en ellos el efecto que produce la cantidad agregada de metales activos (Mo-W) esperando que dichos catalizadores cumplan con las exigencias actuales para remoción de heteroátomos como el azufre y el nitrógeno. Además que a relaciones atómicas cercanas a 0.5 $[Ni/Ni+(W+Mo)]$ se obtengan las mejores actividades y una menor desactivación de los mismos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS), así como en la reacción conjunta de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN).

Justificación

En los años recientes se han desarrollado diferentes procesos para remover heteroátomos (azufre y nitrógeno principalmente) presentes en combustibles derivados del petróleo. La HDS de las fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir “combustibles limpios”. En los últimos años, se ha incrementado de manera sustancial la investigación básica en el desarrollo de catalizadores para hidrotratamiento (HDT) en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas, existencia de diferentes sitios activos, así como diferentes métodos de síntesis.

1. Marco Teórico

1.1 El Petróleo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, su composición media es 85% C, 12% H₂, 3% S+O₂+N₂. En esta mezcla coexisten tres fases: sólida, líquida y gaseosa, se ubica en depósitos de roca sedimentaria. Es una mezcla de origen orgánico, menos o más denso que el agua, de un olor fuerte y característico. Se extrae de la tierra y después se almacena en grandes depósitos [2].

La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado y de la edad de los yacimientos. Las diferencias entre ellos se deben, a las diferentes fracciones de hidrocarburos, y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales [3].

Existen grandes reservas de petróleo en diferentes países del mundo, las cuales se han clasificado de acuerdo a su naturaleza química, sus propiedades físicas y químicas.

Tabla 1. Clasificación de los aceites crudos [3].

Propiedades	Superligero	Ligero	Medio	Pesado	Extra pesado
Gravedad API	70.57-52.37	52.37-37.2	37.2-20.1	20.1-10	<10
Densidad (g/cm ³)	<0.83	0.87-0.83	0.92-0.87	1.0-0.92	>1

Los grados API son un parámetro internacional que el *American Petroleum Institute* ha creado para clasificar crudos dependiendo de su densidad.

Se definen por:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{grav.esp.60^{\circ}F} - 131.5$$

Un crudo se caracterizan por:

- Presencia de asfaltenos, que son moléculas complejas altamente aromáticas que forman complejos de alto peso molecular.
- La presencia de metales (estructuras orgánicas en forma de parafinas) como vanadio y níquel.
- La cantidad de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno.

En la siguiente Tabla se muestran las características de algunos tipos de crudo en México.

Tabla 2. Tipos de Petróleo en México [3]

CRUDO	TIPO	° API	%S
Panuco	Pesado	10	3.0
Maya	Mediano	22.6	3.3
Istmo	Ligero	33.74	1.4
Olmecca	Superligero	39.3	0.8

Como se puede observar en la Tabla 2, el crudo Maya se clasifica de acuerdo a su gravedad API en mediano, sin embargo, su alto contenido de azufre lo ubica en la categoría de petróleo semi-pesado.

1.2 Definición de Catalizador

Un catalizador es aquella sustancia que modifica la velocidad de una reacción química. Al principio se creía que los catalizadores se mantenían inalterables durante los procesos, sin embargo, ahora se sabe que los

catalizadores forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos, liberando posteriormente los productos generados, recuperando el estado inicial del catalizador, generalmente. Durante la reacción, el catalizador sufre cambios fisicoquímicos y su actividad disminuye produciendo su desactivación de manera que debe de ser regenerado o incluso, remplazarlo [9].

1.3 Clasificación de los Catalizadores

Los catalizadores conocidos, pueden ser clasificados actualmente de acuerdo a algunos de los siguientes criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos [10]. También existen formas intermedias tales como los catalizadores homogéneos ligados a sólidos, dentro de los cuales se incluyen el grupo de los biocatalizadores. La forma de catálisis más importante es la heterogénea, ya que cerca del 90% de los procesos de reacción catalítica la utilizan.

1.3.1 Catalizadores Homogéneos

Los procesos catalíticos en los que catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de catálisis homogénea. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos, están dispersos en el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales, compuestos de metales de transición, enzimas y microorganismos [11].

Los catalizadores homogéneos poseen mayor grado de dispersión que los heterogéneos ya que, en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en catálisis heterogénea sólo los átomos expuestos en la superficie

presentan actividad. Debido al alto grado de dispersión, los catalizadores homogéneos presentan mayor actividad por masa de fase activa, **esto es**, la elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además, los reactivos se pueden aproximar a los **sitios** activos desde cualquier dirección, y la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción menos drásticas [12].

El rasgo más importante de los catalizadores homogéneos constituidos por metales de transición es la alta selectividad que se puede conseguir. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas principalmente por la cinética, y en mucha menor medida, por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hasta el catalizador se produce fácilmente. Debido a que los sitios de reacción están perfectamente definidos los mecanismos de la catálisis homogénea han sido elucidados en su mayoría. Por lo contrario los procesos que tienen lugar en la catálisis heterogénea están mucho menos establecidos, y su determinación supone un continuo desafío.

La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores son separados del sistema automáticamente o mediante métodos simples tales como el filtrado o la centrifugación. En catálisis homogénea los procesos de separación son mucho más complicados como: destilación, extracción líquido-líquido o intercambio iónico.

1.3.2 Catalizadores heterogéneos

Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en fases distintas. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases. Algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos son los de Pt/Rh, utilizados para la oxidación de

amoniaco a óxido nítrico y los catalizadores soportados de níquel sobre aluminosilicatos, utilizados para la desintegración de fracciones de petróleo.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos: catalizadores másicos y catalizadores soportados. Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye a la partícula de catalizador completa. En los catalizadores soportados pequeñas cantidades de material catalíticamente activo (sobre todo metales) se depositan en la superficie de otro material (normalmente un sólido inerte poroso) llamado soporte. Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. La Tabla 3 presenta algunos aspectos comparativos entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Tabla 3 Diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos

Aspecto	Catalizadores Homogéneos	Catalizadores Heterogéneos
Centros activos	Todos los átomos del metal	Sólo los átomos superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Problemas de difusión	Nulos	Presentes (a veces las reacciones son controladas por transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Aplicabilidad	Extensa	Extensa
Perdida de actividad	Irreversible, por reacción con los productos. Envenenamiento	Bloqueo de poros, Sinterización, envenenamiento.

1.4 Constituyentes de catalizadores heterogéneos

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, los más importantes son:

Agente Activo: Es la sustancia catalítica que produce la aceleración de la reacción química, por lo general metales o redes cristalinas de metales.

Soporte: Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es permitir la distribución del agente activo. Sin embargo, algunos soportes como la γ -alúmina o la sílice-alúmina usados en catalizadores, exhiben actividad importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a catalizadores bifuncionales.

Promotores: Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de facilitar el inicio o algún paso de la reacción. Dichas sustancias son poco activas catalíticamente, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en proporción inferior a la del material activo. No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador [13].

Inhibidores: Son sustancias las cuales disminuyen la actividad del catalizador, la unión del inhibidor puede ser reversible o irreversible. Los inhibidores irreversibles usualmente reaccionan con el catalizador y cambian su estructura química. En cambio, los inhibidores reversibles se unen al catalizador de forma no covalente, diferentes tipos de inhibiciones son producidas dependiendo de si el inhibidor se une al catalizador, al complejo catalizador-sustrato o a los dos.

1.5 Procesos de Hidrotratamiento

Es conocida la importancia de los procesos catalíticos en la industria de la refinación del petróleo, que tiene entre sus objetivos principales la obtención de gasolinas y combustibles con bajo contenido de azufre, así como la producción de materias primas para la industria petroquímica. Dentro de ellos destacan, por su importancia y volumen, los procesos de hidroprocesamiento, que son el sector de la refinación que ha crecido más rápidamente en los últimos años. Cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos en la estructura del mercado de combustibles, han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos. Los procesos de hidrotratamiento (HDT) engloban al hidrocrqueo (HC), la hidrodeshulfuración (HDS), la hidrodeshnitrogenación (HDN), la hidrodeshmetalización (HDM), la hidrodeshoxigenación (HDO) y ciertos procesos de hidroisomerización, en todos ellos, a excepción del último, siempre tienen lugar reacciones de hidrogenación y ruptura de enlaces C-X [14].

El crecimiento de estos procesos, sobre todo hidrodeshulfuración (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN) e hidrodeshmetalización (HDM), son impulsados por la creciente tendencia legislativa de muchos gobiernos a restringir los límites en contenidos de S y N en los combustibles, a fin de reducir la contaminación ambiental.

1.6 Catalizadores para el Hidrotratamiento (HDT)

Los catalizadores de hidrotratamiento, que comenzaron a emplearse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por una mezcla de sulfuros de metales de transición, dispersa en la superficie de un soporte. Tienen como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera eficiente y con menor consumo de energía.

El catalizador ideal para este tipo de procesos debe de satisfacer ciertos tipos de funciones como:

- Promover la hidrogenación.
Promover la desintegración de moléculas grandes, para dar lugar a la aparición de compuestos de bajo peso molecular.
- Promover la desulfuración, desnitrogenación y la desoxigenación para reducir la cantidad de heteroátomos en los productos finales.
- Resistir a los venenos de los residuos, cuando se opera a condiciones severas de presión y temperatura [15].

Antes de la segunda guerra mundial, el interés de estos catalizadores se centraba en su actividad para la hidrogenación de licuados del carbón (en los que existían altos contenidos de compuestos de azufre) y en su alta estabilidad **bajo** estas condiciones. Basándose en esta habilidad para mantener alta actividad hidrogenante en presencia de compuestos de azufre, se desarrolló su utilización en procesos de HDS. Así, en este primer período se descubrió rápidamente que los sulfuros de Co, Ni, Mo, W y sus mezclas eran los más activos para HDS y menos caros que los sulfuros de metales nobles como Pt, Ru, Re [16].

Después de la segunda guerra mundial, su mayor aplicación fue en procesos de hidrotratamiento, principalmente para la eliminación de azufre (HDS) en derivados del petróleo y mejorar (por hidrogenación) la calidad de algunos de sus productos, y en menor proporción eliminación también de compuestos de nitrógeno (HDN). Los catalizadores más utilizados en la mayoría de las refinerías del mundo fueron inicialmente los de CoMo soportados sobre γ -alúmina, que presentaban alta actividad para HDS y, en algunos casos cuando se deseaba actividad hidrogenante adicional se empleaban catalizadores de NiMo/Al₂O₃ y NiW/ Al₂O₃.

Con los cambios en la composición de los crudos, precio del petróleo y modificaciones en la demanda de combustibles, así como en la calidad de éstos (contenidos menores de compuestos de azufre y nitrógeno), se han modificado los catalizadores convencionales de NiMo con aditivos (F, P) y últimamente de NiW,

para tratar de reforzar por un lado la parte hidrogenante y deshidrogenante y por otro la función ácida. Esto con la finalidad de hidroprocesar las fracciones pesadas para transformarlas en derivados medios y ligeros, que demanda el mercado actual y futuro. Como estas fracciones pesadas contienen mayores porcentajes de compuestos de S (hasta 5%), N (hasta 1%) y metales, se exige una nueva generación de catalizadores con mayor actividad para HDS, HDN y HC, mayor selectividad a los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento. La mayoría de los catalizadores comerciales en uso se optimizaron para proceso de HDS de fracciones ligeras y media, no siendo por tanto, los mejores para las necesidades actuales y sobre todo, del futuro, en donde se requiere un balance adecuado dependiendo de la alimentación y producto deseado.

Para satisfacer las necesidades de la industria de refinación y calidad de los productos petrolíferos mencionados, la catálisis se ha fijado solventar estas exigencias desarrollando nuevos catalizadores para hidroprocesamiento a través de 3 líneas de investigación:

- 1) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados.
- 2) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes.
- 3) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.

1.7 Proceso de Hidrodesulfuración

El principio en el que se basa la hidrodesulfuración (HDS), es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto estos últimos son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de HDS, experimentalmente se ha llevado a cabo con compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6 dimetildibenzotiofeno [17]. Es importante mencionar que la reactividad de los

compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de las moléculas y el tipo de catalizador utilizado [18].

En experimentos realizados a alta presión, el DBT y DBT sustituidos son 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 el 95 % de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad similar o mayor al DBT.

La reacción de HDS del DBT generalmente sigue dos rutas paralelas de reacción:

- a) *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), o en algunos casos hexahidrodibenzotiofeno (HDBT), el cual es desulfurizado para formar el ciclhexilbenzeno (CHB), a esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HYD)

- b) *Hidrogenólisis*: en donde el azufre del DBT es retirado por rompimiento de enlaces C-S, sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF), a esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD) [19]

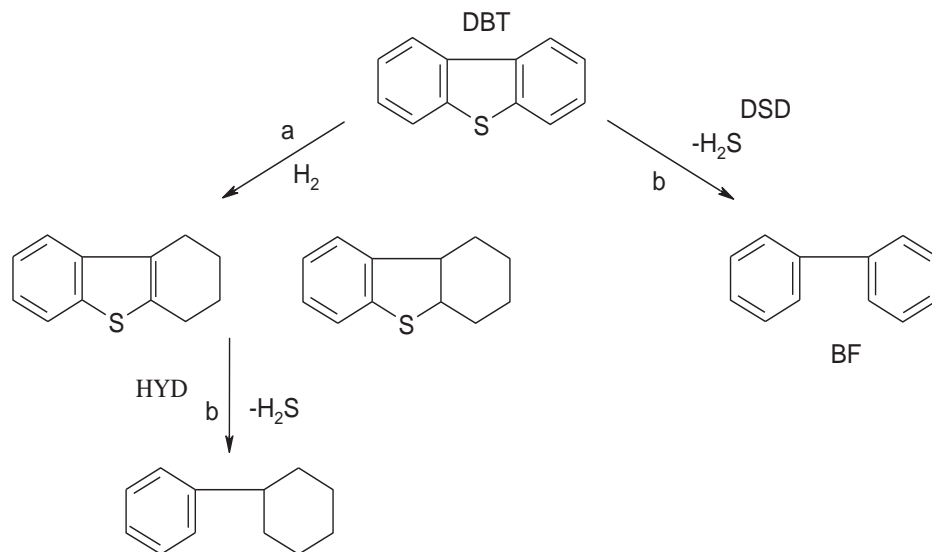


Figura 1. Rutas de descomposición del dibenzotiofeno reportado [1].

Sea cual sea la ruta seguida por la reacción de HDS, se forma H₂S el cual se dice que es un inhibidor fuerte para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos.

1.7.1 Efecto Sinérgico en la HDS

Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han permanecido sin cambios por mucho tiempo, concentrándose en la identificación de las especies activas mediante la búsqueda de correlación entre características estructurales y la actividad. Tales propuestas han conducido a la formulación de modelos estructurales de los catalizadores, entre los que destacan: el modelo de la *monocapa*, el modelo de *pseudo-intercalación*, modelo de *contacto sinérgico* y el modelo de *pseudo fase Co-Mo-S* o *modelo de decoración*.

Modelo de la monocapa

El primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al₂O₃ fue el modelo de la *monocapa* desarrollado por *Schuit y col.* [20]. En el estado calcinado, se supuso que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que se llevó a cabo vía puente de hidrógeno, como

resultado de la reacción con grupos superficiales OH. Se propuso que la incorporación de iones de Mo^{6+} son compensados por una capa superficial de iones de O^{2-} , en la parte superior de la monocapa. Cuando el catalizador es promovido, en este caso por cobalto (presente como Co^{2+}), se **supuso** que estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando iones Al^{3+} . Se sugirió que el efecto promocional del cobalto favoreció la estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por la presencia del reemplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa.

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

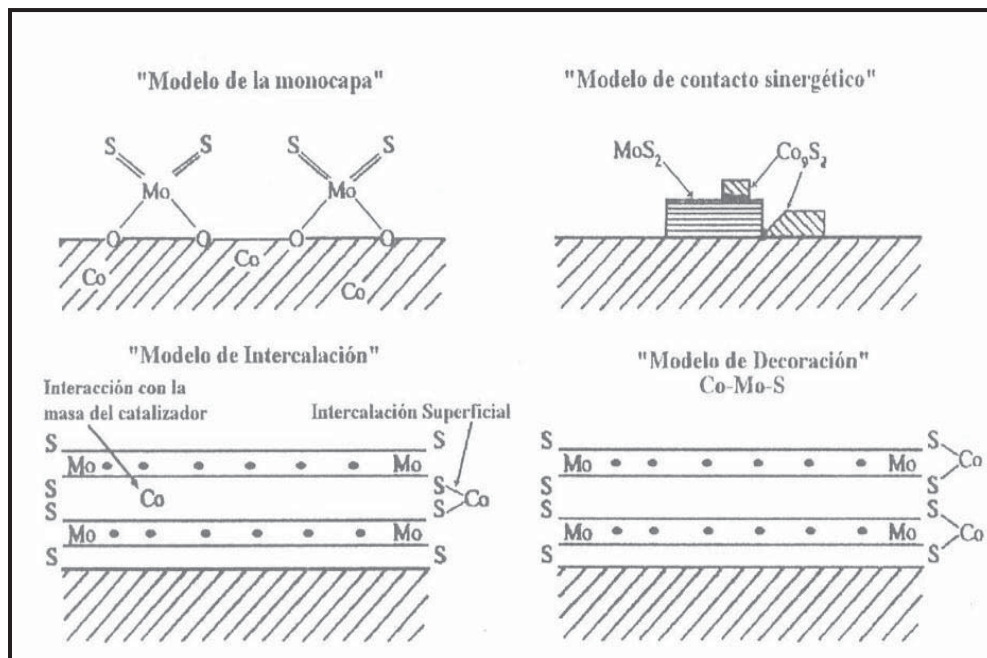


Figura 2. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos []

Modelo pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de MoS_2 (WS_2), con un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo (W) [21], las cuales consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo (W) tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co (Ni) están intercalados entre las placas de MoS_2 (WS_2), en los bordes del cristal.

Modelo de Contacto Sinérgico

El modelo de contacto sinérgico propuesto por Delmon *y col* [22] se basa en el Mo en forma de MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores CoMo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados mostraron la presencia de la fase Co_9S_8 y MoS_2 , se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 en la que el sinérgismo en la interfase de ambas fases ocurre una transferencia electrónica. Posteriormente Delmon *y col*, [23,24] propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co_9S_8 , y no entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Se sugiere que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS.

Modelo de decoración o modelo Co-Mo-S

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores CoMo identificada principalmente por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de adsorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo desarrollada por Topsoe *y col* [25,26] en catalizadores soportados y no soportados, sugirió que en catalizadores soportados la fase CoMoS está presente como una capa de S-Mo-S

en donde Co se encuentra más probablemente en sitios de Mo. En catalizadores no soportados la fase CoMoS probablemente consiste de varias capas con estructuras en su volumen de MoS₂.

Como se mencionó anteriormente el MoS₂ y WS₂ pertenecen aun grupo de materiales que cristalizan en forma de láminas, por lo tanto la superficie mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales están fuertemente unidos, las fuerzas que gobiernan la unión entre las placas de átomos de azufre son de Van der Waals, exhibiendo una distancia entre láminas de WS₂ de 6.15 Å [27]. Chianelli y col [28] propusieron un modelo llamado “arista-borde” para n capas de sulfuro de metal, en el cual ellos sugieren que el plano basal no exhibe reactividad en HDS y que además existen dos tipos de sitios reactivos: los “sitios arista”, los cuales están situados en las capas exteriores adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccioneante. Como se muestra en la Figura 3 en estos sitios puede ocurrir hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DSD). Los segundos sitios son los llamados “sitios borde” que están situados entre los “sitios arista”, los cuales no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre desulfuración directa (DSD).

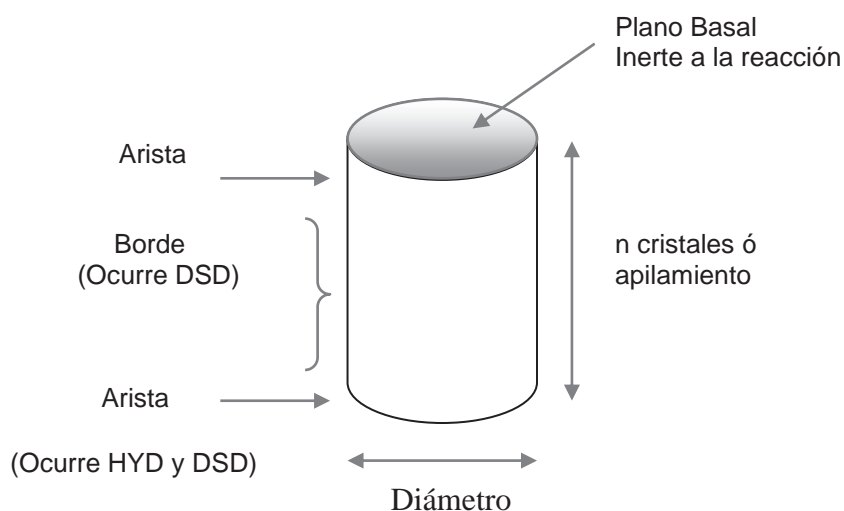


Figura 3. Modelo de “arista-borde” propuesto para un monocristal de MoS₂. []

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no dependen del diámetro del cristal, por tanto, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de WS₂ en dirección (002). Una característica importante de la estructura de los metales de transición para HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura.

1.8 Proceso de Hidrodesnitrogenación

La hidrodesnitrogenación (HDN) actualmente es de gran importancia ya que el nitrógeno presente en las gasolinas, al igual que el azufre, es un contaminante. En general la HDN requiere condiciones de temperatura y presión más severas que la HDS.

A nivel industrial, la HDN se lleva a cabo usando catalizadores de NiMo/Al₂O₃ ó CoMo/Al₂O₃. Bajo condiciones experimentales de HDS, los compuestos olefínicos formados pueden ser fácilmente transformados a hidrocarburos por hidrogenólisis (hidrogenación según Figura 4). Este tratamiento busca la eliminación de nitrógeno para reducir las emisiones de NO_x producidas por las máquinas de combustión interna [29-30].

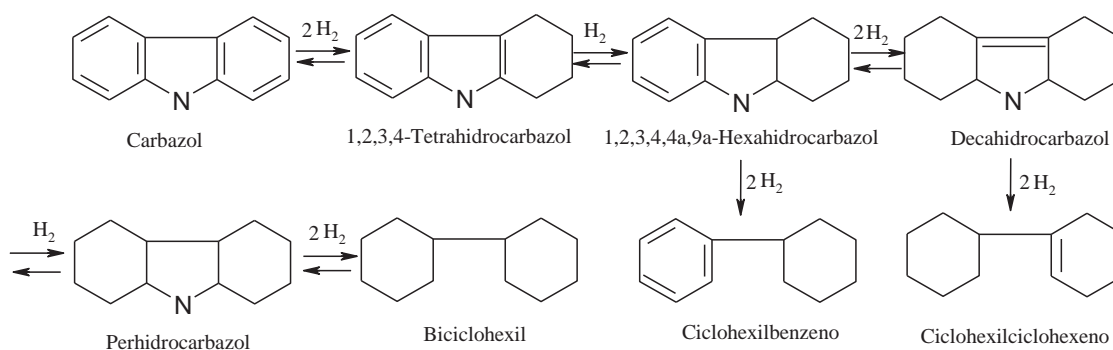


Figura 4. Rutas de descomposición del carbazol en la reacción de HDN sobre Mo/ Al₂O₃ sugerida por Nagai y col. []

1.9 Etapas en la preparación del catalizador

La secuencia general o etapas a seguir para la preparación de catalizadores para hidrotratamiento son: impregnación, secado, calcinación y activación.

