

# Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

División de estudios de Posgrado de Ingeniería Química.

Facultad de Ingeniería Química.



Tesis para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química.**

Título de trabajo:

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de DBT en HDS de catalizadores a base de NiMoWS soportados en  $Al_2O_3$  jerárquica y modificada con  $CeO_2$ .

Autor de Tesis:

IQ. Adrian Abrego Cisneros

Presidente o Asesor:

Dr. Rafael Huirache Acuña

Doctor en Ingeniería Química

Co-asesor:

Dr. Jaime Espino Valencia

Doctor en Ingeniería Química

Morelia Michoacán agosto de 2015.

# INDICE

<b>Títulos</b>	<b>Página</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>1</b>
<b>I. - Resúmenes:</b>	
<b>1.1. - Resumen del proyecto.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. - Abstract.....</b>	<b>3</b>
<b>II. – Introducción.....</b>	<b>4</b>
<b>III. - Antecedentes.....</b>	<b>8</b>
<b>IV. - Marco Teórico.....</b>	<b>9</b>
<b>4.1. - Hidrotratamiento Catalítico(HDT) .....</b>	<b>9</b>
<b>4.1.1. - Hidrodesulfuración (HDS) .....</b>	<b>11</b>
<b>4.1.2. – El Petroleo.....</b>	<b>11</b>
<b>4.1.3. – Catalizadores tradicionales usados en HDS.....</b>	<b>13</b>
<b>4.2. - Catalizadores para Hidrodesulfuración HDS.....</b>	<b>14</b>
<b>4.3. – Propiedades de CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>19</b>
<b>4.4. – Métodos de preparación de soportes y catalizadores.....</b>	<b>21</b>
<b>4.4.1. – Proceso Sol-Gel.....</b>	<b>21</b>
<b>4.4.2. – Método de Impregnación.....</b>	<b>24</b>
<b>4.5. - Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>25</b>
<b>4.5.1. – Fisorción de N<sub>2</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>4.5.2. – Difracción de rayos X (DRX).....</b>	<b>26</b>
<b>4.5.3.- Espectroscopía Raman.....</b>	<b>27</b>
<b>4.5.4. – Reducción a temperature programada (TPR).....</b>	<b>28</b>
<b>4.5.5. – Desorción a temperatura programada de             Amoniaco(TPD-NH<sub>3</sub>). .....</b>	<b>29</b>

4.5.6. – Espectroscopía Fotelectónica de Rayos X (XPS) .....	29
4.5.7. – Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS .....	30
4.5.8. – Microscopía Electrónica de transmisión de alta resolución .....	30
V. - Justificación.....	31
VI. - Hipótesis.....	33
VII. – Objetivos. ....	33
7.1. – Objetivo General.....	33
7.2. – Objetivos específicos.....	33
VIII. – Desarrollo Experimental.....	35
8.1. – Síntesis de Catalizadores.....	36
8.1.1. – Síntesis de soportes por método de Sol-Gel.....	36
8.1.2. – Impregnación de Soportes.....	38
8.1.3. – Calcinación de soportes impregnad.....	39
8.2. – Caracterización de Catalizadores.....	40
8.2.1. – Fisorción de N <sub>2</sub> .....	40
8.2.2. – Difracción de rayos X (DRX) .....	41
8.2.3. – Espectroscopía Raman.....	42
8.3. – Evaluación Catalítica.....	42
IX. - Resultados.....	44
9.1. – Resultados de BET de soportes.....	44
9.2. - Resultados de BET de catalizadores óxidos.....	49
9.3. – Resultados de actividad catalítica .....	50
X. – Conclusiones.....	52

<b>XI.- Referencia.....</b>	<b>53</b>
<b>XII. - Apéndices.....</b>	<b>56</b>

# Agradecimientos.

Los proyectos finalizados son la prueba de que el tiempo ha ido pasando y que sin duda somos parte de él. Agradezco infinitamente a la gloriosa Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el beneficio social que me ha otorgado desde mi licenciatura, a la Facultad de Ingeniería Química y al Posgrado en Ingeniería Química por su aporte intelectual así como estructural para la creación de este trabajo y; claro está que agradezco a CONACyT por el aporte económico al proyecto.

Son muchas las personas implicadas en este proyecto y es de gran importancia para mí mencionarlas entre ellos los profesores: Dr Rafael Huirache Acuña por sus enseñanzas y gran amistad y al Dr. Jaime Espino Valencia, infinitas gracias por el aporte al proyecto y dirección del mismo, a los demás integrantes de mi mesa: Dr. José Luis Rico Cerda, Dr. Javier Lara Romero, Dr. Manuel Arroyo Albiter por todos sus comentarios y aporte al proyecto. A los profesores externos y compañeros del CNYN de la UNAM Ensenada BC. En especial a Dr. Trino Armando Zepeda, Dr. Noé Díaz de León y el Dr. Gabriel Alonso por su gran apoyo, hospitalidad y aporte al trabajo; a los compañeros actualmente ya doctorados: Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola y Dr. René Obeso Estrella a quienes recuerdo con mucho gusto. Igualmente agradecer a la Dra. Barbará Teresa García Pawelec y al Dr. José Luis Fierro del Instituto de Catálisis y Petróleo Química de Madrid España por su gran apoyo al proyecto y su gran apoyo personal; del mismo sitio a la Dra. Gena Blanco, Dra. Mari Carmen, Dra. Inama Murillo, Mayka, MC. Pedro Rangel (eres el p. amo tío), Dalia (eres lo máximo), Marlen Salgado (se te extraña), y Cristina Farías (mi compi); todos y cada uno de ellos hicieron posible este proyecto.

Finalmente, quiero agradecer infinitamente a mi padres y hermanos por hacer posible de infinitas maneras el que yo este escribiendo estas letras, los amo a todos y extraño mucho; especialmente dedico esto a Came Ferreyra por su apoyo incondicional y su amor; para terminar pero no menos importante a mis amigos: Aldo Zúñiga Jiménez, Andrés Quintero, Arturo Iracheta, MC. Domingo Acuña, Dr. J. Apolinar, Luz Adela Zavala y Ulises Carmona el GENIO quien ya no está con nosotros; por su apoyo infinito, los años vividos en grande y por los logros compartidos, los quiero mucho y esto va por todos y cada unos de ustedes. Con respeto, admiración y gratitud:

Un servido



Adrian Abrego Cisneros

# I.-Resúmenes introductorios.

## 1.1.- Resumen del proyecto.

Los catalizadores para la remoción de heteroátomos como el Azufre, Nitrógeno, Oxígeno; así como aromáticos y metales pesados de los compuestos presentes en los combustibles fósiles, son cada vez más indispensables en la producción de combustibles limpios. La síntesis de catalizadores trimetálicos soportados en  $Al_2O_3$  jerárquica macro-mesoporosa pura y modificada con  $CeO_2$  (5, 10 y 15%) se realizó utilizando los métodos de sol-gel y la impregnación de los metales se realizó mediante el método de impregnación incipiente por llenado de poro de las sales precursoras correspondientes a los metales de transición Níquel (Ni), Molibdeno (Mo) y Wolframio (W). Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo de los compuestos de azufre en los combustibles fósiles. Para explicar dicha actividad se evaluaron las propiedades texturales, estructurales y morfológicas las cuales fueron estudiadas mediante diferentes técnicas de caracterización tales como espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y adsorción-desorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$ ), en el caso de los soportes catalíticos. El efecto de la incorporación de los metales de transición en el soporte se estudió mediante las siguientes estudios: isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$ ), difracción de rayos X (DRX), DRS en el rango UV-vis, espectroscopía Raman, desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD) y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido. Además, mediante Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se estudió las características estructurales y químicas de los catalizadores en su estado de sulfuros. Al lograrse esto, se obtuvieron resultados buenos con los catalizadores con el propósito de mejorar la desulfuración de los combustibles y adicionalmente la reducción de las emisiones de  $SO_x$  al ambiente, mejorando así a futuro la calidad del aire; así como se tendrán herramientas para enfrentar las futuras exigencias ambientales, que cada vez son más exigentes.

**PLABRAS CLAVE:** Hidrodesulfuración, Dibenzotiofeno, Trimetálicos, Alúmina-Ceria y caracterización.

## 1.2. - Abstract.

The catalysts for the removal of heteroatoms such as Sulfur, Nitrogen, Oxygen; as well as heavy metals and aromatic compounds found in fossil fuels, they are becoming ever more essential in the production of clean fuels. The synthesis of tri supported catalysts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hierarchical macro-mesoporous pure and modified  $\text{CeO}_2$  (5, 10 and 15%) was performed using methods sol gel and impregnation of the metals was performed by the method of incipient impregnation by filling pore corresponding to the transition metals nickel (Ni), molybdenum (Mo) and tungsten (W) precursor salts. The catalysts were evaluated in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) and the dibenzothiophene (DBT) was the molecule model as sulfur compounds in fossil fuels. To explain the activity textural, structural and morphological properties which were studied by various characterization techniques such as Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and adsorption-desorption of  $\text{N}_2$  (SBET), in the case of the supports. The effect of the incorporation of transition metals in the carrier was examined by the following techniques: adsorption-desorption isotherms of  $\text{N}_2$  (SBET), X-ray diffraction (XRD), DRS in the range UV-vis spectroscopy, RAMAN, programmed desorption temperature of ammonia (TPD) and temperature-programmed reduction (TPR) of the catalysts in their oxide state. In addition, using high resolution electron microscopy (HRTEM) and photoelectron spectroscopy X-ray (XPS) structural and chemical characteristics of the catalysts was studied in the state of sulphides. At this achieved good results were obtained with the catalysts for the purpose of improving the desulfurization of fuels and further reduce  $\text{SO}_x$  emissions to the environment, improving future air quality; as well as they have tools to meet future environmental demands, which are becoming more demanding.

## II. Introducción

A pesar de que las reacciones que implican la hidrogenación catalítica de sustancias orgánicas eran conocidas antes de 1897, la propiedad del níquel finalmente dividido para catalizar la fijación del hidrógeno sobre los hidrocarburos (etileno, benceno) de enlaces dobles, fue descubierta por los franceses el químico Paul Sabatier, así pues, se encontró que los hidrocarburos no saturados en la fase de vapor se podrían convertir en hidrocarburos saturados mediante el uso de hidrógeno y un metal catalítico. Su trabajo fue la base del proceso de hidrogenación catalítica moderna (Hidrodesulfuración).



Poco después del trabajo de Sabatier, un químico alemán, Wilhelm Normann, encontró que la hidrogenación catalítica se podría utilizar para convertir insaturados ácidos grasos o glicéridos en la fase líquida en los saturados. Se le concedió una patente en Alemania en 1902 y en Gran Bretaña en 1903, que fue el comienzo de lo que hoy es una industria en todo el mundo. En los mediados de 1950, el primer metal noble proceso de reformado catalítico (el proceso de Plataformas) fue comercializado (Hidrodesulfuración).



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

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” (Stiefel, Pan, Wie-Hin, Chianelli, & Ho, 1986) (Park, Oh, & H., 1997) (Favenec, 2005).

Entre las impurezas principales, se encuentran diferentes compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, los cuales hacen más difícil la refinación del petróleo, provocan envenenamiento y desactivación de los catalizadores usados para el tratamiento de estas impurezas, corrosión en equipos y al realizarse la reacción de combustión se convierten en gases contaminantes ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) provocando daños al medio ambiente (figura 1) (Takatsuka, Inoue, & Y., 1997); (Grange & Vanhaeren, 1997.); (Furimsky & Massoth, 1999).

Los estándares sobre calidad del aire limitan las concentraciones máximas permisibles de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y oxidantes fotoquímicos-ozono ( $\text{O}_3$ ). Ante la existencia y gravedad del problema de la presencia de contaminantes en los combustibles, las autoridades ambientales han creado y modificado algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos, con el propósito de estimular el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que sean capaces de cumplir los límites de emisiones adoptados, los cuales son progresivamente más estrictos (Pinzón, Centeno, & Giraldo, 2000).

En México existen principalmente 3 tipos de petróleo, el Istmo, el maya y el olmeca. La tabla 1 (Asim & Yoes, 1979) nos muestra algunas características de los crudos en nuestro país:

**Tabla 1:** Características del petróleo crudo en México (Asim & Yoes, 1979)

<b>PROPIEDADES</b>	<b>MAYA</b>	<b>ISTMO</b>	<b>OLMECA</b>
Peso específico 293/277 °K	0.9212	0.8550	0.8288
Azufre total (% m)	3.6	1.6	1.0
Nitrógeno total (ppm)	3300	1450	780
Cenizas (% m)	0.0510	0.025	0.017
Metales Ni/V (ppm)	52/290	11/49	1/7
Viscosidad (g/cm-s) (294.1 °K)	280	13.3	6.0
Carbón Ramsbottom (% m)	11.5	4.3	2.4

Nuestro país ocupa uno de los primeros lugares a nivel mundial como productor de petróleo del cual la mayoría es crudo maya, que representa el 43% de las reservas totales y que además es un petróleo del tipo de los pesados (22 grados API) que contiene 3.3 % de Azufre además cantidades sustanciales de nitrógeno (N) y oxígeno (O).

Hasta ahora, se ha estado revisando la NOM 086-SEMARNAT-2003, la cual no ha sufrido modificaciones desde el año 2007, proponiéndose un contenido máximo de azufre en los combustibles de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. El reto que se han propuesto los estudiosos del proceso de producción de combustibles limpios es el de generar catalizadores que aceleren la desulfuración de los combustibles, permitiendo así llevar a cabo reacciones químicas que en condiciones normales no se llevarían, llegando a desarrollar procesos de refinación más eficientes económicamente y produciendo combustibles más limpios, además que modifiquen selectivamente las velocidades de varias reacciones factibles favoreciendo una de ellas, para asegurar que se logre la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento hacia los productos deseados sea satisfactorio.

La hidrosulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, libres de azufre y pertenece a un proceso llamado hidrotratamiento, en el cual se realiza la conversión catalítica y eliminación de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados de las fracciones del petróleo a altas presiones de hidrógeno, acompañado por la hidrogenación de insaturados de hidrocrackeo de compuestos pesados a hidrocarburos moleculares menos pesados.

