



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“MODIFICACIÓN DE SOPORTES DE ALÚMINA CON  
 $H_2SO_4$  Y  $H_3PO_4$  Y SU INFLUENCIA EN LA HDS DE  
DBT”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO**

**PRESENTA  
ERICK ALBERTO RAMÍREZ SÁNCHEZ**

**DIRECTOR EXTERNO DE TESIS:  
DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO**

**DIRECTOR INTERNO DE TESIS  
M.C. RENÉ HERNÁNDEZ MENDOZA**

**CIUDAD DE MÉXICO**

**MARZO 2019**



SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas\*  
\*40 Aniversario del CECyT 15 Diódoro Antúnez Echegaray\*  
\*30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Cómputo\*  
\*25 Aniversario de la Escuela Superior de Cómputo\*

T-110-18

Ciudad de México, a 28 de noviembre de 2018.

Al C. Pasante:  
**ERICK ALBERTO RAMÍREZ SÁNCHEZ**

Boleta:  
**2011320510**

Carrera:  
**IQP**


Generación:  
**2010-2014**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Ing. René Hernández Mendoza** y el **Dr. José Antonio Toledo Antonio** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

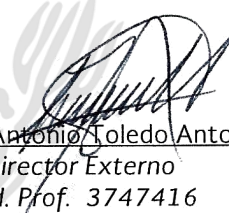
**“Modificación de soportes de alúmina con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  y su influencia en la HDS de DBT”**

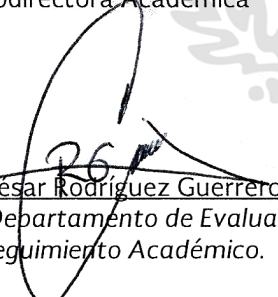
Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Antecedentes bibliográficos.  
III.- Metodología experimental.  
IV.- Resultados y discusiones.  
Conclusiones.  
Referencias.


Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

  
Ing. René Hernández Mendoza  
Director Interno  
Ced. Prof. 411848

  
Dr. José Antonio Toledo Antonio  
Director Externo  
Ced. Prof. 3747416

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación  
y Seguimiento Académico.

  
M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

**Folio**  
T-DEySA-110-18

**Asunto**  
Autorización de Impresión

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

CDMX, 19 de febrero de 2019

**Pasante**  
ERICK ALBERTO RAMÍREZ SÁNCHEZ  
PRESENTE

**Boleta**  
2011320510

**Programa Académico**  
I.Q.P.


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

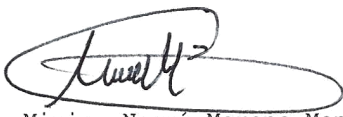
"Modificación de soportes de alúmina con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  y su influencia en la HDS de DBT"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente  
**JURADO**

  
Ing. René Hernández Mendoza  
Presidente

  
M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
Secretario

  
Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel  
Vocal 1

  
Dr. Octavio Elizalde Solís  
Vocal 2

  
Dr. José Antonio Toledo Antonio  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar  
CRG/mlcp

**Folio**  
T-DEySA-110-18

**Asunto**  
Cesión de derechos

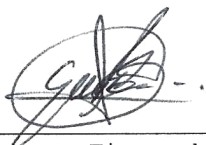
CDMX, 19 de febrero de 2019

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Erick Alberto Ramírez Sánchez** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Petrolera** con número de Boleta: **2011320510**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Ing. René Hernández Mendoza**, ceden los derechos del trabajo: **"Modificación de soportes de alúmina con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  y su influencia en la HDS de DBT"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

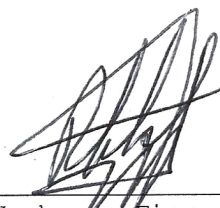
Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **evik.16@hotmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e



Nombre y Firma del/la  
estudiante

*Erick Alberto Ramírez Sánchez*



Nombre y Firma  
Del/la director(a)

*Ing. René Hernández Mendoza*

## DEDICATORIA

Dedico la presente tesis a mis padres:

**Erica Lucia Sánchez Pérez**  
**José Alberto Ramírez Buen día**

Por su valioso amor y su apoyo constante.

A mis hermanos:

**José David Ramírez Sánchez**  
**Héctor Iván Ramírez Sánchez**

Por estar siempre presentes en mis logros

A mis abuelos:

**Fermín Ramírez**  
**Anselma Buen día**  
**Arturo Sánchez**  
**Paula Pérez**

Por su pasión y tolerancia en mi aprendizaje diario

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de Tesis:

**Dr. José Antonio Toledo Antonio**

Por su gran apoyo en todos los aspectos y sobre todo por su comprensión y consejos para realizar este proyecto.

A mis compañeros y amigos que son parte de mi logro dentro del Instituto Mexicano del Petróleo



## ÍNDICE

Abreviaturas y símbolo .....	3
Lista de tablas y figuras .....	5
Resumen .....	8
Introducción .....	9
Capítulo I. Generalidades .....	16
1.1. Objetivo general .....	16
1.2. Objetivos particulares .....	16
1.3. Técnicas de caracterización .....	16
1.3.1. Fisisorción de nitrógeno (método BET) .....	16
1.3.2. Microanálisis por sonda de electrones (EDS) .....	18
1.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) ....	20
1.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	21
Capítulo II. Antecedentes bibliográficos .....	23
2.1 Hidrotratamiento .....	23
2.1.1. Hidrodesulfuración .....	24
2.2. Catalizadores .....	26
2.2.1. Clasificación de los catalizadores .....	26
2.2.2. Componentes de un catalizador sólido .....	27
2.2.3. Catalizadores para el proceso de HDS .....	28
2.2.4. Propiedades ácido-básicas .....	29
2.2.5. Estado oxidado .....	30
2.2.6. Proceso de sulfuración .....	31
2.3. Reactividad de los compuestos de azufre .....	32
2.3.1. Mecanismo de reacción de molécula modelo (DBT) .....	33



2.3.2. Proceso catalítico de hidrodesulfuración de la molécula modelo (DBT)	34
2.3.3. Identificación de los productos de reacción de la HDS del DBT en hexadecano	36
2.4. El Diésel	37
2.5. Aditivo orgánico (ácido tioglicólico)	38
Capítulo III. Metodología experimental	40
3.1. Síntesis de soportes	40
3.2. Síntesis de catalizadores e impregnación de aditivo orgánico (TGA)	42
3.2.1. Proceso de sulfuración de catalizadores	44
3.3. Equipo y metodología utilizada en la caracterización de catalizadores	45
3.3.1. Fisorción de nitrógeno (método BET)	45
3.3.2. Microanálisis por sonda de electrones (EDS)	45
3.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis)	45
3.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	46
3.4. Evaluación catalítica en reacción de HDS de DBT	46
3.4.1. Condiciones de reacción para HDS de DBT	47
3.4.2. Procedimiento de reacción de HDS de DBT	48
Capítulo IV Resultados y discusiones	50
4.1 Fisorción de N <sub>2</sub> (caracterización textural)	50
4.2 Microanálisis por sonda de electrones “EDS”	54
4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa “UV-vis”	56
4.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X “XPS”	65
4.5 Evaluación catalítica	70
Conclusiones	78
Referencias	79



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Abreviaturas	Significado
°C	Grados Centígrados
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Alúmina
BCH	Biciclohexil
BET	Brauner-Emmet-Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
CTLM	Complejo de Transferencia de carga ligando metal
DBT	Dibenzotiofeno
EDS	Microanálisis por sonda de electrones
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalación
HDN	Hidrodensitrogenación
HDO	Hidrodeseoxigenación
HDS	Hidrodeshulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
g	gramos
mg	miligramos
ml	mililitros
Mo	molibdeno
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno





MoO <sub>x</sub>	Óxidos de molibdeno
MoP	Sistema molibdeno-fosforo
MoS	Sistema molibdeno-azufre
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NO <sub>x</sub>	Óxido nitroso
nm	nanómetros
O	oxígeno
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaria de Energía
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
TA	Temperatura ambiente
TGA	Ácido Tioglicólico
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
UBA	Ultra bajo en azufre
UV-vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Fracciones de petróleo crudo	10
Tabla 2	Características de diversos de aceites crudos	11
Tabla 3	Compuestos azufrados presentes en el petróleo	11
Tabla 4	Emisiones de SO <sub>2</sub> por fuente en la zona metropolitana de México en 2005	13
Tabla 5	Contenido de azufre permitido en los combustibles fósiles mexicanos	13
Tabla 6	Orden de reactividad de los compuestos de azufre presentes en el petróleo	33
Tabla 7	Propiedades fisicoquímicas de PEMEX Diésel	37
Tabla 8	Propiedades fisicoquímicas del Ácido Tioglicólico	38
Tabla 9	Condiciones de operación de reactor PARR	48
Tabla 10	Propiedades texturales de los materiales	53
Tabla 11	Distribución de tamaño de poro del soporte (%volumen)	54
Tabla 12	Distribución de tamaño de poro del catalizador (%volumen)	54
Tabla 13	Composición química de muestras con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55
Tabla 14	Composición química de muestras con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	55
Tabla 15	Tabla comparativa de los resultados del porcentaje de participación y distribución de las especies de molibdeno encontradas en los catalizadores.	65
Tabla 16	Valores centrados de energía de enlace para cada catalizador	69
Tabla 17	Constante cinética y rendimientos de la evaluación catalítica	76



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Consumo mundial de energía primaria, 2008 (Millones de toneladas de petróleo equivalente)	9
Figura 2	Tipos de isothermas adsorción-desorción	17
Figura 3	Esquema del principio del microanálisis por sonda de electrones	18
Figura 4	Dispersión elástica	19
Figura 5	Dispersión inelástica	19
Figura 6	Espectro electromagnético	20
Figura 7	Transiciones electrónicas involucradas en la espectroscopia UV-Vis	21
Figura 8	Diagrama de proceso típico de hidrodesulfuración	25
Figura 9	Sitios Saturados	30
Figura 10	Sitios Vacantes	30
Figura 11	Estructura de las especies octaédricas del óxido de molibdeno	32
Figura 12	Estructura de las especies tetraédricas de especies sulfurados de Mo	32
Figura 13	Estructura de la monocapa sulfurada	32
Figura 14	Mecanismo de reacción	34
Figura 15	Acoplamiento plano a través de los enlaces $\pi$ de la parte aromática	35
Figura 16	Mecanismo de ruptura del enlace C-S en la hidrogenólisis sobre MoS <sub>2</sub>	36
Figura 17	Distribución de reactivos y productos en la cinética de HDS del DBT	36
Figura 18	Fórmula semidesarrollada del ácido tioglicólico	38
Figura 19	Estructura de la especie Mo <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (TGA) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39
Figura 20	Estructura de la especie Mo <sup>V</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TGA) <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	39
Figura 21	Diagrama de flujo para la preparación de soportes modificados superficialmente con S y P	41
Figura 22	Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores impregnados con Mo y modificados con ácido tioglicólico (TGA)	43
Figura 23	Esquema del reactor tubular de vidrio con lecho poroso utilizado en la activación de los catalizadores.	44
Figura 24	Esquema de reacción	47



Figura 25	Isoterma de adsorción-desorción de muestra modificada con $H_2SO_4$	51
Figura 26	Isoterma de adsorción-desorción de muestras modificada con $H_3PO_4$	51
Figura 27	Distribución de volumen de poro para muestra modificada con $H_2SO_4$	52
Figura 28	Distribución de volumen de poro para muestras modificadas con $H_3PO_4$	53
Figura 29	Molibdeno en coordinación tetraédrica	57
Figura 30	Molibdeno en coordinación octaédrica	57
Figura 31	Gráfica representativa de espectro Uv-vis al adicionar el aditivo.	57
Figura 32	Espectro Uv-vis de la muestra Mo/S-Al	58
Figura 33	Espectro Uv-vis de la muestra TGA-Mo/S-Al	59
Figura 34	Comparación del espectro UV-visible de las muestras Mo/S-Al y TGA-Mo/S-Al	60
Figura 35	Molibdeno en coordinación octaédrica con enlace Mo-S	61
Figura 36	Molibdeno en coordinación octaédrica parcialmente reducida con enlace Mo-S	61
Figura 37	Molibdeno enlazado a una molécula de TGA (1:1)	61
Figura 38	Espectro Uv-vis de la muestra Mo/P-Al	62
Figura 39	Comparación del espectro UV-visible de las muestras Mo/P-Al y TGA-Mo/P-Al	64
Figura 40	Espectro XPS de catalizadores con soportes modificados con ácido sulfúrico	66
Figura 41	Espectro XPS de catalizadores con soportes modificados con ácido fosfórico.	66
Figura 42	Espectro XPS de catalizadores con TGA en soporte modificado con ácido sulfúrico	67
Figura 43	Espectro XPS de catalizadores con TGA en soporte modificado con ácido fosfórico.	68
Figura 44	Evaluación representativa para el cálculo de la constante cinética	72
Figura 45	Conversión vs rendimiento del catalizador Mo/S-Al	73
Figura 46	Conversión vs rendimiento del catalizador Mo/P-Al	74
Figura 47	Conversión vs rendimiento del catalizador TGA-Mo/S-Al	75
Figura 48	Conversión vs rendimiento del catalizador TGA-Mo/P-Al	75



## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad de catalizadores para HDS. Se realizó la modificación del área superficial de soportes de alúmina mediante la impregnación de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) para cada soporte ( $\gamma$ -alúmina); posteriormente se adicionó la fase activa de Molibdeno (Mo) a cada soporte a una concentración de 14% peso de Mo y después de un tratamiento térmico de calcinación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se adicionó ácido tioglicólico como aditivo orgánico al catalizador con una relación molar TGA/Mo =1. La evaluación del desempeño catalítico se realizó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor por lotes a condiciones típicas del proceso de hidrodesulfuración,  $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70\text{ Kg/cm}^2$ , manteniendo la agitación a 1200 rpm, en una solución de 60 ml de hexadecano en el que se disolvió 0.18 g de DBT. La adición del aditivo orgánico (TGA) incrementó la actividad catalítica del catalizador modificado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mientras que la actividad catalítica disminuyó con la adición de TGA cuando el catalizador fue modificado con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . El cambio en el desempeño catalítico se debió a un incremento en la actividad hidrogenante en el catalizador modificado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los catalizadores modificados y no modificados con aditivo orgánico se caracterizaron por diversas técnicas, tales como, Fisorción de Nitrógeno (Método BET), Microanálisis por sonda de electrones (EDS), Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) y Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).