Etapa de impregnación

La impregnación tiene como objetivo adsorber o depositar el o los precursores sobre el soporte, condicionando, que la distribución del precursor en el soporte, tanto en el interior de los poros como en la superficie externa de las partículas, pueda ser uniforme u homogénea. La impregnación determina, en gran medida, el grado de dispersión de la fase activa. La impregnación también influye sobre el tipo de interacción entre el soporte y el precursor impregnado, ya que algunas propiedades superficiales del soporte, incluso a veces su textura, pueden ser modificadas, como consecuencia del contacto con la solución de impregnación.

Etapa de secado

En ella tiene lugar la eliminación del disolvente, generalmente agua, llevándose a cabo a temperaturas entre 80° C y 300° C. En el caso de una adsorción débil, este paso puede afectar al resultado de la etapa de impregnación cambiando la distribución del metal obtenida. En el caso de una adsorción fuerte, no se presentan cambios en la distribución del metal durante el secado, la distribución viene determinada generalmente por el procedimiento de impregnación.

Etapa de calcinación

Esta etapa implica la descomposición de las sales precursoras (deshidratación y descomposición a óxidos) y la calcinación en sí. La interacción entre el óxido soportado y el soporte, aunque determinada por todas las etapas de la

preparación, depende principalmente de los fenómenos que tienen lugar durante la calcinación. La calcinación origina algunas transformaciones y reacciones en estado sólido, que pueden resumirse como sigue:

- a) Descomposición del precursor secado.
- b) Reacciones de estado sólido del óxido soportado (cambios cristalográficos) u óxidos (reacciones entre óxidos).
- c) Transformaciones en el estado sólido del soporte.
- d) Reacciones entre óxidos depositados y el soporte.
- e) Sinterización de las fases soportadas y soporte.

Etapa de activación

La activación es, generalmente, el paso final de conversión del precursor del catalizador a su forma activa. Puede implicar diferentes transformaciones, dependiendo del caso por ejemplo: deshidratación, descomposición, reducción, sulfuración. En esta etapa se producen generalmente cambios químicos, como consecuencias de reacciones entre diferentes sólidos. En relación con la reducción, es necesario considerar que los diferentes pasos de este proceso (contacto del agente reductor con el sólido, adsorción, nucleación y reacción) se ven a su vez influidos por las variables de las condiciones de reducción como: Composición del gas reductor (naturaleza del agente reductor, impurezas, presencia de productos gaseosos de la reacción, temperatura y variación gradual de algunas condiciones (variación progresiva de la composición y/o temperatura).

1.10 Métodos para la preparación de Catalizadores

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, ya que la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas tales como, área superficial, tamaño de poros, tamaño de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación. En el caso,

en el que todo el material constituye el catalizador, se preparan por lo general por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes.

Método de precipitación: Con este método se obtiene un material sólido poroso; consiste en adicionar un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Con frecuencia los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado, calcinación y algunas veces activación. Algunas variables tales como: concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y de calcinación, pueden tener influencia en el área superficial y en la estructura de los poros del producto final. Esto explica las dificultades para reproducir catalizadores e indica la necesidad de seguir cuidadosamente los pasos para la preparación de materiales que ya hayan sido probados. De particular importancia es el paso del lavado, que elimina todas las trazas de impurezas que pueden actuar como venenos. Los catalizadores que contienen Sílice y Alúmina son especialmente apropiados para la preparación de geles, ya que sus precipitados tienen naturaleza coloidal [31].

Método sol-gel: Este método es una modificación del método de precipitación y consiste básicamente en la hidrólisis de un sol para formar un gel, seguido de envejecimiento, secado y estabilización térmica. En el caso en el que el ingrediente activo este disperso sobre un material portador o soporte se utilizan métodos como:

Método de Impregnación: Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado sobre un soporte puede incluir lo siguiente: eliminación del aire del soporte mediante vacío, pone en contacto el soporte con la solución impregnante, elimina el exceso de solución, secado, calcinación y activación [32].

Método de intercambio iónico: Consiste en la reacción de los grupos funcionales superficiales del sólido y los iones de la sal que se encuentran en solución para impregnar. La solución que contiene una sal compleja capaz de disociarse, genera un anión o catión que se pone en contacto con el soporte, con el que el ión liberado en la solución establece un enlace químico.

Existen otros métodos de preparación de catalizadores como el método de fusión térmica, mediante el cual se obtiene el catalizador usado para la síntesis de amoníaco. Otros catalizadores se obtienen por el método de lixiviación, como el catalizador Raney, que se parte de una aleación níquel-aluminio, que es atacada posteriormente con una solución de sosa, formada por huecos al disolver el aluminio preferentemente, lo que hace que el material tenga una superficie porosa.

1.11 Desactivación de los Catalizadores

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran manera del tipo de desactivación. La clasificación de ésta varía según los diferentes autores, pero se puede considerar una tendencia general a considerar principalmente tres tipos de desactivación: envenenamiento, ensuciamiento y sinterización [33].

Envenenamiento. Se considera como tal la quimiadsorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un sitio catalítico. El veneno bloquea el sitio y puede inducir, además, cambios en la superficie o con el resultado de formación de compuestos. Los venenos son específicos para cada catalizador, y frecuentemente se asocian con contaminantes tales como compuestos de azufre, en la corriente de alimentación de fracciones de petróleo. Muchos procesos de envenenamiento son irreversibles, y finalmente provocan sustituir el catalizador.

El ensuciamiento: consiste en el depósito físico de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador, dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de sitios activos al disminuir el radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, produciéndose depósitos pesados, se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de espacios vacíos en el reactor.

Según su naturaleza podemos diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido al depósito de metales o compuestos metálicos como, por ejemplo, depósitos de níquel, vanadio o hierro, y el segundo consiste en el depósito de material carbonoso o "coque" en el catalizador. Por coque se define a los depósitos orgánicos formados por la descomposición y polimerización de hidrocarburos.

La sinterización. Es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien pérdida del área por colapso del soporte. Es un proceso que tiene lugar a temperaturas superiores a 500° C, y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua. Desde el punto de vista de la regeneración y debido a que la mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles, es importante elegir las condiciones de operación adecuadas para que no se produzca.

2. Metodología

En el presente trabajo de investigación se prepararon catalizadores trimetálicos básicos compuestos por Ni-W-Mo. En esta sección se describirá detalladamente la preparación de los precursores, catalizadores, prueba de actividad catalítica y caracterización de los mismos. Los catalizadores trimetálicos fueron preparados a partir de óxidos y tiosales con la finalidad de comparar y conocer cuales presentan las mejores características para llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesulfuración-hidrodesnitrogenación.

2.1 Preparación de catalizadores de Ni-W-Mo a partir de óxidos

Se prepararon cinco materiales variando la cantidad W y Mo a relaciones atómicas W:Mo 0.5:1.5, 0.75:1.25, 1:1, 1.25:0.75 y 1.5:0.5, usando como precursores metatungstato y heptamolibdato de amonio, respectivamente, y como promotor nitrato de níquel.

Después de realizar los cálculos necesarios para determinar las cantidades de Ni, Mo y W, el metatungstato de amonio fue disuelto en la cantidad mínima de agua, posteriormente fue adicionado por goteo sobre la sal del heptamolibdato de

amonio mediante mezclado hasta formar una mezcla homogénea, la cual se secó a 120° C durante dos horas, este procedimiento se repitió varias veces hasta terminar la solución de metatungstato de amonio.

Por separado, también el nitrato de níquel se disolvió en la cantidad mínima de agua y se adicionó por goteo al sólido antes formado, este material se secó a 120° C por 2 horas repitiéndose las veces necesarias hasta terminar la solución de nitrato de níquel. Posteriormente, los materiales fueron activados bajo flujo de H₂S/H₂ (15 % v/v) a 400° C durante 4 horas, con perfil de temperatura de 4° C/min. Estos materiales fueron etiquetados como 1W1Mo, 0.25W0.75Mo, 1.5W0.5Mo, 0.75W1.25Mo, 0.5W1.5Mo; los números se refieren a la cantidad de W:Mo adicionadas al catalizador.

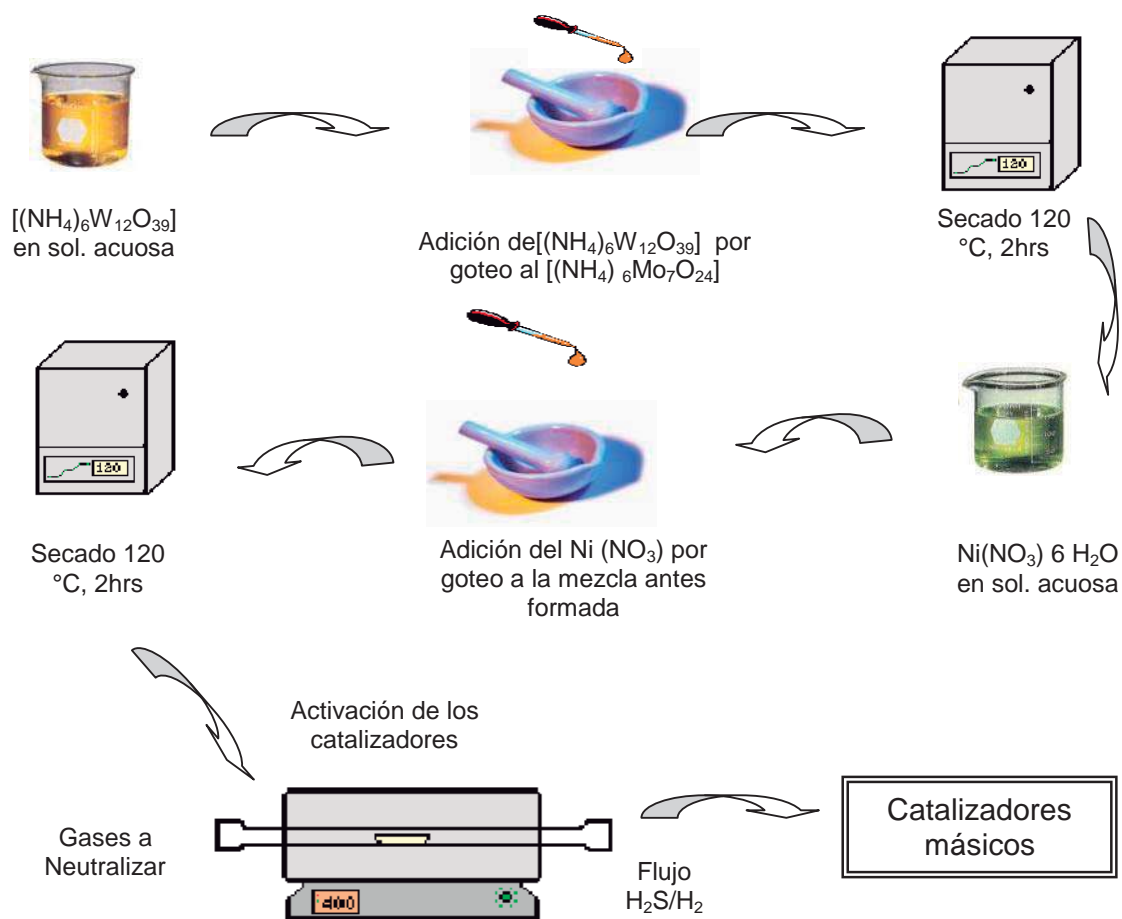


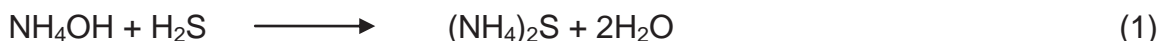
Figura 5. Ruta para la obtención de los catalizadores NiWMo a partir de óxidos.

2.2 Preparación de catalizadores de Ni-W-Mo a partir de tiosales

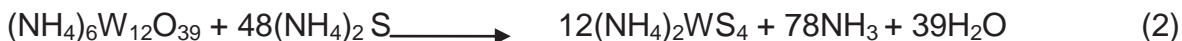
Los materiales fueron preparados a relaciones atómicas W :Mo 0.5:1.5, 0.75:1.25, 1:1, 1.25:0.75, 1.5:0.5 así como los extremos NiMo y NiW usando como precursores al tiotungstato de amonio (TTA) y tiomolibdato de amonio (TMA) y para el promotor al nitrato de níquel.

2.2.1 Síntesis de Tiotungstato de Amonio (TTA, $(NH_4)_2WS_4$)

El tiotungstato de amonio fue obtenido en el laboratorio mediante burbujeo de ácido sulfhídrico (H_2S) en una solución de hidróxido de amonio (70 ml), agua (100ml) y metatungstato de amonio hidratado $[(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O]$, el burbujeo se realizó a $60^\circ C$ y durante aproximadamente 6 horas para permitir la precipitación de los cristales de la tiosal. La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el NH_4OH reacciona con el H_2S de acuerdo a la reacción 1.



En la segunda etapa el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio como se muestra en la ecuación 2.



2.2.2 Síntesis de Tiomolibdato de Amonio (TMA, $(NH_4)_2WS_4$)

El tiomolibdato de amonio fue obtenido en el laboratorio mediante burbujeo de H_2S a una solución de hidróxido de amonio (150 ml), agua (45ml) y heptamolibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$, el burbujeo se realizó a temperatura ambiente y durante aproximadamente 3 horas para permitir la precipitación de los cristales de la tiosal. La reacción es la siguiente:

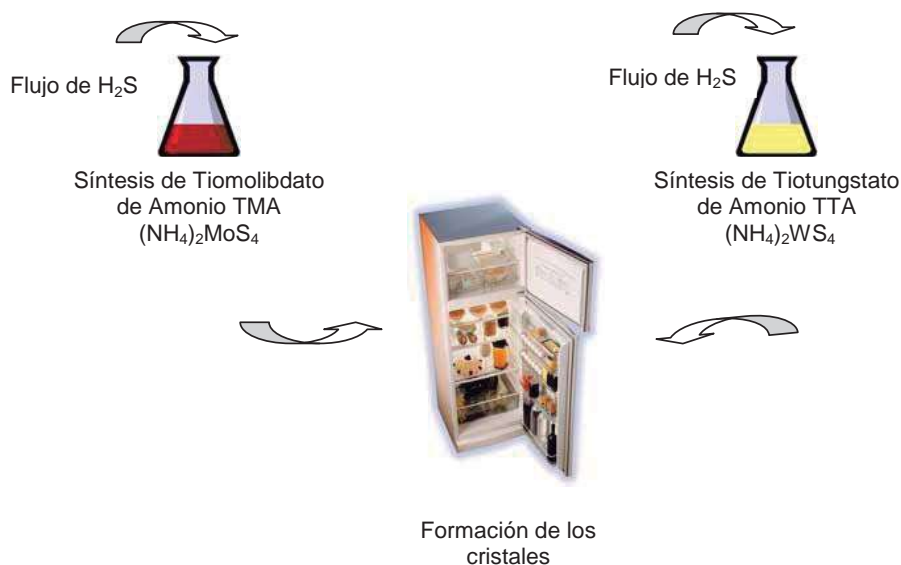


Figura 6. Obtención de TMA y TTA

Una vez obtenidas las tiosales (TTA y TMA) se pesan las cantidades necesarias para la preparación de cada uno de los materiales. El tiotungstato de amonio y el tiomolibdato de amonio se disolvieron por separado en la cantidad mínima de agua con agitación constante. El tiotungstato se adicionó por goteo al TMA, es muy importante mencionar que la agitación debe ser constante para permitir un mezclado homogéneo, de igual manera se disuelve el níquel en la cantidad mínima de agua y se adiciona por goteo a la solución antes formada. La mezcla resultante se secó a 80° C el tiempo necesario para permitir la evaporación de agua.

Posteriormente, el material obtenido se colocó dentro de una autoclave adicionando 10 ml de agua y posteriormente el autoclave se llevó a una mufla a 200° C durante 2 horas.

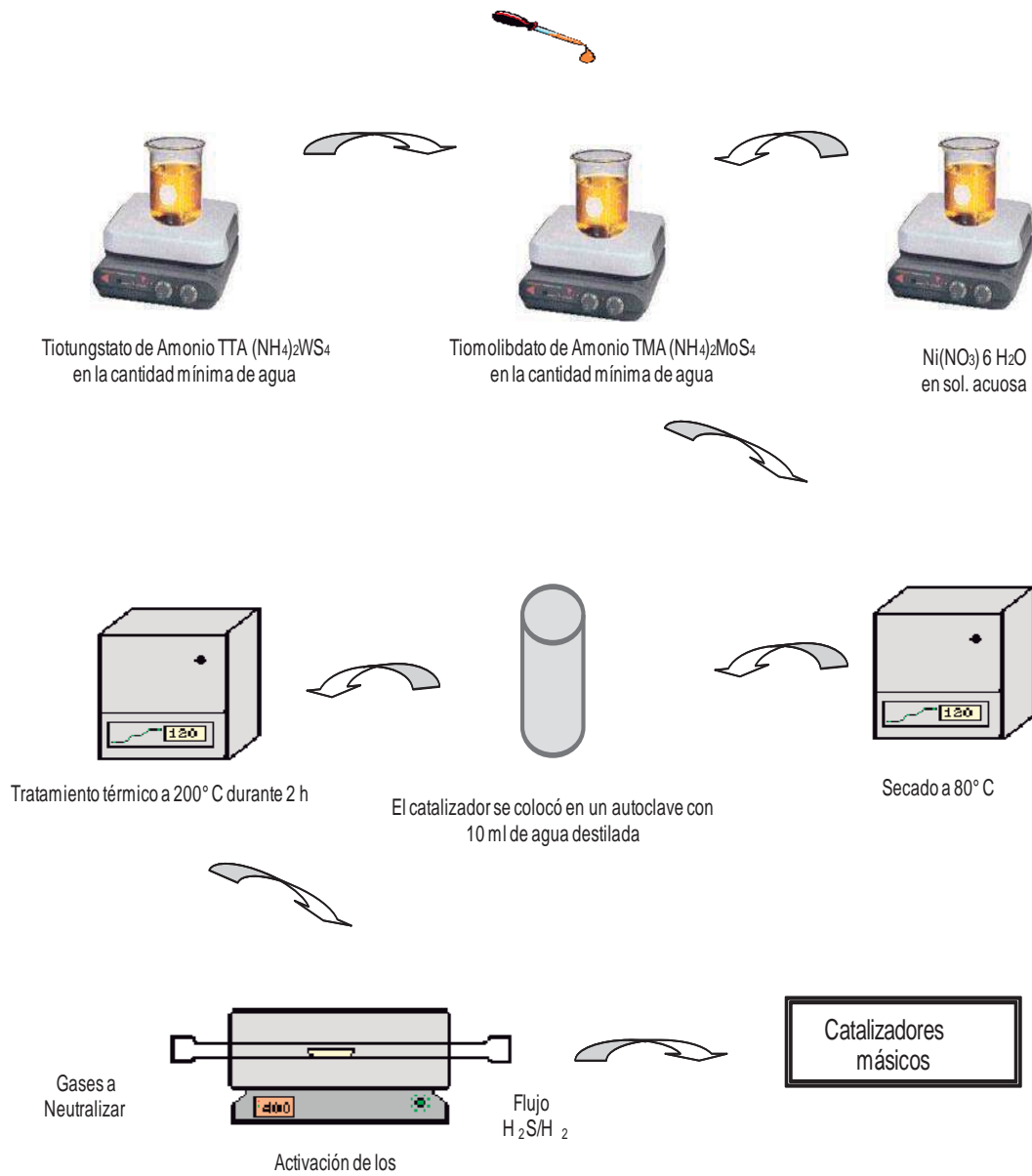


Figura 7. Ruta para la obtención de los catalizadores Ni-W-Mo a partir de tiosales.

En todos los materiales obtenidos se mantuvo la relación atómica especies activas-promotor $\text{Ni}/[\text{Ni}+(\text{W}+\text{Mo})] = 0.50$.

2.3 Activación de los Catalizadores

Los materiales obtenidos por los procedimientos descritos en las secciones 2.1 y 2.2 fueron activados y reducidos bajo flujo de H_2S/H_2 (15% v/v) a $400^\circ C$ durante 4 horas con perfil de calentamiento de $4^\circ C/min$.

2.4 Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS y HDN.



Figura 8. Reactor por lotes usado en la reacción de HDS e HDN en el laboratorio.

La prueba de actividad catalítica se realizó en un reactor por lotes de alta presión, modelo 4520, con un volumen de un litro, en el cual se colocó un gramo de catalizador y una solución (150mL) al 5% de DBT (6.6gr) en decalina para la reacción de HDS, mientras que para la reacción simultánea HDS-HDN se adicionó una solución (150mL) al 5% del cual el 90% fue DBT (5.94gr) y 10 % de carbazol (0.66gr), posteriormente el reactor fue presurizado (160psi) con hidrógeno y el sistema fue calentado de temperatura ambiente a $350^\circ C$, con velocidad de calentamiento de $10^\circ C/ minuto$ y agitación mecánica constante de 600 rpm, alcanzado la presión de 490psi. Alcanzadas las condiciones de reacción, el sistema permaneció durante 5 horas con toma de muestras cada treinta minutos. Los productos de reacción fueron identificados usando un cromatografo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL, equipado con una columna empacada OV-17 al 3%

sobre chromosorb 80/100 mesh de acero inoxidable, con longitud de 9 pies y 1/8 de pulgada de diámetro. El detector usado fue de ionización de flama.

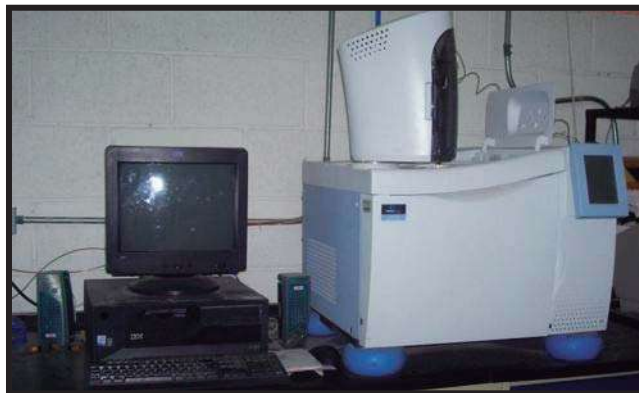


Figura 9. Cromatografo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL

2.5 Herramientas de Caracterización

Con la finalidad de determinar propiedades, cambios estructurales, y físico-químicos de los materiales se utilizaron las técnicas de caracterización que a continuación se describen

2.5.1 Análisis Termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD)

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Los métodos térmicos más utilizados son tres [34].