A pesar de que los catalizadores de hidrosulfuración han mejorado considerablemente gracias al conocimiento acumulado de años de investigación, la solución al problema de obtener ultra bajo azufre con cargas de menor calidad

Adrian Abrego Cisneros

requerirá de un conocimiento más profundo y preciso de la estructura del sitio activo y de su relación con la actividad catalítica, así como de los efectos que sobre la activación, promoción, dispersión y selectividad tiene la utilización de aditivos que mejoran el comportamiento de los catalizadores.

Durante los últimos 50 años, sólo pequeños incrementos en la actividad ha caracterizado al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT. Lo anterior se logró optimizando la estructura de la “fase activa” y las propiedades del soporte de alúmina (Plantenga, et al., 2001). Sin embargo, la composición difícilmente cambió (Whitehurst, Isoda, & Mochida, 1998). Todos los catalizadores para HDS fueron de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para HDN.

El uso de nuevos soportes con propiedades que incrementen la vida del catalizador, que a su vez promuevan su actividad y al mismo tiempo mejoren su selectividad, es una alternativa para muchos de los procesos de refinación del petróleo.

La alúmina o llamada también óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es el soporte tradicionalmente usado para los procesos de desulfuración. El origen del uso del soporte de alúmina está relacionado con sus notables propiedades mecánicas y texturales y su relativo bajo costo (Breyse, Afanasiev, Geantet, & Vrinat, 2003).

Existen varios estudios de soportes utilizando nuevos materiales como por ejemplo óxidos simples u óxidos mixtos a base de Ti, Ce, Zr, Ga, etc. A este respecto, es de gran importancia el definir el tipo y características del material de soporte y las fases activas que se incorporarán durante la etapa de síntesis. De acuerdo a estudios previos se sabe que el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jerárquica facilita la difusión de los reactivos al interior de los poros (macroporos y mesoporos) y que la incorporación de Ceria(CeO<sub>2</sub>) favorece la dispersión de las fases activas (Yao & Yu, 1984); (Hadi & Yaacob, 2004); (Trovarelli, Leitenburg, & Boaro, 1999 )

Sin embargo, no existen estudios en los cuales se utilicen materiales de este tipo como soportes de catalizadores de HDS. Por tal motivo, en el presente proyecto se pretende realizar un estudio del uso de alúmina jerárquica pura y modificada con Ce (10 y 20% peso) como soporte de catalizadores de HDS a base de sulfuros de Ni, Mo(W) y Ni, Mo, W para estudiar la interacción del soporte con las fases activas.

La elección del tipo de fase activa está relacionada con el trabajo de investigación reportado por (Soled *et al.*2001). Este grupo de investigadores patentó un nuevo catalizador no soportado llamado NEBULA (New Bulk Activity) basado en los metales de transición: Ni, Mo y W, el cual presenta la mayor actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento como la HDS (Soled, Miseo, Krikak, Vroman, H., & L., 2001).

### III.- Antecedentes

Los problemas ambientales en el aire son causados en gran medida por la combustión de los diferentes combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), tanto en automóviles como en los procesos industriales, siendo los primeros los que más daños provocan, puesto que cada día es mayor la cantidad de vehículos automotores que circulan por todo el mundo. Este problema se ha incrementado con el procesamiento en las refinerías de crudos cada vez con mayor cantidad de heteroátomos y fracciones pesadas, a partir de los cuales se producen dichos combustibles (Elliard, Sandoval, M., & A., 2006).

Las restricciones ambientales han ocasionado una mayor atención en los procesos de hidrotratamiento (HDT) para la refinación del petróleo. La obtención de nuevos materiales catalíticos es benéfica para el HDT, permitiendo la producción de combustibles más limpios y de mayor calidad. Entre los procesos de HDT se encuentra a la Hidrodesulfuración (HDS), que se usa para reducir el contenido de azufre de las corrientes del petróleo, y es uno de los procesos más importantes dentro de la refinación (Prins, De Beer, & Somorjai, 1989) (Rodríguez, Dvorak, Jirsak, Li, & Hrbek, Physical Chemical, 1999)

En los últimos años se han realizado diversos estudios de investigación sobre síntesis de materiales catalíticos que presenten características y propiedades mejoradas para la HDS, analizando así la actividad y selectividad del catalizador, las cuales pueden ser afectadas por variaciones en diversos parámetros como son el tipo de precursor, la concentración y el pH, el método de síntesis, así como el tipo de sitios adsorbentes en la superficie, ya que estos permiten la preparación de materiales de mejor calidad para las diversas reacciones de eliminación de los compuestos azufrados (Rodríguez, Dvorak, Jirsak, Li, & Hrbek, Physical Chemical, 1999) (Vrinat, Breyse, Geantet, Ramirez, & Massoth, 1994).

A pesar de que los catalizadores de hidrotratamiento y en particular los de hidrodesulfuración, los cuales constan de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  promovidas con Ni (o Co) en relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ , soportados sobre alúmina, han evolucionado mucho a medida que las restricciones ambientales se han hecho más severas y que el conocimiento acumulado ha producido mejores catalizadores, la solución del problema de obtener ultra bajo azufre con cargas cada vez más difíciles requerirá de un conocimiento profundo de la estructura del sitio activo y de los efectos que sobre la activación, promoción, dispersión y selectividad tiene la utilización de aditivos en el soporte y el uso de fases activas adecuadas para este tipo de reacción.

# IV.- Marco Teórico

## 4.1 Hidrotratamiento catalítico (HDT)


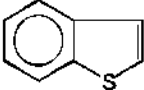
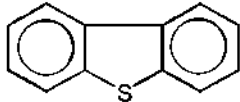
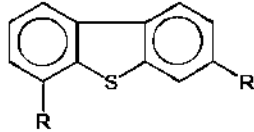
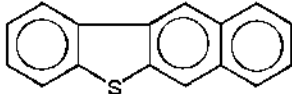
El hidrotratamiento catalítico consiste en hacer reaccionar determinadas fracciones de petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (10-250 atm) y temperatura entre (300-400°C) con el fin de prepararlas para una conversión posterior y mejorar su calidad. En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales, nitrógeno y oxígeno).

Se denomina a cada una de las reacciones dependiendo del heteroátomo que se desea eliminar, por ejemplo se presentan las siguientes:

- a) Hidrodesulfuración (HDS): eliminación de azufre
- b) Hidrodenitrogenación (HDN): eliminación de nitrógeno
- c) Hidrodeoxigenación (HDO): eliminación de oxígeno
- d) Hidrodemetalación (HDM): eliminación de metales
- e) Hidrodearomatización (HDA): disminución de aromáticos

Nuestro punto de partida es la hidrodesulfuración (HDS) para la eliminación de azufre contenido en el seno de compuestos orgánicos que componen los combustibles. Los tipos de compuestos órgano sulfurados presentes en el petróleo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), bisulfuros (RSSR), varios tiofenos y derivados de dibenzotiofenos predominantes en las fracciones pesadas mostrados en la siguiente tabla:

**Tabla 2.** Compuestos de azufre típicamente contenidos en el petróleo

COMPUESTOS DE AZUFRE	ESTRUCTURAS
TIOLES (MERCAPTANOS)	RSH
DISULFUROS	RSSR'
SULFUROS	RSR'
TIOFENOS	
BENZOTIOFENOS	
DIBENZOTIOFENOS (DBT)	
DBT ALQUILADOS	
BENZONAFTOTIOFENOS	

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes en la carga a tratar. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. Esta reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un alifático o un grupo aromático.

Los catalizadores y los procesos correspondientes deben de ser capaces de realizar selectivamente la hidrogenación de los enlaces insaturados o la hidrogenólisis del enlace carbono-heteroátomo indeseable, o una proporción bien definida de cada una de estas reacciones que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga a procesar.

En los últimos años, se ha tenido un aumento sustancial de la investigación básica vinculada al HDT en diversos aspectos como son la textura del catalizador, nuevos soportes, promotores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos.

Pese a los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y azufre se refiere. En el futuro, se necesitara una nueva generación de catalizadores, los cuales deben de presentar una mayor actividad y selectividad hacia los productos deseados y alta resistencia al envenenamiento,

ocasionado por la disminución en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

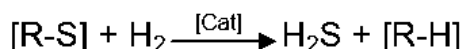
De entre todos los procesos de HDT, la HDS ha sido por mucho tiempo una de las más importantes en refinación del petróleo debido a que el contenido de azufre se incrementa al ser los crudos cada vez más pesados. Con la aparición de leyes estrictas de control de la contaminación ambiental que regulan el contenido de azufre y aromáticos en el diesel, este proceso ha tomado un interés sin precedente en los últimos años.

#### 4.1.1 Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso consiste en la eliminación del azufre del crudo del petróleo, el cual tiene una gran implicación medioambiental y es muy investigado a nivel industrial actualmente, acrecentándose el interés a medida que la nueva legislación obliga a reducir drásticamente el nivel permitido de azufre en derivados del petróleo para que puedan salir al mercado. De hecho, es significativa la gran cantidad de artículos de revisión, monográficos y nuevos trabajos que cada año se publican en todo el mundo entorno a esta cuestión.

A pesar de que la tecnología actual es capaz de eliminar el 90% del azufre del crudo del petróleo (0.1% de azufre en el producto acabado), la nueva legislación es muy severa y esto ha estimulado la intensificación de la investigación con el objetivo de obtener productos en los cuales se haya eliminado como mínimo el 95% del azufre. Este interés se va acrecentando por el volumen de petróleo procesado por día en las refinerías a nivel mundial (varias decenas de millones de litros) y por el hecho de que esta industria abarca el 10% del mercado mundial de catalizadores.

A nivel industrial, el proceso de HDS consiste en la eliminación del azufre en el crudo del petróleo provocada por la reacción con hidrógeno sobre un catalizador sólido bajo condiciones severas de presión (10-250 atm) y temperatura (300-400°C). Esquemáticamente, la reacción puede representarse como:



#### 4.1.2 El petróleo

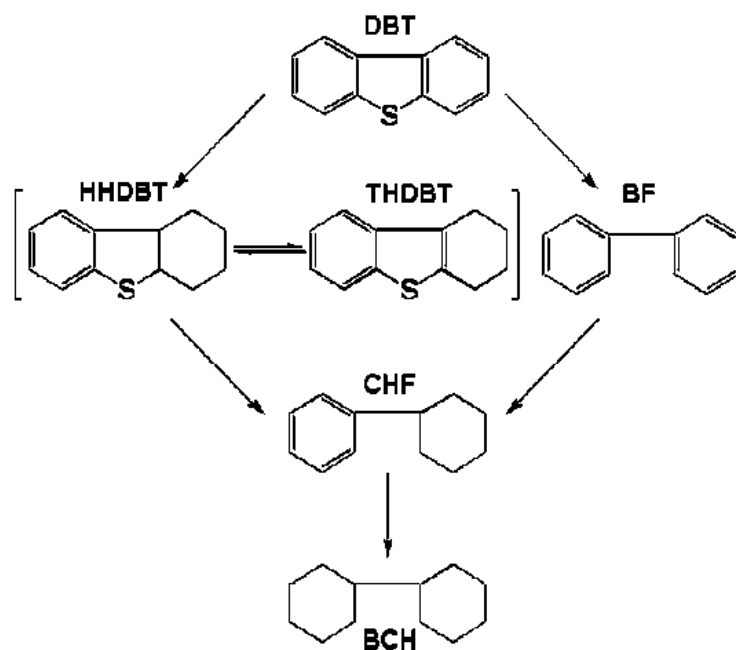
El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que, dependiendo de la procedencia del crudo, pueden contener diversos heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno y metales). El heteroátomo más abundante es siempre el azufre (0.1-5% en peso) en forma de mercaptanos, sulfuros de dialquilo y diarilo y tiofenos. El hidrotreamiento estándar, capaz de eliminar fácilmente tioles, sulfuros y disulfuros, resulta insuficiente a la hora de eliminar azufre

de compuestos menos reactivos como son los derivados tiofénicos (tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT)), de ahí que la mayoría de los estudios de HDS estén focalizados en estos compuestos.

El DBT y sus derivados alquílicos son los compuestos de azufre más refractarios a la HDS. Los compuestos remanentes después de haber reducido el azufre de una carga desde 1.9 hasta 0.024% en peso, están constituidos principalmente por DBT y sus derivados alquílicos.

Por tanto, para alcanzar la meta de reducción de los niveles de azufre, se debe enfocar el trabajo en la transformación del DBT y sus derivados mediante la HDS profunda, la cual no ha podido llevarse a cabo de manera satisfactoria con los catalizadores convencionales, a menos de que se impongan condiciones de reacción muy severas con lo cual los costos se elevan además, que a altas temperaturas existe el riesgo de desactivación catalítica por el depósito de carbón debido a la desintegración (cracking) de la carga.

El DBT es una de las moléculas más estudiadas en reacciones de HDS correspondientes a cortes intermedios. Desde 1980, se propuso el esquema de reacción generalmente aceptado para la HDS de DBT, dichos investigadores han concluido que tal reacción ocurre a través de dos rutas paralelas: una mediante la hidrogenólisis directa del azufre, produciéndose el bifenilo (BF), y la otra por la hidrogenación obteniéndose el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) o tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), seguida de la HDS para formar ciclohexilfenilo (CHF), tal como se observa el siguiente esquema (figura 1) de reacción para la HDS en DBT:



**Figura 1:** Ruta de reacción del DBT para la reacción HDS. (Houlla, et al., 1980)

### 4.1.3 Catalizadores tradicionales utilizados en HDT

Hace años, el desarrollo de catalizadores estuvo basado en gran medida en experimentación de prueba y error debido a la carencia de herramientas analíticas adecuadas, por tal motivo no era posible un entendimiento fundamental a detalle de los catalizadores y reacciones de HDT, en la actualidad la situación ha mejorado con importantes avances en el conocimiento de las estructuras activas, mecanismos de reacción, el origen de la desactivación catalítica así como la importancia de la relación de los parámetros de preparación de los catalizadores y su desempeño.