## INTRODUCCIÓN

La generación de energía a partir del petróleo es la actividad económica más importante del mundo, el petróleo representa el 36,4% del consumo de energía de todo el planeta [1]. Fuentes de energía como el petróleo, el gas natural y el carbón representa, aún en este siglo, los principales combustibles para cubrir las necesidades de la sociedad actual como se ejemplifica en la Figura 1.

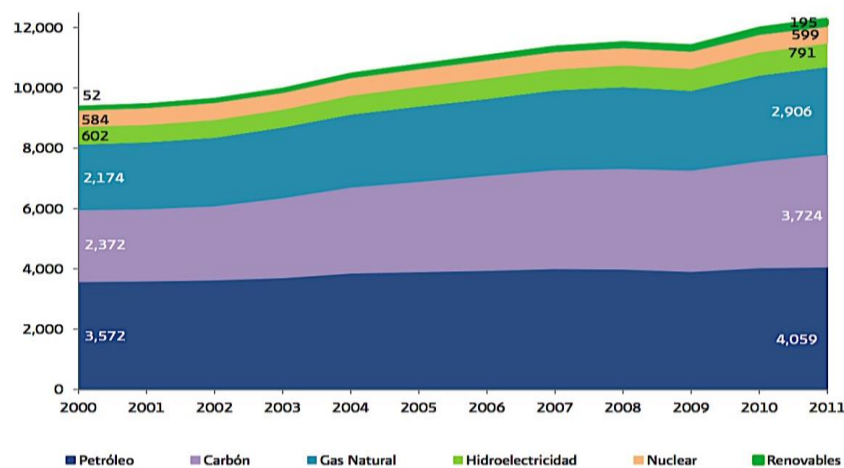


Figura 1. Consumo mundial de energía primaria, 2008 (Millones de toneladas de petróleo crudo equivalente).

En México cerca del 88% de la energía primaria que se consumen proviene del petróleo, por tal motivo es la principal fuente de insumos para generar energía eléctrica y permitir la producción de combustibles para los sectores de transporte e industria [2].

Dentro de la riqueza y diversidad de recursos naturales con los que cuenta México, las vastas reservas de petróleo son, indudablemente, uno de los elementos de mayor relevancia y proyección. Este petróleo una vez explotado y transformado, no sólo permite satisfacer gran parte de las necesidades energéticas, tanto del sector productivo como del sector residencial en el país, sino que también ha demostrado ser un elemento fundamental para apuntalar el crecimiento y desarrollo económico de nuestro país [3].

Los tipos de petróleo que se extraen en México se engloban básicamente entre diferentes tipos: Olmeca, Istmo y Maya, los cuales poseen las siguientes propiedades habituales [4].



1. Olmeca: Petróleo crudo superligero con gravedad API de 39.3° y contenido de azufre de 0.8 % peso.
2. Istmo: Petróleo crudo ligero con gravedad API de 33.6° y contenido de azufre de 1.3 % peso.
3. Maya: Petróleo crudo pesado con gravedad API de 22° y contenido de azufre de 3.3 % peso.

Los diferentes cortes derivados del petróleo se obtienen gracias al principio que rige la diferencia que existe entre los puntos de ebullición de cada uno de los compuestos contenidos en la mezcla de hidrocarburos. Los principales productos derivados del petróleo con sus respectivos puntos de ebullición se muestra en la Tabla 1.

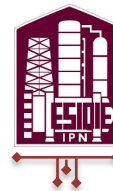
**Tabla 1. Fracciones del petróleo crudo de acuerdo con su temperatura de ebullición.**

Butanos y más ligeros	Gasolina	Nafta	Kerosenos	Gasóleos ligeros	Gasóleos pesados	Residuo
< 32 °C	32-104 °C	104-157 °C	157-232 °C	232-343 °C	343-426 °C	>426 °C

La refinación del petróleo abarca también un proceso denominado hidrotratamiento, cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm<sup>2</sup>, en presencia de hidrógeno y un catalizador [5].

El hidrotratamiento catalítico se puede llevar a cabo en reactores de lecho fijo, en donde la carga y el hidrógeno se ponen en contacto dentro del reactor, bajo la presencia de un catalizador a ciertas condiciones de operación.

La presencia de azufre en las corrientes derivadas del petróleo es uno de los principales problemas que provoca, además de contaminación ambiental, problemas en el proceso tales como: corrosión en el equipos, tubería y deterioro de la calidad del producto refinado sin dejar de lado que actualmente se está obteniendo cada vez crudos más pesados, es decir, con mayor cantidad de impurezas.





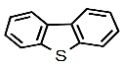
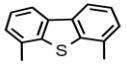
En la Tabla 2 se muestra que adicionalmente a la gravedad API baja, los diferentes tipos de crudos que manifiestan otras propiedades en común, incluyendo contenidos altos de metales, nitrógeno y azufre.

Tabla 2. Características de diversos crudos [6].

Tipos de crudo de acuerdo con su Gravedad API					
Propiedades	Superligero	Ligero	Medio	Pesado	Ultra-pesado
Gravedad, API	70-57	52-37	37-20	20-10	Menor que 10
Azufre, % peso	Menor que 0.1	0.1- 1.5	1.5-4.0	Mayor o igual a 4.0	~
Metales (Ni y V), ppm		Menor que 10	10-90	Mayor o igual a 300	~

La cantidad de azufre del petróleo puede determinar si se presenta un crudo pesado o ligero, lo cual repercute directamente en su calidad, su manera de procesar y su valor monetario. El azufre se encuentra afín con las moléculas de carbono formando compuestos tales como el ácido sulfhídrico, mercaptano, bisulfuro, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofenos, etcétera. En la Tabla 3 se muestrales las estructuras químicas de algunos compuestos de azufre que contiene el petróleo [7].

Tabla.3. Compuestos azufrados presentes en el petróleo [7].

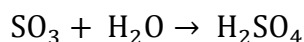
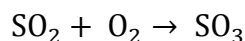
Nombre	Estructura
Mercaptanos	$R - SH$
Disulfuros	$R - S - S - R'$
Sulfuros	$R - S - R'$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofeno	
4,6-Dimetildibenzotiofeno	





El azufre se encuentra en la atmósfera, como mínimo, en tres formas  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y el anhídrido sulfuroso  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , especies que con carácter general intervienen en el ciclo del azufre. La formación de  $\text{SO}_2$  por combustión de carburantes fósiles es, sin duda, una de las principales fuentes de contaminación. Ambas formas de azufre atmosférico ejercen efectos perjudiciales en el ambiente. El azufre en forma gaseosa ( $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) es conducida muy rápidamente a la atmósfera y principalmente el gas  $\text{SO}_2$  está implicado en la producción de lluvia ácida [8].

El interés de los compuestos de azufre, como contaminantes, se centra sobre todo en el  $\text{SO}_2$  y sus reacciones en la atmósfera. El  $\text{SO}_2$  se oxida con el oxígeno atmosférico y el  $\text{SO}_3$  formado reacciona con vapor de agua produciendo ácido sulfúrico.



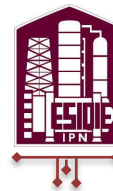
La reacción de oxidación es muy lenta, pero puede acelerarse por diferentes vías como son: la oxidación catalítica y la oxidación fotoquímica.

- Oxidación catalítica: diferentes compuestos actúan como catalizadores en esta reacción, acelerándola: óxido de nitrógeno y los metales como hierro y magnesio.
- Oxidación fotoquímica: el  $\text{SO}_2$  puede ser foto oxidado a ácido sulfúrico en presencia de vapor de agua por acción de la radiación solar y más rápidamente en presencia de hidrocarburos, dióxido de nitrógeno o compuestos de hierro o manganeso. Esta es una de las reacciones más importantes en atmósferas contaminadas [9].

El ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , da lugar a la denominada lluvia ácida cuyo pH desciende por debajo de 4. Los efectos principales de la lluvia ácida son principalmente tres.

- Acidificación de fuentes naturales del agua, afectando a la fauna acuática y al plancton.
- Lixiviación de los nutrientes del suelo, afectando cosechas y bosques.
- Aumento de la corrosión de equipos, tubería, material metálico industrial etc.

En particular, los compuestos orgánicos azufrados contenidos en diésel se convierten a dióxido de azufre durante la combustión, el cual además de disminuir la eficiencia de los convertidores catalíticos es un serio contaminante cuando es liberado al aire.



En la Tabla 4 se muestra las emisiones de dióxido de azufre anuales en las zonas metropolitanas de México [10].

**Tabla 4. Emisiones de SO<sub>2</sub> por fuente en la zona metropolitana de México en 2005 [10].**

Ciudad	Fuente	Dióxido de azufre (Toneladas por año)
Guadalajara	Industria	5506
	Transporte	2461
	Total	8067
Monterrey	Generación de electricidad	3432
	Industria	24.565
	Transporte	2469
	Total	30.466
Valle de México	Generación de electricidad	103
	Industria	15.567
	Servicios	3587
	Transporte	5167
	Total	24414

En México, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), señala en su norma NOM-86-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 los contenidos máximos permisibles en combustibles de origen fósil, para el diésel se observa que el contenido máximo permitido es de 15 ppm. En la Tabla 5 se muestra el contenido de azufre para diferentes combustibles mexicanos [11].

**Tabla 5. Contenido de azufre permitido en los combustibles fósiles mexicanos. [11].**

Combustible	Contenido máximo de azufre (ppm)
Diésel	15
Pemex Magna	30 a 80
Pemex Premium	30



Actualmente, las principales preocupaciones a nivel mundial es el crecimiento del índice de contaminación en todos los aspectos de la naturaleza, como son: el aire, agua y tierra, las cuales está directamente vinculadas con las actividades industriales pendientes por satisfacer las necesidades de la actual sociedad.

Durante muchas décadas, la economía de México ha y sigue disfrutando, en gran parte de sus ingresos por la venta de petróleo y sus derivados, por lo que la industria petrolera es de vital importancia para mantener una estabilidad económica en el país. Sin embargo, a las actividades relacionadas con el petróleo como son: la exploración, explotación y refinación del petróleo se les argumentan como la principal responsable de la contaminación ambiental, cambio climático y extinción de especies.

El gobierno mexicano siendo consciente de estos hechos se ha preocupado por la producción deliberada de agentes contaminantes provenientes del proceso de refinación del petróleo lo que ha reglamentado normas ambientales y especificaciones de calidad de aire más exigentes, por lo tanto, la calidad de los productos derivados del petróleo debe ser más limpia, es decir, con menos contaminantes. Por esta razón el desarrollo de nuevas tecnologías en diferentes ramas de la ingeniería química es primordial para la solución a este problema.

Para lograr este objetivo, las refinerías deben desarrollar procesos alternativos que representen bajos costos de operación e inversión y que alternadamente permitan cumplir satisfactoriamente con las normas ambientales cada vez más rigurosas a nivel mundial.

Para eliminar este tipo de compuestos y cumplir con la legislación ambiental, se han planteado diferentes estrategias, en donde los puntos más importantes de dichas estrategias son las siguientes:

- Mejorar la actividad catalítica mediante una nueva formulación de catalizadores.
- Modificar las condiciones de reacción y de proceso en una planta convencional de HDS.
- Diseñar nuevas configuraciones de reactores.
- Desarrollar nuevos procesos.



En cuanto a la mejora de la actividad catalítica, se han desarrollado un gran número de investigaciones donde se plantean cambios en el método de preparación de los catalizadores [12]. Por esta razón, la industria petrolera ha impulsado el desarrollo de nuevas líneas de investigación enfocadas a cumplir con la legislación ambiental dentro del ámbito de la actividad catalítica.