- Análisis termogravimétrico ATG
- Análisis térmico diferencial ATD
- Calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential scanning calorimetry)

En el análisis termogravimétrico, se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 1 200° C. La gráfica de la masa en

función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras.

En los métodos térmico diferencial y termo calorimétrico, se utiliza la muestra objeto de estudio y una muestra de referencia inerte que suele ser alúmina o carburo de silicio, sometiéndose ambas a un incremento de temperatura a velocidad constante.

En el análisis térmico diferencial se registra la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, mientras que en el termo calorimétrico diferencial de barrido se registra el calor agregado a la muestra o a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

Los métodos térmicos diferenciales se han utilizado para el estudio de diversos minerales (silicatos, arcillas, ferritas), cerámicas y vidrios. Se obtiene información sobre procesos como fusión, adsorción, oxidación, descomposición, etc. Tienen amplia aplicación en el estudio de diagramas de fases, transiciones cristalinas, calores de reacción y calores específicos. Se utilizan igualmente en el estudio de polímeros

A los precursores catalíticos se les realizó análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD), los cuales fueron obtenidos simultáneamente en un [analizador](#) TA instruments SDT 2960 DTA-TGA. El análisis se realizó de temperatura ambiente a 700° C para los precursores másicos en atmósfera de argón.



Figura 10. Equipo para el análisis ATG-ATD

2.5.2 Área Superficial Específica, distribución y tamaño de poro e isothermas de volumen de adsorción-desorción de nitrógeno.

En esta técnica, la muestra a analizar es expuesta a un gas, el cual se suministra siguiendo una serie de presiones controladas. La determinación del número de moléculas de gas adsorbidas por la superficie del sólido, es una combinación entre la presión del gas introducido, la temperatura y el volumen del tubo que contiene la muestra. Por tanto, una vez conocido el número de moléculas adsorbidas a lo largo del intervalo de presiones, se obtiene una isoterma que, aplicando una serie de métodos de reducción de datos permiten calcular superficie específica, distribución y volumen de poros del sólido. La técnica es especialmente útil para materiales porosos, materiales cerámicos, carbonos activados, fármacos, cosméticos, nanotubos y celdas de combustible [35].

Las áreas superficiales específicas de los catalizadores fueron medidas con un QANTACHROME NOVA 1000 por adsorción de nitrógeno a -196°C usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por 2 horas a 250°C antes de la adsorción de nitrógeno. También fue posible obtener distribución y tamaño de poro, así como las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno.



Figura 11. Equipo QANTACHROME NOVA 1000

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana; en los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm son microporos [35].

La cantidad de gas adsorbido para distintas presiones relativas de gas a una temperatura dada se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos, ya que describen propiedades texturales en función de su forma; se clasifican en los 6 tipos mostrados en la Figura 12.

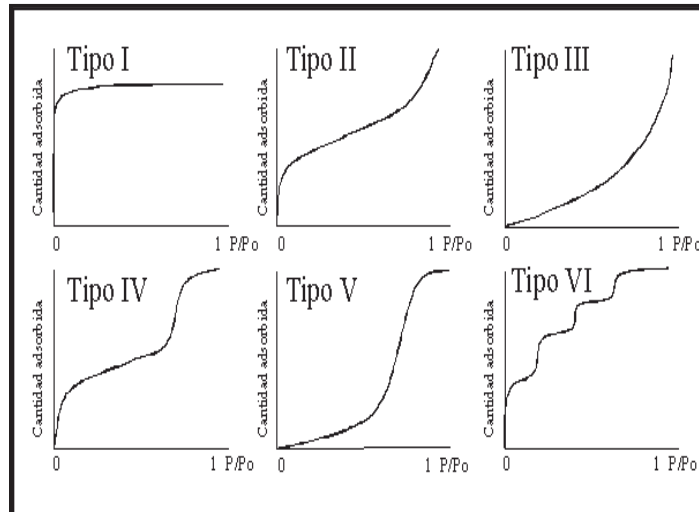


Figura 12. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma de tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua a negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, que presentan 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. Y por último la isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con superficie no porosa muy uniforme y se ha observado en la adsorción de gases nobles a carbón grafitizado [].

2.5.3 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda pequeña; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, ecuación 4, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

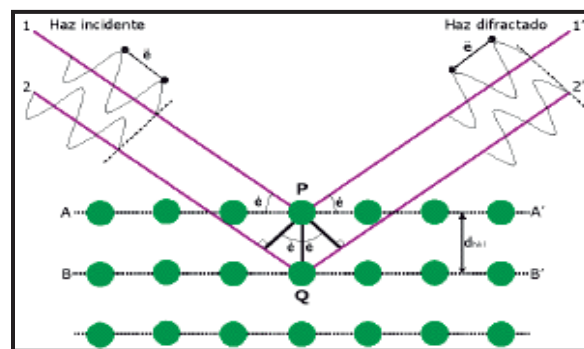


Figura 13. Difracción de rayos-X

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen } \theta \quad (4)$$

Aquí λ es la longitud de onda conocida, θ es el ángulo de difracción y d_{hkl} es la distancia interplanar. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que proporciona información estructural detallada, identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos, análisis

cuantitativo de fases cristalinas (análisis mineralógico) por el método de Rietveld, análisis microestructural (tamaños y formas de partículas) etc [].

La difracción de rayos X (XRD) fue realizada en un con monocromador de grafito, usando radiación Cu K_{α} , a las condiciones siguientes: barrido de 0 a 80° en ángulo de 2θ con longitud de onda $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, corriente de 40 kV e intensidad de 30 mA.



Figura 14. Equipo de Rayos-X Philips X Pert MDP

2.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido, es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría sólo requieren que estas sean conductoras.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas [].

Con la finalidad de conocer y observar las características morfológicas de los catalizadores se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV con filamento de, analizando varios campos a diferentes magnificaciones

2.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de 2000 \AA . Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [36].



Figura 15. Microscopio Philips CM200 con filamentos de LaB₆

El estudio MET se realizó en un microscopio Philips CM200 con filamentos de LaB₆. Las muestras se prepararon por dispersión en ultrasonido usando isopropanol como solución dispersora, posteriormente las muestras fueron montadas en una microrejilla de carbón soportadas sobre una rejilla de cobre.

3. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados de caracterización y actividad las dos series de catalizadores másicos trimetálicos sintetizados, la primera corresponde a catalizadores sintetizados a partir de óxidos de W y Mo y la segunda a los sintetizados a partir de tiosales de amonio. Ambas series fueron probadas en las reacciones HDS e HDS-HDN.

3.1 Catalizadores másicos trimetálicos sintetizados a partir de óxidos de W y Mo

Con la finalidad de evaluar las propiedades estructurales y texturales de los catalizadores, se utilizaron algunas técnicas de caracterización como ATG-ATD, área superficial por el método BET, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de tamaño de poro por el método BJH (propuesto por Barrett, Joyner y Halenda), DRX, MEB, MET y determinación de la selectividad y actividad catalítica en la reacción de HDS e HDS-HDN conjunta utilizando como moléculas modelo al DBT y carbazol.

3.1.1 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)

El análisis ATG-ATD fue usado para determinar la descomposición térmica de los catalizadores antes de activarlos bajo flujo de H_2S/H_2 , la descomposición se realizó de temperatura ambiente hasta $700^\circ C$ bajo flujo de argón. Las curvas de descomposición térmica y temperaturas de transición son reportadas en las Figuras 16-20 y en las Tablas 4-8.

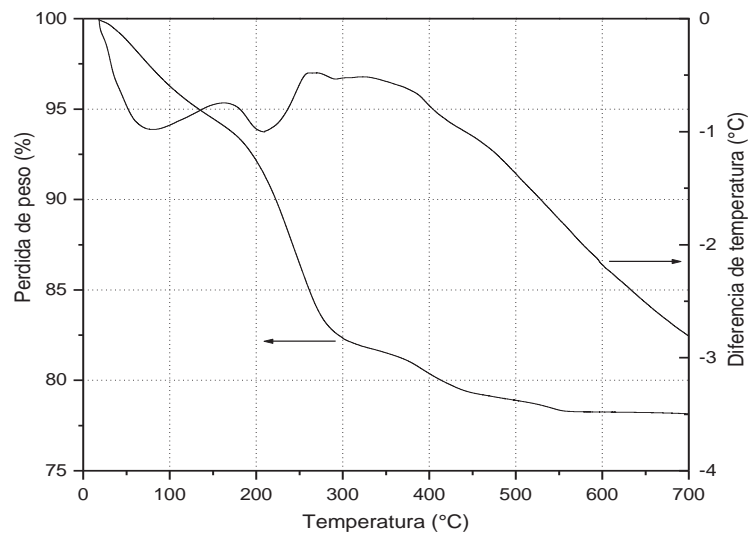


Figura 16. ATG-ATD del catalizador 0.5W1.5Mo en atmósfera de Ar

La primera etapa de descomposición para el catalizador 0.5W1.5Mo (Figura 16) ocurre en el intervalo de temperatura de $180^\circ C$ a $300^\circ C$ ocurriendo una pérdida de peso de 13% (9.3 % teórico), correspondiente a la eliminación de amoníaco.

La segunda etapa de descomposición termina alrededor de $550^\circ C$, la pérdida de peso es 35.16 (32.54 % teórico) y es atribuida a $Ni_2W_{0.5}Mo_{1.5}O_{4.4}$. En la Tabla 4 se muestra de forma resumida el comportamiento de este catalizador.

Tabla 4. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.5W1.5Mo por ATG-ATD.

	Catalizador 0.5W1.5Mo
T ₁ (°C)	180
T ₂ (°C)	300
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	13
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	9.3
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	550
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	35.16
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	32.54
Suponiendo pérdida como:	3.83HNO ₃ +2.17NH ₃
Residual, % peso (experimental)	57.46
Residual, % peso (teórico)	57.44
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{0.5} Mo _{1.5} O _{4.4}

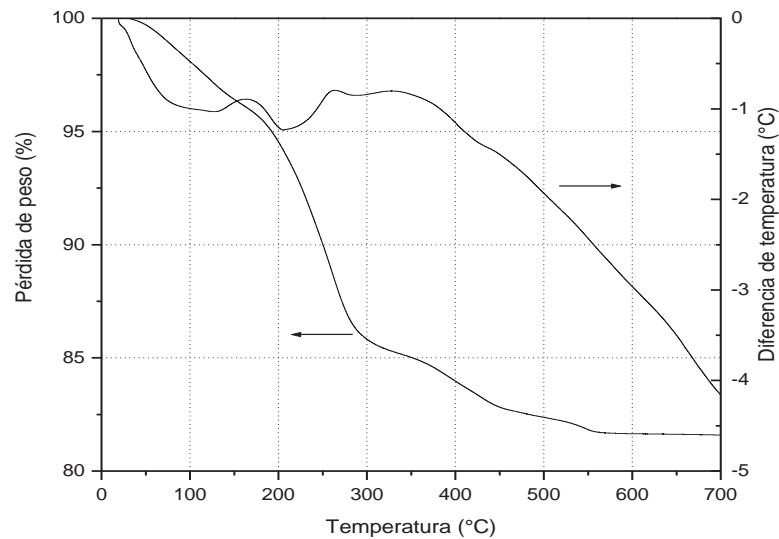


Figura 17. ATG-ATD del catalizador 0.75W1.25Mo en atmósfera de Ar.

El termograma para el catalizador 0.75W1.25Mo se muestra en la Figura 17. La primera etapa de descomposición ocurre en el intervalo de temperatura 180° C a 300 °C, con un pico exotérmico, ocurriendo una pérdida de peso de 8.5 % del material (9% teórico). La segunda etapa de descomposición es endotérmica y termina en 560° C, la pérdida de peso es 29.5% (25.61% teórico).

Tabla 5. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.75W1.25Mo por ATG-ATD.

	Catalizador 0.75W1.25Mo
T ₁ (°C)	180
T ₂ (°C)	300
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	8.5
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	9
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	560
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	29.5
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	25.61
Suponiendo pérdida como:	2.23HNO ₃ +3.55NH ₃
Residual, % peso (experimental)	62.33
Residual, % peso (teórico)	62.29
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{0.75} Mo _{1.25} O ₁₂

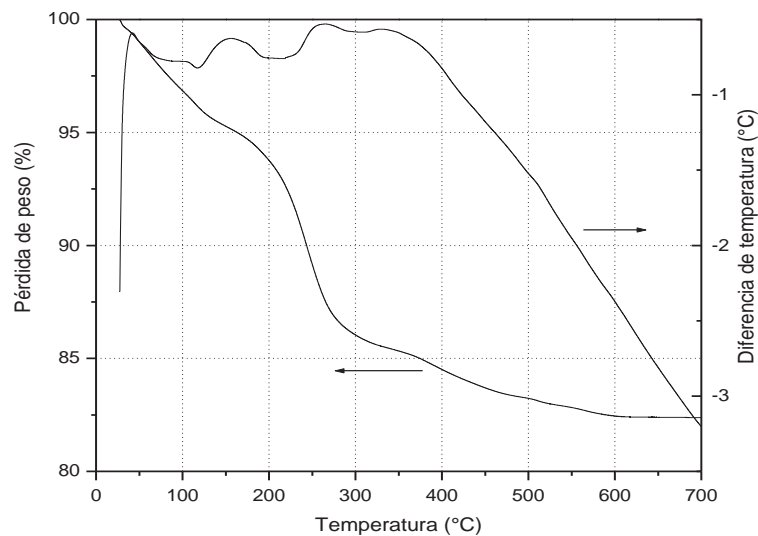


Figura 18. ATG-ATD del catalizador 1W1Mo en atmósfera de Ar.

En la Figura 18 se reporta el termograma para el catalizador 1W1Mo, en el cual, la primera etapa de descomposición se da en el intervalo de 150° C a 300 °C. La pérdida de peso es de 10 % (10% teórico). La segunda etapa es endotérmica y termina en 560° C, con una pérdida de peso de 43.70% (48% teórico), suponiendo la pérdida como Ni₂WMoO_{3.3}, con un peso residual del 66.3 % (66.2 %teórico).

Tabla 6. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1W1Mo por ATG-ATD.

	Catalizador 1W1M0
T ₁ (°C)	150
T ₂ (°C)	300
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	10
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	10
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	560
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	43.70
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	48
Suponiendo pérdida como:	5.12HNO ₃ + 0.28NH ₃
Residual, % peso (experimental)	66.3
Residual, % peso (teórico)	66.2
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ WMoO _{3.3}

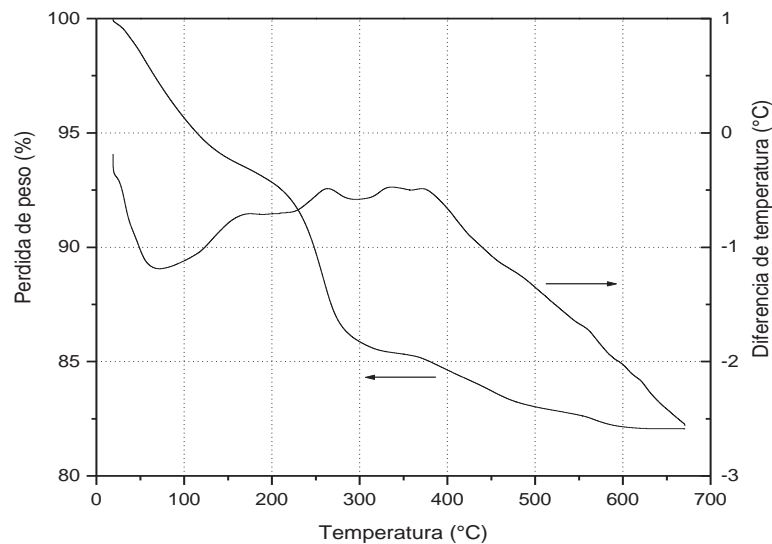


Figura 19 ATG-ATD del catalizador 1.25W0.75Mo en atmósfera de Ar.

En la Figura 19 se reporta el termograma para el catalizador 1.25W0.75Mo, para el cual la primera etapa de descomposición se da en el intervalo de 140° C a 290° C. La pérdida de peso es de 12.1% (9 % teórico). La segunda etapa es endotérmica y termina en 600° C, con una pérdida de peso de 35.8 % (35.7 % teórico), dejando un residuo de Ni₂W_{1.25}M_{0.75}O_{5.35}.

Tabla 7. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.25W0.75Mo por ATG-ATD.

	Catalizador 1.25W0.75Mo
T ₁ (°C)	140
T ₂ (°C)	290
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	12.1
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	9
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	600
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	35.8
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	35.7
Suponiendo pérdida como:	4.22HNO ₃ + 1.04NH ₃
Residual, % peso (experimental)	64.2
Residual, % peso (teórico)	64.2
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{1.25} M _{0.75} O _{5.35}

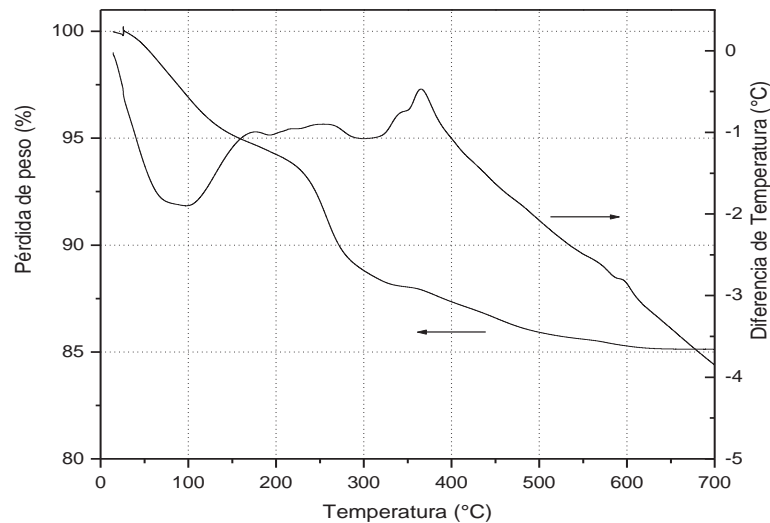


Figura 20. ATG-ATD del catalizador 1.5W0.5Mo en atmósfera de Ar.

Finalmente en la Figura 20 esta reportado el termograma para el catalizador 1.5W0.5Mo, en el cual, la primera etapa de descomposición se da en el intervalo de 150° C - 300° C. La perdida de peso es de 12.4 % (8 % teórico). La segunda etapa es endotérmica y termina en 600° C, con una pérdida de peso de 33.71 % (33.74 % teórico), suponiendo el residuo como Ni₂W_{1.5}M_{0.5}O_{6.589}.

Tabla 8. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.5W0.5Mo por ATG-ATD.

	<i>Catalizador 1.5W0.5Mo</i>
T ₁ (°C)	150
T ₂ (°C)	300
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	12.4
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	8
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	600
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	33.71
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	33.74
Suponiendo pérdida como:	4.13HNO ₃ + 1.05NH ₃
Residual, % peso (experimental)	66.29
Residual, % peso (teórico)	66.24
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{1.5} M _{0.5} O _{6.589}

De los resultados mostrados anteriormente, se puede observar que a medida que incrementa la cantidad de W, incrementa de manera directa la temperatura de descomposición de los materiales, lo cual puede tener una explicación lógica debido a que es mayor el peso del metatungstato de amonio que el heptamolibdato de amonio. Es importante comentar que esta temperatura de descomposición tendrá un efecto importante durante el proceso de sulfuración y activación de los catalizadores a 400° C, debido a que puede ser posible que no se obtengan materiales completamente sulfurados y como consecuencia de esto presenten actividades bajas.

Se puede apreciar que el catalizador con 1W1Mo presenta menor cantidad de oxígeno en la estructura del residuo propuesto, lo cual puede ser un indicativo para que de esta serie de catalizadores sea quien muestre la mayor conversión de DBT y un mayor grado de sulfabilidad de los metales W y Mo.

3.1.2 Caracterización por adsorción de nitrógeno

3.1.2.1 Área superficial específica

En la tabla 9, se encuentran reportadas las áreas superficiales específicas de los catalizadores sintetizados, las cuales fueron determinadas, por el método BET, antes de reacción, después reacción de HDS y después de HDS-HDN.

Se puede apreciar que el método de síntesis desarrollado en este trabajo, conduce a valores de áreas muy pequeñas en comparación a otros sistemas como lo reportado por Nava y col [37] para catalizadores de MoS₂, sintetizados a partir de tiosales y descompuestos a alta presión en los que se obtuvieron grandes áreas superficiales (239 m²/g).

Debido a que las áreas superficiales de los catalizadores antes y después de reacción son muy pequeñas, las cuales se encuentran en el intervalo de 0 a 6 m²/g, no es posible dar una explicación clara de cómo influye la concentración de W y Mo en los catalizadores. Este efecto hace suponer que se formaron materiales muy compactos con poca porosidad y que puede conducir a pocos sitios activos para la reacción tanto de HDS como HDS-HDN, es decir, la mayoría de los sitios activos en estos materiales se encuentran en la superficie exterior de la partícula y por tal motivo se obtiene menor conversión del DBT y Carbazol

Tabla 9. Área superficial de los catalizadores antes y después de HDS y después de HDS-HDN.

Catalizador	Área superficial antes de HDS (m ² /g)	Área superficial después de HDS (m ² /g)	Área superficial después de HDS-HDN (m ² /g)
0.5W1.5Mo	2.7	6.04	5.6
0.75W1.25Mo	1.1	2.94	0.9
1W1Mo	3.0	5.8	4.2
1.25W0.75Mo	2.1	1.6	1.6
1.5W0.5Mo	2.9	0.0	4.6

3.1.2.2 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

En las figuras 21, 22 y 23, se encuentra reportado el comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores antes de la reacción HDS, después de la reacción HDS y después de las reacciones HDS-HDN conjuntas, respectivamente. La forma de la histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, está relacionada con la forma y el tamaño de los poros del catalizador, es decir, que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que el camino de desorción corresponderá al diámetro de entrada al poro.

Se puede apreciar que aún cuando los materiales exhiben pequeñas áreas superficiales, en general, pertenecen a isotermas de tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos. El volumen de adsorción de nitrógeno para los materiales es pequeño, motivo por el cual las áreas obtenidas son pequeñas, ya que los materiales no presentan muchos sitios disponibles para que se lleve a cabo la reacción. El catalizador 0.5W1.5 Mo presentó el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (9 cc/g) y pertenece también a la mayor área obtenida para la reacción de HDS según lo reportado en la Tabla 9.