Los primeros catalizadores empleados para HDT fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta área superficial.

Recientemente, se han empleado catalizadores convencionales a base de Co(Ni)- Mo(W) soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con el fin de acondicionar combustibles para su comercialización o para producir intermediarios de reacción carentes de azufre.

La forma más activa de estos catalizadores es cuando los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo la reducción y la sulfuración los procedimientos de activación más adecuados para las formas oxidadas.

Tradicionalmente los catalizadores empleados en HDT son sulfuros bimetalicos de molibdeno y tungsteno, con níquel y cobalto como promotores soportados en alúmina, y a menudo contienen fósforo como un promotor secundario. Algunos desarrollos recientes en catalizadores de hidrotreamiento incluyen la introducción de novedosas composiciones de carburos y nitruros de metales de transición, el uso de metales nobles y el uso de zeolita (Elliard, Sandoval, M., & A., 2006).

La asociación de los sulfuros en los catalizadores de HDT aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales, este efecto se denomina *sinergia catalítica* (Linarte & Blanco, 1976)

Para explicar el fenómeno de sinergia es necesaria una investigación profunda de los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa, y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie, entre otros aspectos. La cooperación entre dos fases sulfuradas diferentes ha sido demostrada al emplear sulfuros de molibdeno o tungsteno con sulfuros de cobalto, níquel o hierro.

Los catalizadores comúnmente utilizados en reacciones de HDT son:

$(\text{Co} + \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$

$(\text{Ni} + \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$

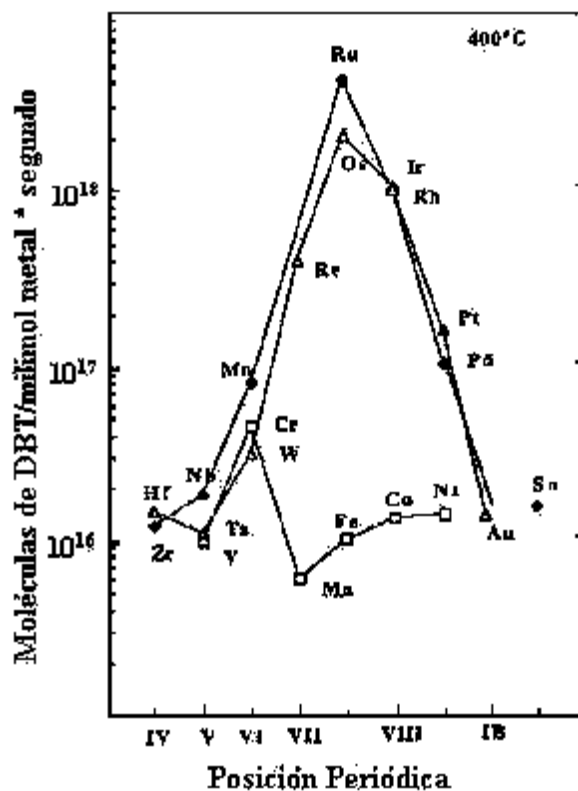
$(\text{Ni} + \text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Estos materiales se sulfuran antes de usarse y se debe alimentar una mínima concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  al reactor para mantener el catalizador en su forma sulfurada. Usualmente el  $\text{H}_2\text{S}$  es un producto de reacción y se forma en cantidades suficientes a partir de los compuestos azufrados presentes en la alimentación. En ausencia de  $\text{H}_2\text{S}$  el catalizador se desactiva rápidamente (quizás porque los sulfuros de Ni y Mo se reducen a su forma metálica) se sinteriza y pierde área específica (Linarte & Blanco, 1976).

#### **4.2.-Catalizadores para hidrosulfuración (HDS)**

Como se mencionó anteriormente, entre los catalizadores industriales más utilizados para el proceso de HDS se encuentran los sulfuros de molibdeno y tungsteno (ambos con actividad comparable) promovidos por el níquel o cobalto soportados en alúmina, estos catalizadores compuestos por sulfuros de metales de transición (TMS) forman un grupo de materiales muy importante en la industria del petróleo, ya que exhiben propiedades interesantes, estos catalizadores son capaces de remover azufre, en presencia de grandes cantidades de hidrógeno, de moléculas orgánicas heterocíclicas como el tiofeno, el benzotiofeno y el dibenzotiofeno (DBT).

La preferencia por los metales de transición para ser aplicados como catalizadores para la HDS, está basada en una gran cantidad de reportes, por ejemplo los resultados publicados por (Pecoraro & Chianelli, 1981) quienes observaron que el efecto primario en la HDS de Dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo.



**Figura 2.-** Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición (Pecoraro & Chianelli, 1981)

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter  $4d$ ) y tercera fila (con carácter  $5d$ ) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII1. Sin embargo la primera fila (con carácter  $3d$ ) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT (Ledoux, Micraux, Agostini, & Pannisod, 1986). En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:

**$RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS > MoS_2 > NbS_2 > ZrS_2$ : segunda fila**

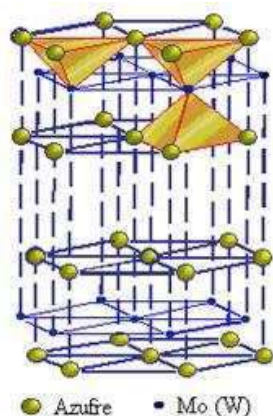
**$OsS_x > IrS_x > ReS_2 > PtS > WS_2 > TaS_2$ : tercera fila**

El  $MoS_2$  y  $WS_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (**ver Figura 2**), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals (Kabe, Ishihara, & Qian, 1999). Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empacada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), como se mencionó anteriormente las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por esta razón el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por (Daage & Chianelli, 1994).

Para  $n$  capas de sulfuro de metal, en el modelo ellos sugieren que existen dos tipos de sitios:

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



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

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de  $\text{Mo(W)S}_2$  en la dirección  $[001]$ .



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

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en (Olivas, Avalos, & Fuentes, 2000) su estructura (Olivas, Avalos, & Fuentes, 2000).

El mecanismo de generación de sitios activos y el mecanismo para la HDS, fue discutido por (Kabe, Ishihara, & Qian, 1999). Existen dos rutas donde el azufre inestable, presente en forma de especies de sulfuros bimetálicos, es desorbido como  $H_2S$  liberado por el catalizador formando una vacancia.

La primera ruta, sucede en la HDS cuando un compuesto sulfurado es adsorbido sobre una vacancia, el enlace C-S es subsecuentemente fracturado, y el azufre permanece sobre el catalizador. Simultáneamente otro azufre inestable, es liberado como  $H_2S$  y un nuevo sitio es formado. La segunda ruta se da entre el intercambio de azufre con  $H_2S$ , cuando una vacancia (sitio activo) es ocupada por azufre que proviene del  $H_2S$  formado durante la reacción de HDS, un azufre inestable en otro sitio de la estructura del catalizador, es puesto en libertad como  $H_2S$  para formar otra nueva vacancia (figura 5).

En las dos rutas, la migración de vacancias en el catalizador ocurre siempre a causa de la transformación entre azufre inestable y vacancias en la superficie del catalizador.



naturaleza de los grupos alquil influye en el área superficial específica, lo cual afecta la selectividad y actividad catalítica de los materiales.

Se ha trabajado en el hidrotratamiento del crudo maya utilizando catalizadores Ni-Mo y Ni-W soportados sobre  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en los cuales se encontró que la forma o método de incorporar el  $\text{TiO}_2$  juega un papel importante en el catalizador. Uno de estos métodos de incorporación permite la formación de grupos Ti-O-Al, otro es por adición del  $\text{TiO}_2$  a la alúmina que permite la formación de estructuras de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie.

(Ramirez, Rayo, & Gutiérrez, 2005). Siendo más efectiva esta última forma de incorporación. En este trabajo se reportó que la incorporación de titanio en el soporte incrementa la reducibilidad y sulfidabilidad de las especies de tungsteno, además, la incorporación de Ni como promotor también influye en el incremento de la reducibilidad de las especies.

Shao-Wei et al, 2009 que la  $\gamma$ -alúmina jerárquica con mesoporos y macroporos permitía una mejor dispersión de nanopartículas depositadas debido a que los macroporos favorecen una mejor difusión de los reactivos hacia el interior de los mesoporos. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, los mesoporos presentan un diámetro de poro de 2-50 nm y los macroporos mayores a 50 nm. (Shao-Wei, Yu-Liang, Hui-Ling, Yu, Yan-Lin, & Wei-Guo, 2010)

La selección del tipo de catalizador varía de acuerdo a la aplicación y actividad/selectividad deseadas. Así, los catalizadores de Co-Mo son excelentes para HDS pero son menos activos en la hidrogenación (HID) de aromáticos. Como resultado, existe un bajo consumo de hidrógeno.

Por otra parte, los catalizadores de Ni-Mo son mejores en HID pero dan lugar a un alto consumo de hidrógeno. Consecuentemente, estos son preferidos para tratar alimentaciones insaturadas. Dentro de las opciones más viables para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos en las reacciones de HDT, las principales consideraciones están enfocadas hacia:

(I).- Modificación de la fase activa con aditivos: Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores Ni-Mo. Los modificadores más investigados en estudios recientes son Ti y Zr, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies activas y sobre la fuerza con la que los cristalitos de la fase activa se ligan a la superficie del soporte.

(II).- Modificación o cambio del soporte: La modificación o reemplazo del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pretende alcanzar objetivos tales como: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Co(Ni) del catalizador y reducir la desactivación por la formación de coque.

Investigaciones realizadas dan por hecho de que el uso de los soportes juega un papel importante en la actividad del catalizador. Con el propósito de obtener

catalizadores con actividad alta, varios acercamientos se han realizado con una variación muy importante en el soporte. En búsqueda de mejores soportes para Mo y W, han sido estudiados una extensa variedad de materiales en la reacción de HDS.

Muchos métodos convencionales de preparación de catalizadores involucran varias etapas, debido a que los catalizadores más activos contienen más de un componente. Por ejemplo, la preparación de metales soportados u óxidos consiste primero en obtener el soporte, seguido por la introducción de un precursor. La preparación sol-gel permite la introducción de varios componentes en una sola etapa.

En la preparación de los catalizadores, los óxidos soportados son típicamente obtenidos mediante calcinación de sales depositadas a temperaturas de cerca de 500 °C, esta temperatura podría causar reacciones indeseables entre los óxidos soportados y el soporte o podría dañar el soporte.

### **Soportes más recientes para catalizadores de HDS**

Los estudios sobre soportes diferentes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han revelado información valiosa entre las interacciones del soporte y su influencia sobre la estructura y actividad/selectividad de las fases activas del catalizador. Además, el tipo de soporte utilizado puede tener una importante influencia sobre las propiedades catalíticas, tales como envejecimiento, desactivación y regeneración, así como recubrimiento por coque en catalizadores agotados. Generalmente se cree que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene fuerte interacciones con las fases activas en comparación con  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  o carbón. Estas interacciones serían responsables de la alta o baja dispersión de las estructuras de  $\text{MoS}_2$  y de que estas permanezcan estables durante la operación en esquemas de HDS. También, una fuerte interacción con el soporte facilita la redispersión durante la regeneración. Sin embargo, también existen aspectos negativos dado que esas interacciones son probablemente responsables de la formación de la fase Co-Mo-S, relativamente menos activa (Pecoraro & Chianelli, 1981).

Entre los materiales novedosos podemos mencionar la alúmina jerárquica, la que en su forma pura o modificada por otros óxidos metálicos tales como el  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , podría adquirir propiedades mejoradas según las exigencias propias de su aplicación.

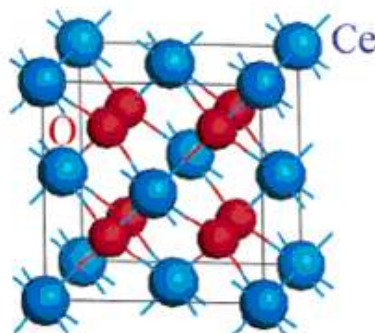
### **4.3. Propiedades de $\text{CeO}_2$**

En el presente trabajo se pretende modificar el soporte de alúmina jerárquica con Ce, por tal motivo es importante conocer algunas de sus características. El cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en compuestos sólidos y también en solución acuosa. Uno de los compuestos binarios del cerio (IV) es el dióxido, el cual tiene la capacidad de absorber luz

ultravioleta, almacenar oxígeno y alta capacidad de oxidación. Estas propiedades son atribuidas a dos razones:

- 1) El bajo potencial redox entre  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , y
- 2) Su estructura (Haneda & Bull., 1973); (Fornasiero, et al., 1995)

El  $\text{CeO}_2$  se presenta en la naturaleza como cerianita. La cerianita tiene celda unitaria cúbica (Figura 6).



**Figura 6.** Estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$ . En donde los círculos azules son de Cerio y los rojos de oxígeno.

El uso del  $\text{CeO}_2$  es limitado debido a sus propiedades texturales poco adecuadas: área específica y estabilidad térmica bajas. Sin embargo, de acuerdo a diferentes reportes escritos, el  $\text{CeO}_2$  ha sido ampliamente usado en la fabricación de convertidores catalíticos para la purificación de los gases de escape en vehículos, esto es debido a que mejora la dispersión de los componentes activos del catalizador y estabiliza térmicamente el soporte además de su habilidad de almacenar oxígeno. Tales propiedades lo han hecho un material muy importante, ya que puede ser utilizado en reacciones donde existan variaciones de oxígeno para mejorar la oxidación de CO e hidrocarburos, así como la eliminación de contaminantes  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  al mismo tiempo.

Ceria es muy bien conocido por su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), definida como la capacidad de liberar / aceptar oxígeno en condiciones fuel-rich/lean en la corriente de gas. Se ha estudiado la combustión catalítica de COV en  $\text{Au/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , y llegaron a la conclusión de que el presencia de iones de cerio ejerce una influencia positiva en la fijación y la dispersión final de oro sobre soporte de alúmina.