Según Vrinat; el camino que se debe de tomar es el de modificar o cambiar el método de preparación de catalizadores [13], así como el efecto de diversos soportes en la actividad y estructura de los sulfuros metálicos como son el cobalto, molibdeno, níquel y tungsteno utilizados en la preparación de catalizadores del proceso de hidrotratamiento. Es así como este proyecto pretende estudiar el efecto que provoca sintetizar catalizadores modificando soporte para posteriormente añadir un compuesto orgánico y así adquirir el tipo y la densidad de sitios activos necesarios para efectuar el proceso de hidrosulfuración y obtener combustibles con baja cantidad de azufre y a su vez represente una disminución del costo relacionado con la síntesis de catalizadores y el proceso de hidrotratamiento

Este trabajo se divide en cuatro capítulos: en el Capítulo I se presentan los objetivos generales y particulares de este proyecto de investigación, así como los principios de las técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores, en el Capítulo II se resume la información de la revisión bibliográfica utilizada para comprender el efecto de la modificación del soporte con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ , así como también la interacción entre el Molibdeno y el soporte al añadir un aditivo orgánico y consecuentemente el efecto en la reacción de HDS de DBT.

En el Capítulo III se hace la descripción del método experimental desarrollado para la síntesis de soportes y catalizadores. También, se explican los equipos utilizados en la caracterización fisicoquímica y como se llevó a cabo el desempeño catalítico de cada catalizador en la reacción de HDS de DBT.

En el Capítulo IV se presentan las interpretaciones y discusiones de los resultados obtenidos a partir de los datos relacionados con el desempeño catalítico de la reacción de HDS de DBT y la caracterización fisicoquímica de los catalizadores con y sin aditivo orgánico. Por último, en el Capítulo V se concluyen los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de cada catalizador comparando la actividad catalítica de un catalizador con y sin aditivo orgánico estudiados en este proyecto de investigación.



# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

---

### 1.1. Objetivo general

Establecer la influencia de la modificación del soporte de alúmina con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ , en la formulación de catalizadores de HDS, y el efecto de la incorporación de un aditivo orgánico en la dispersión de las fases activas, así como en su desempeño catalítico en la reacción de HDS de DBT.

### 1.2. Objetivos particulares

- Modificación superficial de soportes con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ .
- Dispersión de fases activas de los catalizadores modificados con aditivo orgánico (TGA)
- Caracterización de los catalizadores mediante las técnicas de Fisisorción de Nitrógeno (Método BET), Microanálisis por sonda de electrones (EDS), Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) y Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- Evaluación del comportamiento catalítico de los catalizadores en la reacción HDS de DBT.

### 1.3. . Técnicas de caracterización

#### 1.3.1 Fisisorción de nitrógeno (método BET)

Esta técnica de caracterización permite determinar las siguientes propiedades texturales: el área superficial, distribución de tamaño de diámetro de poro y volumen total de poro a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

Generalmente se realiza mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reaccione con el sólido, en este caso el nitrógeno. La utilización de un gas

para estas mediciones está basada en las propiedades que tienen las moléculas de un gas por ser atraídas por la superficie de cualquier sólido formando una interfase, donde la capa adsorbida puede eliminarse por simple evacuación., este fenómeno describe el proceso de adsorción y constituye el principio del método descrito por Brunauer, Emmet y Teller (BET). [14].

Se generan los datos de adsorción del gas, midiendo en el equilibrio, el volumen de  $N_2$  adsorbido o desorbido a 77 K como una función de la presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  la presión saturada en el equilibrio. La forma de la gráfica  $V_{des}$  o  $V_{ads}$  versus  $P/P_0$  varía en la forma (pendientes) y el tamaño, dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción fueron clasificadas por Brunauer-Emmet-Teller de acuerdo con el tamaño de poro, en la Figura 2 se muestra la clasificación de las isotermas según la IUPAC [14].

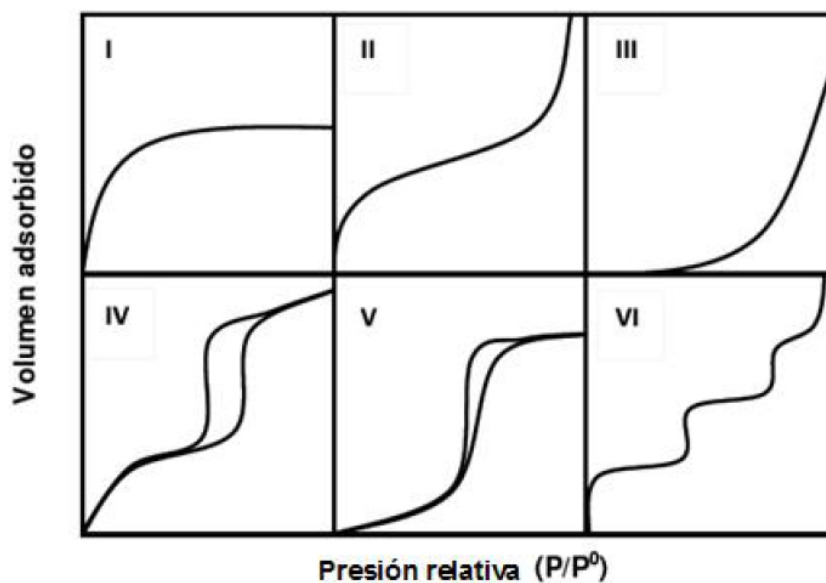


Figura 2. Tipos de isotermas adsorción-desorción [14].

La isoterma tipo I corresponde a materiales microporosos, el tipo II y el tipo III corresponden a materiales macroporosos con interacciones fuertes y débiles entre el adsorbente y el adsorbato, respectivamente. Los tipos IV y V son isotermas que presentan el fenómeno de histéresis. El fenómeno de histéresis es debido a la condensación del gas en los poros del sólido



y al cambio de geometría del proceso de adsorción-desorción del material. Finalmente, el tipo VI indica la presencia de un sólido ultra-microporoso [15].

Para utilizar este método se tienen que hacer algunas consideraciones

- No existen sitios preferentes
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas

Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace uso de la representación gráfica de la isoterma en su forma linealizada habitual, según la ecuación.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \left(\frac{C - 1}{V_m * C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Dónde:

V: Volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbido

V<sub>m</sub>: Volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P: Presión de equilibrio.

P<sub>0</sub>: Presión de saturación del nitrógeno 77 K. Y 760 mmHg

C: Constante de energía de adsorción

### 1.3.2 Microanálisis por sonda de electrones (EDS)

Técnica de análisis de rayos X emitidos cuando un haz de electrones con una determinada velocidad (energía) choca con un objeto o materia, generando una determinada respuesta de electrones característicos y continuos como se muestra en la Figura 3.

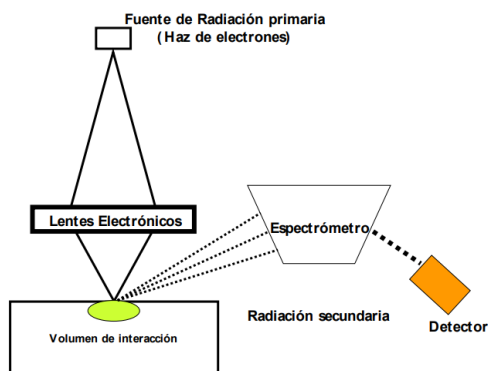


Figura 3. Esquema del principio del microanálisis por sonda de electrones.



El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de estos.

Para poder estimular una respuesta medible de una muestra, un haz de electrones o fotones se apunta hacia la muestra que se desea caracterizar. Estando en reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado basal, es decir, sin excitar los cuales se encuentran situados en capas concéntricas alrededor del núcleo. El haz incidente excita a un electrón de una capa interna propiciándole su expulsión y resultando en la formación de una vacancia de un electrón dentro de la estructura electrónica del átomo. Posteriormente un electrón de una capa externa de más alta energía llena el hueco de la estructura electrónica del átomo y el exceso de energía de ese electrón es liberado en forma de rayos X. La liberación de rayos X genera líneas espectrales que son altamente específicas de los elementos individuales por lo tanto la emisión de rayos X da información que puede ser utilizada para identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. [16].

La interacción de los electrones con la muestra puede estar dividida en dos clases:

Dispersiones Elásticas. Eventos que afectan la trayectoria del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética del electrón, como se muestra en la Figura 4.

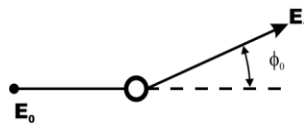


Figura 4. Dispersión elástica

Dispersiones Inelásticas. Eventos que cubren una gran cantidad de fenómenos y que resultan de la transferencia de energía de los electrones de haz a los átomos de la muestra, dentro de esta clase de fenómenos se encuentran: rayos-X; radiación electromagnética de gran longitud de onda en el visible; regiones ultravioleta e infrarrojo, etc.

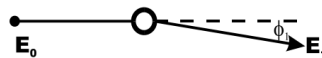


Figura 5. Dispersión inelástica





La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por el bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra [16].

### 1.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica se basa en la absorción de radiación electromagnética de la región de onda comprendida entre 200 y 800 nm para identificar grupos funcionales, principalmente compuestos orgánicos altamente conjugados. [17]

Cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa de sólido, líquido o gas se observa que algunas de las frecuencias incidente son eliminadas como consecuencias del proceso de absorción que ha tenido lugar. La energía electromagnética eliminada es transferida los átomos moléculas e iones de la muestra irradiada provocando una transferencia desde los estados energéticos fundamentales a los estados energéticos superiores o excitados.

En las moléculas irradiadas la energía incidentes empleada pasa de un estado energético fundamental a otro excitado, esto dependerá de la intensidad de la radiación incidente, si la radiación es en la zona del infrarrojo (baja energía) las únicas transiciones posibles estarán dentro del mismo estado energético provocando transiciones vibraciones, si la radiación es en la zona del visible ultravioleta (alta energía) las transiciones se producirán desde un estado fundamental a estados excitados, una vez que los átomos, moléculas e iones están excitados volverán al estado fundamental emitiendo calor o radiación, dicha radiación puede ser identificada por su longitud de onda y absorbancia. El espectro electromagnético se muestra en la Figura 6.

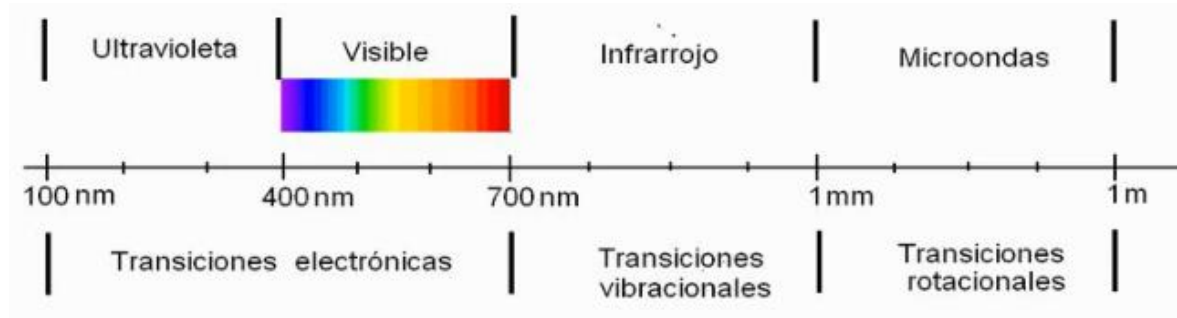


Figura 6. Espectro electromagnético.

La absorción ultravioleta visible resulta generalmente en la excitación de los electrones de enlace, la cual da lugar a transiciones de especies que incluyen enlaces  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$ , como se muestran en la Figura 7.

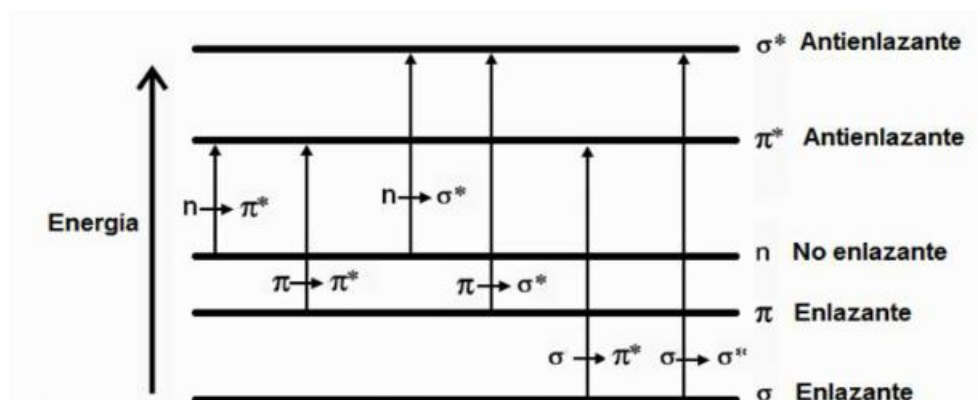


Figura 7. Transiciones electrónicas involucradas en la espectroscopia UV Vis.