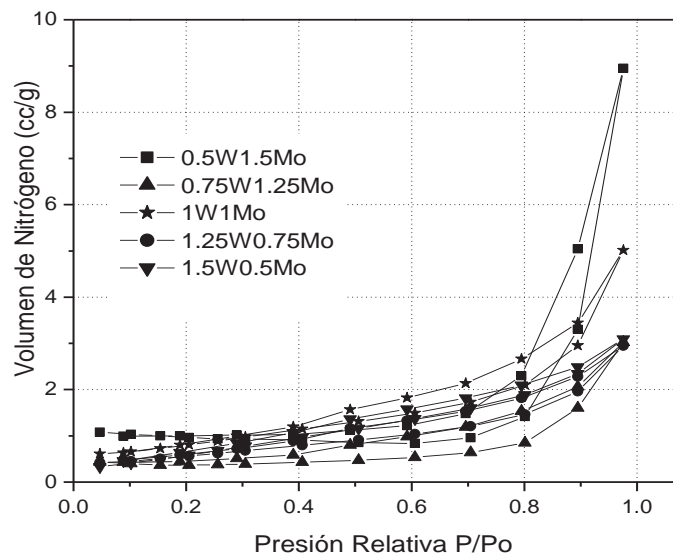


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción antes de reacción

Después de reacción de HDS el volumen de adsorción de nitrógeno se incrementa en pequeña proporción para todos los catalizadores (Figura 22) y por lo tanto también puede incrementarse un poco el valor de área superficial a excepción del catalizador 1.5W0.5Mo el cual presenta valores tan pequeños que es difícil realizar la medición y, por lo tanto, el cálculo de su área superficial. El mayor volumen de adsorción de nitrógeno al igual que antes de reacción HDS lo presenta el catalizador 0.5W1.5Mo.

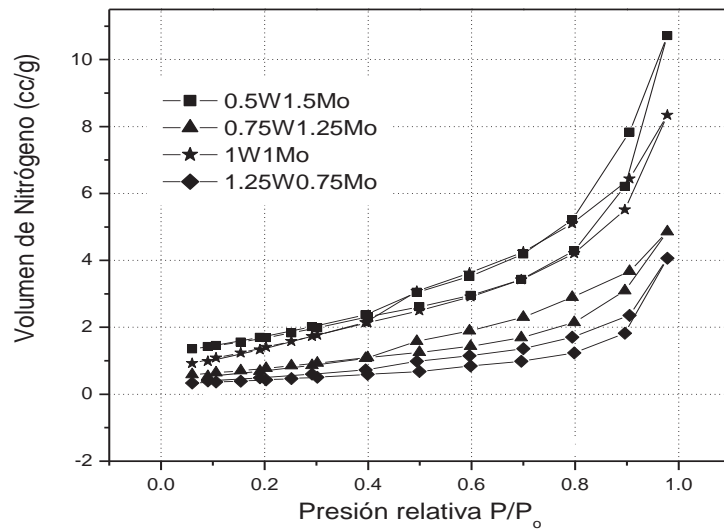


Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción después de HDS.

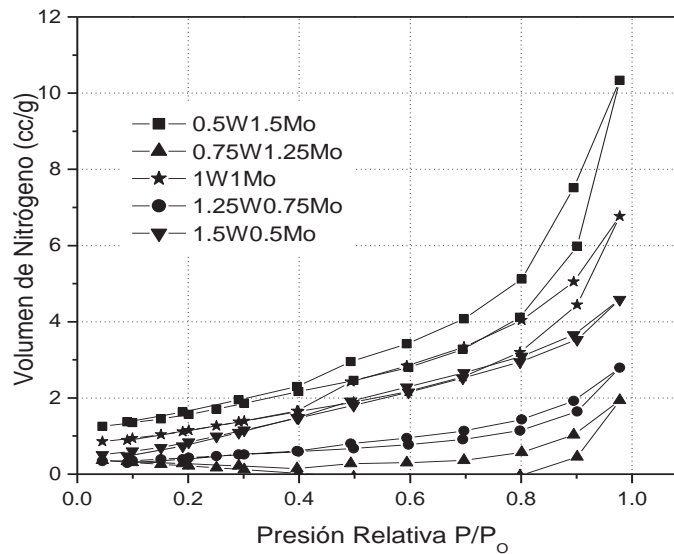


Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción después de HDS-HDN.

Después de la reacción conjunta HDS-HDN las isotermas de adsorción-desorción presentan una pequeña disminución en el volumen de nitrógeno adsorbido (Figura 23), comportamiento que se esperaba, ya que el catalizador además de la presencia de azufre contiene carbazol, el cual probablemente quedo adherido al catalizador obstruyendo los sitios disponibles para la reacción.

3.1.2.3 Distribución y tamaño de poro por el método BJH

En catálisis, es muy importante determinar el diámetro de poro de los materiales, ya que todas las reacciones catalíticas ocurren en la superficie y dentro de los poros. Por lo tanto, el diámetro de entrada del cuello del poro juega un papel importante en la difusión de los reactantes hacia dentro del mismo. Al igual que el diámetro del cuello, el diámetro de la cavidad también tiene importancia, especialmente es las reacciones donde habrá depósito de impurezas o de productos de la reacción. Mientras más grande es el diámetro de la cavidad, supone un mayor volumen de poros, por tanto habrá más espacio para las impurezas, proporcionando de esta manera una mayor vida útil al catalizador [38].

Las figuras 24,25 y 26 muestran la distribución y tamaño de poro antes y después de reacción de HDS e HDS-HDN conjunta respectivamente, calculados por el método BJH. Se puede apreciar que el diámetro de poro se encuentra en el intervalo de 25 Å a 45 Å y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [35] se encuentran dentro de los materiales mesoporosos (20 Å -500 Å). En la Figura 24 los catalizadores presentan un diámetro de poro definido alrededor de los 40 Å, a excepción del catalizador 0.5W1.5Mo el cual presenta diámetros de poro mayores, alrededor de 150 Å.

En la Figura 25 se muestra el diámetro de poro después de HDS encontrándose en el intervalo de 32 Å a excepción del catalizador 1.5W0.5Mo el cual tiene un diámetro de poro de 0 Å lo cual explica el por que este catalizador no presenta área superficial.

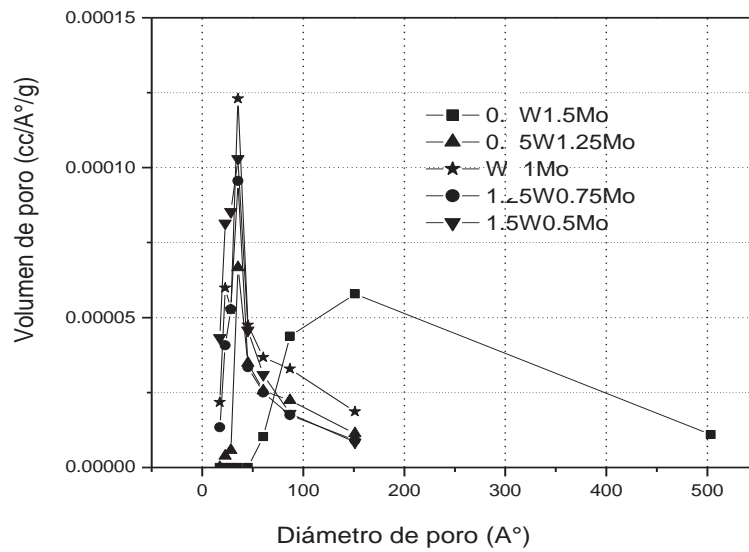


Figura 24. Distribución de tamaño de poro antes de reacción.

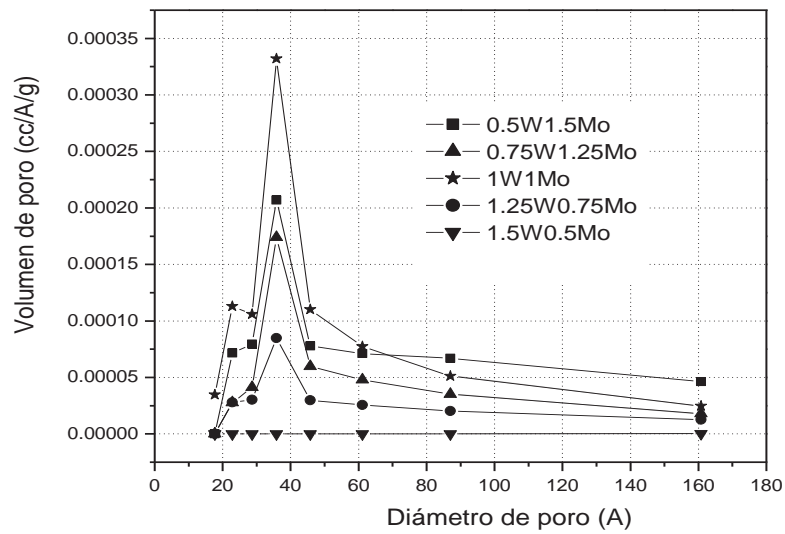


Figura 25. Distribución de tamaño de poro después de reacción de HDS

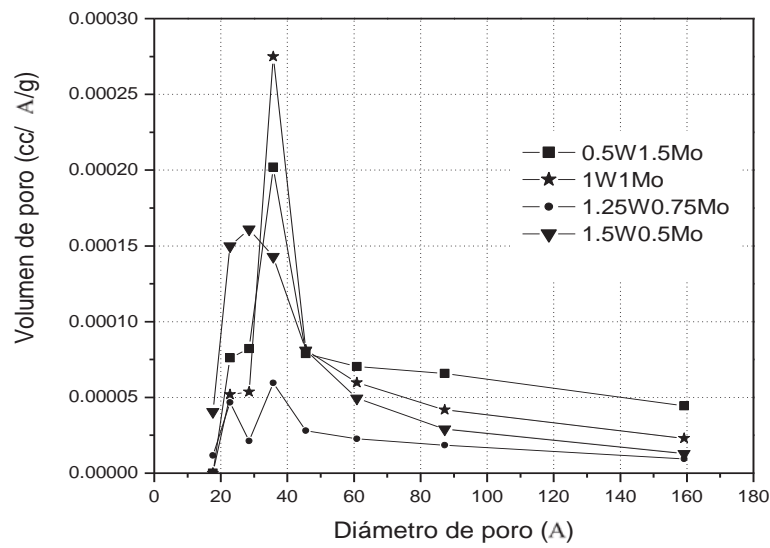


Figura 26. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores después de HDS-HDN

La Figura 26 muestra la distribución de diámetro de poro de los catalizadores después de HDS-HDN conjunta, los catalizadores 0.5W1.5Mo y 1W1Mo presentan un diámetro de poro definido en un máximo de 32 Å, mientras que el catalizador 1.25W0.75Mo muestra dos intervalos de diámetro de poro, los cuales son de 25 Å y 35 Å. Debido a que el catalizador 0.75W1.25Mo presentó la mas baja área superficial, no fue posible determinar su dimensión en diámetro de poro.

3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 27, se muestran los difractogramas de rayos-X para los catalizadores sintetizados a partir de óxidos de heptamolibdato y metatungstato de amonio, la caracterización se realizó antes de reacción. Todos los catalizadores muestran estructuras pobremente cristalinas (2H-MoS_2 o 2H-WS_2). El pico (002) a $2\theta=14^\circ$ es característico del grado de apilamiento, que es uno de los factores que determinaran la selectividad de acuerdo con el modelo arista-borde propuesto por Daage y Chianelli [39] para un monocristal de MoS_2 , sin embargo los catalizadores presentan poca cristalinidad y no se observa una influencia marcada al momento de aumentar o disminuir el contenido de W. Los planos (100) y (110) corresponden al MoS_2 y WS_2 , además no muestra segregación de especies de Ni, este efecto indica que el promotor se encuentra homogéneamente disperso en el material. Se observa también que existe la presencia de óxidos de tungsteno y óxidos de molibdeno lo cual puede estar relacionado con la poca sulfabilidad de los metales y coincide con los resultados de análisis térmicos realizados.

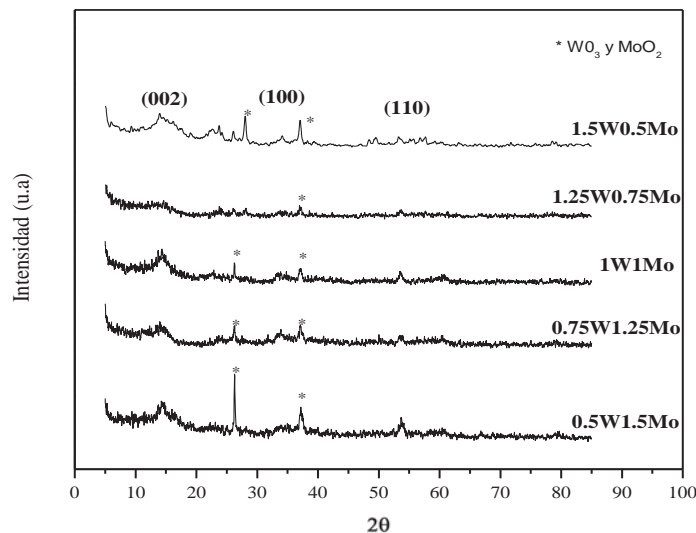


Figura 27. Difractogramas para los catalizadores NiWMo antes de reacción.

3.1.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la figura 28 se reportan las micrografías de los catalizadores antes de reacción, las cuales muestran una morfología de partículas compactas, con pocas cavidades por lo tanto la existencia de pocos sitios para que se lleve a cabo la reacción lo que explica la obtención de áreas superficiales pequeñas. En general, las morfologías de los catalizadores antes y después de la reacción de HDS e HDS-HDN no presentan cambios significativos, motivo por el cual no se presentan las micrografías correspondientes.

3.1.5 Análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las relaciones atómicas S/W, S/Mo, y Ni/ Ni+ (Mo+W) de los catalizadores antes de reacción de HDS, después de reacción de HDS y después de reacción conjunta HDS-HDN son reportadas en la tabla 10.

Los catalizadores antes de reacción presentan relaciones atómicas S/W lejanos a los valores teóricos esperados ($S/W = 2$) a excepción de los catalizadores 1W1Mo y 0.75W1.25Mo que son los más cercanos a los valores esperados, después de reacción de HDS el comportamiento es el mismo, y después de HDS-HDN conjunta los valores más cercanos al valor teórico esperado es para el catalizador 1W1Mo y 0.5W1.5Mo []. En cuanto a las relaciones atómicas de S/Mo las relaciones atómicas son cercanas a las teóricas esperadas ($S/Mo = 2$) para el catalizador 0.75W1.25Mo, observándose para los catalizadores 1.5W0.5Mo, 1W1Mo, 1.25W0.75Mo relaciones atómicas mayores (Tabla 10).

Por otro lado las relaciones atómicas $R = Ni / Ni + (Mo+ W)$ los valores obtenidos experimentalmente son lejanos al valor teórico esperado ($R = Ni / Ni + (Mo+ W = 0.5)$) antes y después de reacción de HDS.

Tabla 10. Relaciones atómicas de los catalizadores antes de HDS, después de HDS e HDS-HDN.

<i>Catalizador</i>	Antes de HDS			Después de HDS			Después reacción HDS-HDN		
	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>
1.5W0.5Mo	0.61	7.46	0.08	0.75	3.22	0.05	0.70	2.73	0.09
1.25W0.75Mo	0.66	4.20	0.13	1.01	6.13	0.11	0.57	2.04	0.10
1W1Mo	1.47	3.29	0.14	1.49	4.89	0.21	1.55	3.98	0.18
0.75W1.25Mo	1.80	1.90	0.13	1.74	1.53	0.14	1.05	1.39	0.10
0.5W1.5Mo	0.93	1.18	0.11	1.58	1.28	0.11	1.56	1.68	0.15

En donde $R = Ni / Ni + (Mo+W)$

3.1.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Después de activar los catalizadores fueron caracterizados por MET. La microscopia electrónica de transmisión es una herramienta útil para obtener evidencia de los cambios en la morfología, dispersión y homogeneidad de los sulfuros metálicos. En las imágenes mostradas en la Figura 29 se muestran las micrografías de los catalizadores antes de reacción, después de HDS y después de HDS-HDN, las líneas representan la fase de sulfuro de W y Mo, cuyo arreglo dependerá del acomodo atómico de los metales.

Para el catalizador 1.5W0.5Mo se observa claramente la formación de capas de WS₂ en la misma dirección con apilamiento preferencial, mientras que para el catalizador 1.25W0.75Mo se encuentra la formación de capas pero en diferentes direcciones. Para el catalizador 1W1Mo los sulfuros de W y Mo se encuentran en mayor desorden, su longitud es variada y este efecto podría causar que la difracción de rayos X indique estructuras pobremente cristalinas como se reportó en la Figura 27.

En contraste, para el catalizador 0.5Mo1.5W la formación de las capas es muy clara formándose en ciertas zonas un apilamiento de con una separación entre las capas de 7.4 nm, encontrándose en todo el material catalítico.

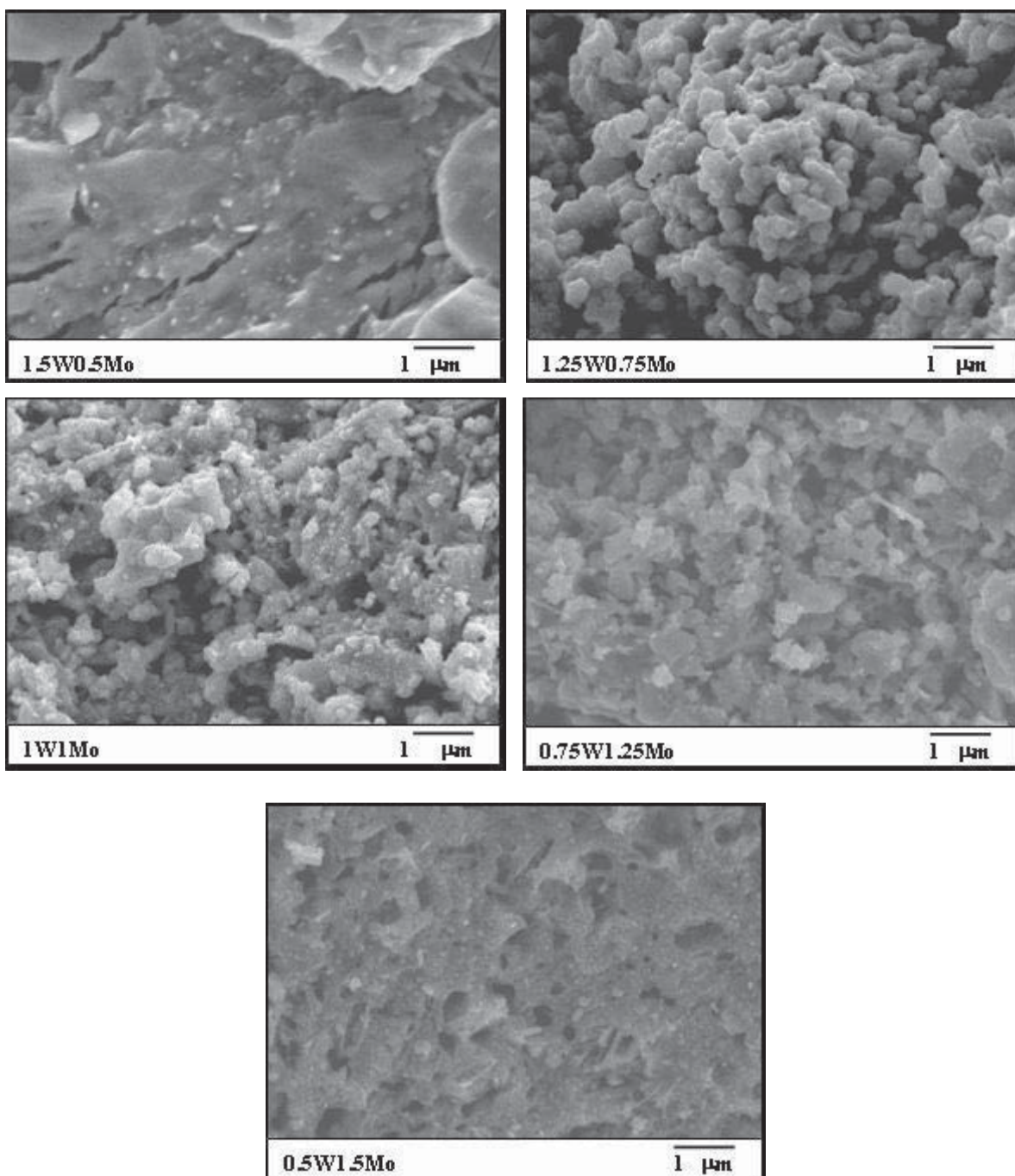


Figura 28. Micrografías de MEB de los catalizadores antes de reacción.

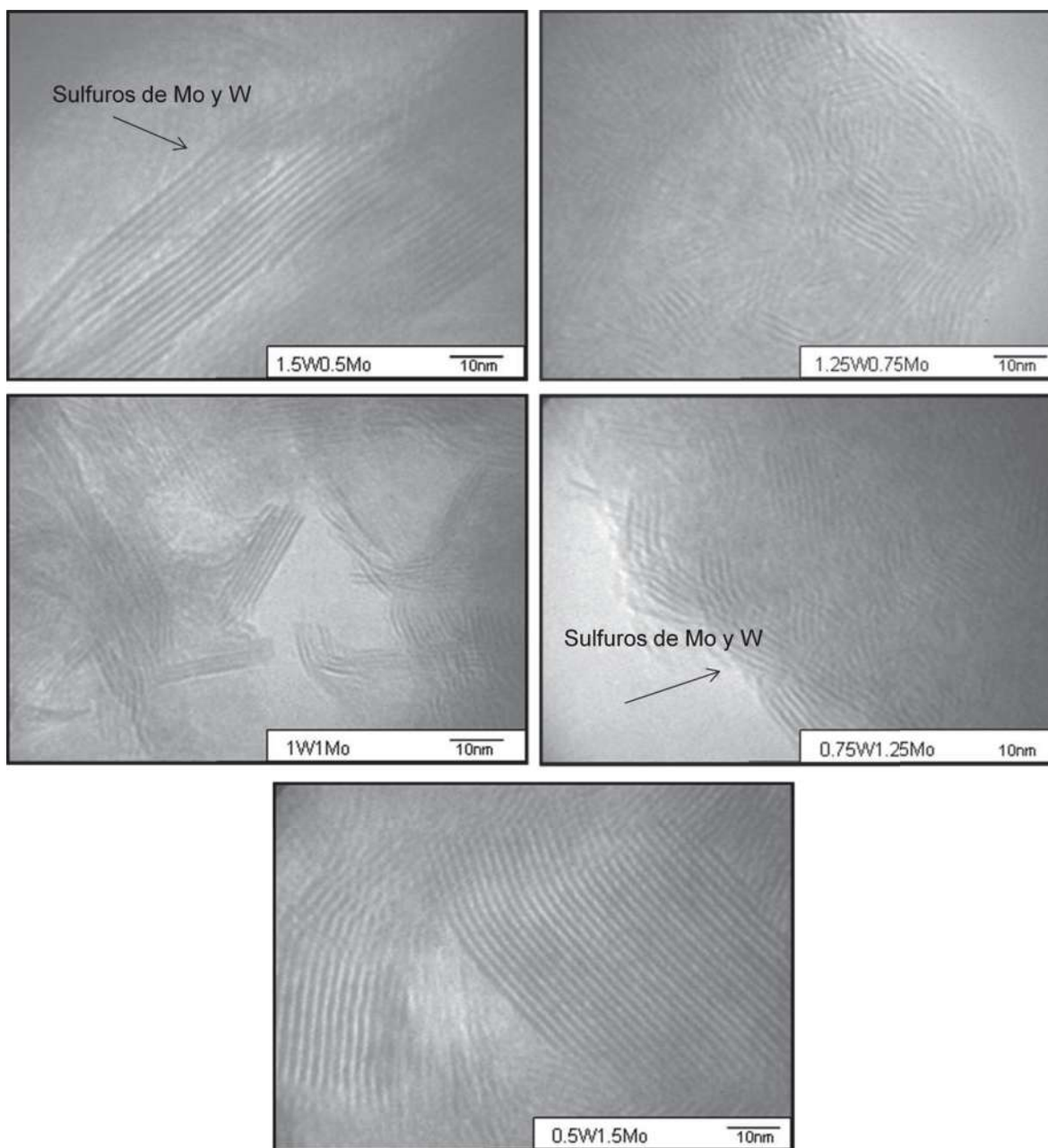


Figura 29. Micrografías de MET de los catalizadores antes de reacción.