Además, ceria estabiliza las partículas de oro con baja tamaño de los cristallitos. Además de estas características beneficiosas, óxido de cerio, debido a

sus propiedades redox, puede mejorar el catalítico comportamiento del catalizador, aumentando la oferta de activos oxígeno. **(Centeno et al)**

#### **4.4.-Métodos de preparación de soportes y catalizadores**

Los métodos de preparación de soportes y catalizadores se basan fundamentalmente en:

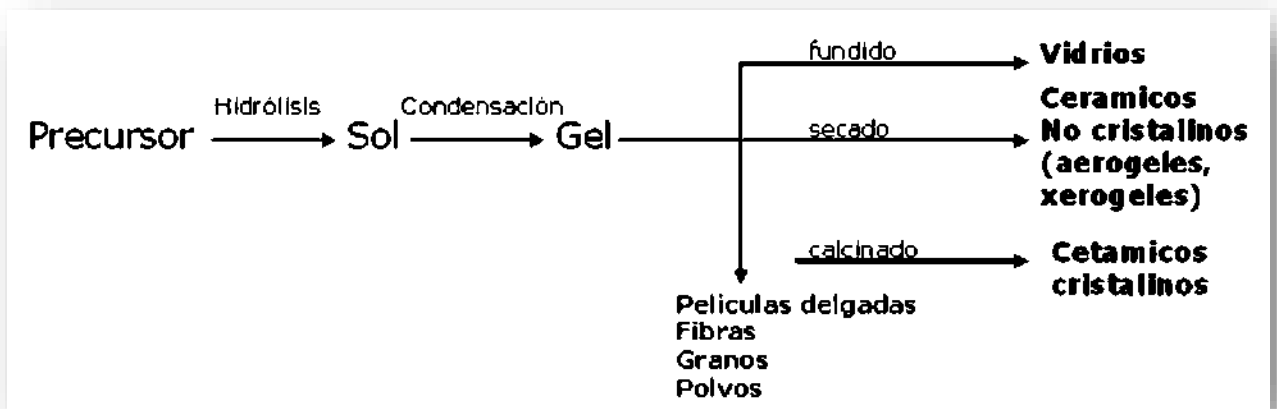
- a) Proceso sol-gel (síntesis del soporte).
- b) Método de impregnación (incorporación de fases precursoras).

##### **4.4.1.-Proceso sol-gel**

Durante los últimos años el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc. El proceso sol-gel se usa para obtener óxidos coloidales, fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y desde 1980 se han aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras.

El proceso sol-gel como su nombre lo indica, es un proceso químico homogéneo que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red sólida en fase líquida continua (gel).

El proceso sol-gel se aplica en la preparación de una amplia gama de materiales cristalinos, policristalinos y amorfos con propiedades únicas que no se pueden obtener por otros métodos. De hecho, la figura 7 muestra el esquema del proceso sol-gel utilizado para la preparación de materiales.



**Figura 7.** Esquema del proceso sol gel

Los soles son dispersiones de sólidos coloidales, de partículas muy pequeñas (diámetros menores de 500 nm), que se encuentran dispersas en un medio continuo. No se pueden ver a simple vista ni con un microscopio óptico común, por lo que solo es posible verlos usando microscopios electrónicos.

Los geles forman redes complejas tridimensionales, las cuales se forman mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semirrígido. En los geles el medio de dispersión inicial se encuentra absorbido por las partículas de los soles como una esponja con agua.

El proceso sol-gel se ha utilizado desde mediados del siglo XIX, ya que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico. Muchos trabajos en el campo de la preparación de materiales inorgánicos (cerámicos) por el método sol-gel, se han realizado utilizando como precursores alcóxidos metálicos ya que estos brindan la posibilidad de controlar la reacción de hidrólisis y de condensación por medios químicos, además de que ellos reaccionan rápidamente con el agua.

Los alcóxidos metálicos más ampliamente utilizados para la preparación de la sílice son los alcoxisilanos, tales como el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS). También existen otros alcóxidos como los aluminatos (fuente de alúmina), titanatos (fuente de titanio), etc.

El proceso sol-gel se divide en dos etapas principales: a) Etapa de gelación (hidrólisis y condensación); y b) Etapa de postgelación

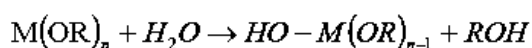
#### **a) Etapa de gelación**

En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico

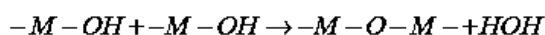
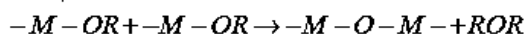
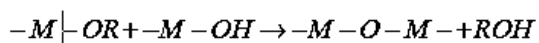
interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-). Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes.

### HIDRÓLISIS



### CONDENSACIÓN



En donde:

M=Metal

R=Radical alquil

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel. La gelación se efectúa a reflujo y con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre si y forman éter.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

- 1) pH de reacción
- 2) Temperatura de gelación
- 3) Cantidad de agua
- 4) Tiempo de reacción
- 5) Naturaleza del solvente
- 6) Orden de adición de los reactivos

La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

## **b) Etapa de postgelación**

Esta etapa se presenta después del punto de gelación de los siguientes procesos: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel. La homogeneidad de los geles depende solo de la primera etapa, la cual es la preparación del gel.

El uso del método de sol-gel en este proyecto permitirá sintetizar una estructura jerárquica de alúmina, además de la que se investigará la modificación de la misma mediante el empleo de Ce, con la finalidad de favorecer la dispersión de las fases activas como se ha observado en otro tipo de soportes catalíticos

### **4.4.2.-Método de impregnación**

El método de impregnación es el procedimiento más utilizado para incorporar los precursores de las fases activas en la superficie del soporte y de esta manera preparar los catalizadores soportados. Se tienen las siguientes etapas:

a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico-químicas.

b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina "impregnación incipiente". En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante.

c) Secado. Se utilizan sistemas convencionales (horno, mufla) para eliminar el solvente utilizado en la impregnación.

d) Descomposición. En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado (calcinación). Si el catalizador deseado fuera un metal soportado, el óxido obtenido en la etapa anterior se tratará con un reductor (generalmente hidrógeno) a temperatura apropiada.

e) Activación y estabilización. Se incluyen en esta etapa todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

#### 4.5.-Técnicas de caracterización

Para conocer las propiedades fisicoquímicas de un material de los precursores catalíticos y de los catalizadores activados, es necesario utilizar diferentes técnicas analíticas, las cuales proporcionarán información de las características de los materiales sintetizados. En el presente proyecto se utilizarán las siguientes técnicas: fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia DRS UV-vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD de NH<sub>3</sub>), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

##### 4.5.1.-Fisisorción de N<sub>2</sub>

La medición de área superficial específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realiza mediante la adsorción de una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con dicho sólido. El fenómeno de adsorción se define como la fijación de las moléculas de un gas (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente), formándose una interfase gas-sólido que ha dado lugar a diferentes planteamientos o métodos para explicar este fenómeno. Unos de los métodos más empleados es el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (conocido como método BET), el cual es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción. El método BET se aplica en el caso de la adsorción física, la cual es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida, atraídas por fuerzas del tipo Van der Waals, interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula. Existe una gran variedad de adsorbatos: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub> y algunos hidrocarburos, como el benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta. Sin embargo, el que más se utiliza es el N<sub>2</sub> que cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.

Las propiedades texturales más importantes de un sólido catalítico son:

- a) Área superficial específica.
- b) Volumen de poro.
- c) Diámetro de poro.

Estos parámetros pueden ser determinados mediante la isoterma de adsorción **Ver figura 8.-** Tipos de Isotermas de Absorción y Desorción (**apéndice 1**) de nitrógeno, obtenida a la temperatura de saturación del adsorbato, que en el caso del N<sub>2</sub> es 77 K (-196 °C).

a).- Área superficial específica. La superficie específica, se refiere al área que posee una interface existente en cierta muestra, medida por masa de muestra y se expresa en m<sup>2</sup>/g. Esta puede determinarse utilizando la ecuación para área superficial del método BET en la región lineal que generalmente se encuentra en el intervalo 0.04 a 0.3 de presión relativa.

$$\frac{P/P_o}{V_a(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1P}{V_m C P_o} \quad (1)$$

Donde:

*a V*: Volumen de gas adsorbido (cm<sup>3</sup>)

*P*: Presión de equilibrio (mmHg)

*P<sub>o</sub>*: Presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción (mmHg)

*V<sub>m</sub>*: Volumen de la monocapa en la superficie de sólido (cm<sup>3</sup>)

*C*: Constante que depende de la temperatura

Se obtiene el volumen de la mono capa completa (*V<sub>m</sub>*). Esta se determina trazando la Ecuación (1): (*P/P<sub>o</sub>*)/*V<sub>a</sub>(1-P/P<sub>o</sub>)* en función de *P/P<sub>o</sub>* y de acuerdo al área transversal de una molécula de nitrógeno adsorbida se calcula el área específica o superficial del adsorbente de acuerdo con la Ecuación 2.

$$S_g = \frac{(V_m)(N)(A_m \times 10^{-20})}{(V_n)(M)} \quad (2)$$

Donde:

*S<sub>g</sub>*: Área superficial (m<sup>2</sup>/g)

*N*: Número de Avogadro (6.023x10<sup>23</sup> moléculas/mol)

*M*: Masa de sólido (g)

*A<sub>m</sub>*: Área transversal del adsorbato (Å<sup>2</sup>)

*V<sub>n</sub>*: Volumen de un gas a condiciones normales (22,400 cm<sup>3</sup>)

b).- El volumen de poro; se refiere al vacío interno total del sólido por unidad de masa o definida también como el volumen máximo de un líquido que debido a la presión penetra dentro de los poros del sólido. Este volumen usualmente se determina desde la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, pero también puede ser medido por adsorción de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, n-hexano, CO<sub>2</sub>, Ar, o nbutano.

El volumen de poro se obtiene de acuerdo con la ecuación 3.

Adrian Abrego Cisneros

(3)

$$V_1 = \left[ \frac{r'_1}{r'_1 - t_1} \right]^2 q_1$$

Donde:

$V_1$ : Volumen de gas adsorbido

$r'_1$ : Radio promedio de poro

$q_1$ : Volumen libre de los poros

$t_1$ : Grosor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro.

c).- Diámetro de poro. La distribución de los tamaños de poro se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH). La distribución de diámetro de poro, se refiere al porcentaje que representan los poros de distintos diámetros respecto al volumen total y se determina a partir de la curva de histéresis y a través de la ecuación de Kelvin (ecuación 4).

(4)

$$r_c = \frac{-2\tau\omega \cos \alpha}{RT\rho \ln (P/P_0)}$$

Donde:

$r_c$ : Radio promedio de poro

$\tau$ : Tensión superficial del adsorbato (8.85 erg cm<sup>2</sup>)

$\omega$ : Peso molecular del adsorbato (34.65 cm<sup>3</sup>/mol)

$\alpha$ : Ángulo de contacto

$\rho$ : Capa de espesor (Å).

$T$ : Temperatura absoluta (77 °K)

$R$ : Constante universal de los gases (8.314 X10<sup>7</sup> erg/mol K)

#### 4.5.2.-Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de DRX proporciona información sobre el arreglo, composición y dimensiones de las fases presentes en el material. Se conoce como rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra en la región de 0.01 a 10 nm. Esta radiación se produce al incidir un haz de electrones de alta energía

(decenas de kV) sobre un fragmento de metal y éste emite radiación por efecto del bombardeo electrónico.

Cuando los rayos X inciden sobre los átomos de un material cristalino (formado por la repetición periódica de largo alcance de un arreglo de átomos), los electrones de estos oscilan con la misma frecuencia que el campo electromagnético. Cada electrón puede considerarse como un oscilador independiente que emite radiación electromagnética. Todas estas fuentes oscilantes interfieren para dar una onda resultante correspondiente a un átomo determinado. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de estas interacciones de cada átomo del material respectivo.

Si todas las ondas elementales entran en fase sobre un plano perpendicular en una dirección determinada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande (interferencia constructiva). La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros átomos, sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados, a este fenómeno se le conoce como difracción, se dice que los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, ecuación 5:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Donde:

$n$ : orden de la reflexión de rayos X

$\lambda$ : Longitud de onda

$d$ : Espacio entre los planos cristalográficos

$\theta$ : Angulo de incidencia del haz de rayos X

El ángulo de difracción  $\theta$  se determina por el espacio entre un grupo particular de planos; la distancia  $d$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y de ángulo medido, las intensidades de la línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existan en cada plano.

#### 4.5.3.-Espectroscopía Raman

En 1928 el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere del haz incidente y que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

Los espectros Raman son fuente de información potencialmente útiles respecto a la composición estructural y estabilidad de los compuestos de coordinación. Se obtienen al irradiar una muestra con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (por lo general 90 grados), las intensidades



(Knözinger H.; Taglauer, E.; Ertl, G.; Knözinger, J. 1997 .*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1. Wiley/VCH, New York/Weinheim: 676-678.)

Esta técnica permite el análisis de la reducción de la función metálica y del grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte. Esta técnica no proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida. Sin embargo, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de TPR de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones.

#### 4.5.5.- Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD de NH<sub>3</sub>)

Esta técnica permite estudiar la cantidad, fuerza de sitios ácidos y distinguir la naturaleza de los sitios ácidos del catalizador. Cuando una base, es adsorbida sobre los sitios ácidos de una superficie, el enlace entre las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes es muy fuerte y son necesarias altas temperaturas para desorber la base. El proceso de desorción puede ser afectado por:

- Fenómenos de difusión.
- Superficie heterogénea con una distribución de energías de adsorción.
- Re-adsorción del gas desorbido.

#### 4.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El fundamento de la técnica se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La emisión de fotoelectrones comprende la emisión de electrones desde la materia como consecuencia de los fotones que fueron absorbidos. Si un electrón interno absorbe la energía de un fotón que incide, puede eyectarse al vacío donde su energía cinética puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno.