En este grupo de especies absorbentes se incluyen iones y moléculas orgánicas. En general todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos ellos contienen electrones que pueden ser excitados a niveles de energía superiores, dichos electrones también pueden ser localizados en presencia de oxígeno, azufre y nitrógeno [18].

Por lo tanto, principalmente son especies con dobles enlaces y/o sustituyentes constituidos por los elementos antes mencionados, de este modo se designa cromoforo a aquellos grupos funcionales responsables del proceso de absorción. Por otro lado, los auxocromos serían aquellas especies presentes en la molécula que sin ser cromoforos modifican y alteran las propiedades de los grupos absorbentes produciendo desplazamiento del máximo de absorción y longitudes de ondas mayores o menores.

### 1.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica es una técnica analítica ampliamente utilizada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0.1%. También proporciona información acerca del entorno molecular como son estados de oxidación,



átomos enlazados, orbitales moleculares, estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\pi$  y  $\pi^*$  y grupos orgánicos [19].

La técnica XPS se basa en el principio de la interacción de un fotón con un electrón de un orbital atómico con una transferencia de energía del fotón hacia el electrón provocando una emisión de radiación del electrón del átomo.

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X mide los fotoelectrones emitidos característicos de un material obtenido por irradiación de un material con un haz de rayos-X mientras simultáneamente mide la energía cinética y número de electrones que se escapan de la parte superior de 1 a 10 nm del material que se analiza. La técnica XPS requiere ultra alto vacío. La energía cinética de los electrones expuestos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior al umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. [19]

El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  segundos, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE$$

Donde:

$E_B$ : La energía de enlace del electrón en el átomo

$h\nu$ : La energía de la fuente de rayos X

$KE$ : La energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.



# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

---

### 2.1. Hidrotratamiento

En las últimas décadas el desarrollo de tecnología enfocada en la refinación se ha orientado a las reacciones de hidrotratamiento, que consiste principalmente en el tratamiento de las fracciones de petróleo en presencia de hidrógeno y un catalizador con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento son:

- Hidrodesulfuración (HDS), consiste en remover átomos de azufre.
- Hidrodesnitrogenación (HDN), remueve los átomos de nitrógeno.
- Hidrodesmetalación (HDM), consiste en remover todos los metales presentes en las cargas tales como; el níquel y vanadio.
- Hidrodesaromatización (HDA), consiste en la hidrogenación de los compuestos aromáticos.
- Hidrodesoxigenación (HDO), disminuye los compuestos oxigenados.

De aquí la gran importancia del HDT, ya que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos se evitan problemas de corrosión del equipo de proceso, disminución de la calidad del producto terminado, envenenamiento de los catalizadores del proceso de reformación catalítica y contaminación atmosférica.



Las principales variables de operación que permiten el buen funcionamiento tanto de la planta como del catalizador son: temperatura, presión, relación espacio-velocidad (LHSV), relación hidrógeno-hidrocarburo ( $H_2/CH$ ) y deben cumplir con los siguientes fundamentos:

- La presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la presión parcial de hidrocarburos., la alta presión y elevado flujo de hidrógeno deben conseguir dicha condición.
- Aumentar la presión parcial de hidrógeno supone mejorar la eliminación de compuestos de azufre y de nitrógeno, y reduce la formación de coque.
- Operar a temperaturas altas favorece la cinética del proceso, pero temperaturas elevadas pueden conducir a craqueo térmico y formación de coque.
- Altas velocidades espaciales en el reactor resultan bajas conversiones, bajo consumo de hidrógeno y poca formación de coque.

El hidrotratamiento requiere de altas presiones de entre 8 a 15 MPa y temperatura dentro de un rango de 320 a 450 °C, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por  $\gamma$ -Alúmina impregnada con molibdeno, níquel y/o cobalto. [20].

Uno de los más importantes procesos que engloba el hidrotratamiento es la hidrodesulfuración, la cual involucra las reacciones para remover el azufre de los compuestos presentes en el petróleo.

## 2.1.1 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es un proceso fisicoquímico que se lleva a cabo dentro de los procesos de refinación del petróleo, donde el principal propósito consiste en remover el azufre contenido en las fracciones de petróleo crudo con la finalidad de evitar el envenenamiento de catalizadores en la reformación catalítica, corrosión en los equipos y obtener combustibles ecológicos que ofrezcan una mayor calidad, evitando la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera y por ende la contaminación ambiental y sus consecuencias como la lluvia ácida.

El proceso consiste en una mezcla de hidrocarburos que se alimentan a un reactor catalítico de lecho empacado, el cual se pone en contacto con hidrógeno recirculado y fresco donde se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, formando ácido sulfhídrico, bajo

condiciones de operación de entre 320-425 °C y 55-170 atm. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación y así ser llevada la mezcla a un separador flash de alta presión, donde se separan en dos fases: gas y líquido, posteriormente la mezcla gaseosa se lleva a una columna de absorción de gases donde se remueve un determinado porcentaje de H<sub>2</sub>S en contracorriente con una solución de H<sub>2</sub>O, y el efluente gaseoso se hace pasar a una columna de absorción con una solución de aminas y así eliminar el H<sub>2</sub>S y recircular el H<sub>2</sub> al reactor catalítico. Por último, el efluente obtenido del primer separador se lleva a una columna de destilación donde se obtiene el combustible diésel con bajo contenido en azufre [21]. como se muestra en la Figura 8.

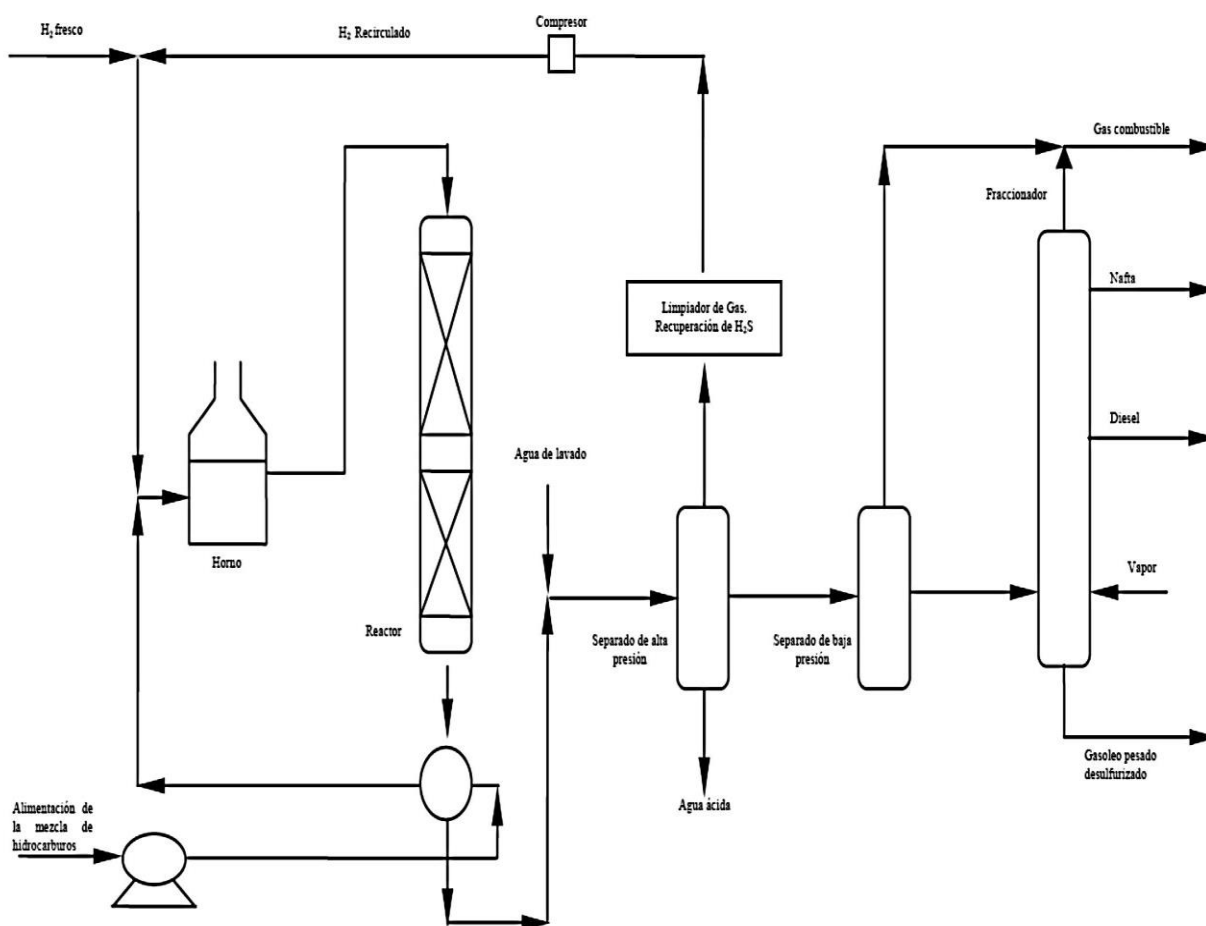
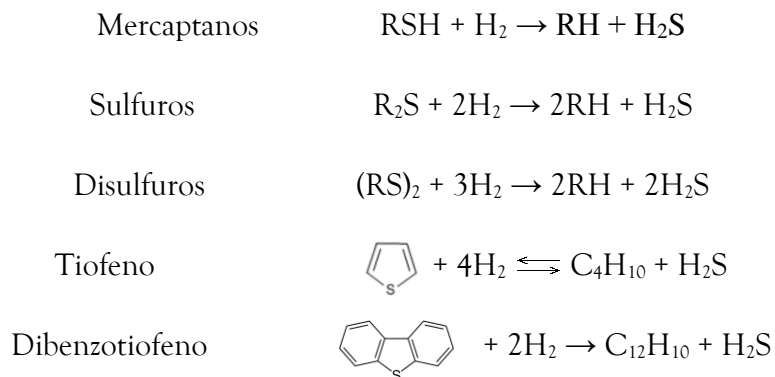


Figura 8. Diagrama de proceso típico de hidrodesulfuración [22].



Las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del proceso de HDS son las siguientes:



Los catalizadores utilizados para el proceso de HDS por su eficiencia y selectividad son de Cobalto-Molibdeno, Níquel-Molibdeno y Níquel-Wolframio. Sin embargo, los catalizadores de molibdeno, especialmente aquellos que han sido sulfurados, se emplean con buenos resultados para la hidrogenación de los enlaces de carbono-azufre [23].

## 2.2 Catalizador

Un catalizador es una sustancia química capaz de acelerar la reacción, sin consumir los reactivos, ni formar parte de los productos. El catalizador se combina con los reactivos formando compuestos intermedios (estado de transición) a través de procesos que se llevan a cabo en un tiempo corto, el efecto del catalizador es puramente cinético por lo tanto no interviene en la termodinámica de la reacción.

### 2.2.1 Clasificación de los catalizadores

Los catalizadores se clasifican como: catalizadores homogéneos y heterogéneos

**Catalizadores homogéneos:** Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que todas las especies cinéticamente involucradas, lo que implica que el catalizador sea soluble en el medio de reacción. Aquí también, se puede considerar el caso en que uno de los reactivos esté en fase gaseosa mientras el catalizador y los demás reactivos permanecen en la fase líquida y debido a la solubilidad del gas la reacción se lleva a cabo en todo el líquido no solo en la interfase.



Catalizadores heterogéneos: Un catalizador heterogéneo es insoluble con respecto a los reactivos, es decir, existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Los catalizadores heterogéneos son capaces de absorber moléculas de reactivo en su superficie, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos o bien debilitado sus enlaces disminuyendo la energía de activación, los productos abandonan la superficie del catalizador y este sitio queda libre para seguir actuando [24].

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos, por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas [25]. Otra razón de su amplia utilización es que no necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador. Generalmente los catalizadores heterogéneos se encuentran en fase sólida.

## 2.2.2 Componentes de un catalizador sólido.

Los 3 componentes base de un catalizador sólido son:

- Soporte

Base sobre la cual se deposita la fase activa, posee una porosidad homogénea y por lo tanto presenta un área superficial específica elevada. El soporte incrementa la estabilidad térmica y la resistencia mecánica del catalizador a consecuencia de las altas temperaturas y la rapidez del flujo que se emplea en el proceso.

Las diferencias que pueden presentar los distintos tipos de soportes repercuten en la actividad catalítica, ya que esta se debe a diversos factores tales como la existencia de enlaces químicos de la fase activa con el soporte, la diferencia de tipos de sitios activos, la estructura física del soporte, la morfología del estado sulfurado.