En las Figuras 30 a la 34 se muestran los mapeos de los catalizadores después de reacción. Las imágenes muestran que en general los metales se encuentran distribuidos uniformemente en el catalizador. También es posible observar de manera general para los catalizadores, la presencia de azufre distribuido en toda la partícula, sin dejar a un lado la presencia de oxígeno, motivo

por el cual se obtuvieron bajas relaciones de S/W o S/Mo (bajo estado de sulfuración) y presencia de fases oxidadas como mostraron los resultados obtenidos por DRX.

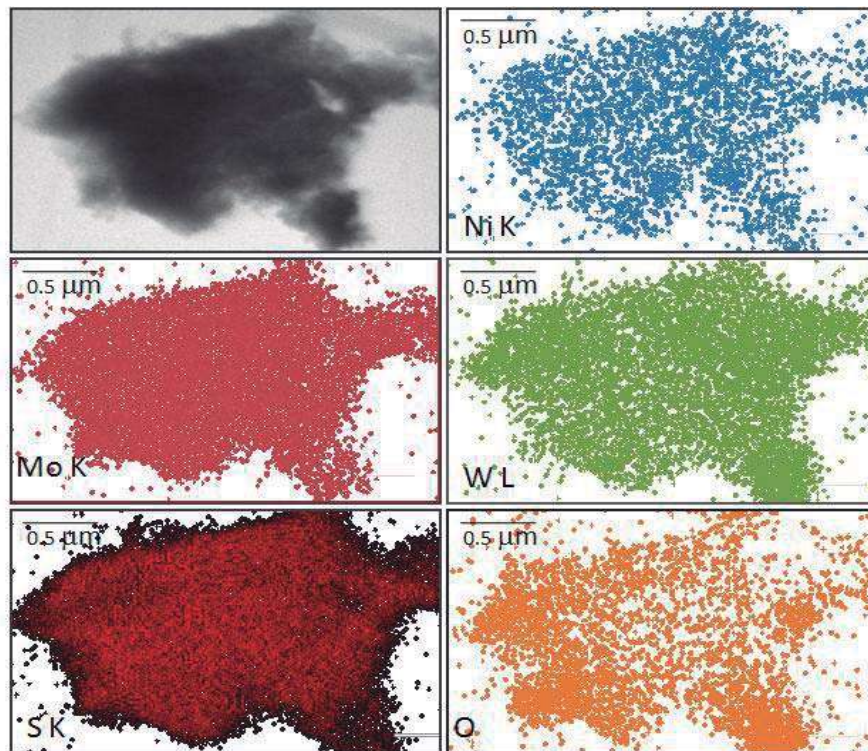


Figura 30. Mapeo del catalizador 0.5W1.5Mo después de reacción.

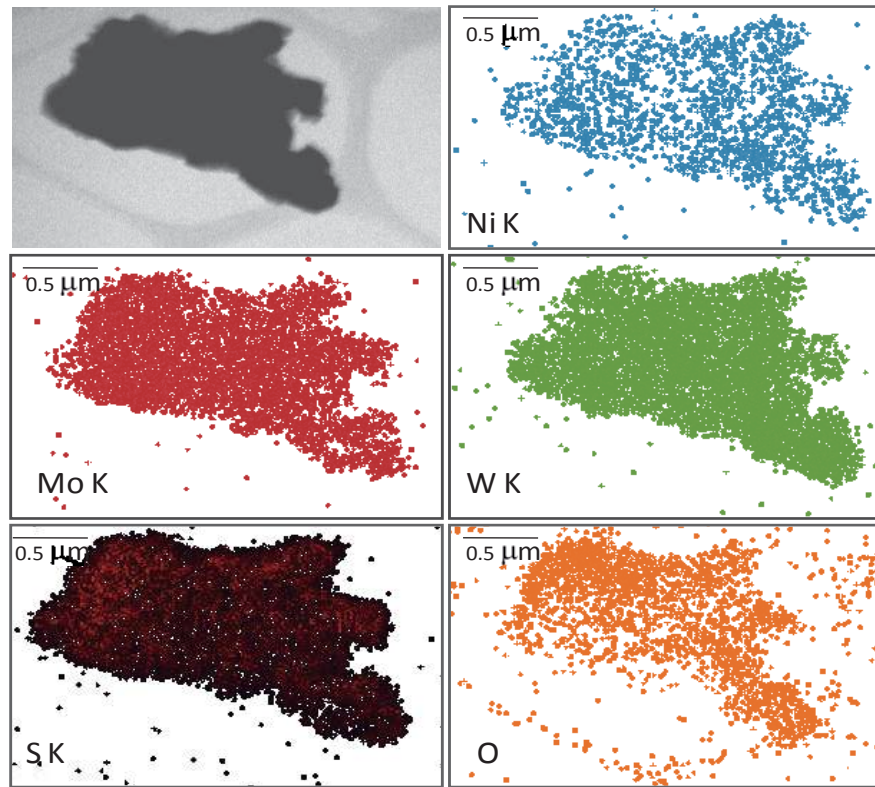


Figura 31. Mapeo del catalizador 0.75W1.25Mo después de reacción

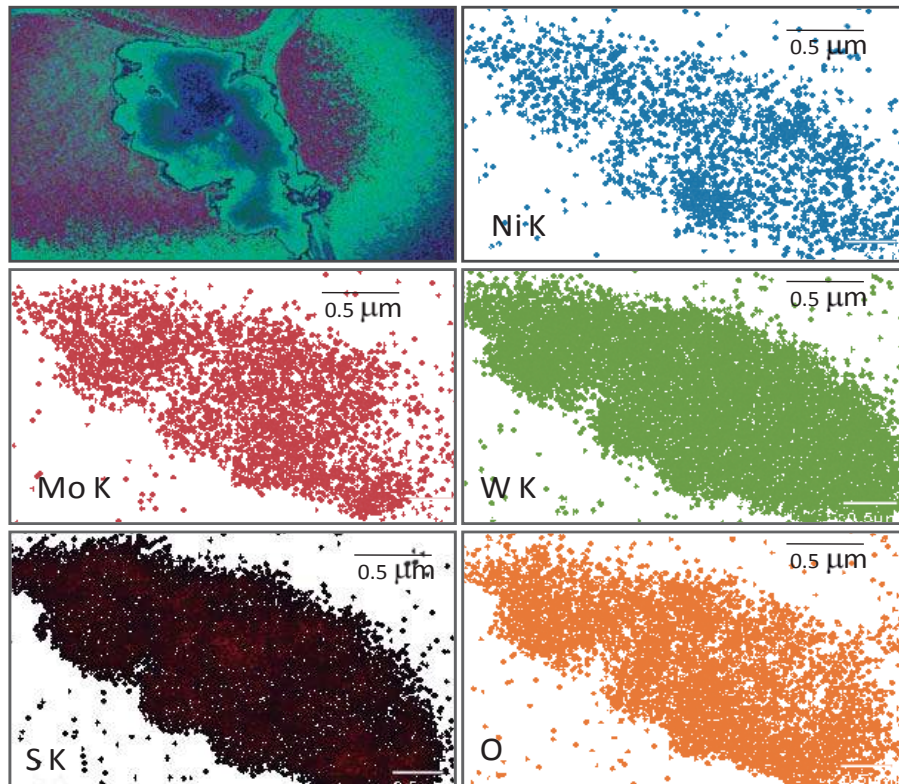
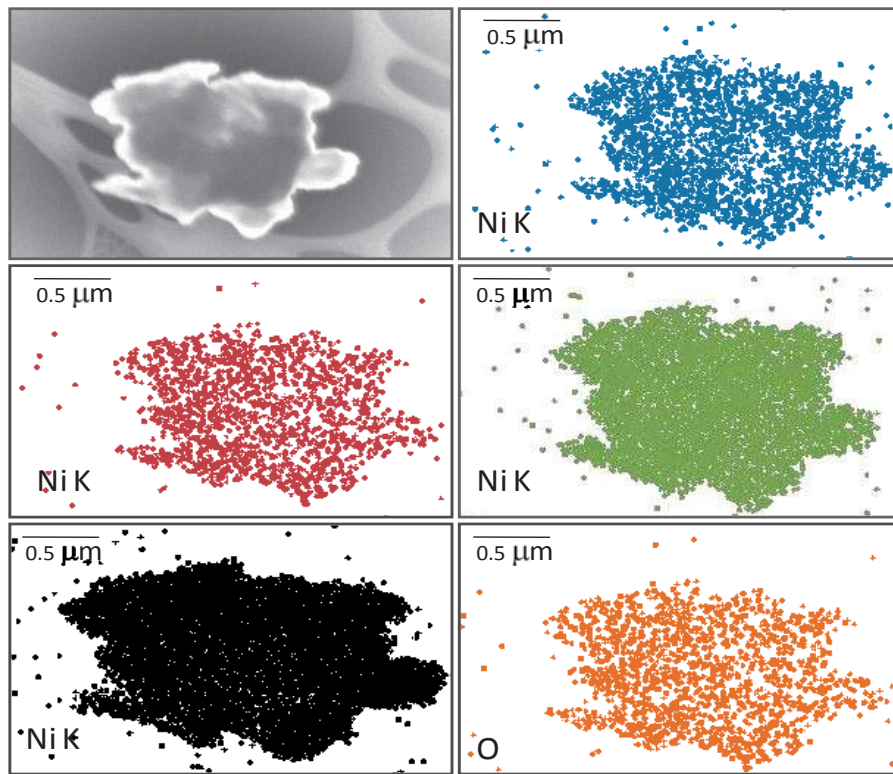


Figura 32. Mapeo del catalizador 1W1Mo después de reacción.



33. Mapeo del catalizador 1.25W0.75Mo después de reacción.

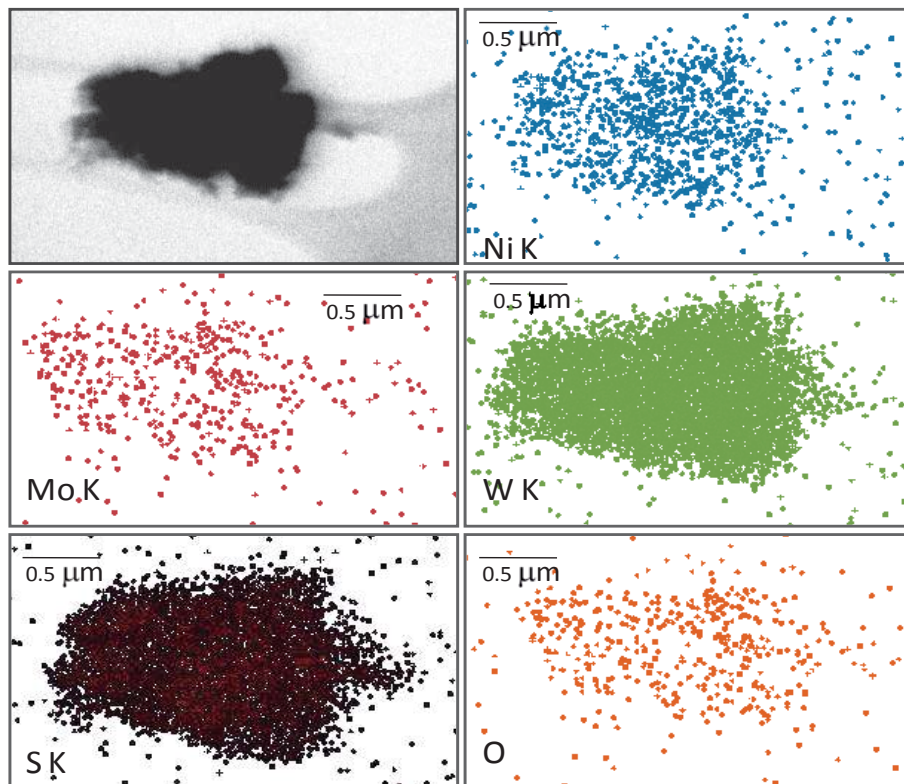


Figura 34. Mapeo del catalizador 1.5W0.5Mo después de reacción

3.1.7 Evaluación de Actividad y Selectividad

El comportamiento de la conversión del DBT y carbazol respecto del tiempo de reacción se encuentra reportado en las figuras 35 y 36. En el caso particular de HDS, como era de esperarse la conversión de los catalizadores es muy baja, en comparación con otros catalizadores bimetalicos másicos reportados por Alonso y *col* [40], esto se puede explicar debido al diámetro de poro que es muy pequeño, a la presencia de morfologías compactas y con pocas cavidades y a consecuencia que los catalizadores no se encuentran sulfurados completamente como se observó en los resultados obtenidos por EDS. El catalizador que mayor conversión de DBT presentó fue el 1W1Mo, aproximadamente 20%, mientras que los demás catalizadores presentan conversiones entre 10 % y 5 % (Figura 35).

Para la reacción conjunta de HDS-HDN reportado en la Figura 36, se observa influencia de la presencia de carbazol, debido a que la conversión de DBT disminuyó notablemente, aproximadamente a la mitad de su valor en ausencia de carbazol, obteniendo la mayor conversión (10%) para el catalizador 1W1Mo. El comportamiento de los catalizadores no es muy claro, aunque para la mayoría sigue presentándose la máxima conversión al término de las 5 horas, a excepción del catalizador 0.75W1.25Mo.

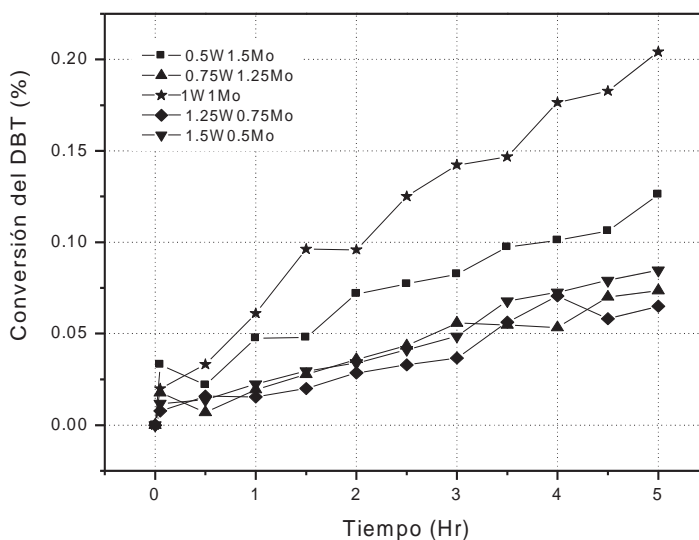


Figura 35. Conversión del DBT a 5 horas de HDS.

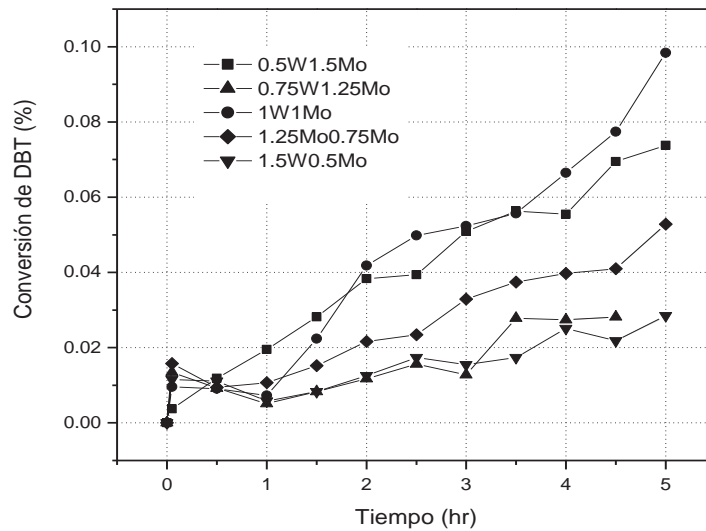


Figura 36. Conversión del DBT a 5 horas de HDS-HDN.

Las constantes de velocidad de reacción se encuentran reportadas en la tabla 5, las cuales son pequeñas comparadas con otros sistemas de catalizadores trimetálicos obtenidos a partir de tiosales [41,42], lo cual sugiere que los catalizadores obtenidos en este trabajo no alcanzaron una sulfuración óptima y la poca accesibilidad de las moléculas al interior de la estructura catalítica para hacer frente a la reacción. Para el cálculo de la constante de velocidad aparente de reacción se graficó la concentración de DBT-Carbazol contra tiempo de reacción y fue fijada para una expresión de velocidad de reacción de pseudo-orden cero de acuerdo a resultados reportados por Pecoraro y R. Chianelli [43].

Se puede observar que las cantidades adicionadas de W a los catalizadores, influyen en sus propiedades catalíticas obteniendo la mejor conversión y constante de velocidad de reacción cuando la relación W:Mo es de 1:1.

Tabla 11. Selectividad y actividad catalítica de los catalizadores NiWMo en HDS-HDN

Catalizador	Selectividad HYD/DSD	Coefficiente de velocidad de reacción (mol/s g) x 10 ⁷
1.5W0.5Mo	0.44	0.52
1.25W0.75Mo	0.18	0.85
1W1Mo	0.57	1.7
0.75W1.25Mo	0.33	0.72
0.5W1.5Mo	0.35	1.3

Los catalizadores trimetálicos másicos preparados a partir de óxidos de tungsteno y molibdeno para la reacción de HDS del dibenzotiofeno presentan bajas áreas superficiales (aproximadamente de 2 a 6 m²/g después de la reacción catalítica). Los catalizadores muestran estructuras pobremente cristalinas y no presentan segregación de especies de Ni, lo cual indica que el promotor se encuentra homogéneamente disperso en el material, lo que se puede observar también con los mapeos realizados. El material catalítico presenta morfologías compactas, con pocas cavidades y por tal motivo se puede explicar la obtención de pequeñas áreas superficiales. En consecuencia a lo antes mencionado la conversión del DBT en la reacción de HDS es baja comparada con sistemas bimetálicos Ni-W, CoMo y soportados [], (20% para el catalizador 1W1Mo) a demás de que es posible que los catalizadores no se encuentren sulfurados completamente de acuerdo a los resultados obtenidos por EDS. Por tal motivo aunque no es claro el cómo influye la cantidad de W en algunos análisis realizados, es posible decir que si existe una influencia marcada de este efecto en las propiedades catalíticas, obteniendo la mejor constante de velocidad y conversión cuando las relaciones de W y Mo son 1:1 para la reacción HDS e HDS-HDN conjunta.

La molécula nitrogenada (carbazol) presente en la reacción influye de manera significativa en la conversión del DBT, por lo que se puede decir que la adsorción de carbazol sobre la superficie de los sólidos es más fuerte que el DBT, provocando una disminución en la velocidad de reacción y por tal motivo menor conversión.

3.2 Catalizadores sintetizados a partir de Tiosales

Con la finalidad de comparar el método de síntesis, a esta serie de catalizadores se les realizó la caracterización similar a los sintetizados a partir de óxidos.

3.2.1 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)

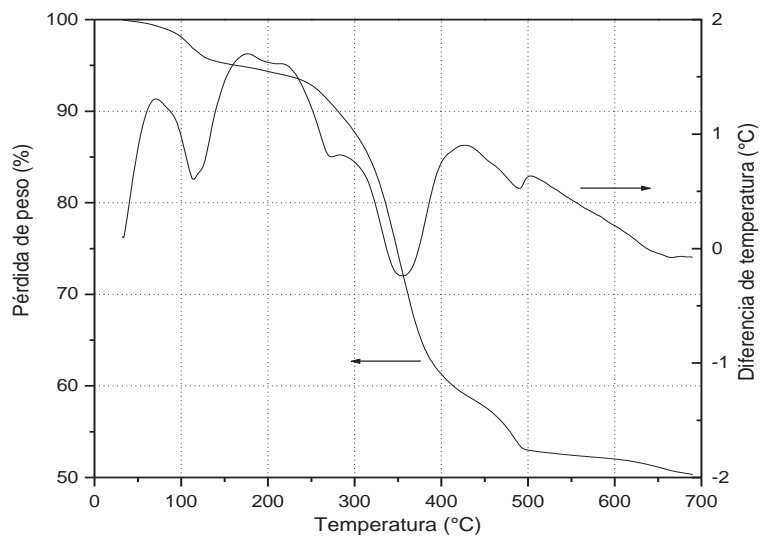


Figura 37. ATG-ATD del catalizador 0.5W1.5Mo en atmósfera de Ar.

El termograma para el catalizador 0.5W1.5Mo en atmosfera de Ar, se muestra en la Figura 37. La primera etapa de descomposición ocurre en el intervalo de temperatura 100° C a 250° C, ocurriendo pérdida de peso de aproximadamente 7% (8.5 % teórico). La segunda etapa de descomposición termina en 500° C, con pérdida de peso de 39.6 % (37.8 teórico), suponiendo la pérdida como ácido nítrico y azufre, presentándose el residuo como $Ni_2W_{0.5}Mo_{1.5}S_{2.5}$ (Tabla 12)

Tabla 12. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 0.5W1.5MoT por ATG-ATD.

	Catalizador 0.5W1.5MoT
T ₋₁	100
Perdida de humedad %	2
T ₁ (°C)	100
T ₂ (°C)	250
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	7
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	8.5
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	500
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	39.6
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	37.8
Suponiendo pérdida como:	4HNO ₃ +2.75 S ₂
Residual, % peso (experimental)	53.4
Residual, % peso (teórico)	53.8
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{0.5} Mo _{1.5} S _{2.5}

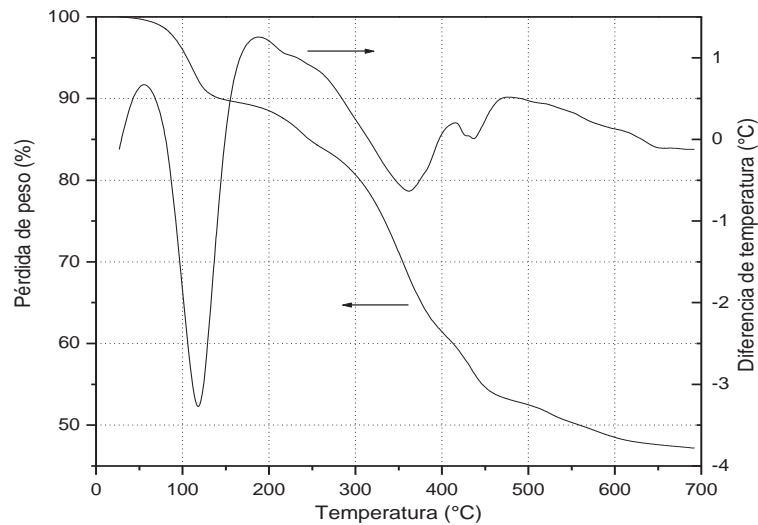


Figura 38. ATG-ATD del catalizador 1.5W0.5Mo en atmósfera de Ar.