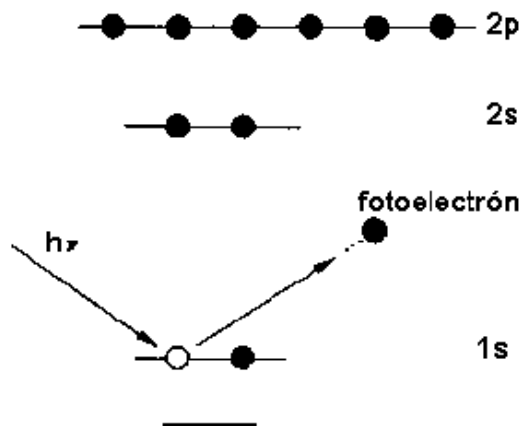


Figura 10.- Diagrama del proceso foto electrónico. (D. Ballanini, 2009)

. Tesis de doctorado D. Ballarini, A. 2009. Catalizadores metálicos soportados para la dehidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina)

Si la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico.

Por XPS se obtiene una excelente información química acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga. También permite detectar grupos funcionales y contaminaciones superficiales específicas aún a muy bajas concentraciones, además que este es un análisis no destructivo.

#### 4.5.7.- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica nos permite determinar la energía de de borde ( $E_b$ ), dicha energía se incrementa a medida que los cristallitos se hacen más pequeños. También puede ser un indicativo del grado de dispersión del metal coordinado. Si se desea obtener el valor de  $E_b$ , es necesario el cálculo del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), dado por:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_b)^n}{h\nu}$$

En donde:

$h\nu$  es la energía del fotón incidente.

$E_b$  es la energía de borde.

$n$  es el coeficiente que depende de las transiciones provocadas por la absorción del fotón incidente.

#### 4.5.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La HRTEM, es un tipo de proyección de la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que permite la proyección de la imagen de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución, es una herramienta de gran utilidad para estudiar características de material cristalino a escala nano, como semiconductores y metales. En comparación con la microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por muestra, para la formación de la imagen. En su lugar, el contraste se presenta de la interferencia en el plano de imagen de la onda de electrón con sí mismo.

## V. Justificación

En México se tiene uno de los petróleos crudos con la mayor cantidad de azufre, el cual es usado para la obtención de combustibles como productos de la Refinación tales como la gasolina, diesel, etc. El azufre está contenido en compuestos aromáticos como tiofeno y el dibenzotiofeno. Estos compuestos sulfurados son tratados químicamente mediante procesos de hidrotratamiento para producir combustibles limpios, que sean más amigables con el ambiente. Actualmente, la industria de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles de transporte limpios y de alta calidad. Los catalizadores empleados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con estas nuevas normas, por lo que es de mucha importancia desarrollar nuevos y mejores catalizadores.

Es por esta razón que la investigación en catalizadores para hidrodesulfurización (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. Teniendo en mente el objetivo de sintetizar un catalizador que presente una actividad catalítica mejor que la que se ha obtenido en el pasado, se tiene la propuesta de usar un soporte de alúmina jerárquica modificada con ceria (Ce) para combinaciones bimetálicas y trimetálicas de sulfuros de Níquel (Ni), Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W).

Los conocimientos que se generen con los estudios propuestos tendrán gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental.

La búsqueda de catalizadores con una mejor actividad catalítica nos lleva a indagar en la obtención de nuevos compuestos con propiedades catalíticas que nos permitan mejorar los procesos. La producción de combustibles limpios es un ejemplo de los retos que se han tenido en el campo de la catálisis. Para reducción de los compuestos azufrados en el petróleo crudo se pretende usar un catalizador a base de sulfuros metálicos soportado en Alúmina jerárquica meso-macroporosa modificado con Ceria para la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo de los compuestos azufrados del crudo.

Con todo el trabajo terminado, se estará en la posición de responder preguntas como:

- 1.- Tomando en cuenta el tema de la difusión de fases activas, ¿Es la  $Al_2O_3$  jerárquica meso/macroporos mejor que la Alúmina comercial como soporte?
- 2.- ¿Qué beneficios de dispersión tiene la incorporación de  $CeO_2$  a nuestro soporte?
- 3.- ¿Qué propiedades de cambia la incorporación de  $CeO_2$  en nuestro catalizador?
- 4.- ¿Es nuestro catalizador mejor que los comerciales usados en la refinerías del mundo?, como por ejemplo NiMoW(NEBULA), CoMo y CoNi.

Así pues, con estas preguntas en por responder, y sabiendo de la problemática de la emisión de compuestos azufrados por la quema de combustibles en el mundo, se pretende que el catalizador propuesto mejore la actividad química del DBT en HDS, así como su selectividad y estabilidad térmica y mecánica. Esto sin duda tiene la intención propia de mejorar los procesos de Hidrodesulfuración, creando procesos que sean más amigables con el ambiente, más eficientes y más económicos.

## V.- Hipótesis

Las propiedades morfológicas, estructurales y texturales del soporte de alúmina jerárquica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) favorecerán la difusión de los reactivos al interior de los poros y sitios activos. Adicionalmente, la modificación del soporte mediante la incorporación de Ce mejorará la dispersión de las fases activas (sulfuros de Ni, Mo y W) permitiendo una mayor exposición a los sitios activos. Lo anterior resultará en catalizadores de mayor actividad para la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

## VII.- Objetivos

### 7.1.-Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar catalizadores basados en sulfuros de Ni, Mo y W en combinaciones bimetálicas y trimetálicas soportados en alúmina jerárquica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pura y modifica con Ce y realizar su evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT.

### 7.2.-Objetivos específicos:

1. Estudiar el efecto de la incorporación de Ce en las propiedades texturales (morfología y espesor de pared de los poros, área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro), estructurales y de acidez superficial de los soportes de alúmina jerárquica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sintetizados mediante el proceso sol-gel a diferentes concentraciones (10 y 20%). Lo anterior permitirá relacionar las propiedades fisicoquímicas de los diferentes soportes con la actividad catalítica de los catalizadores.
2. Estudiar las propiedades de los soportes preparados, con el propósito de obtener información acerca de las propiedades texturales (morfología y espesor de pared de los poros, área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro) y estructurales. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (BET) y difracción de rayos X (DRX).
3. Estudiar el comportamiento de la incorporación de las fases activas de tipo bimetálica y trimetálica (sulfuros de NiMo(W) y NiMoW) sobre los soportes propuestos y estudiar sus propiedades fisicoquímicas con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas,

propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$ ), difracción de rayos X (DRX), DRS en el rango UV-vis, espectroscopía Raman, desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido, microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de los catalizadores en su estado de sulfuros.

4. Evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre de moléculas presentes en el petróleo.
5. Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

## VIII. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente proyecto de investigación se prepararán catalizadores bimetalicos y trimetalicos de sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel, usando como soporte alúmina jerárquica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pura y modificada con Ce.

Se planea sintetizar catalizadores a base de sulfuros de Níquel, Molibdeno y Tungsteno soportados sobre Alúmina Jerárquica macro/meso porosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y modificado con  $\text{CeO}_2$ , obteniendo así un soporte mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  con distintas cargas metálicas de Ce: 5%, 10% y 15%. Esto con la intención de provocar que el Cerio (Ce) entre en la matriz estructural del Aluminio (Al) para después contrastar las diferentes cargas metálicas de Ce en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxidos mixtos) y no obtener  $\text{CeO}_2$  segregado. Los soportes se prepararan por medio del método sol-gel y los metales de transición: Ni, Mo y W serán impregnados por el método llamado Impregnación incipiente de poro y activados (sulfurados) por  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Los metales propuestos serán trimetalicas, esto porque son los que presentan mayor actividad catalítica (Soled, Miseo, Krikak, Vroman, H., & L., 2001).

Ni Mo W /  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ni Mo W /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5%  $\text{CeO}_2$

Ni Mo W /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10%  $\text{CeO}_2$

Ni Mo W /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15%  $\text{CeO}_2$

## 8.1.-Síntesis de los catalizadores

El diagrama general de trabajo es el siguiente:

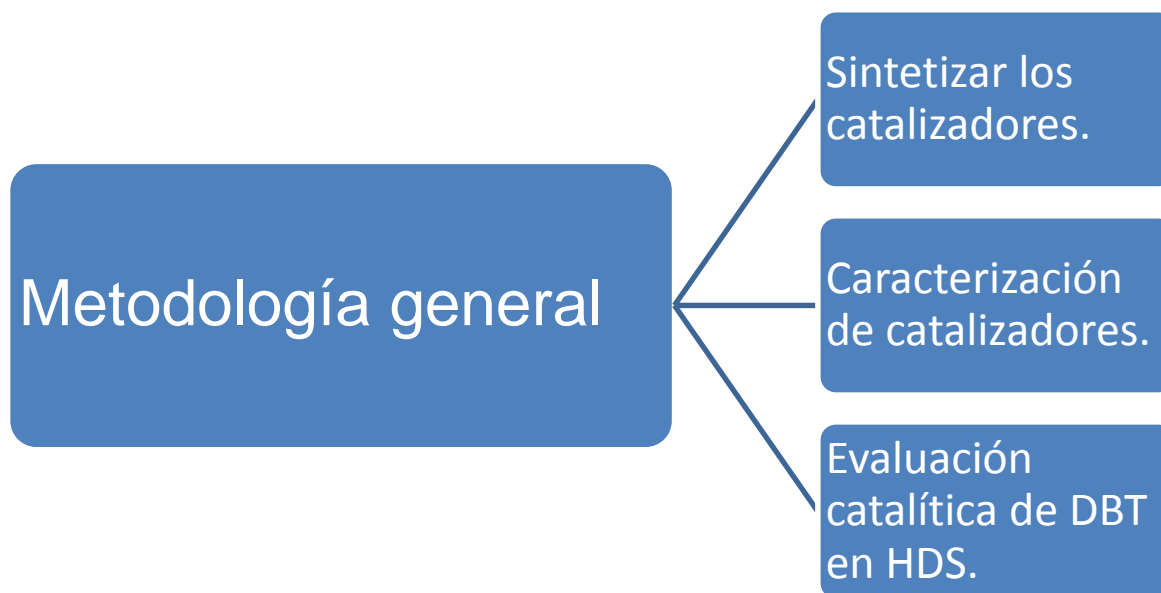
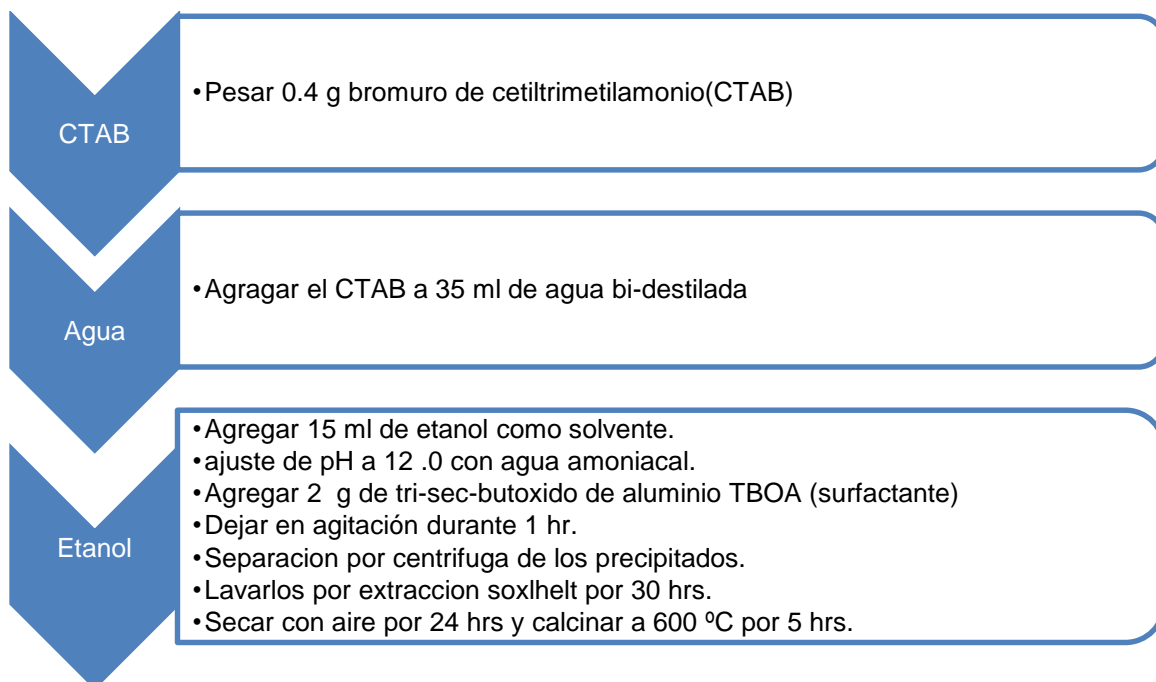


Diagrama.- Esquema del equipo para el análisis TPR.