El soporte es un material poroso, y de acuerdo con la IUPAC [26]., pueden ser clasificados por su tamaño de poro en tres categorías:

- Microporoso: el diámetro de poro es menor a 20 Å





- Mesoporoso: el diámetro de poro está entre 20 y 500 Å
- Macroporoso: el diámetro de poro es mayor a 500 Å
- Fase activa

La fase activa es la principal razón de la aceleración de la actividad catalítica y es lugar donde se lleva a cabo las transformaciones químicas, sin embargo, esta fase puede tener un alto costo (metales nobles) o puede ser muy sensible a la temperatura (sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo que se requiere de un soporte que garantice buenas propiedades físicas.

- Promotor

Componente que, al ser incorporada a la fase activa en proporciones pequeñas, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos los texturales, que contribuyen a dar mejor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos, que aumentan la actividad.

La función del promotor catalítico se centra en el incremento en la dispersión del metal activo, así como la reducción del  $\text{MoO}_3$  y su posterior sulfuración, también disminuyen la rapidez de desactivación del catalizador y controla la actividad en las estructuras del  $\text{MoS}_2$

- Aditivo

Como lo mencionamos anteriormente los catalizadores están constituidos por tres partes importante, sin embargo, se han implementado nuevas estrategias y técnicas en su elaboración, añadiendo diversos tipos de materiales como compuestos orgánicos.

### 2.2.3 Catalizadores para el proceso de HDS

La mayoría de los catalizadores empleados en procesos de hidrotratamiento de petróleo están formados por dos fases, la fase activa está constituida por uno o varios sulfuros de metales, como Ni, Mo, Co y W dispersos en una delgada capa sobre la superficie de los poros de la fase portadora (soporte) como alúmina, titanio y magnesio, la cual confiere propiedades texturales a la fase activa, como pueden ser: resistencia mecánica, estabilidad bajo condiciones de reacción y regeneración, área superficial, porosidad entre otras [27].



La reacción de hidrogenación puede controlarse con la selección cuidadosa del catalizador. Frecuentemente, la reacción puede dirigirse selectivamente al producto o a los productos deseados. El tipo de catalizador que se escoja depende del objetivo principal del proceso; la saturación de olefinas la eliminación de nitrógeno o azufre u otra reacción. Por ejemplo, los catalizadores de níquel son usados normalmente para la saturación de un doble enlace entre dos átomos de carbono, mientras que los cromitos de cobre son selectivos para la hidrogenación de un doble enlace de carbono-oxígeno.

El catalizador usado en las unidades de HDS del proceso industrial es un catalizador de cobalto molibdeno y tiene una forma cilíndrica de longitud variable. Este catalizador ha sido seleccionado debido a que el objetivo principal del proceso es la desulfuración de las alimentaciones de gasóleo.

#### 2.2.4 Propiedades ácido-básicas

Para tener un mejor entendimiento de las propiedades de los catalizadores de hidrodesulfuración se describirán las estructuras y los sitios activos en donde la reacción se lleva a cabo. Las propiedades ácido-básicas determinan la actividad y la selectividad de las reacciones de reducción-oxidación. Los diversos métodos usados para cuantificar y cualificar los sitios activos incluyen el uso de una molécula modelo. Estos métodos se clasifican de la siguiente manera.

En la primera, la molécula modelo es adsorbida en el soporte y de este modo puede ser estudiada por diferentes técnicas fisicoquímicas tales como infrarrojo, calorimetría y termodesorción. En el segundo método, la molécula modelo es un reactivo y las propiedades del sólido se manifiestan en el desempeño catalítico en la reacción con la molécula modelo, denominada reacción modelo. A continuación, se enlistan las ventajas de la reacción modelo [28].

- i. El método solo es sensible para sitios reactivos.
- ii. En caso de que el número de sitios activos sea bajo, se pueden reacondicionar las variables de operación (temperatura, presión, velocidad de flujo) para observar su desempeño catalítico.
- iii. El catalizador tiene el mismo tratamiento que podría usarse en su aplicación.

Se proponen dos tipos de sitios activos para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

- Sitios saturados, ácidos de Brønsted, dotado de protones ( $H^+$ ) en la superficie del catalizador, formando  $H_2S$ . [29].

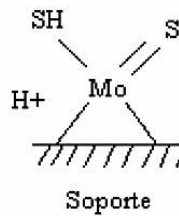


Figura 9. Sitios saturados

- Son vacancias de azufre asociada con átomos de molibdeno, ácidos de Lewis [29].

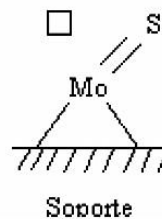


Figura 10. Sitios vacantes

## 2.2.5 Estado oxidado

Se ha observado que las estructuras presentes en los catalizadores sulfurados están relacionadas con las de sus precursores en el estado oxido del catalizador. Por lo que, la naturaleza y las propiedades químicas de estos precursores son relevantes para entender su actividad en las reacciones de hidrotratamiento. Usualmente los catalizadores se calcinan a temperaturas entre 400 y 600°C antes de ser sulfurados. Estas temperaturas son lo suficientemente altas para asegurar una completa descomposición de las sales metálicas usadas en la impregnación, pero suficientemente bajas para prevenir reacciones indeseadas en el estado sólido. Otros factores importantes en el proceso de calcinación son: la rapidez de calentamiento, el tiempo que se mantenga el sólido en la temperatura final, las condiciones de flujo y la humedad del gas usado [30].



La fuerte interacción entre el molibdeno y la alúmina se explicó como el resultado de la formación de una monocapa de un óxido de molibdeno sobre la superficie de alúmina [31]. Estudios posteriores mostraron evidencia de que existen unidades deformadas de  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . Dicho anión consiste en un octaedro de orilla compartida, lo cual está en concordancia con la existencia de molibdeno en coordinación octaédrica. También se ha demostrado, que en estos catalizadores existen dos tipos de especies de molibdeno presentes:

- a) Una especie de monocapa con una fuerte interacción con la alúmina.
- b) Una especie de bicapa con una interacción mucho menor con la alúmina.

En los sitios calcinados, las especies de molibdeno se depositan en la superficie del soporte de alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se cree que ocurre mediante puentes de oxígeno resultante de la reacción de grupos OH con la superficie.

Dichas especies no se forman aleatoriamente, según Topsoe y col. [30]. Esto se debe a que la interacción del molibdeno con los hidroxilos de la superficie de la alúmina es selectiva hacia los grupos más básicos. Además, a bajas concentraciones de molibdeno en este tipo de sitios, se forman especies de coordinación tetraédrica. Por lo tanto, se concluye que, para contenidos típicos de molibdeno en los catalizadores, las estructuras con dos o más capas son dominantes.

## 2.2.6 Proceso de sulfuración

La etapa de activación o sulfuración es donde se transforma el catalizador de su forma oxido a la forma sulfurada. El soporte por sí solo puede acelerar o desacelerar el proceso de sulfuración, además de determinar el estado final de dispersión y algunas veces de la fase química [30].

Existen investigaciones sobre el papel que juega la activación en catalizadores de molibdeno usando diferentes soportes, pero independientemente del soporte, el estado inicial de los catalizadores se compone de entidades dispersas  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  sobre la superficie del soporte y al final del proceso de sulfuración (activación) se forman especies de  $\text{MoS}_2$  de tamaños que oscilan desde los 100 a 200 átomos de molibdeno [32].

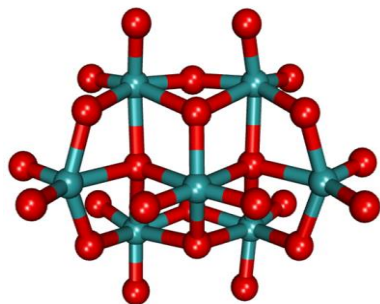


Figura 11. Estructura de la especie octaédrica del Molibdeno  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ .

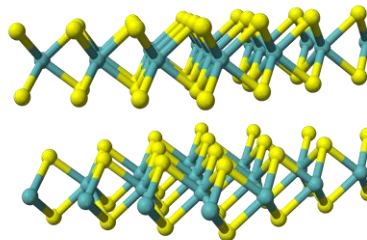


Figura 12. Estructura de la especie tetraédrica de especies sulfuradas de molibdeno  $MoS_2$ .

Según este principio los iones de  $S^{2-}$  substituyen los iones de  $O^{2-}$  en la capa debido al gran tamaño de los iones de azufre, probablemente solo un ion de azufre por dos iones de oxígeno se incorporen en la monocapa. También la presencia de hidrógeno bajo condiciones adecuadas causa el retiro de algunos iones de  $S^{2-}$  junto con la reducción que resulta de algunos iones de molibdeno como se muestra en la Figura 13.

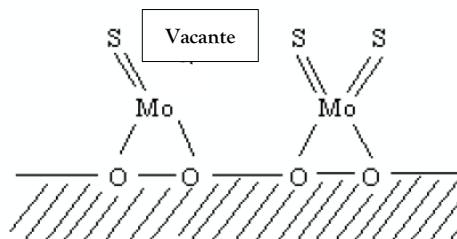


Figura 13. Estructura de la monocapa sulfurada [33].

El estudio del efecto de la temperatura en el proceso de sulfuración concluye que es muy difícil examinar la presencia de cristales de sulfuros de Mo debajo de los  $300^{\circ}C$ , pero se cree que se forman especies oxisulfuros de molibdeno a esta temperatura, mientras que a temperaturas intermedias se forman especies amorfas de  $MoS_3$ , y por último a temperaturas mayores a  $300^{\circ}C$ , se ha observado que el  $MoS_2$  forma estructuras laminares [34].

### 2.3 Reactividad de los compuestos de azufre

Estudios recientes revelan la existencia de compuestos poliaromáticos que se encuentra en los combustibles fósiles principalmente en el diésel, como el dibenzotiofeno (DBT), que es una molécula difícil de desulfurar y aún más sus análogos alquil-sustituidos, como la molécula



4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), esto se debe a la complejidad de la estructura de la molécula [35], tal como se indica en la Tabla 6.

**Tabla 6. Orden de reactividad de los compuestos de azufre presentes en el petróleo [35].**

Compuesto de Azufre	Dificultad de HDS
Sulfuros	Fácil
Tiofeno	Moderada
Benzotiofeno	Moderada
Dibenzotiofenos	Moderada
4,6-Dimetilbezotiofeno	Difícil

En la búsqueda de nuevas rutas para alcanzar niveles muy bajos de azufre para los combustibles del futuro, es muy importante conocer y comprender la naturaleza de los compuestos de azufre que van a ser convertidos, así como también como esas transformaciones ocurren a través de la interacción con las especies catalíticas en la superficie, es decir cuáles son las trayectorias de reacción involucradas.

### 2.3.1 Mecanismos de reacción de molécula modelo DBT

La hidrodesulfuración de destilados medios involucra la remoción de azufre contenido forma de benzotiofeno, dibenzotiofeno o alquil-dibenzotiofeno. Es bien conocido que sobre catalizadores típicos de hidrodesulfuración, el azufre es removido a través de dos trayectorias de reacción paralelas, la primera conduciendo a productos tipo bifenilo (BF) y la otra a productos tipo Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) para posteriormente llegar hasta Ciclohexilbenceno (CHB) como se muestra en la Figura 14. [35].

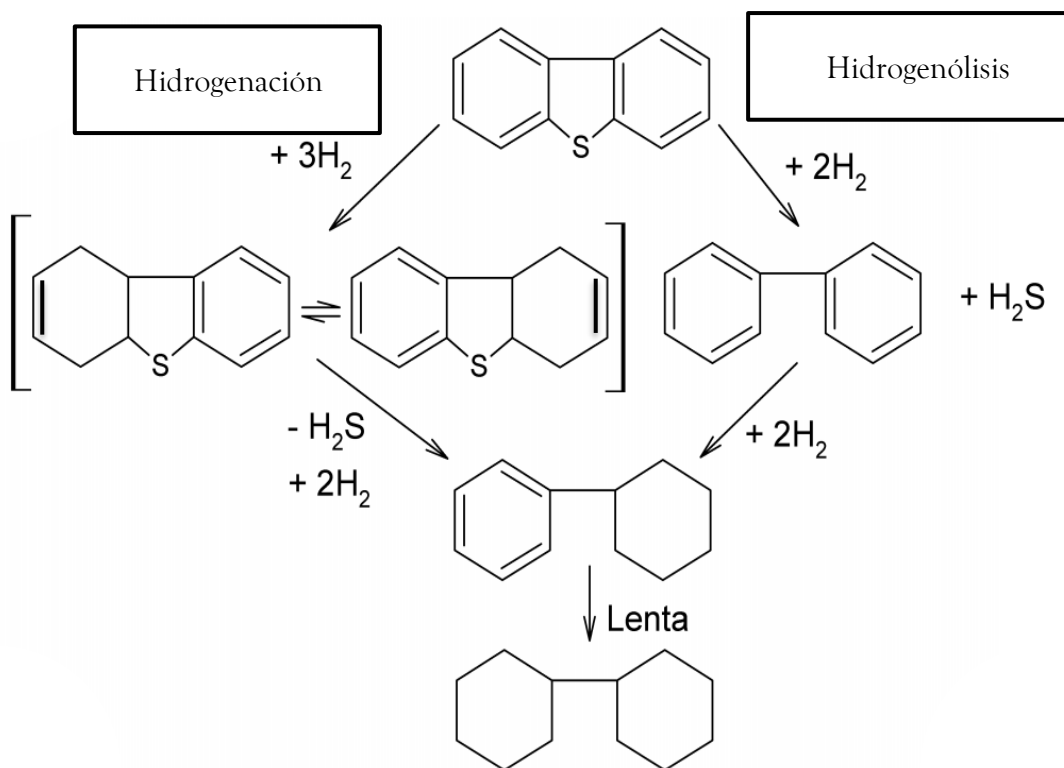
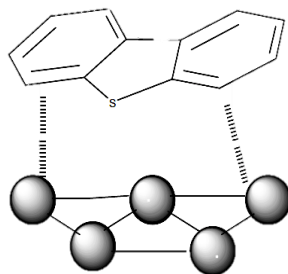


Figura 14. Mecanismo de reacción [35].