El termograma para el catalizador 1.5W0.75Mo se muestra en la Figura 38. La primera etapa de descomposición ocurre en el intervalo de 100° C a 200 °C, con pérdida de peso experimental de 8 % (6.7 % teórico) suponiendo la pérdida como amoníaco. La segunda etapa se presenta a los 500° C, con pérdida de peso experimental de 40.12 % (39.9 % teórico); liberando ácido nítrico y azufre. El residuo se puede presentar como Ni₂W_{1.5}Mo_{0.5}S_{3.2} con un valor experimental de 53.28% (53.4 % teórico); los datos se encuentran reportados en la tabla 13.

Tabla 13. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.5W0.5MoT

	Catalizador 1.5W0.5MoT
T ₋₁	100
Perdida de humedad %	3
T ₁ (°C)	100
T ₂ (°C)	200
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	8
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	6.7
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	500
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	40.12
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	39.9
Suponiendo pérdida como:	4HNO ₃ +2.4 S ₂
Residual, % peso (experimental)	53.28
Residual, % peso (teórico)	53.4
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{1.5} Mo _{0.5} S _{3.2}

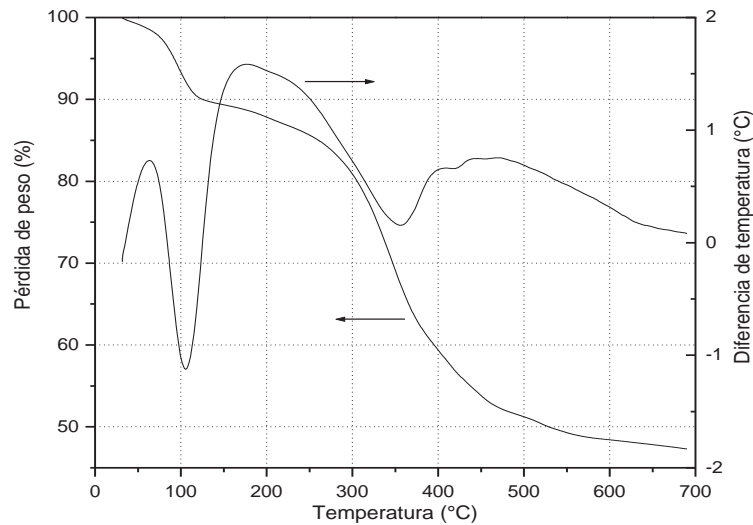


Figura 39. ATG-ATD del catalizador 1.25W0.75Mo en atmósfera de Ar.

De igual manera el comportamiento del catalizador 1.25W0.75Mo en ATG-ATD se encuentra reportado, en la Figura 39. El resumen de descomposición térmica se reporta en la tabla 14

Tabla 14. Resumen de la descomposición térmica del catalizador 1.25W0.75Mo

	<i>Catalizador 1.25W0.75Mo</i>
T ₋₁	80
Perdida de humedad %	1.8
T ₁ (°C)	80
T ₂ (°C)	125
ΔW ₁ , % pérdida de peso (experimental)	10
ΔW ₁ , % pérdida de peso (teórico)	7
Suponiendo pérdida como:	4NH ₃
T ₃ (°C)	500
ΔW ₂ , % pérdida de peso (experimental)	41.3
ΔW ₂ , % pérdida de peso (teórico)	41.1
Suponiendo pérdida como:	4HNO ₃ +2.4 5S ₂
Residual, % peso (experimental)	52.1
Residual, % peso (teórico)	52.07
Suponiendo residuo como:	Ni ₂ W _{1.5} Mo _{0.5} S _{3.1}

Se puede observar que para los tres materiales anteriormente mostrados, presentan la temperatura de descomposición similar (500° C) y un residuo final muy cercano (aproximadamente 53 %), por tal motivo se puede decir que la cantidad de W adicionada no influye de manera significativa en la temperatura final de descomposición. Si se compara la temperatura de descomposición de esta serie de catalizadores con los obtenidos a partir de óxidos, es posible observar que disminuye la temperatura de descomposición, lo cual podría indicar un incremento en área, un mayor grado de sulfabilidad de los metales y con ello mejores actividades catalíticas en las reacciones HDS y HDS-HDN.

3.2.2 Área superficial específica

Los resultados de área superficial de los catalizadores antes de reacción, después de reacción de HDS y después de reacción conjunta de HDS-HDN se encuentran reportados en la tabla 15.

Los valores de áreas obtenidos a partir de tiosales son mucho más grandes que los obtenidos a partir de óxidos discutidos anteriormente, esto es debido a que al que estarse descomponiendo la tiosal se generan gases que salen del interior de la estructura dejando así mayor porosidad y, en consecuencia, mayor probabilidad de disponibilidad de sitios activos para la reacción catalítica. Se puede también observar que la mayor área superficial se obtiene en el catalizador

cuando la relación atómica W:Mo es de 1:1, al igual que en los materiales obtenidos a partir de óxidos, cuando disminuye o incrementa la proporción de W:Mo el área superficial disminuye. Sin embargo, después de reacción HDS el área superficial específica disminuye para la mayoría de los materiales a excepción del catalizador NiMoT y no existe una tendencia clara al incrementar o disminuir el W o Mo.

Después de reacción HDS-HDN los materiales muestran pérdida de área y un comportamiento similar que para la reacción HDS del DBT.

De acuerdo a los resultados reportados se observa que el precursor de especies activas usado durante la síntesis es muy importante, ya que afecta las propiedades morfológicas del catalizador, permitiendo la formación de estructuras con mayor número de cavidades, teniendo así más oportunidad de formación de sitios disponibles para que la reacción se lleve a cabo.

Tabla 15. Área superficial de los catalizadores antes y después de HDS y después de HDS-HDN.

Catalizador	Área superficial antes de HDS (m ² / g)	Área superficial después de HDS (m ² / g)	Área superficial después de HDS-HDN (m ² / g)
0.5W1.5MoT	33.36	10.07	11.83
0.75W1.25MoT	59.62	23.85	23.85
1W1MoT	64.68	27.29	17.34
1.25W0.75MoT	44.67	32.01	29.30
1.5W0.5MoT	43.28	25.63	26.13
NiWT	15.77	28.13	14.36
NiMoT	7.81	8.04	14.22

3.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores antes de reacción, después de reacción HDS y después de reacciones HDS-HDN conjunta, se encuentran reportadas en las Figuras 40, 41 y 42 respectivamente.

En general, pertenecen a isothermas de tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos como ya se mencionó anteriormente. De acuerdo a lo reportado en la Tabla 15 era de esperarse que el catalizador 1W1MoT antes de reacción presentará el mayor volumen de adsorción de nitrógeno (69 cc/g) ya que este presenta la mayor área obtenida, después de reacción (47 cc/g) y para la reacción HDS-HDN conjunta (45 cc/g) el volumen de adsorción disminuye, por lo tanto también su área.

Los catalizadores preparados a partir de tiosales presentan mayor volumen de adsorción en comparación al volumen de adsorción obtenido con óxidos, por lo que los catalizadores preparados con tiosales exhiben mayores áreas superficiales. Además se puede observar el efecto que tiene mezclar los tres metales a diferencia de los catalizadores con promotor y metal activo (catalizadores NiWT y NiMoT), ya que estos últimos presentan menor volumen de poro y además menor área superficial.

En las Figuras 41 y 42 que corresponden a los catalizadores después de reacción, ocurrió un cambio significativo en el comportamiento de histéresis de las isothermas, lo cual puede estar relacionado con cambios estructurales durante la reacción debido a las condiciones de presión y temperatura a las cuales fueron sometidos.

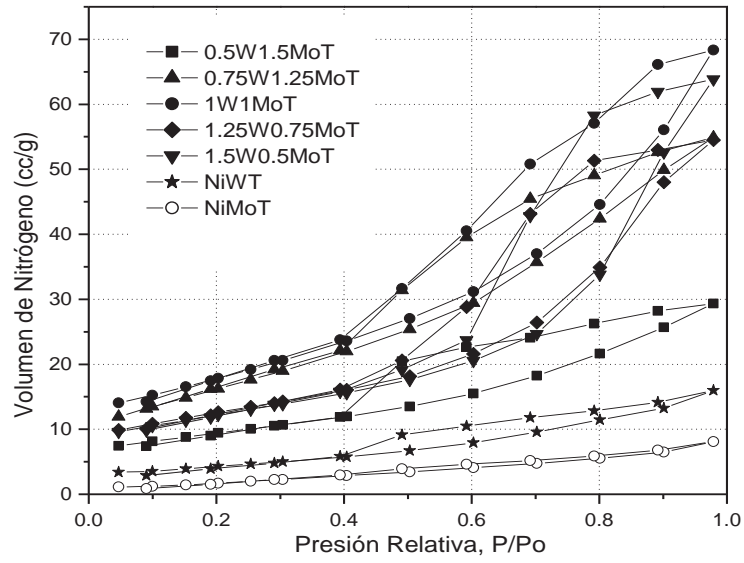


Figura 40. Isothermas de adsorción-desorción antes de reacción

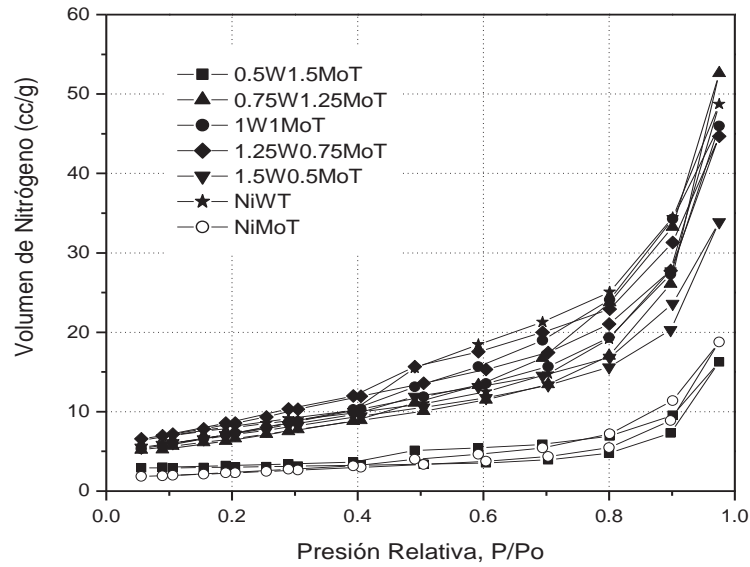


Figura 41. Isothermas de adsorción-desorción después de HDS.

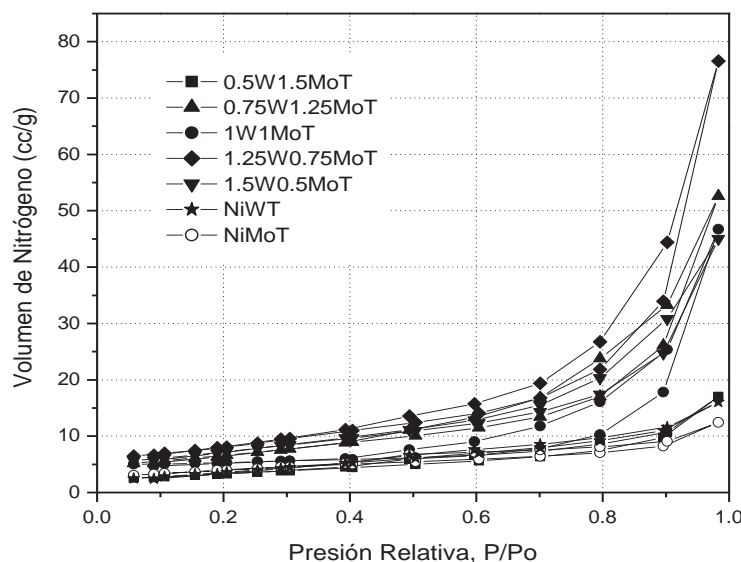


Figura 42. Isotermas de adsorción-desorción después de HDS-HDN.

3.2.2.2 Distribución y tamaño de poro

La distribución de diámetro de poro para los catalizadores antes de reacción, después de reacción de HDS y después de reacciones HDS-HDN conjuntas se encuentra reportada en las Figuras 43,44 y 45 respectivamente. Antes de reacción (Figura 43) los catalizadores 1W1MoT, NiMoT y NiWT presentaron diámetro promedio de poro de 35 Å, mientras que los catalizadores 1.5W0.5MoT y 1.25W0.75WT presentan diámetro promedio de 60 Å. Debido a las magnitudes del diámetro de poro, estos materiales pertenecen a materiales mesoporosos, confirmando lo observado las isotermas de adsorción-desorción [35]. Después de HDS (Figura 44) el diámetro de poro de los catalizadores se encuentra bien definido en el intervalo de 30-40 Å, con promedio de poro de 35 Å, mientras que para la reacción de HDS-HDN (Figura 45) la distribución de tamaño de poro no es muy clara y para algunos catalizadores existe un diámetro de poro bimodal, por tanto, se puede decir que el carbazol ejerce influencia se sobre las propiedades de los catalizadores durante la reacción. Provocando que los catalizadores presenten inestabilidad y que no tengan un comportamiento claro en cuanto al diámetro de poro.

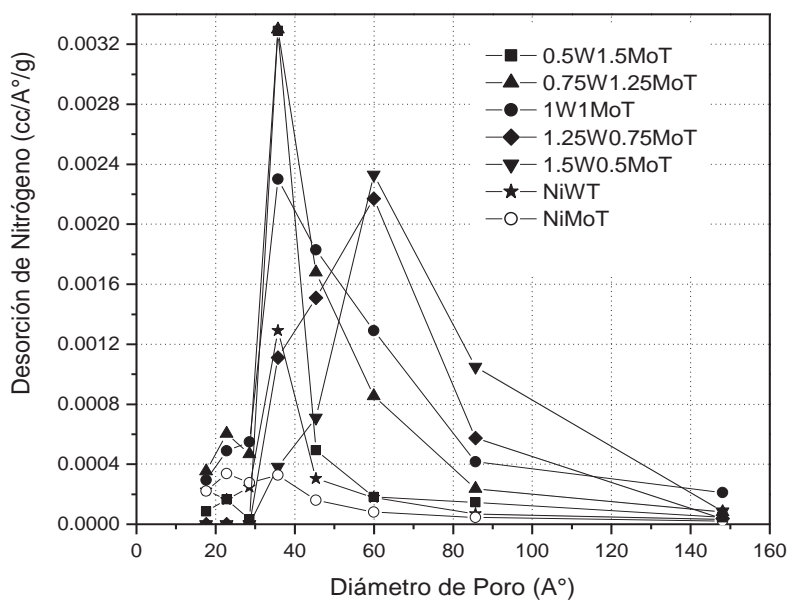


Figura 43. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores antes de reacción.

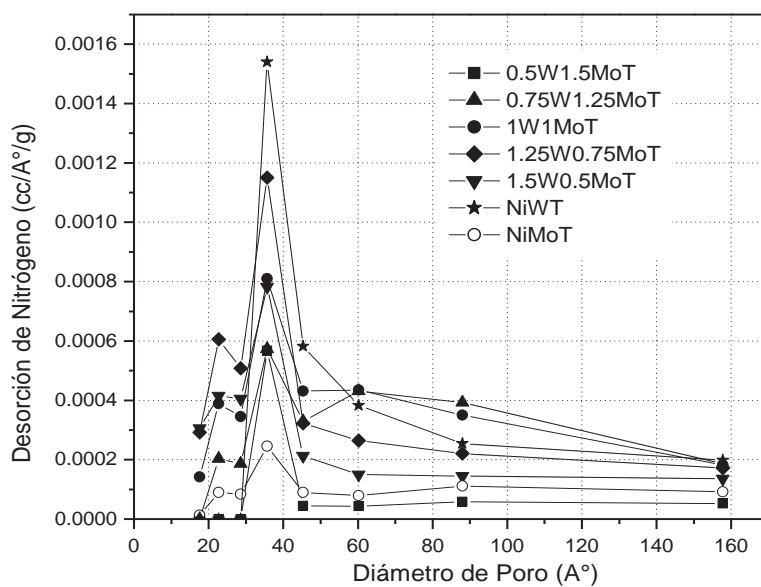


Figura 44 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores después de HDS.

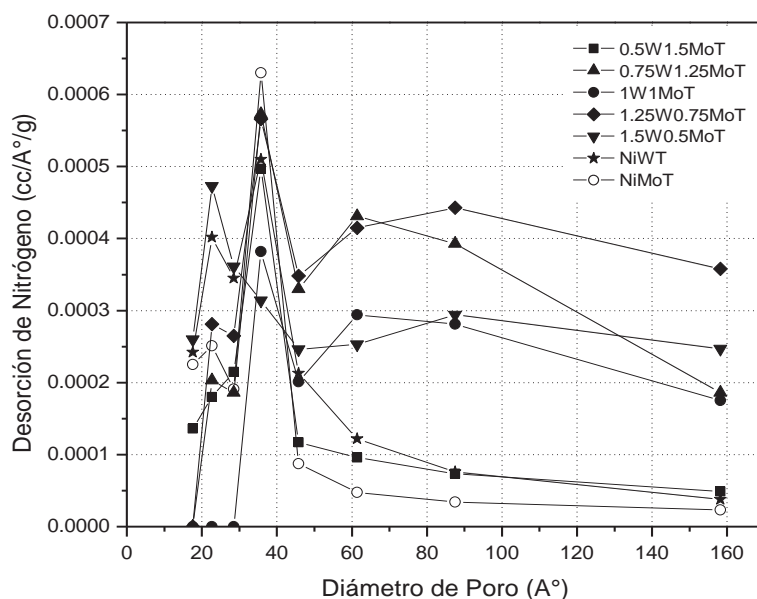


Figura 45. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores después de HDS-HDN.

3.2.3 Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de rayos-X para los catalizadores preparados a partir de tiosales se muestran en las Figuras 46,47 y 48. Todos los catalizadores muestran los planos característicos del MoS_2 y WS_2 en las direcciones (002), (100), (103) y (110) en ángulo 2θ . Es posible observar, que los catalizadores obtenidos a partir de tiosales presentan mayor apilamiento en la dirección (002), comparados con los catalizadores obtenidos a partir de óxidos y discutidos en la sección anterior. También se puede apreciar que existe segregación de especies de níquel, formando fases de sulfuros de níquel.

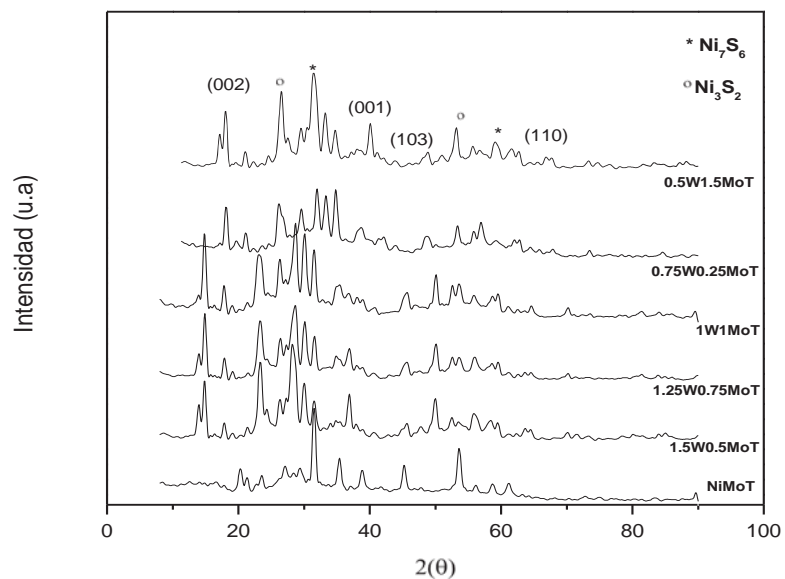


Figura 46. Difractogramas de rayos X antes de reacción.

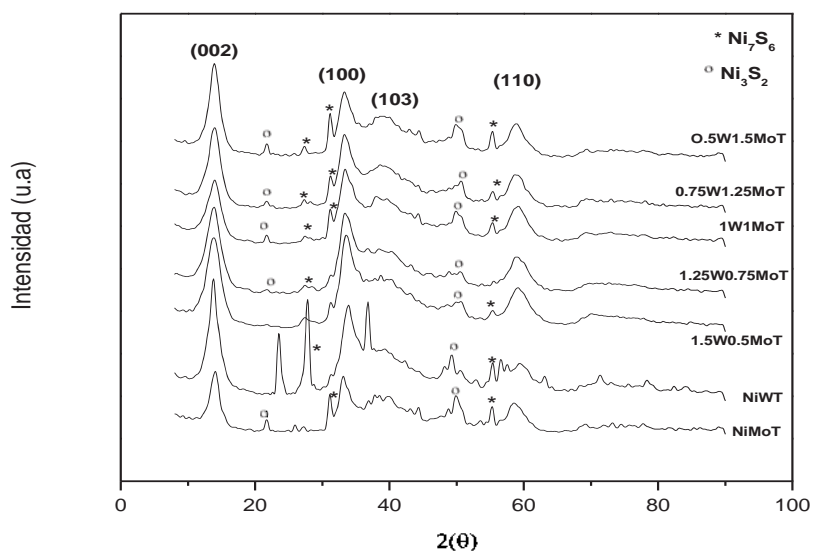


Figura 47. Difractogramas de rayos X después de reacción HDS

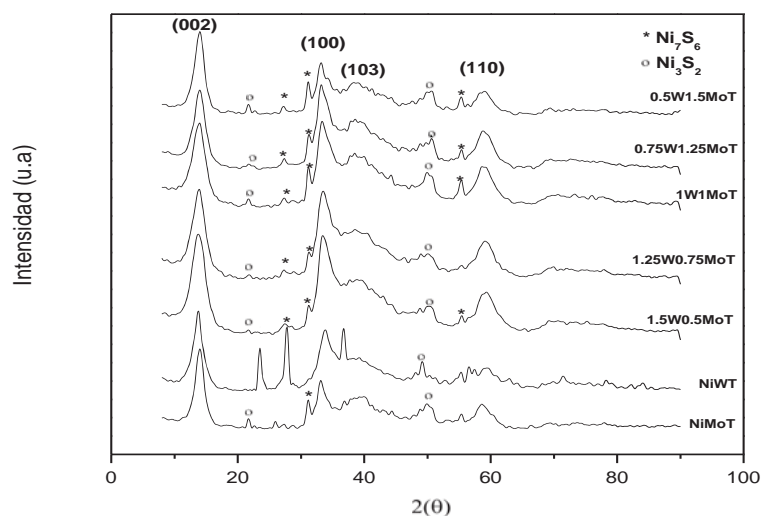


Figura 48. Difractogramas de rayos X después de reacción HDS-HDN

3.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías por MEB de los catalizadores antes de HDS, después de HDS y después de HDS-HDN conjunta se reportan en las Figuras 49, 50 y 51 respectivamente. En general, muestran morfologías de partículas aglomeradas, más esponjosas y menos compactas en comparación con las micrografías obtenidas a partir de óxidos.