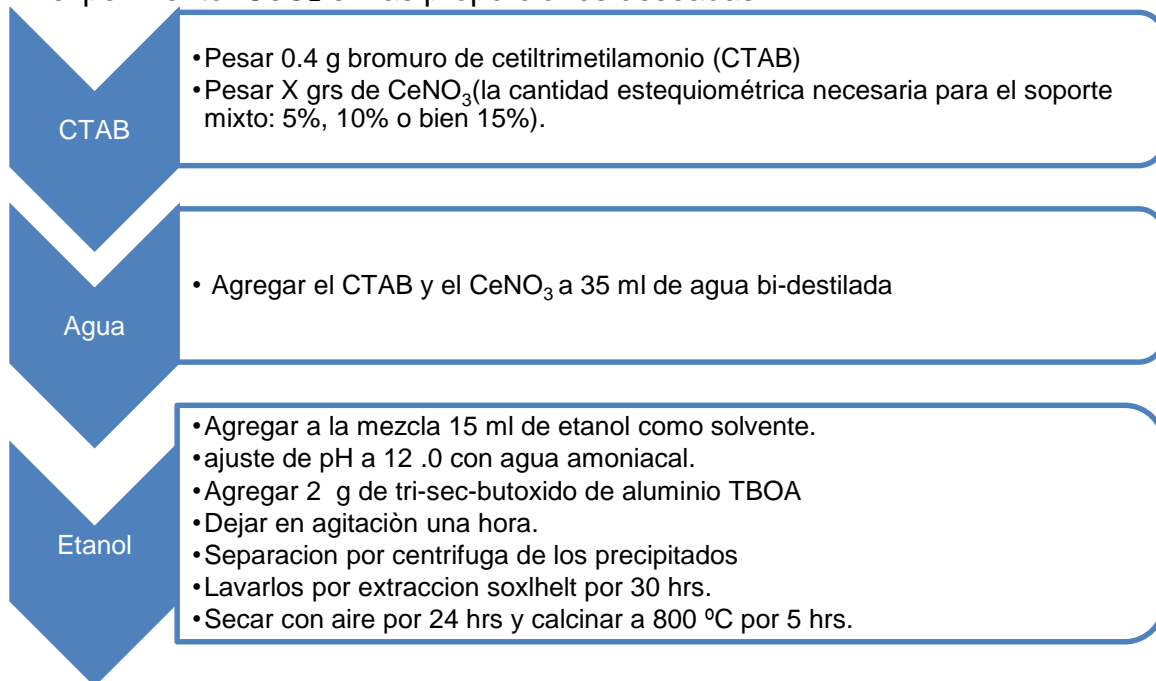
### 8.1.1.-Síntesis de soportes por el método sol-gel

Para la preparación del soporte alúmina jerárquica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se empleará, en base al método sol gel descrito en los antecedentes, una técnica característica para alúmina jerárquica (Zhiming , Tianying , Zhenmin , & Weikang, 2010). Aun que la técnica marcaba  $800^\circ\text{C}$  de calcinación, se decidió probar un barrido de temperaturas sin llegar a altas temperaturas para evitar la sinterización o bien no muy bajas para evitar estructuras que vayan a cambiar de fase con las altas temperaturas que durante los procesos de producción en ocasiones ocurren al fallar los elementos de transmisión de control de procesos.



**Figura 11.- Síntesis del soporte alúmina jerárquica  $Al_2O_3$**

El experimento  $CeO_2$  en las proporciones deseadas.



**Figura 12.- Síntesis del soporte mixto  $Al_2O_3 - CeO_2$**

### 8.1.2.-Impregnación de los soportes.

Se utilizarán como metales activos sulfuros de Mo y W, y como promotor Ni. Las fases precursoras serán incorporadas en la superficie de los soportes mediante el método de impregnación simultánea por llenado de poro. Este método fue seleccionado por ser un método convencional para la preparación de catalizadores a partir de las sales que contienen los metales precursoras.

Se utilizarán soluciones acuosas de las sales precursoras del MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y del NiO respectivamente con una relación molar (Ni/(Ni+Mo+W)=0.23) basados en experimentación previa (R. Huirache-Acuña, 2013). Después de la impregnación, los catalizadores serán secados a 105°C durante 16 h y calcinados a 500°C por 4h.

Las sales precursoras de Ni, Mo y W son las siguientes:

Heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
Metatungstato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; y  
Nitrate de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

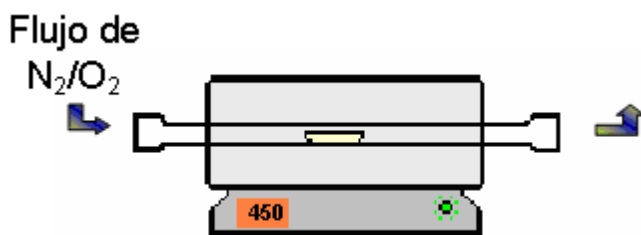
Dichos catalizadores en estado de óxidos poseen en su matriz un contenido Metálico:  
NiO: 3.8% wt, MoO<sub>3</sub>:13.8%wt WO<sub>3</sub>:17.3 %wt.



## Figura 13.- Método general de impregnación

### 8.1.3.-Calcinación de los soportes impregnados

La meta de este paso es que los catalizadores sean ya sulfuros de metales de transición que es el estado en el cual los metales de transición es potencialmente activo en la reacción de HDS. (Pecoraro & Chianelli, 1981).



**Figura 14.** Diagrama experimental para la calcinación (oxidación) de los soportes impregnados

### Activación de catalizadores

Lo anterior es para transformar los óxidos metálicos a sulfuros metálicos (forma catalíticamente activa para HDS). Los materiales impregnados se activan sulfurándolos a 400 °C/2 h. (rampa de 4°C/min), bajo un flujo de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (85% de H<sub>2</sub> y 15% de H<sub>2</sub>S) de 60 ml/min (**ver figura 15**). Después de cada sulfuración se deja enfriar lentamente la muestra y se retira del horno lo más rápido posible bajo una atmosfera inerte para evitar la oxidación de los compuestos.



**Figura 15.** Equipo de sulfuración.

## **8.2.-Caracterización de los catalizadores**

Caracterización de los soportes mediante algunos métodos tales como: isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (BET) y difracción de rayos-x (DRX).

Caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas: isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), DRS en el rango UV-vis, espectroscopía Raman, desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido, microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de los catalizadores en su estado de sulfuros.

Esto se realizará se realizará en los laboratorios del en la Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

### **8.2.1.-Fisorción de $N_2$**

Para este trabajo, la determinación de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se realizó por fisorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en un equipo (**ver**

Adrian Abrego Cisneros

**figura 16).** Previo al análisis, las muestras se someten a una desgasificación a 300°C por 3 a 5 hrs para la eliminación de impurezas fisisorbidas.



**Figura 16.** Equipo de fisorción de N<sub>2</sub>

### 8.2.2.-Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras sólidas se caracterizaran por difracción de rayos X mediante el método para polvo, (**ver figura 17**):



**Figura 17.** Equipo de Difracción de Rayos X (DRX)

### **8.2.3.-Espectroscopía Raman.**

Los soportes de catalizadores a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se caracterizarán mediante la técnica Raman, utilizando un equipo de Espectroscopia Raman (**ver figura 18**)



**Figura 18.-** Equipo de espectroscopia Raman

### **8.3.-Evaluación catalítica.**

Las reacciones de HDS del DBT se efectuarán en un reactor por lotes de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de  $320^\circ\text{C}$  utilizando un controlador *Parr 4848*, presión de 800 psi, agitación constante de 750 rpm, durante 300 minutos, 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226 g de DBT, 100 ml de hexadecano y 0.255 g de catalizador. Se utilizará el dibenzotiofeno (DBT) Como molécula modelo de los compuestos de azufre contenidos típicamente en el petróleo crudo. Los productos de reacción serán analizados mediante cromatografía de gases *Agilent Technologies 7890A*. Esto se realizará en los laboratorios del centro de Nanociencias y Nanotecnología CNyC- UNAM Ensenada BC.



**Figura 19 a/b.** Reactor (a) y Cromatógrafo de gases utilizado(b).

# IX.- Resultados.

## 9.1.- Resultados de BET en soportes

Para la preparación del soporte alúmina jerárquica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  macro/meso porosa se empleara, en base al método sol gel descrito en los antecedentes, una técnica característica para alúmina jerárquica (Zhiming , Tianying , Zhenmin , & Weikang, 2010).

Se preparó una solución con una mezcla de 35ml de agua bidestilada y 15ml de etanol, se añaden 0.4g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y se usó agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se ajustó el pH a 12, por adición de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se añadieron 2g de tri-sec-butoxido de aluminio (TBOA). Después de 1 hora, los precipitados formados se separaron por centrifugación, y se llevó a cabo un lavado por extracción Soxhlet durante 30h, y posterior secado en aire durante 24 horas. Las muestras obtenidas se calcinaron a  $800^\circ\text{C}$  por 5 horas. Y posteriormente el soporte fue tamizado en un rango de 50 – 75 micras. Dicho procedimiento se muestra en el siguiente bloque de pasos:

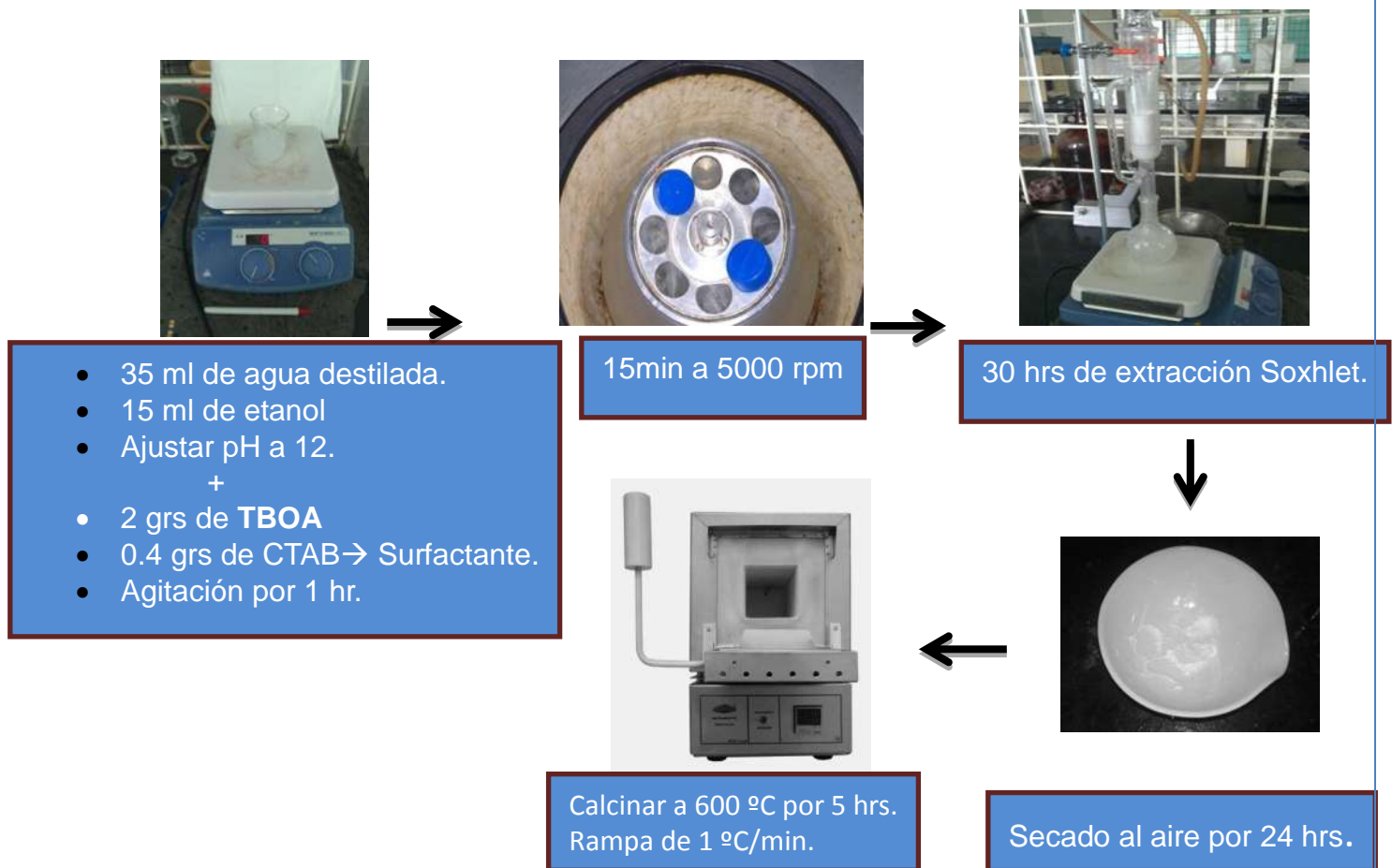


Diagrama 20.- Sol gel para alúmina jerárquica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  macro/meso porosa.

Se sugirió calcinar la alúmina a 4 diferentes temperaturas, esto con el objetivo de conocer cómo afecta la temperatura de calcinación las propiedades texturales del soporte y así elegir la temperatura de calcinación que proporcione las mejores propiedades a dicho soporte. Las temperaturas probadas fueron 500°C, 600°C, 700°C y 800°C. .

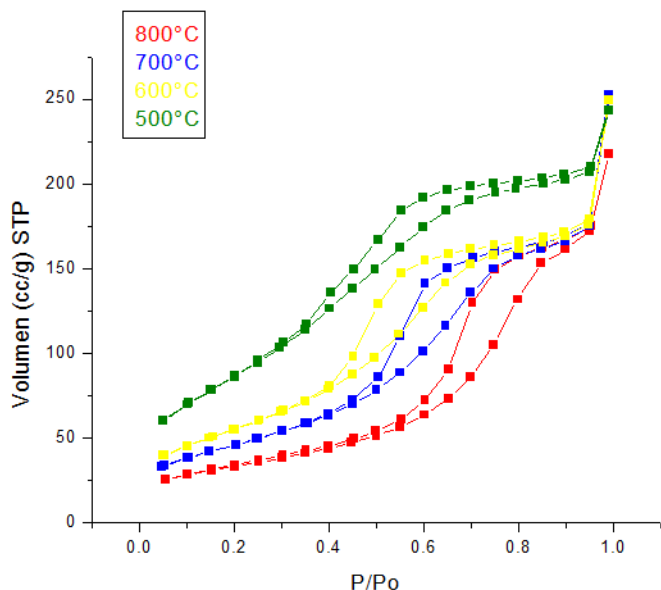
De dicho análisis se obtuvieron el área superficial del soporte por BET, el radio de poro y el volumen el método BJH y el de poro mediante análisis se llevó a cabo a una temperatura de 400°C para desgasificación. Los resultados se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Etiqueta	Temperatura calcinación (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Radio de poro (nm)	Volumen de poro (cc/g)
AlHe 500	500	261.84	4.05	0.379
AlHe 600	600	249.08	4,58	0.340
AlHe 700	700	130.90	6.16	0.320
AlHe 800	800	101.5	7.40	0.22

**Tabla 3.- Propiedades texturales del soporte a diferentes temperaturas.**

Se puede concluir que a medida que aumenta la temperatura de calcinación el radio aumenta, caso contrario para el área superficial y el tamaño de poro.