La primera reacción es conocida hidrogenólisis o sulfuración directa y es en la cual el azufre es removido de manera directa por rompimiento del enlace del azufre y los átomos del carbón para formar el producto tipo bifenilo y el ácido sulfhídrico. La segunda reacción se ha designado como hidrogenación debido a que los anillos de la molécula que contiene el azufre son primero hidrogenados para posteriormente el azufre ser removido.

### 2.3.2 Proceso catalítico de hidrosulfuración de la molécula modelo (DBT)

Kwart y col. [36]. suponen que la adsorción del DBT se lleva a cabo por acoplamiento plano con el sitio de reacción gracias a la interacción de los enlaces  $\pi$  de los anillos aromáticos con la superficie catalítica, como se muestra en la Figura 15.



**Figura 15. Acoplamiento plano a través de los enlaces  $\pi$  de la parte aromática.**

Lo antes mencionado se centra en las diferentes etapas involucradas en la hidrodesulfuración de moléculas del tipo tiofeno, las cuales pertenecen a dos categorías.

1. La adición de hidrógeno al anillo bencénico
2. La ruptura por eliminación de enlace carbono-azufre

Los principales factores que deben ser tomados en cuenta en base a los principales centros catalíticos

- II. Los sitios activos deben de tener el poder de activar alguno de los anillos aromáticos de las moléculas de origen con el fin de poder ser hidrogenadas
- III. Los sitios activos deben absorber y disociar la molécula de hidrógeno
- IV. El catalizador debe tener la capacidad de retener los átomos de azufre resultado de la descomposición de las moléculas orgánicas [37].

El mecanismo para la hidrodesulfuración directa del DBT, el cual se presenta en la Figura 16, comprende una adsorción paralela del DBT, debido a la interacción de los enlaces  $\pi$  de los anillos aromáticos con la superficie catalítica, a través de un átomo de azufre en una vacancia, seguido del ataque del enlace azufre-carbono por el hidrógeno que se encuentra en fase gaseosa dentro de la atmosfera reaccionante.



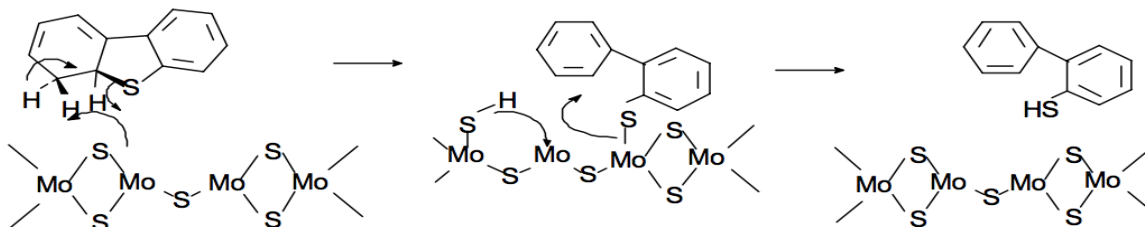


Figura 16. Mecanismos de ruptura del enlace carbono-azufre en la hidrogenólisis sobre  $\text{MoS}_2$  [37].

### 2.3.3 Identificación de los productos de reacción de la HDS del DBT en hexadecano.

De acuerdo con literatura la distribución modelo de los productos de la hidrodesulfuración del DBT, utilizando un catalizador Co-Mo típico de HDS y empleando hexadecano como disolvente, a 800 psi de presión de hidrógeno y una temperatura de 320 °C, se presenta en la Figura 17, la cual representa los valores obtenidos en una evaluación catalítica estándar, la cual, mediante el uso de la técnica cromatografía de gases acoplada a la técnica de espectrometría de masas detectaron sus compuestos principales, los cuales se mencionan a continuación:

- Dibenzotiofeno (DBT),
- bifenilo (BF)
- Ciclohexilbenceno (CHB).

En este caso la presencia de Bichelohexil (BCH) es despreciable gracias a su nula participación en esta evaluación. De acuerdo con estos resultados, la reacción sigue esencialmente la ruta de la desulfuración directa obteniendo bifenilo (BF) como producto principal, ruta que es la de menor consumo de hidrógeno [38].

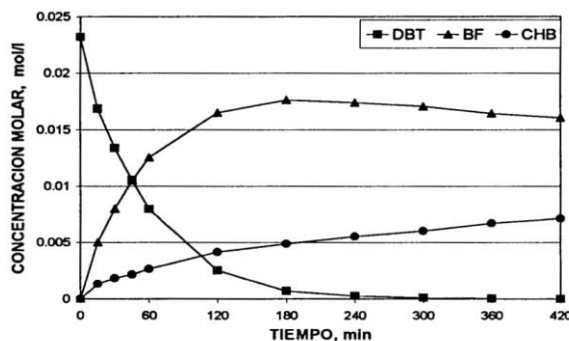


Figura 17. Distribución de reactivos y productos en la cinética de HDS del DBT [38].



## 2.4 Diésel

El diésel es un combustible líquido formado principalmente por moléculas de entre  $C_{12}$  y  $C_{23}$ , se obtiene de una mezcla compleja de hidrocarburos del tipo parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos, durante la destilación atmosférica del petróleo crudo entre los 200 y 380 °C de temperatura y posteriormente recibe un tratamiento en las unidades de hidrodesulfuración con el fin de remover el azufre.

El diésel se caracteriza por tener diferentes propiedades físicas y químicas tales como: viscosidad, volatilidad, índice de cetano, temperatura de inflamación (punto flash), temperatura de escurrimiento, temperatura de nublamiento, contenido de azufre entre otras como se muestra en la Tabla 7 [39].

**Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de PEMEX Diésel [39].**

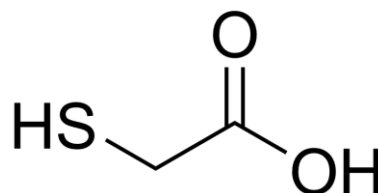
Propiedades	Valor
Temperatura de ebullición a 760 mmHg (°C)	216-371
Presión de vapor a 20 °C (mmHg)	30
Gravedad API a 60 °F	40.01
Gravedad específica (20/40°C)	0.85
Temperatura de inflamación (°C)	45
Temperatura de escurrimiento (°C)	-15
Índice de cetano	48 como mínimo
Viscosidad cinemática a 40 °C (centistokes)	1.9 a 4.1
Azufre total (%peso)	0.5 máximo

Su uso fundamentalmente se orienta como energético en el parque vehicular equipado con motores diseñados para combustible diésel, principalmente en máquinas de combustión interna de alto aprovechamiento de energía, rendimiento y eficiencia mecánica. Por otra parte, la variación en alguna de sus propiedades como la viscosidad y densidad del combustible afecta directamente en la potencia del motor y consecuentemente, en las emisiones de SO<sub>x</sub> y el consumo de combustible.



## 2.5 Aditivo orgánico (ácido tioglicólico)

Ácido mercaptoacético o también llamado ácido tioglicólico y abreviado TGA por sus siglas en inglés (thioglycolic acid), fue desarrollado por primera vez en la década de 1940 por el Dr. Ralph Evans en New Jersey. Es un compuesto orgánico que contiene tanto un grupo funcional ácido carboxílico y un tiol como se muestra en la [Figura 18](#).



**Figura 18.** Fórmula semidesarrollada del ácido tioglicólico

Este compuesto tiene propiedades reductoras únicas, lo que convierten a este compuesto en un candidato ideal para una amplia variedad de reacciones químicas. El grupo funcional mercaptano reacciona en presencia de bases, ácidos, grupos cetona o halógenos orgánicos, por otro lado, el grupo funcional carboxílico reacciona preferentemente con alcoholes o aminas.

Esta molécula contiene azufre, el cual se pretende usar para aumentar los sitios activos en el catalizador y aumentar la formación de enlaces Mo-S y por lo tanto mejorar la actividad del catalizador, además de debilitar la interacción entre el metal y el soporte.

Sus propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Propiedades fisicoquímicas del Ácido Tioglicólico

Propiedades fisicoquímicas del Ácido tioglicólico	
Punto de ebullición	220 °C (1013 hPa) (descomposición)
Densidad	1.325 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Punto de inflamabilidad	131.5 °C
Punto de fusión	-16.5 °C
Valor de pH	1 (H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Presión de vapor	0.1 hPa (20 °C)



Según Martín la reacción de la especie  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  con ácido tioglicólico (TGA) se realiza en dos etapas, en la primera etapa el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  es reducido a  $\text{Mo}^{\text{V}}$  formando un complejo con TGA en el que la relación  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y TGA es 1: 2, luego en la segunda etapa forma una especie  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  de estructura desconocida. Mientras que la reacción de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y TGA forman un compuesto dímero, es decir, tiene una relación 1:2 con respecto al TGA. Este compuesto fue obtenido en solución y su fórmula es  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4]^{4-}$ . El compuesto anterior reacciona fuertemente con el exceso de TGA produciendo especies  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  [40].

Ambas especies  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  han reportado la formación de complejos con ácido tioglicólico con relación 1:2 Esta premisa es soportado gracias a estudios de variación continua y relación molar, y fueron corroborados por los valores de absorción y absorción máxima molar. Siendo estos para el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  de  $\lambda_{\text{max}} 365\text{nm}^3$  y para  $\text{Mo}^{\text{V}}$   $\lambda_{\text{max}} 355\text{nm}$ , [29]. Posteriormente el espectro infrarrojo demostró picos en  $920$  y  $760\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  y  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , Proponiendo las siguientes estructuras, respectivamente:

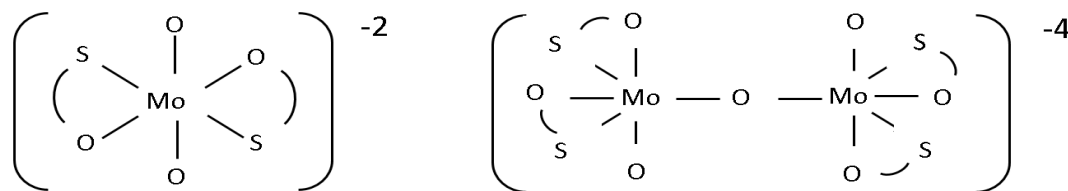


Figura 19. Estructura de  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{TGA})_2^{-2}$  Figura 20. Estructura de la especie  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4^{-4}$

Esto significa que se espera una reducción de las especies de Molibdeno al agregar el aditivo orgánico a los catalizadores [40].



# CAPÍTULO III

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Síntesis de soportes

La modificación o remplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos como: mejorar la dispersión de la fase activa, mejorar las propiedades texturales, modificar la impregnación del óxido precursor, incrementar el contenido del metal activo y/o reducir la desactivación del catalizador.

El soporte comúnmente empleado en catalizadores de HDS es la alúmina. La alúmina se logra por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones  $Al^3$ . El precipitado obtenido es un compuesto gelatinoso que contiene cristales de bohemita ( $AlOOH$ ) a partir de la cual se obtienen diferentes fases de alúmina en función al tratamiento térmico que reciba.

En esta investigación son de interés las alúminas en fase gamma ( $\gamma-Al_2O_3$ ). El soporte  $\gamma-Al_2O_3$  se obtiene al calcinar la bohemita entre 500 a 700 °C y cambia a  $\alpha-Al_2O_3$  si se continúa la calcinación hasta 1100°C o más. Cada cambio de fase origina que las estructuras disminuyan en área superficial.

Con el objetivo de obtener alúmina modificada con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  a concentraciones de 5% peso, se realizaron impregnaciones según el procedimiento que se describe a continuación en la Figura 21.