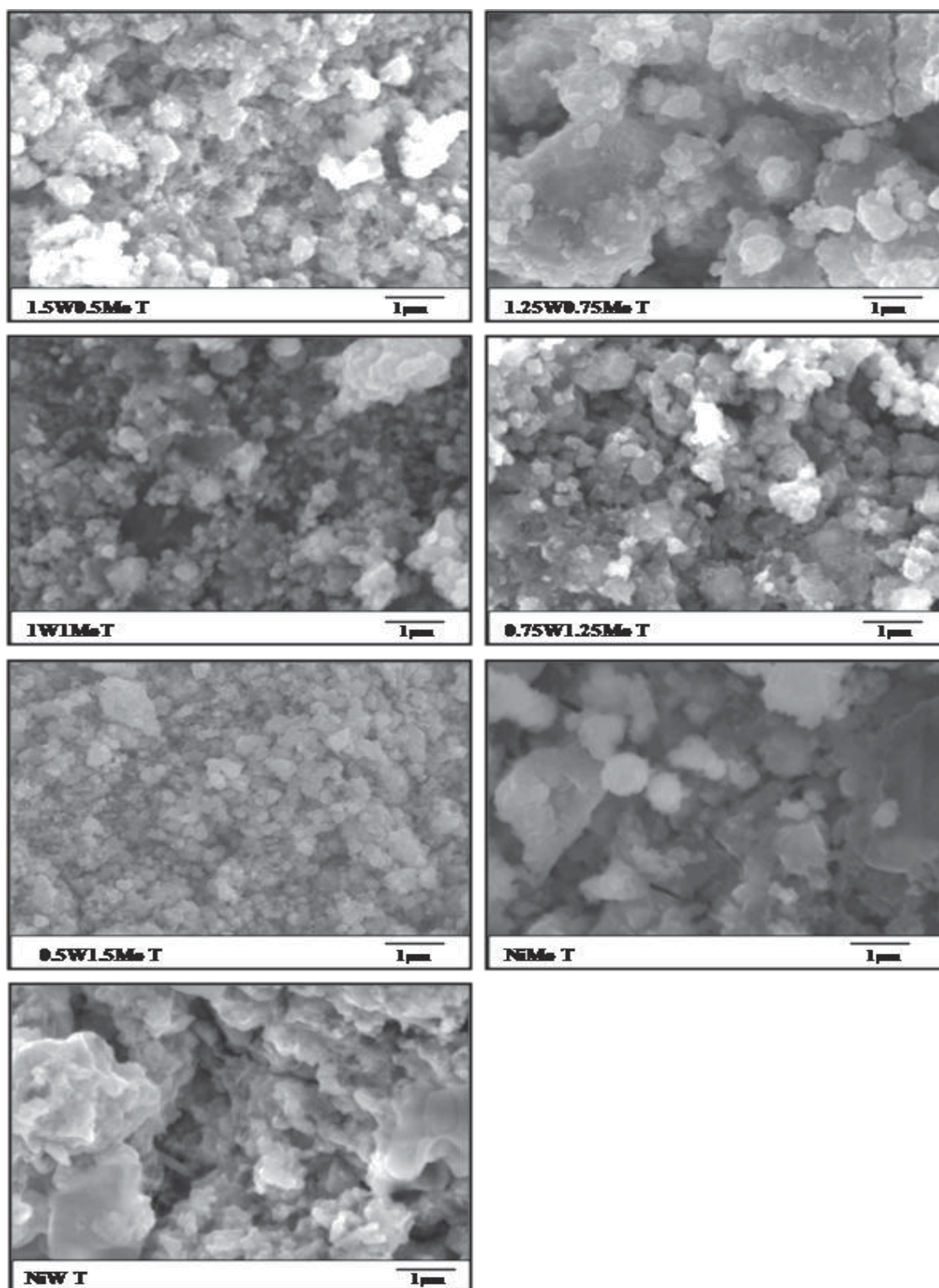


Figura 49. Micrografías de MEB de los catalizadores antes de reacción

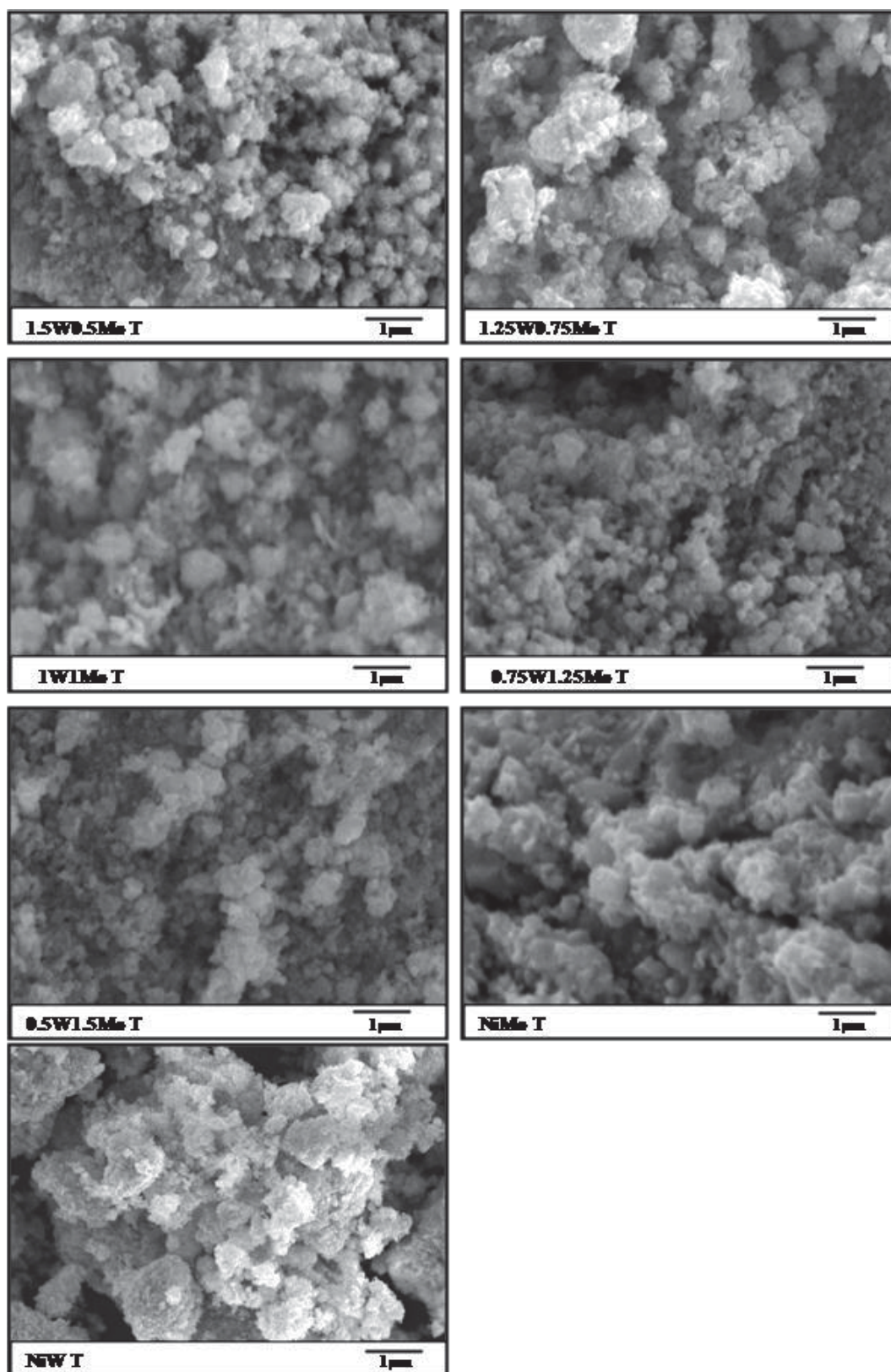


Figura 50. Micrografías de MEB de los catalizadores después de HDS.

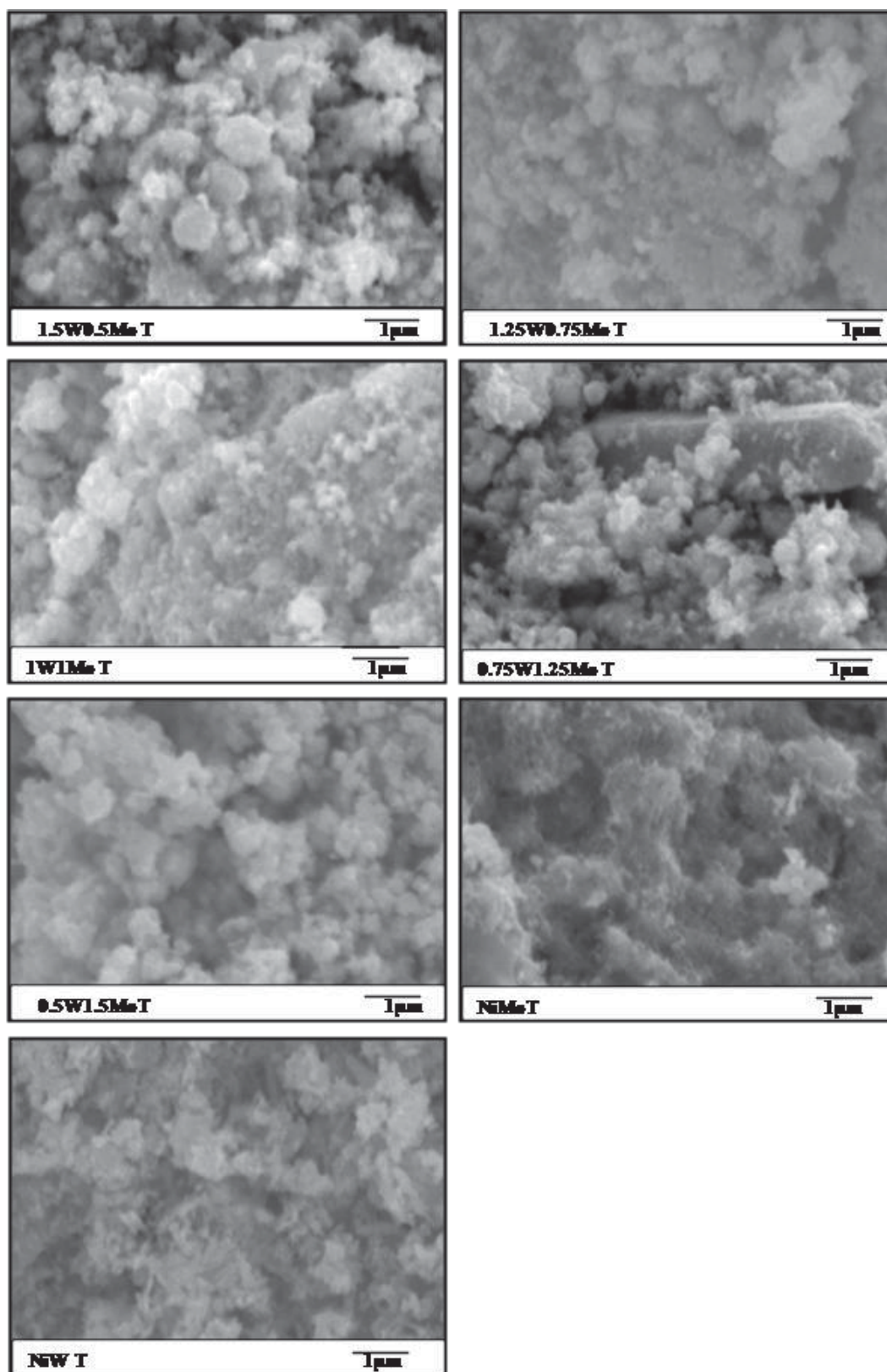


Figura 51. Micrografías de MEB de los catalizadores después de HDS-HDN.

3.2.5 Análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva

Las relaciones atómicas S/W, S/Mo y Ni/ Ni+ (Mo+W) determinadas mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) se encuentran reportadas en la Tabla 16. Como se observa el valor determinado de relación atómica R es más cercano al valor teórico esperado ($R= 0.5$) [] para la mayoría de los catalizadores, a excepción del catalizador 1.5W0.5Mo donde es mayor. Por lo que es de esperarse que estos catalizadores presenten mayores áreas superficiales, constantes de velocidad de reacción, así como mayor conversión de DBT y DBT-Carbazol.

Tabla 16. Relaciones atómicas de los catalizadores antes de HDS, después de HDS y después de HDS-HDN.

<i>Catalizador</i>	Antes de HDS			Después de HDS			Después reacción HDS-HDN		
	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>	<i>S/W</i>	<i>S/Mo</i>	<i>R</i>
1.5W0.5Mo				2.97	9.26	0.65			
1.25W0.75Mo				0.55	2.06	0.54			
1W1Mo	5.96	5.13	0.48	4.31	4.86	0.50	3.55	4.79	0.49
0.75W1.25Mo				6.44	4.85	0.56	4.56	3.48	0.45
0.5W1.5Mo							5.96	3.02	0.47

En donde $R= Ni / Ni + (Mo+W)$

3.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión

Una vez activados los catalizadores fueron caracterizados por MET, con la finalidad de obtener evidencia de los cambios en la morfología, dispersión y homogeneidad de los sulfuros metálicos. Esta técnica de caracterización sólo se realizó para los catalizadores 1.5W0.5MoT y 1.25W0.75MoT antes de HDS, después de HDS y después de HDS-HDN conjunta. Se eligieron estos catalizadores ya que fueron los que presentan áreas superficiales mayores y constantes de velocidad de reacción más altas.

En las micrografías de transmisión los catalizadores antes de reacción (Figura 52), se observa claramente la formación de capas de WS_2 y MoS_2 en diferentes direcciones, formándose un mayor número de capas para el catalizador 1.5W0.5MoT.

Después de HDS (Figura 52) la formación de capas sigue siendo desordenada, lo cual puede explicar que en DRX exista la presencia de estructuras pobremente cristalinas. El catalizador 1.5W0.5MoT muestra formación de capas de sulfuros de W y Mo en ciertas zonas, mientras que para el catalizador 1.25W0.75MoT la formación de sulfuros es más homogénea

Como se puede observar para la reacción HDS-HDN conjunta (Figura 52), la micrografías de TEM muestran también la formación de capas de WS_2 , existiendo una separación entre capa y capa de 7.4 nm.

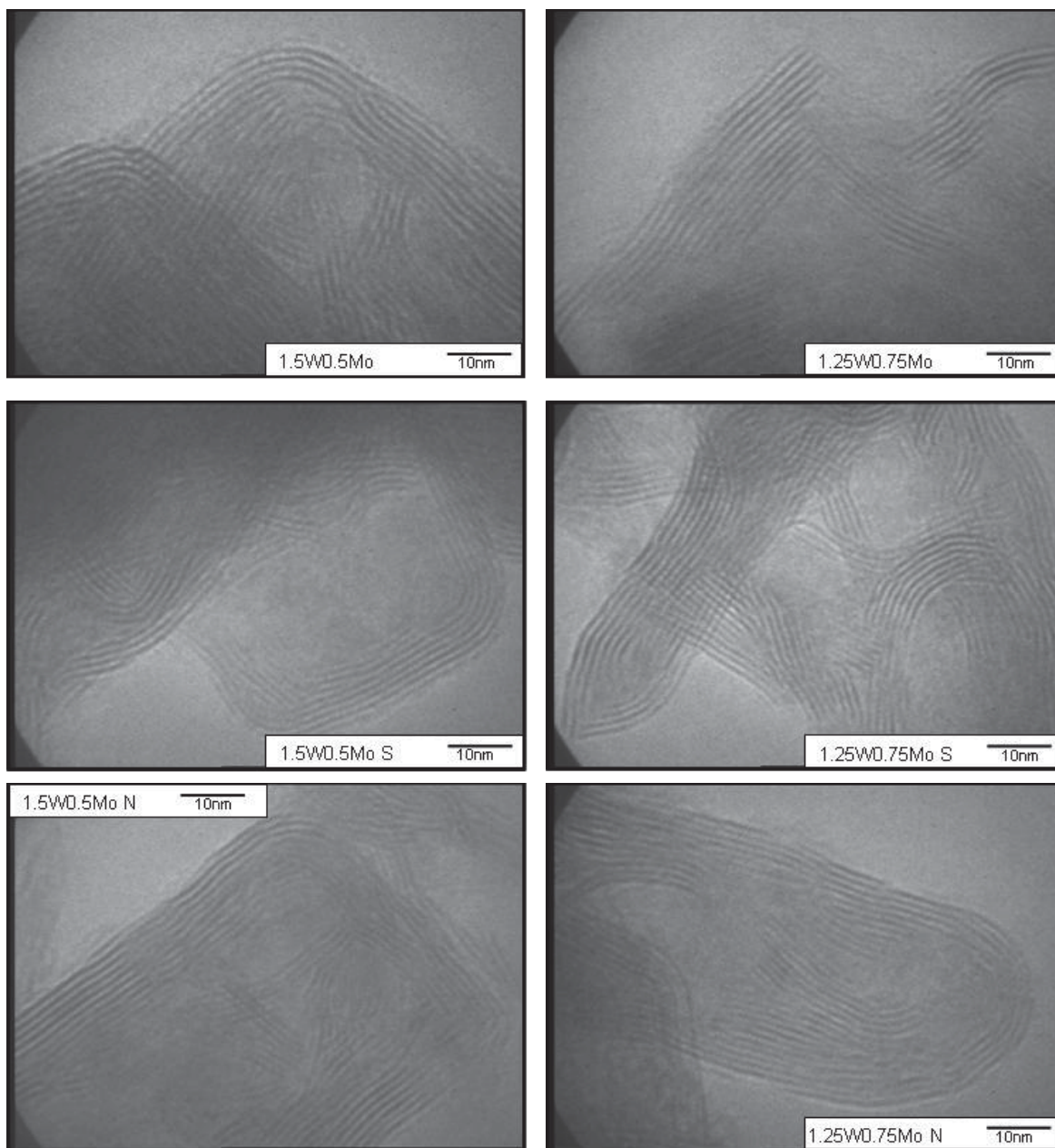


Figura 52. Micrografías de los catalizadores 1.5W0.5MoT y 1.25W0.75MoT antes de reacción, después de reacción HDS y después de reacción conjunta HDS-HDN.

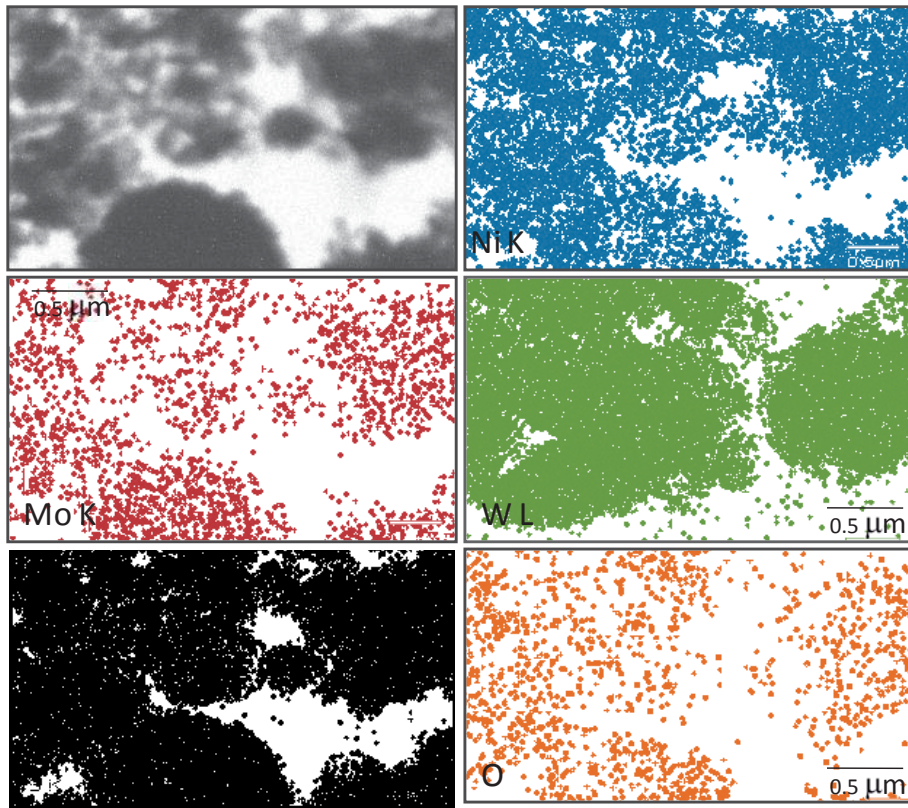


Figura 53. Mapeo del catalizador 1.5W0.5MoT antes de reacción.

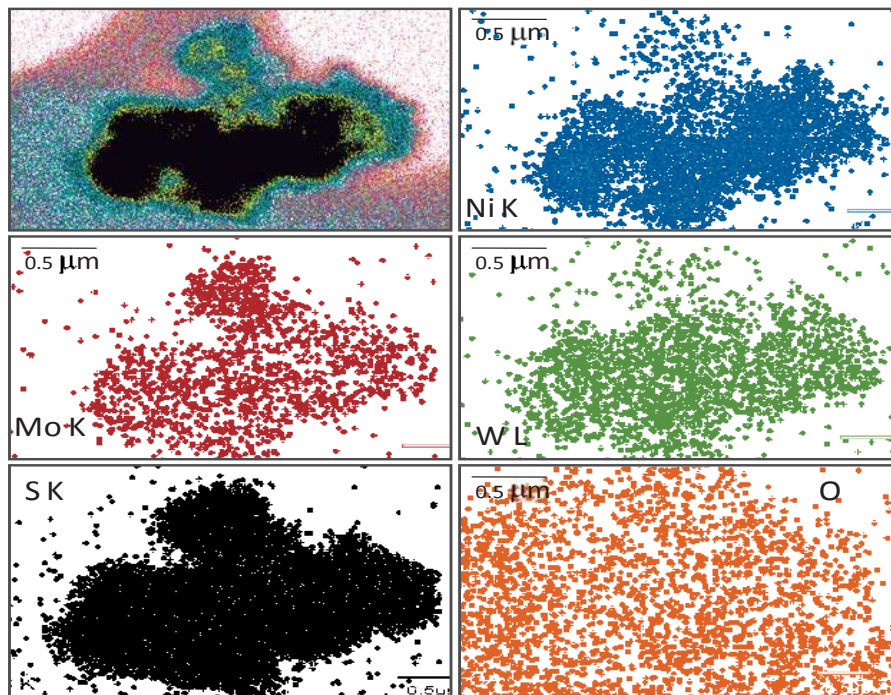


Figura 54. Mapeo Del catalizador 1.25W0.75MoT antes de reacción.