En la **figura 21** podemos observar claramente que todas las isotermas son del tipo IV (**ver figura 8 del apéndice 1**), que son normalmente relacionadas a materiales meso porosos, de igual manera vemos también que todas las isotermas presentan histéresis que se asocia a materiales con poros de sección variable, **con lo cual estamos asegurando variación de tamaño de poro.**



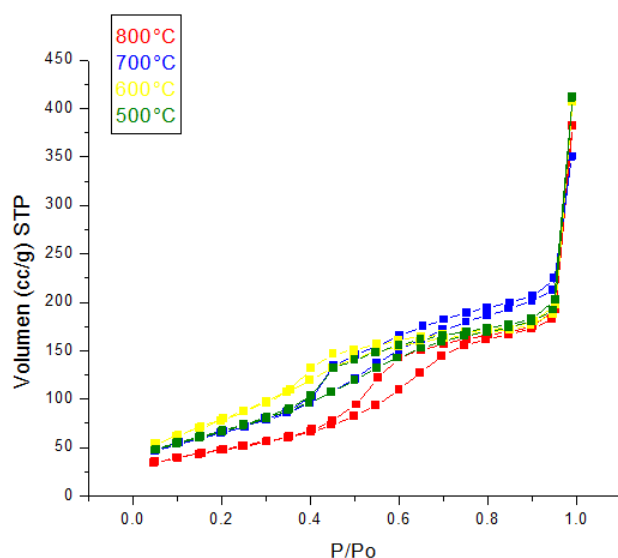
**Figura 21.- Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> BET de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> macro/meso porosa.**

Además se planeó se consideró que las propiedades texturales del soporte se podrían mejorar respecto a los resultados obtenidos mediante el análisis BET, esto haciendo una modificación tanto en la síntesis, así como agregando una corriente de aire para mejorar la oxidación a la hora de la síntesis en el calcinado del soporte, esto con la finalidad de aumentar el área superficial y mejorar la distribución de la porosidad en el soporte.

La modificación de la síntesis consistió en: disolver 0.4g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en 35ml de agua bidestilada, usando agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se ajustó el pH a 12, por adición de NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, y por separado se añadieron 2g de tri-sec-butoxido de aluminio (TBOA) a 15ml de etanol. Se agregó la mezcla del CTAB a la mezcla del TBOA, usando agitación a temperatura ambiente. Una vez bien mezclados se mezclan las dos soluciones y se vuelve a justar el pH a 12. Después de 1 hora de reacción, los precipitados formados se separaron por centrifugación, y se llevó a cabo un lavado por extracción Soxhlet durante 30h, y posterior secado en aire durante 24 horas. Las muestras obtenidas se

calcinaron a 500°C, 600°C, 700°C y 800°C por 5 horas, usando un flujo de aire correspondiente a 20ml/min.

La figura 22 comprende las isothermas de absorcion-desorcion de nitrógeno del soporte modificando la síntesis y al igual que en la figura 20 podemos observar que todas las isothermas pertenecen al tipo IV y se presenta de igual manera histéresis en cada una de ellas, corroborando que tenemos un material de tipo jerárquico.



**Figura 22.- Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> BET de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> macro/meso porosa con la síntesis modificada.**

De acuerdo a la tabla 2 tenemos que el área superficial en la mayoría de los casos disminuye al aumentar la temperatura, caso contrario para el radio de poro.

<b>Etiqueta</b>	<b>Temperatura calcínación (°C)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Radio de poro (nm)</b>	<b>Volumen de poro (cc/g)</b>
AlHe 500	500	291.84	4.35	0.389
AlHe 600	600	289.08	4,78	0.360
AlHe 700	700	150.90	7.16	0.350
AlHe 800	800	121.57	8.40	0.322

**Tabla 4- Propiedades texturales del soporte a diferentes temperaturas.  
(Síntesis modificada)**

Haciendo una comparación de las isotermas de la figura 21, así como de los resultados obtenidos Tabla 4, podemos ver que la modificación al método de síntesis, trae consigo una mejora en las propiedades texturales del material.

Realicemos un contraste visual de los datos de las tablas 3 y 4:

<b>Etiqueta</b>	<b>Temperatura de calcínación (°C)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Radio de poro (Å)</b>	<b>Volumen de poro (cc/g)</b>
<b>Original</b>	500	261.85	4.05	0.379
<b>Modificado</b>		291.85	4.35	0.389
<b>Original</b>	600	249.08	4.58	0.340
<b>Modificado</b>		289.08	4.78	0.360
<b>Original</b>	700	130.40	6.16	0.320
<b>Modificado</b>		150.90	7.16	0.350
<b>Original</b>	800	101.50	7.40	0.272
<b>Modificado</b>		121.57	8.40	0.322

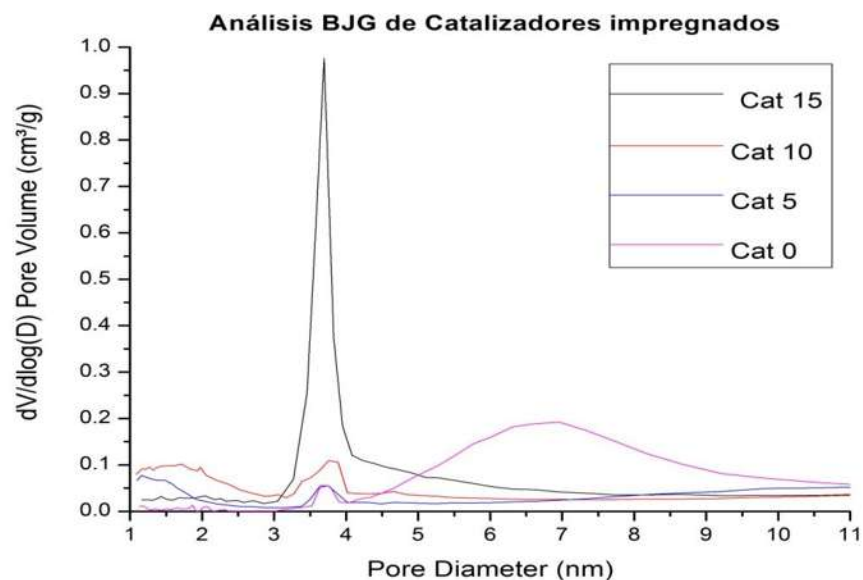
**Tabla 5- Contraste visual de la síntesis original y las síntesis modificada.**

De acuerdo a la tabla 5 observamos que hay un aumento en el volumen de poro cuando se modifican las condiciones de síntesis, así como un aumento en el área superficial obtenida, siendo el caso del radio de poro también y con volumen de poro no tan cámbienle en las corridas.

Al observar los resultados obtenidos podemos ver que el soporte que presenta mayor área superficial es el calcinado a 500°C, sin embargo es el que presenta el menor diámetro de poro y un muy buen volumen de poro. Por otro lado el soporte calcinado a 600°C presenta área superficial más baja, un mejor tamaño de poro y un volumen de poro casi igual al de 500°C. A partir de ahí el área comienza a cambiar bajar en considerablemente hasta en un 52% para el cado de 600°C a 700°C. Por dicha razón nos quedamos con soporte de calcinado a 600°C.

## 9.2.- Resultados de BET en catalizadores en estado de óxidos

Los catalizadores ya impregnados presentan igual Isotermas BET con tendencia de estructuras mesoporosas y presentando cierta bi-modalidad el catalizador con 0% ceria llamado Cat 0, el soporte de alúmina jerárquica puro.



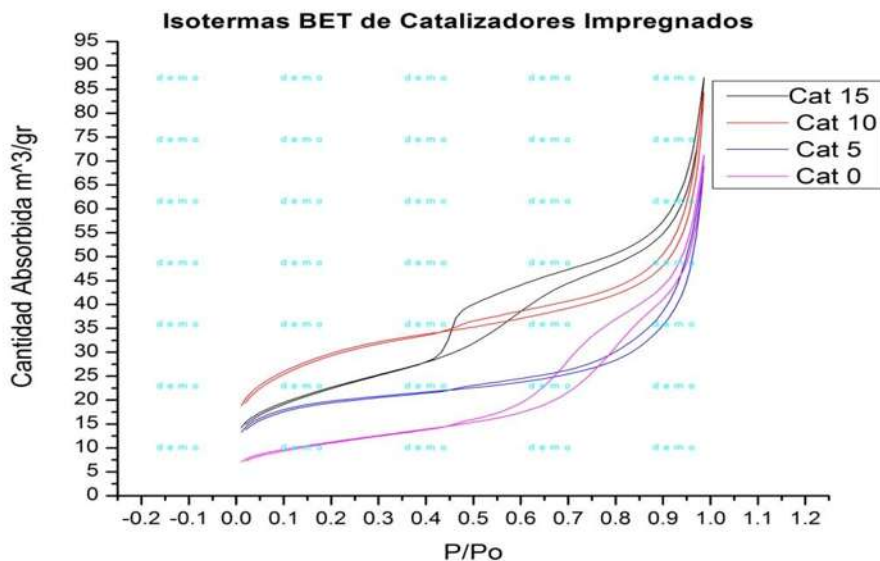


Figura 22.- Análisis BJH e Isotermas BET de catalizadores es estado de oxido

Muestra	Superficie Específica(m <sup>2</sup> /gr)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /gr)	Diametro de poro (nm)
NiMoW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.1236	0.09372	9.68245
NiMoW/5CeO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.01	0.091126	5.439366
NiMoW/10CeO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0.110127	4.13868
NiMoW/15CeO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.0631	0.13866	6.54024

Tabla 6.- Resultados de análisis BET en equipo TriStar2520.

### 9.3.- Resultados de actividad catalítica.

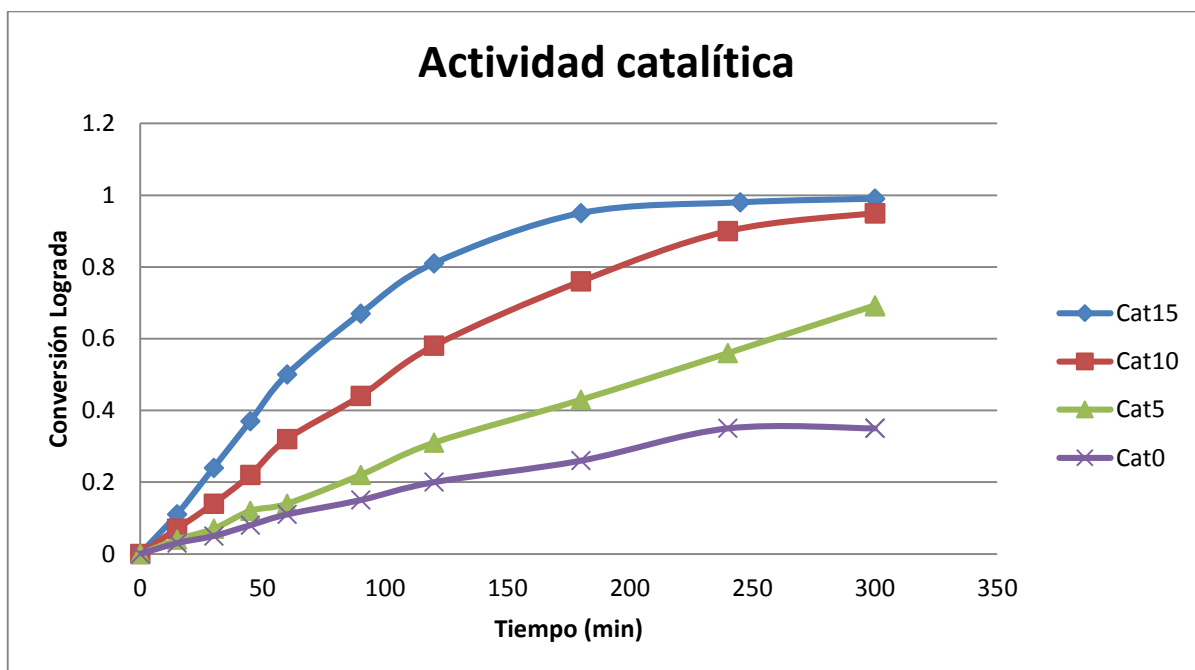


Figura 23.- (Arriba) Conversión obtenida de conversión a las 5 horas de reacción.

Durante un periodo de reacción igual para los catalizadores, se obtuvieron conversiones distintas directamente proporcional a la cantidad de CeO<sub>2</sub> en el soporte con altas velocidades de reacción inicial usando el método diferencial y así mismo obteniendo ordenes de reacción muy parecidos; todo esto en 5 horas de reacción.

Catalizador	mol/ gr Cat * S X 10 <sup>-8</sup>			
	Velocidades de reacción		Velocidad de la hidrogenólisis	Velocidad de desulfuración directa
	Ra inicial	Ra global	(-) RHID	(-)R DSD
Cat 0	7	7	1.83 (0.26)	5.18(0.74)
Cat 5	20.7	19	7.038(0.34)	12.66(0.66)
Cat 10	37	34	14.586(0.39)	22.814(0.61)
Cat 15	51.7	140	40.326(0.78)	11.374(0.22)

Tabla 7.- Velocidades de la reacción (inicial y global) así como por los dos caminos de reacción de HDS del DBT.

Catalizador	Pseudo-Orden de Reacción	Selectividad HID/DSD
Cat 0	0.0	0.35
Cat 5	0.0	0.52
Cat 10	0.0	0.65
Cat 15	1.0	3.56

Tabla 8.- Resultados del orden de reacción y Selectividad hacia HID.

## X.- Conclusiones.

1.- Se ha observado (HRTEM) que la presencia de CeO<sub>2</sub> mejora la dispersión de las fases activas, obteniendo menor apilamiento de laminas de sulfuros y así mayor área superficial específica, es decir, más sitios activos donde se lleve a cabo la reacción.

2.- El aporte del CeO<sub>2</sub> permite una mejor coordinación de las especies que se forman a la hora de la impregnación, generándose especies activas de los metales de transición.