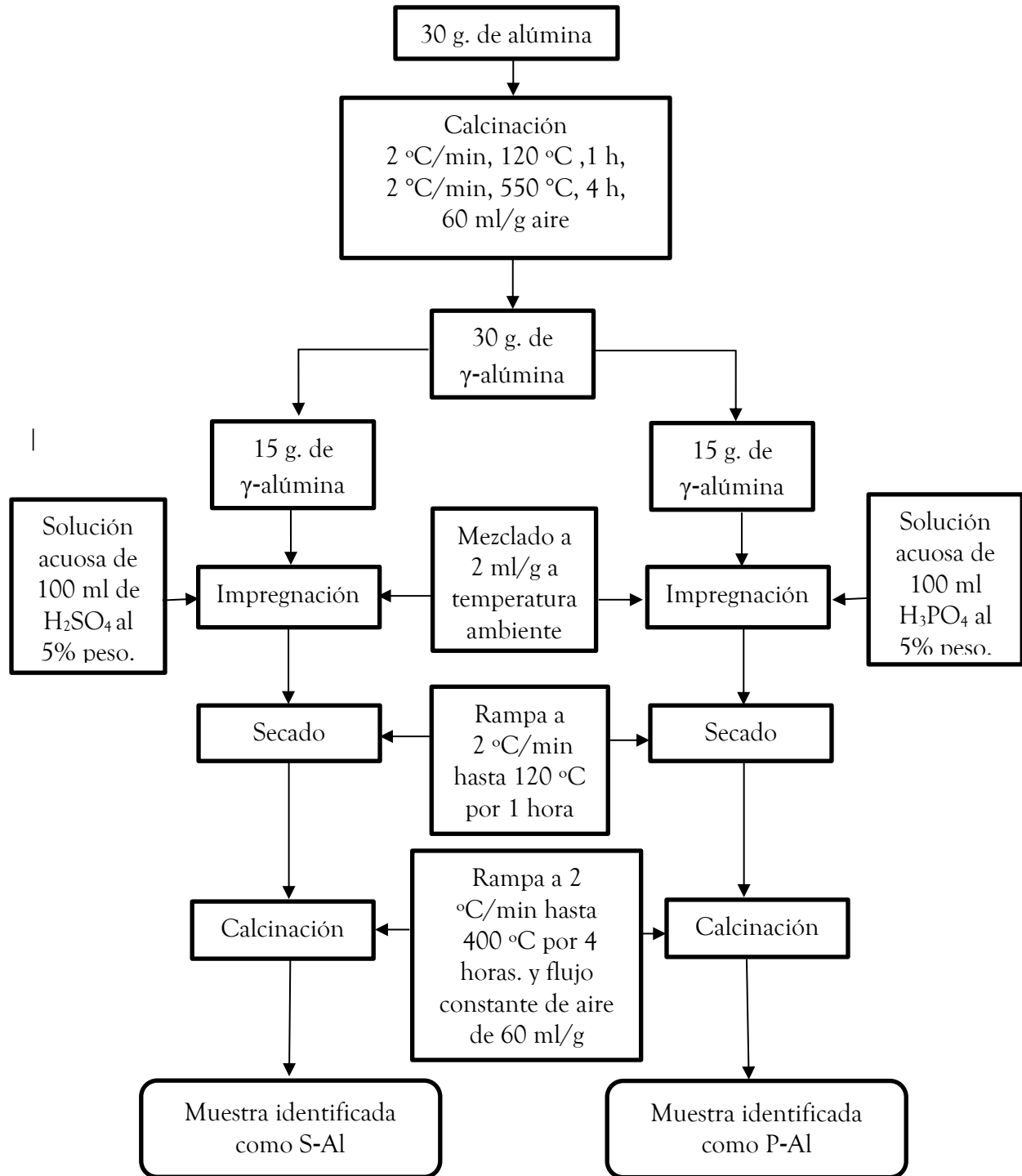


Figura 21. Diagrama de flujo para la preparación de soportes modificados superficialmente con S y P



## 3.2 Síntesis de catalizadores e impregnación de aditivo orgánico (TGA)

Los catalizadores para hidrosulfuración pueden prepararse por diferentes métodos: impregnación sucesiva, co-impregnación o mojado incipiente. Con base en ello, la actividad catalítica puede ser sensible a detalles como la concentración de las soluciones, tiempo de contacto, lavado y tratamientos térmicos.

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentre altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Los factores más importantes para tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede limitar la cantidad que puede ser depositado sobre el soporte.

Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.

Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se necesitaría un volumen de solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia, se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría casi impracticable. Para evitar este inconveniente, se recurre a un método que permite determinar el volumen necesario de solución impregnante a emplear, de manera tal que dicho volumen logre mojar completamente el soporte a impregnar. A continuación, se describe el método utilizado en la Figura 22.

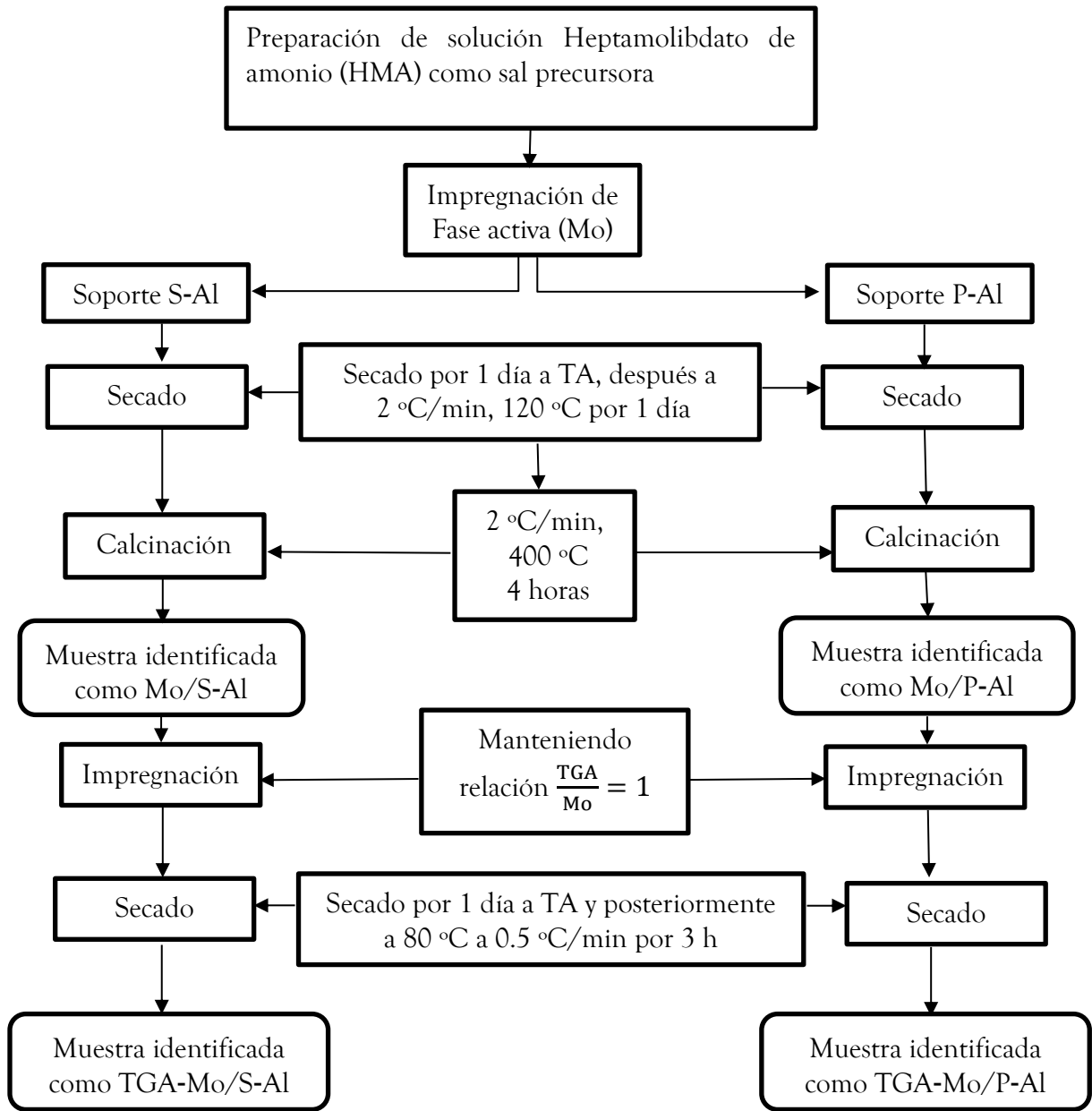


Figura. 22. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores impregnados con Mo y modificados con ácido tioglicólico (TGA)



## 3.2.1 Proceso de sulfuración de catalizadores

Los catalizadores en forma de óxidos no poseen actividad catalítica para la reacción HDS, por lo que es necesario transformar los óxidos en sulfuros activos antes de evaluar la actividad catalítica.

Existen dos métodos comunes para este fin: sulfuración en fase gaseosa y sulfuración en fase líquida. La sulfuración en fase gaseosa consiste en hacer pasar una corriente de  $\text{H}_2\text{S}$  (o  $\text{CS}_2$ )/ $\text{H}_2$  sobre el catalizador a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas. [41]. Este es el tipo de presulfuración más aplicado en investigación científica, no obstante, en la práctica industrial rara vez se utiliza este método, y en su lugar se utiliza agentes sulfurantes en fase líquida [42]. La cantidad de azufre que se proporciona al catalizador depende de las relaciones estequiométricas derivadas del contenido de metal activo. Es común aplicar un exceso para garantizar sulfuración completa.

La sulfuración de los catalizadores se llevó a cabo a las siguientes condiciones:

Se dispuso de 0.30 gramos de muestra de cada catalizador en un reactor diferencial iniciando desde la temperatura ambiente, con una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas, alimentando hidrógeno y ácido sulfhídrico con una relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  de 10% volumen como se muestra en la Figura 23

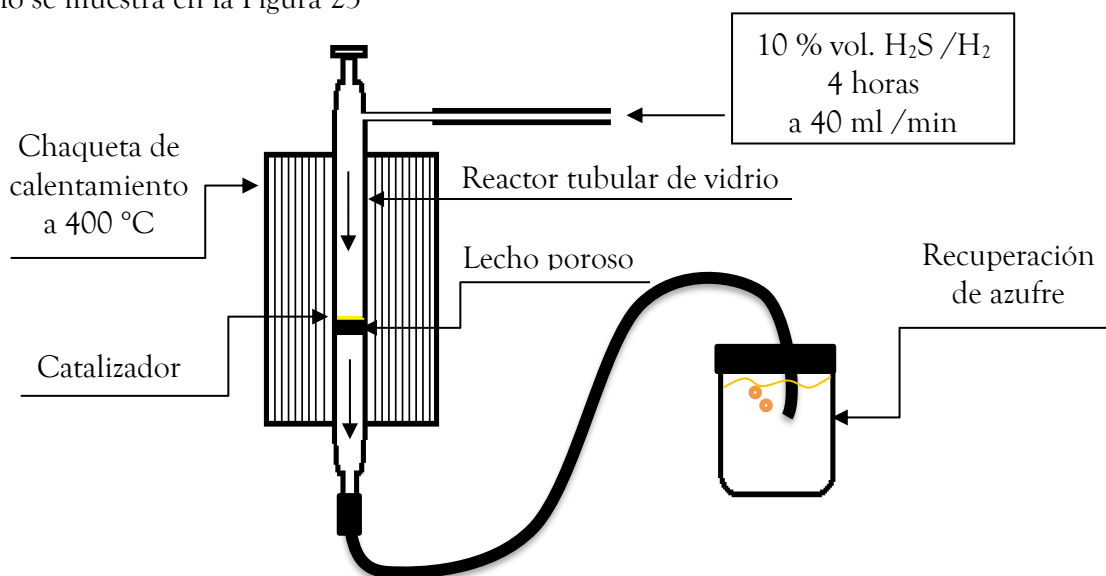


Figura 23. Esquema del reactor tubular de vidrio con lecho poroso utilizado en la activación de los catalizadores.



Al término el catalizador se descargó en una cámara de guantes para evitar la oxidación del material al estar expuestos al medio ambiente, el uso de la cámara de guantes implicó realizar por triplicado vacíos e inyección de nitrógeno y de esta manera asegurar un ambiente inerte al retirar el catalizador previamente sulfurado del reactor de vidrio y después depositarlo en un frasco con 40 ml de DBT para su posterior evaluación catalítica.

### 3.3 Equipo y metodología utilizada en la caracterización de catalizadores

La caracterización de catalizadores es imprescindible para la evaluación de propiedades estructurales y texturales para analizar, deducir y comparar el efecto que tienen los catalizadores en nuestra reacción.

Las técnicas empleadas en este trabajo fueron las siguientes:

#### 3.3.1 Fisisorción de nitrógeno (método BET)

Finalmente, para realizar esta técnica se utilizó un equipo ASAP (analizador de área superficial y porosimetría) 2405 Micromeritics, antes de llevarse a cabo el experimento la muestra fue desgasificada a 300°C en vacío aproximadamente 12 horas.

#### 3.3.2 Microanálisis por sonda de electrones (EDS)

Los catalizadores preparados se analizaron químicamente en un espectroscopio EDAX que tiene adjunto el microscopio electrónico de barrido ambiental EDX PHILIPS XL30. El instrumento EDAX tiene un detector tipo UTWR-Sapphire, una resolución de energía de 0.129 KeV, una inclinación de 0.0 y un despegue de 35.90.