En las Figuras 53 y 54 se muestran los mapeos para los catalizadores 1.5W0.5MoT y 1.25W0.75MoT. Se puede apreciar que los metales activos (Mo-W), así como el promotor (Ni) se encuentran distribuidos uniformemente, además existe la presencia de azufre, lo cual indica que los catalizadores se encuentran como sulfuros y que coincide con los resultados obtenidos por DRX. Los mapeos para los catalizadores después de HDS e HDS-HDN conjunta se omitieron ya que no presentaron cambios significativos.

3.2.7 Evaluación de Actividad y Selectividad

Para la evaluación de la actividad se siguió el mismo procedimiento que para los catalizadores preparados a partir de óxidos.

El comportamiento de la conversión del DBT respecto al tiempo de reacción se encuentra reportado en la Figura 55. La conversión de los catalizadores aumentó considerablemente para los catalizadores preparados a partir de tiosales, obteniéndose las mejores conversiones para los catalizadores 1.25W0.75MoT (55% de DBT) y 1.5W0.5MoT (53 % de DBT) y en general mayores conversiones que las obtenidas con catalizadores preparados a partir de óxidos, esto se puede explicar debido al aumento de tamaño de diámetro de poro y a la presencia de morfologías esponjosas con más cavidades.

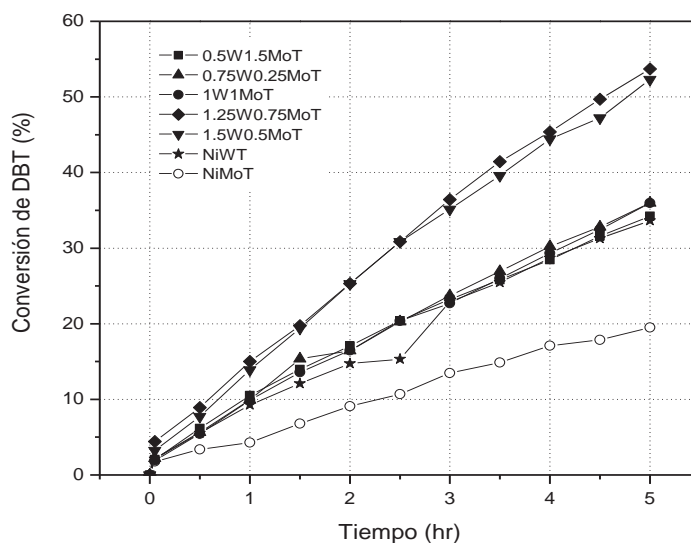


Figura 55. Conversión del DBT a 5 horas de HDS.

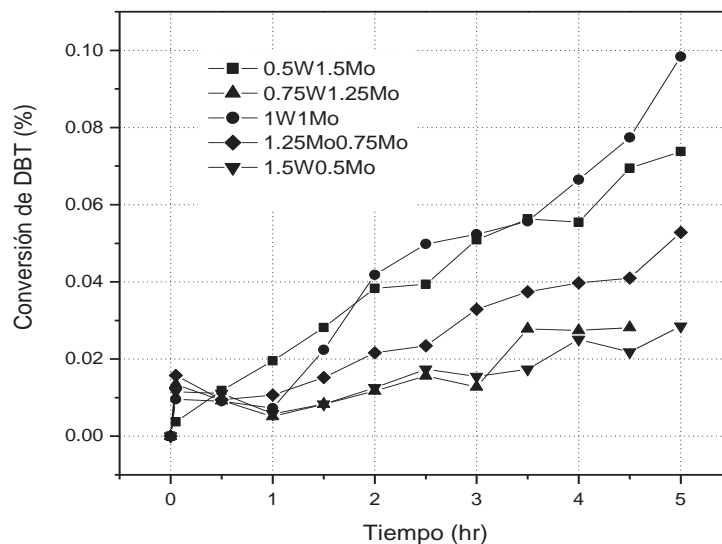


Figura 56. Conversión del DBT y Carbazol a 5 horas de HDS-HDN.

En la Figura 56 se muestra la conversión del carbazol en la reacción HDS-HDN conjunta, el comportamiento de los catalizadores es muy inestable y solo se muestran para los catalizadores 1.25W0.75MoT y 1.5W0.5MoT que fueron los que presentaron mayor actividad. Se puede apreciar la fuerte influencia que presentan los compuestos nitrogenados durante la reacción, disminuyendo de manera significativa la conversión de HDS, esto debido a la competencia que existe entre el nitrógeno y el azufre sobre la superficie del catalizador.

Las constantes de velocidad de reacción después de HDS e HDS-HDN conjunta se encuentran reportadas en la tabla 17. Después de HDS los catalizadores 1.5W0.5MoT ($9.9 \cdot 10^{-7}$ mol/s g) y 1.25W0.75MoT (10^{-7} mol/s g) presentan los mejores coeficientes de reacción y siguen la misma tendencia en la reacción HDS-HDN ($6 \cdot 10^{-7}$ mol/s g y $7.2 \cdot 10^{-7}$ mol/s g respectivamente). Para el cálculo de la constante de velocidad aparente de reacción se graficó la concentración de DBT-Carbazol contra tiempo de reacción y fue fijada para una expresión de velocidad de reacción de pseudo-orden cero de acuerdo a resultados reportados por Pecoraro y R. Chianelli [10].

Tabla 17. Selectividad y actividad catalítica de los catalizadores.

Catalizador	HDS		HDS-HDN	
	Selectividad HYD/DSD	Coefficiente de Velocidad de reacción (mol/s g) *10 ⁷	Selectividad HYD/DSD	Coefficiente de Velocidad de reacción (mol/s g) *10 ⁷
1.5W0.5MoT	0.82	9.9	0.69	6
1.25W0.75MoT	0.92	10	0.68	7.2
1W1MoT	0.13	6.7	0.72	2.1
0.75W1.25MoT	0.13	6.6	0.18	4.6
0.5W1.5MoT	0.13	6.3	0.18	4.7
NiWT	0.89	6.4	0.72	5.1
NiMoT	0.29	0.12	0.31	2.9

Se puede observar que las cantidades adicionadas de W a los catalizadores, influyen en sus propiedades catalíticas obteniendo la mejor conversión y constante de velocidad cuando la cantidad adicionada de tungsteno aumenta.

En cuanto a selectividad, todos los catalizadores son más selectivos hacia la ruta de desulfuración directa (DSD) tanto para HDS como HDS-HDN conjunta.

Los valores de áreas obtenidos para los catalizadores preparados con tiosales son mucho más grandes que los obtenidos a partir de óxidos. Dichas áreas generalmente se mantienen después de la reacción de HDS (de 10 a 32 m²/gr) y HDS-HDN (11.83 a 29.30 m²/gr). Las isothermas muestran un cambio significativo en el comportamiento de histéresis, lo cual puede estar relacionado con cambios estructurales durante la reacción debido a las condiciones de presión y temperatura a las cuales fueron sometidos. Los catalizadores obtenidos a partir de tiosales presentan un mayor apilamiento en la dirección (002), sin embargo presentan segregación de especies de níquel, formando sulfuros de níquel.

En general, los catalizadores presentan morfologías de partículas aglomeradas, más esponjosas y menos compactas en comparación con las micrografías obtenidas a partir de óxidos, la presencia de dichas morfologías puede ser otra explicación por lo que los catalizadores preparados a partir de

tiosales presentan mayores áreas superficiales específicas. Los mapeos para la reacción HDS y la reacción conjunta HDS-HDN muestran que los metales activos (Mo-W), así como el promotor (Ni) se encuentran distribuidos uniformemente, además existe la presencia de azufre, lo cual indica que los catalizadores se encuentran como sulfuros y que coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X.

La conversión de los catalizadores aumento considerablemente para los catalizadores preparados a partir de tiosales en la reacción de HDS, obteniéndose las mejores conversiones para los catalizadores con mayor contenido de tungsteno (1.25W0.75MoT (55% de DBT) y 1.5W0.5MoT (53 % de DBT)). Se puede apreciar la fuerte influencia que presentan los compuestos nitrogenados durante la reacción, disminuyendo de manera significativa la conversión de HDS, esto debido a la competencia que existe entre el nitrógeno y el azufre sobre la superficie del catalizador.

4. Mecanismo de reacción

Antes de proponer los mecanismos es importante conocer los pasos de una reacción catalítica los cuales son:

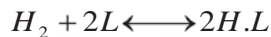
1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador.
5. Desorción de productos de la superficie.
6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.

7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

La estrategia para determinar los mecanismos de reacciones catalíticas heterogéneas se conoce como enfoque Langmuir-Hinshelwood, porque se deriva de ideas propuestas por Hinshelwood con base a los principios de adsorción de Langmuir. El enfoque consiste en suponer primero una sucesión de pasos en la reacción. Al escribir esta sucesión se debe escoger entre mecanismos como adsorción molecular o atómica, y sitio de reacción único o múltiple. Luego se describen cinéticas de velocidad para los pasos de reacción individuales, suponiendo que todos los pasos son reversibles. Por último se postula un paso limitante de la velocidad y se usan los pasos no limitantes para eliminar todos los términos que dependen de la cobertura. El supuesto más dudoso al usar esta técnica para obtener una cinética de reacción es que la actividad de la superficie hacia la adsorción, desorción o reacción de superficie es independiente de la cobertura; es decir, que la superficie es esencialmente isotrópica [44].

4.1 Mecanismo de reacción para la molécula de DBT

Dependiendo de las condiciones de reacción y de los catalizadores utilizados en HDS, la reactividad de los compuestos presentes en cortes de petróleo puede cambiar, disminuye proporcionalmente al número de anillos aromáticos de los compuestos presentes. EL DBT es uno de los compuestos sulfurados poco reactivos en cortes intermedios de los crudos. Durante la reacción de HDS se forman sulfuros 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 el desempeño satisfactorio un catalizador supone la capacidad de regenerar los sitios activos durante la reacción.



Mecanismo de reacción propuesto para HDS

(En donde: L es el sitio activo libre, S es el azufre presente en la reacción)

Los átomos de azufre inestables son desorbidos como H₂S liberado por el catalizador formando una vacancia, después cuando un compuesto en este caso el dibenzotiofeno es adsorbido sobre dicha vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable es liberado como H₂S y un nuevo sitio es formado. Mientras el azufre de la molécula de DBT y el azufre del sitio activo compiten por ocupar la vacancia puede ocurrir el proceso de hidrogenólisis, en el cual los átomos de hidrógeno pueden romper las ligaduras del anillo aromático o adherirse a otro sitio activo, lo que provoca las dos rutas de reacción, hacia DDS para formar el grupo bifenilo o hacia HYD para formar el ciclohexilbenceno como se describe en la Figura 1.

4.2 Mecanismo de reacción para la molécula de Carbazol.

Para la HDN se sugiere que el mecanismo de reacción es muy parecido al de HDS, el cual es mostrado en la Figura 4. De acuerdo a la literatura [11] se pueden observar más de dos vías de reacción obteniéndose como productos biciclohexil, ciclohexilbenceno y ciclohexilciclohexano y como subproducto amoníaco (NH₃).



Mecanismo de reacción propuesto para HDN

(En donde: L es el sitio activo libre, N es el azufre presente en la reacción)

Los estudios realizados sobre HDN son muy contradictorios y aun no hay una explicación clara de lo que realmente ocurre, sin embargo en la literatura se reporta un efecto de inhibición del carbazol sobre el DBT durante la reacción de hidrodesnitrogenación. Zeuthen *y col.* reportó que el carbazol reacciona de manera más lenta y se encuentra entre los compuestos de nitrógeno predominantes; por tanto los compuestos de nitrógeno básicos son especies que provocan mayor inhibición en hidrotratamiento de combustibles [].

4.3 Velocidad de Reacción

Los resultados obtenidos experimentalmente en las reacciones de HDS y HDN se ajustaron a una velocidad de reacción de pseudo orden cero de acuerdo a lo reportado en la literatura [10]. Como es sabido el orden cero no representa el comportamiento presente en este tipo de reacciones, sin embargo funciona y para fines prácticos se utilizó. En esta sección se propondrá un orden de reacción que trate de explicar más detalladamente lo que realmente podría estar pasando con el DBT y el carbazol.

La ecuación cinética usada resultó de la simplificación descrita previamente por Laredo y *col.* [4] de la ecuación L-H reportada por Vrinat y *col* [35] y Ho y *col* [36]

Hidrodesulfuración del DBT

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}k_{DBT}C_{DBT}}{1+k_{DBT}C_{DBT}+k_{H_2S}C_{H_2S}} \frac{k_H C_H}{1+k_H C_H} \quad (4)$$

donde r_{HDS} es la velocidad de HDS del DBT, k_{HDS} es la constante de velocidad, k_{DBT} , k_{H_2S} y k_H son las constantes de adsorción del DBT, C_{DBT} , C_{H_2S} , C_H son las concentraciones del dibenzotiofeno, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno.

Suponiendo que $k_H C_H > 1$ y la inhibición del H_2S no es significativa debido a que la concentración es baja, la ecuación (4) se simplifica:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}k_{DBT}C_{DBT}}{1+k_{DBT}C_{DBT}} \quad (5)$$

Los cálculos de cinética muestran comportamiento de primer orden respecto a la concentración de DBT y el valor $k_{DBT}C_{DBT}$ será muy cercano a 0. substituyendo producto $k_{HDS}k_{DBT}$ por k_{DBT} se obtiene:

$$\boxed{r_{HDS} = k_{DBT}C_{DBT}} \quad (6)$$

Hidrodesulfuración del DBT inhibido por carbazol.

El comportamiento del DBT inhibido por carbazol será representado por la ecuación:

$$\boxed{r_{HDS} = k'_{DBT} C_{DBT}} \quad (7)$$

donde k'_{DBT} es la constante de velocidad de pseudo primer orden para la reacción de HDS del DBT inhibida por compuestos de nitrógeno. El factor de inhibición (Φ) queda representado con la ecuación (5)

$$\boxed{\Phi = \frac{k_{DBT} - k'_{DBT}}{k_{DBT}}} \quad (8)$$

Como era de esperarse el efecto de inhibición aumenta si la concentración de nitrógeno aumenta.

La Vopa y Satterfield [10] describen la inhibición por compuestos de nitrógeno en la reacción de HDS del tiofeno por una ecuación del tipo L-H

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(1-x)}{1 + K_1 p_1} \quad (9)$$

donde x es la conversión fraccional del tiofeno, τ es el tiempo espacial, k la velocidad constante intrínseca, K_1 es la constante de adsorción inhibida y p_1 es la presión parcial inhibida.

Los efectos de inhibición de la quinolina, indol y carbazol en la reacción de HDS del DBT fue estudiada por Laredo y *col.* [4] y proponen la siguiente ecuación:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \quad (10)$$

donde K_N es la constante de adsorción aparente de compuestos de nitrógeno y representa el comportamiento de todos los compuestos de nitrógeno que contribuyen a la inhibición, C_N es la concentración inicial de compuestos de nitrógeno y n es el exponente adecuado.

Tomando en consideración la ecuación 4 la constante de velocidad k'_{DBT} en presencia de compuestos de nitrógeno queda expresada de la siguiente forma:

$$k'_{DBT} = \frac{k_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \quad (11)$$

De acuerdo a los resultados por Laredo y col [4] los efectos de inhibición del carbazol en el intervalo de 50 ppm a 220 ppm es débil comparado con el efecto de inhibición de otros compuestos de nitrógeno como la quinolina $K_N = 661.21l/mol$ y el indol $K_N = 1834.9l/mol$.

Hidrodesnitrogenación del carbazol

La constante de velocidad puede ser calculada basándose en la siguiente ecuación:

$$r_{HDN} = k_{CZ} C_{CZ} \quad (12)$$

donde r_{HDN} es la velocidad del carbazol en HDN, k_{CZ} es la constante de velocidad, y C_{CZ} , es la concentración del carbazol.

La velocidad de reacción propuesta de manera similar para la HDS del tipo L-H será

$$r_{HDN} = \frac{k_{CZ_0} C_{CZ_0}}{1 + K_{CZ_0} C_{CZ_0}} \quad (13)$$

donde K_{CZ_0} es la constante de adsorción aparente de nitrógeno y representa el comportamiento de todos los compuestos que contribuyen a la inhibición y C_{CZ_0} es la concentración inicial de compuestos de nitrógeno. Una ecuación similar fue desarrollada por Laredo *et al.* [32] para el indol en la reacción de HDN.

$$\frac{1}{r_{HDN}} = \frac{1}{K_{CZ_0} C_{CZ_0}} + \frac{K_{CZ_0}}{k_{CZ_0}} \quad (14)$$

Las ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood para la velocidad pueden ser usadas para representar la inhibición no lineal [provocadas por carbazol sobre la reacción](#) HDS del DBT en la reacción de HDS y la hidrogenación del carbazol bajo todo el intervalo de concentraciones estudiadas.

5. Conclusiones

Los catalizadores preparados a partir de tiosales presentan mayor actividad catalítica obteniendo coeficientes de velocidad de reacción de $10 \cdot 10^{-7}$ mol/ s g para el catalizador 1.25W0.75Mo y $9 \cdot 10^{-7}$ mol/ s g para el catalizador 1.5W0.5Mo en comparación con los catalizadores preparados a partir de óxidos con coeficiente de velocidad de reacción de $1.7 \cdot 10^{-7}$ mol/ s g para el catalizador 1W1Mo para la reacción de HDS. En la reacción conjunta HDS-HDN la actividad de los catalizadores disminuye obteniendo valores de la constante de velocidad de reacción de $7 \cdot 10^{-7}$ mol/ s g para el catalizador 1.25W0.75Mo.

Los catalizadores preparados a partir de óxidos no presentan una tendencia clara al aumentar o disminuir el contenido de W, el catalizador 1W1Mo presentó las mejores propiedades tanto en la reacción de HDS como en la reacción HDS-HDN. En cuanto a catalizadores preparados a partir de tiosales los mejores catalizadores son los que presentan mayor contenido de W.

El método de síntesis de los catalizadores y el precursor de especies activas son muy importantes ya que permiten mejorar las propiedades catalíticas como la morfología, distribución de tamaño de poro permitiendo la obtención de

áreas mayores. El método de síntesis de tiosales permitió obtener catalizadores con mejores propiedades y mayor conversión de DBT en la reacción de HDS y en la reacción de HDS-HDN que los preparados a partir de óxidos.

Los catalizadores preparados a partir de tiosales presentan morfologías mas esponjosas y menos compactas en comparación con las morfologías obtenidas a partir de óxidos, mayores áreas superficiales específicas, distribución uniforme de los metales activos (W-Mo), los catalizadores presentan estructuras pobremente cristalinas al igual que los catalizadores a partir de óxidos.

6. Bibliografía

1. [http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/septiembre/\(2002\)](http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/septiembre/(2002))
2. www.geosities.com/maf140369/geografía/elpetroleo.htm, junio 2003
3. www.imp.com, Julio 2003
4. M.H Pinzón, A. Centeno, S.A. Giraldo, Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo, Centros de investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia. (2001) (WWW.icp.csic.es/cyted/Monografías2001/A3-103.html), Junio 200.
5. Edward I. Stiefel, Wie-Hin Pan, Russell R. Chianelli, The C. Ho, U.S. Patent 45811125, Abril 1986.
6. Hamdy Farag, D.D Whitehurst, Kinya Sakanishi, Isao Mochida, Symposium on Catalysis in Fuel Processing and Environmental Protection, 214th National Meeting, American Chemical Society, September 7-11, 1997.
7. D.S. Thakur, B. Delmon, J.Catal. 91 (1985) 308.
8. M. Breyse, D. Hammon, M. Lacroix, M. Vrinat. Jita and Rite. Tokio, 1991
9. Petroleum Catalysis in Nonthechnical Language
10. Ingeniería de las reacciones Químicas, Octave Levenspiel; Juan A. Conesa, tr. 3^a ed. México: Limusa Wiley, 2004.
11. Apuntes Dr. Rafael Maya Yescas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, (2006)
12. Y. Okamoto, M.Breyse,G.M. Dhar,Chunsan Song, Catl. Today (2003), 86,1
13. Ronald M. Heck, Robert J. Farrausto "Catalytic Air Pollution Control", Van Nostrand Reinhold. 1995
14. Russell R. Chianelli, Theresa A. Percoraro. U.S. Patent 4508847, April 1985.

15. O. Weisser, S. Landa. Sulphide Catalyst, Their properties and Applications. Pergamon Press. Oxford, 1973
16. E.E. Donati. *Adv. Catal.* 8 (1956) 39
17. Russell R. Chianelli, Theresa A. Percoraro. U.S Patent 4508847, April 1985
18. T. Kabe, A. Ishihara, Weihua Qian, "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", Chemistry and Engineering, Kodansha, 1999.
19. M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J* 24 (1978) 1019.
20. G.C. A Schuit, B.C Gates, *AIChE Journal* 19 (1973) 417.
21. R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuver, *J. Catal.* 23 (1971) 243.
22. B. Delmon, *ACS.Div.Pet.Chem.Prepr.*22 (1977) 503.
23. M. Karroua, H. K. Matralis, P. Grange. B. Delmon, *J. Catal.* 139 (1993) 371
24. Y. W. Li, B. Delmon, *J. Mol. Catal. A:* 127 (1997) 163.
25. H. Topsoe, R. Candia, Topsoe N-Y, B.S. Clausen (1984) *Bull Soc. Chim. Belg.* 93:783
26. H. Topsoe, B.S. Clausen, N-Y Topsoe P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53 (1989) 77
27. D.H. Galvan, G. Alonso, R. Rangel, M.Del Valle, E.Adem, S. Fuentes, *J. Catal.* 189 (2000) 253.
28. R Chianelli, M. Daaage, M.J. Ledoux, *Adv. Catal.* 40 (1984) 77
29. Isao Mochida and Ki-Hyouk Choi. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, (2004) 145-163
30. Georgina C. Laredo, Alejandro Montesinos, J. Antonio De los Reyes, *Applied Catalysis A: General* 256 (2004) 171-183
31. G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, *J. Catal.* 31 (1973) 264
32. R. Candia, B. Clausen, H. Topsoe, *J. Catal.*77 (1982) 564
33. H. Topsoe, B. S. Clausen, F.R Massoth, in: J. R. Anderson, M. Boundart (Eds), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
34. K.C. Pratt, J.V Sanders, N. J. Tamp, *J. Catal.* 66 (1980) 82.
35. Paul A. Webb and Clyde Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, micromeritics Instrument Corporation, 1997.

36. www.matgas.com/es/laboratorios/reactividad/bet. 9K
37. M. Zdrzil, *Catalysis Today* 3 (1998) 269.
38. Memorias de la primera escuela Iberoamericana de preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre de 2002, Porlamar Isla de Margarita, Venezuela.
39. R.R Chianelli and M. Daage, *Advances in Catalysis*, Volume 40 (1994).
40. H.Nava, J. Espino, G. Berhault, G. Alonso-Nuñez. *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 177-184.
41. G.Alonso, J. Espino, G. Berthault, L. Alvarez, J.L. Rico, A G.Alonso *Catal. Lett.* 90, (2003): 71-80
42. J. Espino, L. Alvarez, C. Ornela, J.L. Rico, S. Fuentes, G Berthault, *App. Catal. A: General* 266, (2004): 29-40
43. T.A Percoraro and R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430