3.- En la figura 23 se muestra la buena desulfuración que presentan los catalizadores a bajas conversiones mediante una inclinación por la desulfuración directa DDS para al final inclinarse por la hidrogenólisis cuando la conversión es mayor, dejando ver que en el catalizador con catalizador con 15% de Ce en su soporte de alúmina, dicha conversión llega a 99% de DBT a las 5 hrs de reacción (figura 1), eso reflejado en la velocidad de reacción tan alta de alrededor de los  $140 \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{gr}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  comparado con el catalizador sin Ce en su matriz del soporte que presenta una conversión de 35% a las 5hrs de reacción y una velocidad de reacción de  $17 \text{ mol}_{\text{DBT}} \text{gr}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4.- Las Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> nos muestran una existencia de meso poros acorde a los modelos de isotermas de Langmuir tipo IV que corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Nótese la presencia de los Macroporos o poros tan grandes como si solo existieran imperfecciones en la capa, propios de la alúmina jerárquica macro-meso porosa en q al final de nuestras isotermas la línea e adsorción se tira hacia arriba pero existe histéresis.

# XI.- Referencias

## Trabajos citados

- Asim, M., & Yoes, J. R. (1979). NPRA Annual Meeting. *AM*, (págs. 87-59,).
- Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., & Vrinat, M. (2003). *Catal. Today*, 86, 5.
- Daage, M., & Chianelli, R. (1994). Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis*, 149, 414-427.
- Elliard, P. L., Sandoval, R. J., M., D.-E. J., & A., G. (2006). *AMIDIQ. Vol. 5, No. 3*, (págs. 237-244).
- Favenec, J. P. (2005). Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today*, 106, 2-9.
- Fornasiero, P., Di Monte, R., Ganga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., y otros. (1995). *J. Catal.*, 151, 168.
- Furimsky, E., & Massoth, F. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52, 381-495.
- Grange, P., & Vanhaeren, X. (1997.). Hydrotreating catalysts an old story with new challenges. *Catalysis Today*, 36, 375-391.
- Hadi, A., & Yaacob, I. C.-1. (2004). *Catal. Today*, 96, 165-170.
- Haneda, M., & Bull. (1973). *Chem.Soc. Jpn.*, 1279, 66.
- Hidrodesulfuración*. (s.f.). Recuperado el 16 de septiembre de 2013, de <http://hidrodesulfuracion.blogspot.mx/>
- Houlla, M. D., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., De Beer, V. H., Gates, B., y otros. (1980). *J. Catal*, 61, 523.
- Huirache-Acuña, R. e. (2006). "Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis*, 304, 124-130.
- Kabe, T., Ishihara, A., & Qian, W. (1999). Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. . *Kodansha and WILEY-VCH*. , 4-6, 36-37,350-352.
- Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., & Pannisod, P. (1986). The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 102, 275-288.
- Linarte, R., & Blanco, J. (1976). "*Catálisis: Fundamentos y Aplicación Industriales*". Mexico: Trillas.

- Nava, H., Pedraza, P., & A. G. (2005). "Níkel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysis prepared in situ activation of tri-metallic(Ni- Mo-W) alkylthiomolybdotungstates". *Catalysis Letters*, 99, 65-70.
- Olivas, A., Avalos, M., & Fuentes, S. (2000). Evolution of Crystalline phases in Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *Materials Letters*, 43, 1-5.
- P., F., R., D. M., G., G. R., J., K., S., M., A., T., y otros. (1995). *J. Catal.*, 151, 168.
- Park, Y., Oh, E., & H., R. (1997). Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrodenitrogenation of Pyridine. 36 (5083-5089), *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Pecoraro, T., & Chianelli, R. R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67, 430-445.
- Pinzón, H., Centeno, A., & Giraldo, A. (2000). Centro de Investigaciones en Catálisis. 104.
- Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., K., R., Soled, S., y otros. (2001). "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. . *Akzo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co.*, 1-15.
- Prins, R., De Beer, H. J., & y Somorjai, G. A. (1989). *Catal. Review Science and Engineering*. (31), 1-14.
- Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., & Kabe, T. (1997). Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using a <sup>35</sup>S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis*, 170, 286-294.
- R. Huirache-Acuña, B. P.-M. (2013). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W/SBA-16 catalysts: Effect of Mo/(Mo+W) ratio and P addition, Unpublished Results .
- Ramirez, J., Rayo, P., & Gutiérrez, A. (2005). "Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides". *Catalysis Today*, 109, 54-60.
- Rodriguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Li, S. Y., & Hrbek, J. J. (1999). *Physical Chemical*. 103, 8310-8318.
- Rodriguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Li, S. Y., & Hrbek, J. J. (1999). *Physical Chemical*. 103, 8310-8318.
- Shao-Wei, B. 1., Yu-Liang, Z., Hui-Ling, L., Yu, Y., Yan-Lin, S., & Wei-Guo, S. (2010).  $\gamma$ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 289-293.
- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., H., H. T., & L., R. K. (2001). Nickel Molybdotungstate hydrotreating catalysts. *US Patent No. 6, 760 B1.*, 299.
- Stiefel, E. I., Pan, Wie-Hin, Chianelli, R. R., & Ho, T. C. (1986). Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. *US Patent*, 4581, 125.

- Takatsuka, T., Inoue, S., & Y., W. (1997). Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today*, 39: 69-75.
- Trovarelli, A., Leitenburg, C., & Boaro, M. (1999). *Catal. Today*, 50, 353-367.
- Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramirez, J., & Massoth, F. (1994). *Catalysis Letters*. 26, 25-35 .
- Whitehurst, D. D., Isoda, T., & Mochida, I. (1998). Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. *Advances in Catalysis. Academic Press*, 42, 345.
- Yao, H. C., & Yu, Y. Y. (1984). Ceria in automotive exhaust catalysts. *Journal of Catalysis*, 86, 254-265.
- Zhiming, Z., Tianying, Z., Zhenmin, C., & Weikang, Y. (2010). Preparation of Catalyst for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1.
- Asim, M., & Yoes, J. R. (1979). NPRA Annual Meeting. *AM*, (pp. 87-59,).
- Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., & Vrinat, M. (2003). *Catal. Today*, 86, 5.
- Daage, M., & Chianelli, R. (1994). Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis*, 149, 414-427.
- Elliard, P. L., Sandoval, R. J., M., D.-E. J., & A., G. (2006). *AMIDIQ. Vol. 5, No. 3*, (pp. 237-244).
- Favennec, J. P. (2005). Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today*, 106, 2-9.
- Fornasiero, P., Di Monte, R., Ganga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., et al. (1995). *J. Catal.*, 151, 168.
- Furimsky, E., & Massoth, F. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52, 381-495.
- Grange, P., & Vanhaeren, X. (1997.). Hydrotreating catalysts an old story with new challenges. *Catalysis Today*, 36, 375-391.
- Hadi, A., & Yaacob, I. C.-1. (2004). *Catal. Today*, 96, 165-170.
- Haneda, M., & Bull. (1973). *Chem.Soc. Jpn.*, 1279, 66.
- Hidrodesulfuracion*. (n.d.). Retrieved septiembre 16, 2013, from <http://hidrodesulfuracion.blogspot.mx/>
- Houlla, M. D., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., De Beer, V. H., Gates, B., et al. (1980). *J Catal*, 61, 523.

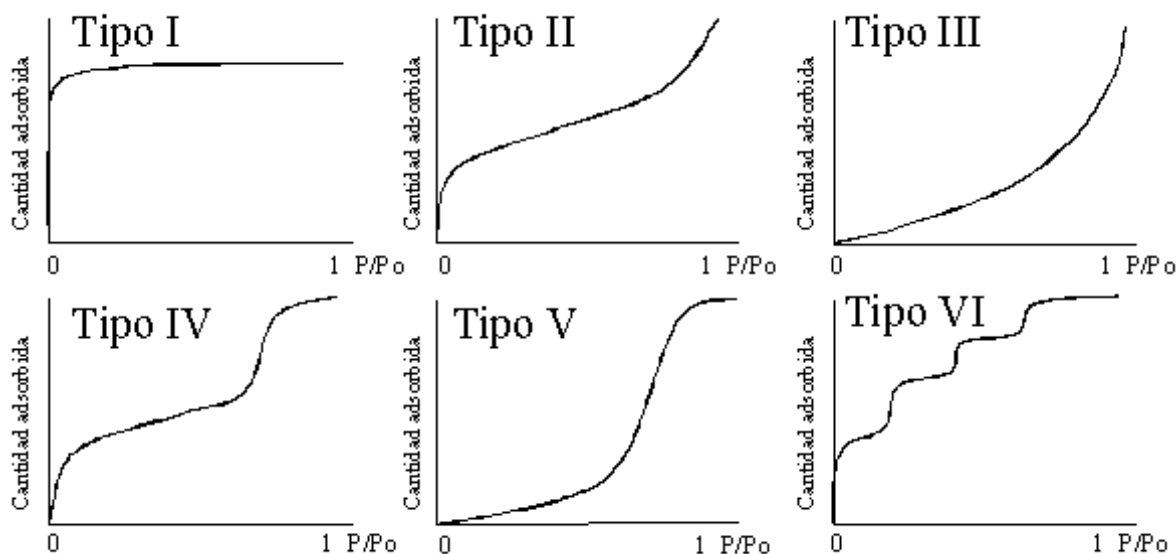
- Huirache-Acuña, R. e. (2006). "Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis*, 304, 124-130.
- Kabe, T., Ishihara, A., & Qian, W. (1999). Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. . Kodansha and WILEY-VCH. , 4-6, 36-37,350-352.*
- Ledoux, M. J., Micraux, O., Agostini, G., & Pannisod, P. (1986). The influence of sulfide structures on the hydrodesulfurization activity of carbon-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 102, 275-288.
- Linarte, R., & Blanco, J. (1976). "*Catálisis: Fundamentos y Aplicación Industriales*". Mexico: Trillas.
- Nava, H., Pedraza, P., & A. G. (2005). "Níkel-Molybdenum-Tungsten Sulphide Catalysis prepared in situ activation of tri-metalic(Ni- Mo-W) alkylthiomolybdotungstates". *Catalysis Letters*, 99, 65-70.
- Olivas, A., Avalos, M., & Fuentes, S. (2000). Evolution of Crystalline phases in Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *Materials Letters*, 43, 1-5.
- P., F., R., D. M., G., G. R., J., K., S., M., A., T., et al. (1995). *J. Catal.*, 151, 168.
- Park, Y., Oh, E., & H., R. (1997). Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Hydrodenitrogenation of Pyridine. 36 (5083-5089), *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Pecoraro, T., & Chianelli, R. R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67, 430-445.
- Pinzón, H., Centeno , A., & Giraldo, A. (2000). *Centro de Investigaciones en Catálisis*. 104.
- Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., K., R., Soled, S., et al. (2001). "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY. . *Akzo-Nobel Catalysts, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co.*, 1-15.
- Prins, R., De Beer, H. J., & y Somorjai, G. A. (1989). *Catal. Review Science and Engineering*. (31), 1-14.
- Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Tsuzuki, T., Godo, M., & Kabe, T. (1997). Elucidation of Behavior of Sulfur on Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using a <sup>35</sup>S Radioisotope Pulse Tracer Method. *Journal of Catalysis*, 170, 286-294.
- R. Huirache-Acuña, B. P.-M. (2013). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W/SBA-16 catalysts: Effect of Mo/(Mo+W) ratio and P addition, Unpublished Results .
- Ramirez, J., Rayo, P., & Gutiérrez, A. (2005). "Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides". *Catalysis Today*, 109, 54-60.
- Rodriguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Li, S. Y., & Hrbek, J. J. (1999). *Physical Chemical*. 103, 8310-8318.

- Rodriguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Li, S. Y., & Hrbek, J. J. (1999). *Physical Chemical*. 103, 8310-8318.
- Shao-Wei, B. 1., Yu-Liang, Z., Hui-Ling, L., Yu, Y., Yan-Lin, S., & Wei-Guo, S. (2010).  $\gamma$ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 289-293.
- Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., H., H. T., & L., R. K. (2001). Nickel Molybdo-tungstate hydrotreating catalysts. *US Patent No. 6, 760 B1.*, 299.
- Stiefel, E. I., Pan, Wie-Hin, Chianelli, R. R., & Ho, T. C. (1986). Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiomallate precursors. *US Patent, 4581*, 125.
- Takatsuka, T., Inoue, S., & Y., W. (1997). Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catalysis Today*, 39: 69-75.
- Trovarelli, A., Leitenburg, C., & Boaro, M. (1999). *Catal. Today*, 50, 353-367.
- Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramirez, J., & Massoth, F. (1994). *Catalysis Letters*. 26, 25-35 .
- Whitehurst, D. D., Isoda, T., & Mochida, I. (1998). Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds. *Advances in Catalysis. Academic Press*, 42, 345.
- Yao, H. C., & Yu, Y. Y. (1984). Ceria in automotive exhaust catalysts. *Journal of Catalysis*, 86, 254-265.
- Zhiming, Z., Tianying, Z., Zhenmin, C., & Weikang, Y. (2010). Preparation of Catalyst for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1.

## XII. Apéndices

### 12.1.- APÉNDICE 1.-Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción.

En las experiencias de adsorción la presencia de poros conduce a diversas formas característica de isothermas que han sido clasificadas en seis tipos generales de acuerdo al método BET, las cuales son mostradas en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Tipos de isoterma de adsorción-desorción.

**Tipo I.** La isoterma de Langmuir. Propia de sólidos microporosos y de procesos de quimisorción.

**Tipo II.** Se presenta en sólidos microporosos.

**Tipo III.** Se presenta en sólidos no porosos, es poco frecuente, puede presentarse en sólido de cualquier porosidad, con la particularidad de que las moléculas de adsorbato interactúan con mayor fuerza entre sí que con la superficie adsorbente.

**Tipo IV.** Isooterma asociada a la condensación capilar en mesoporosos.

**Tipo V.** Isooterma propia de sólidos mesoporosos, sin condensación capilar, con forma de poros cilíndricos, es un derivado del tipo III.

**Tipo VI.** Esta isoterma no es frecuente de usar. Este tipo de adsorción en escalinatas ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