#### 3.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de reflectancia UV-vis se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Labsphere, Evolution 600 US-VIS, S/N: EVO P1660L.



### 3.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de los catalizadores se determinó en un espectrómetro de 250 THERMO-VG SCALAB equipado con fuente  $AlK\alpha$  de rayos X (1486,6 eV) y un analizador hemisférico. Los picos experimentales se deconvolucionaron utilizando una mezcla de las funciones de Gaussiana -Lorentziana y se aplicó una función de mínimos cuadrados no lineales ajustado y un algoritmo de sustracción de fondo Shirley. Una relación de área de 2/3 y una separación de 3,2 eV se utilizaron para adaptarse a los picos 3d Mo. Las energías de enlace fueron reproducibles dentro de  $\pm 0,2$  eV y el pico del C 1s a 284,6 eV se utilizó como una referencia de carbono accidental.

### 3.4 Evaluación catalítica en reacción de HDS de DBT

Se utilizó un reactor por lotes marca "PARR" de alta presión, teniendo en cuenta las tres fases de involucradas en la reacción de HDS. Para estas condiciones los reactores que pueden ser empleados son el tipo por lotes (batch), el de flujo tapón y el de tanque agitado continuo. El uso de los dos últimos tipos resulta muy caro dado el costo de los reactivos a utilizar y el número de experimentos necesarios. Por lo tanto, se decidió emplear un reactor por lotes (batch).

El reactor está provisto de un controlador de temperatura y agitación, el cual incluye un manómetro para el monitoreo de la presión de operación y un tacómetro donde se monitorea la velocidad de agitación.

En este reactor las partículas del catalizador están suspendidas en el líquido y las burbujas de gas ( $H_2$ ) se elevan a través de esta suspensión. El sistema se agita apropiadamente con el fin de asegurar el contacto de las tres fases.

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDS de DBT, estos catalizadores previamente se sometieron a un proceso de activación (sulfuración) por 4 horas a  $400^\circ C$  con una mezcla de  $H_2S/H_2$  al 10% vol. para garantizar una sulfuración completa. Las reacciones se llevaron a cabo con 0.3g de catalizador (activado previamente) y 0.18 g de DBT (Sigma-Aldrich) como molécula a desulfurar, y como solvente se utilizaron 60 mL de hexadecano (Sigma-Aldrich).

Las condiciones de operación del reactor fueron 1320 rpm, 320°C y 1060 psi (70 atm), llevándose a cabo la reacción en un tiempo de 6 horas, en este lapso se tomaron muestras cada 30 minutos con el fin de identificar la generación de los productos de la reacción, así como la cantidad del consumo del reactivo, y la cinética de reacción (conversión total ( $X_{DBT}$ ), selectividad (S), y rendimiento (R).

### 3.4.1 Condiciones de reacción para HDS de DBT

Las condiciones de reacción garantizan que la reacción superficial sea absoluta, evitando limitaciones por fenómenos de transporte de difusión externa o interna. Por lo tanto, se garantiza que las velocidades de reacción que se estén observando son correspondientes a las velocidades de reacción en la superficie del catalizador. En la Figura 24 se muestran las partes que componen el sistema de reacción.

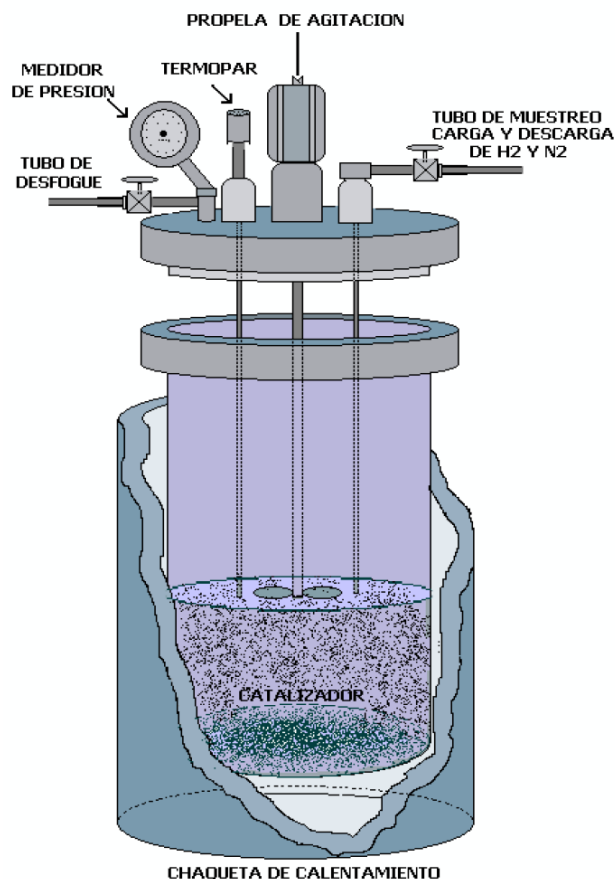


Figura 24. Esquema de reacción



En la Tabla 9, se recopilan las condiciones de operación que se aplicaron para la hidrodesulfuración de la molécula modelo DBT:

**Tabla 9 Condiciones de operación del reactor PARR**

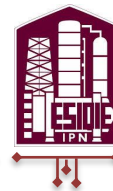
VARIABLES DE OPERACIÓN	VALORES
Velocidad de agitación (rpm)	1200
Temperatura (°C)	320
Solvente hexadecano (ml)	60
Presión (psi)	1060
Masa del reactivo (g)	0.18
Masa del catalizador (g)	0.30

### 3.4.2 Procedimiento de reacción de HDS de DBT

Se utilizó la siguiente metodología;

- Se tomaron 0.3 gramos de catalizador previamente sulfurado, procedimiento conocido como activación, en un reactor tubular de vidrio.
- Después se transportó el catalizador sulfurado hacia una solución de 0.18 gramos de DBT disueltos en 40 ml de hexadecano. El transporte del catalizador se llevó dentro de 20 ml del solvente (hexadecano) para evitar la oxidación del catalizador.
- Se condujo la solución con el catalizador al reactor y se procedió a instalar el reactor, conectando los dispositivos de control de temperatura, agitación y presión. Se presurizó el reactor inicialmente con nitrógeno a 1000 psi durante un día para descartar fugas.
- Se despresurizó el reactor al retirar el nitrógeno completa e inmediatamente se inyectó el hidrógeno hasta alcanzar la presión 400 psi.
- Se inició calentamiento hasta 320 °C y agitación del reactor. Se esperó hasta que se estabilizará la temperatura.
- Se tomó la primera muestra de líquido (volumen < 1 ml) y se despresurizó de forma lenta el reactor hasta 100 psi (presión de vapor del hexadecano) volviendo a presurizar con hidrógeno, permitiendo la estabilización de la presión a 1060 psi y 320 °C

Durante la reacción se tomaron muestras de la siguiente manera: 1 muestra cada 30 minutos por 6 horas. Con un total de 13 muestras tomadas durante todo el proceso descrito.



Al término de la reacción se realizó el análisis de muestras mediante la cromatografía de gases. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases (FID) en un cromatógrafo de gases (Agilent Instruments modelo 7890N). La actividad catalítica se evaluó mediante la constante de velocidad de reacción, de acuerdo con literatura el orden de reacciones que se propone se generó a partir del análisis experimental de datos y el uso del método diferencial mediante la aproximación del diferencial a un delta de concentración [43]; siendo de pseudo-primer orden con respecto al DBT y de orden cero respecto al hidrógeno puesto que se encuentra en exceso.



# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

---

### 4.1 Fisisorción de N<sub>2</sub> (caracterización textural)

Las isothermas representativas del material S-Al y Mo/S-Al se muestran en la Figura 25 y las isothermas del material P-Al y Mo/P-Al se muestran en la Figura 26. Los dos materiales se encuentran definidos por su forma, en isothermas de clase IV, la cual corresponde a material mesoporoso.

Estas isothermas poseen un ciclo de histéresis H1 según clasificación IUPAC, este tipo de isothermas muestra una histéresis entre la curva de adsorción y desorción, es decir, la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción, solo los materiales porosos son representativos de histéresis y reflejan la presencia de poros de este tipo. La razón es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos, la cual hace referencia a un ciclo angosto con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí y presentando sus poros esféricos de tamaño y distribuciones aproximadamente uniformes. Se puede apreciar que las isothermas de los materiales que no tienen la fase activa Mo se encuentran desplazados debido a que la molécula molibdeno se deposita y ocupan volumen en los poros de la alúmina, sin embargo, no hay un cambio significativo en la modificación del diámetro del poro.

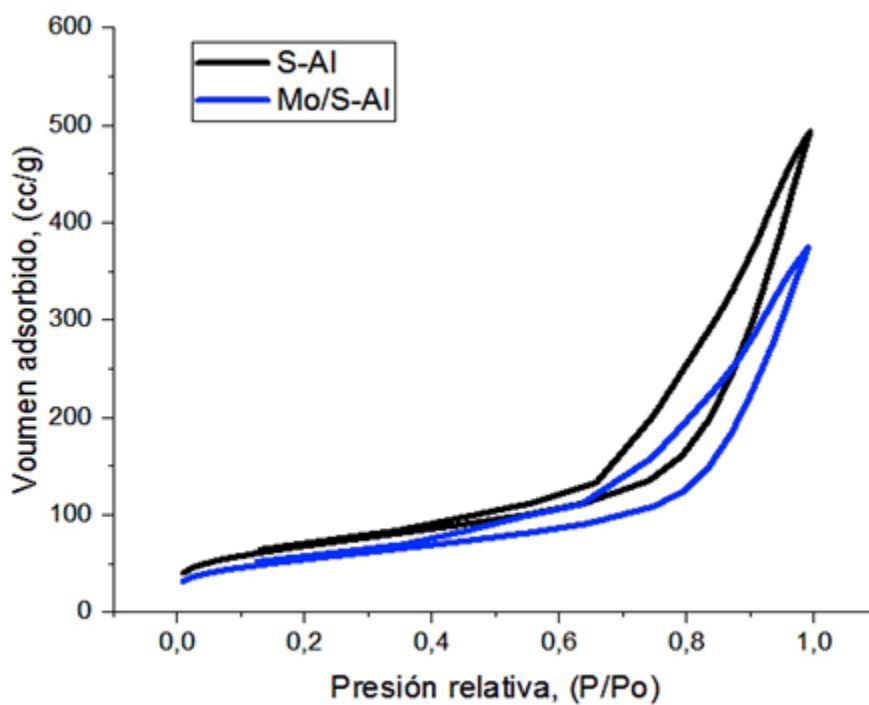


Figura 25. Isotherma de adsorción-desorción de muestra modificada con  $H_2SO_4$

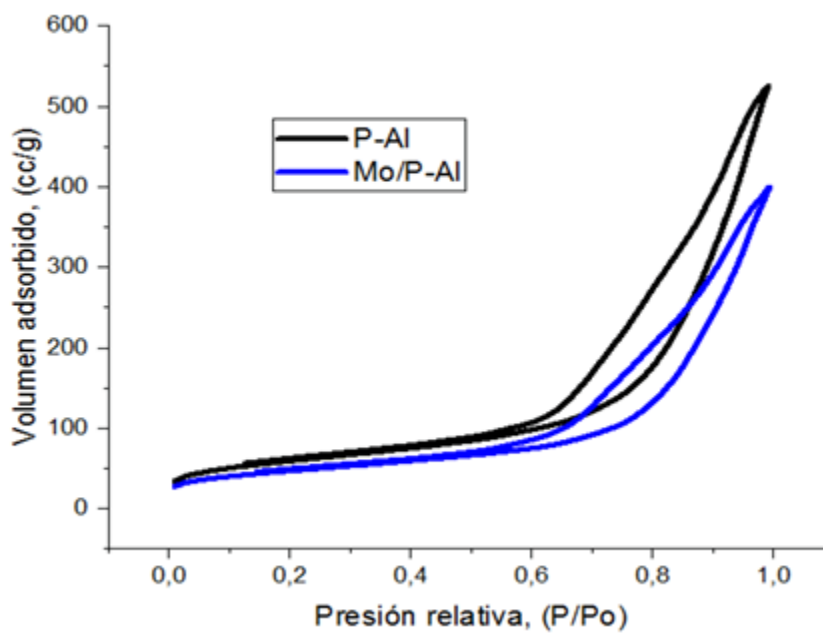


Figura 26. Isotherma de adsorción-desorción de muestras modificada con  $H_3PO_4$



Por otra parte, en las Figuras 27 y 28 se observa la distribución del volumen de poro en la modificación del soporte con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  respetivamente. Para la derivación de la distribución de tamaño de poro a partir de isotermas de nitrógeno se utilizó el método propuestos por: Barret, Joyner y Halenda (BJH) que es el más popular y el de uso habitual; el cual asume que los poros tienen una geometría cilíndrica unimodal centrada en 67.2 Å para S-Al, 90.1 Å para Mo/S-Al, 63.0 Å para el material P-Al y 65.3 Å para Mo/P-Al.

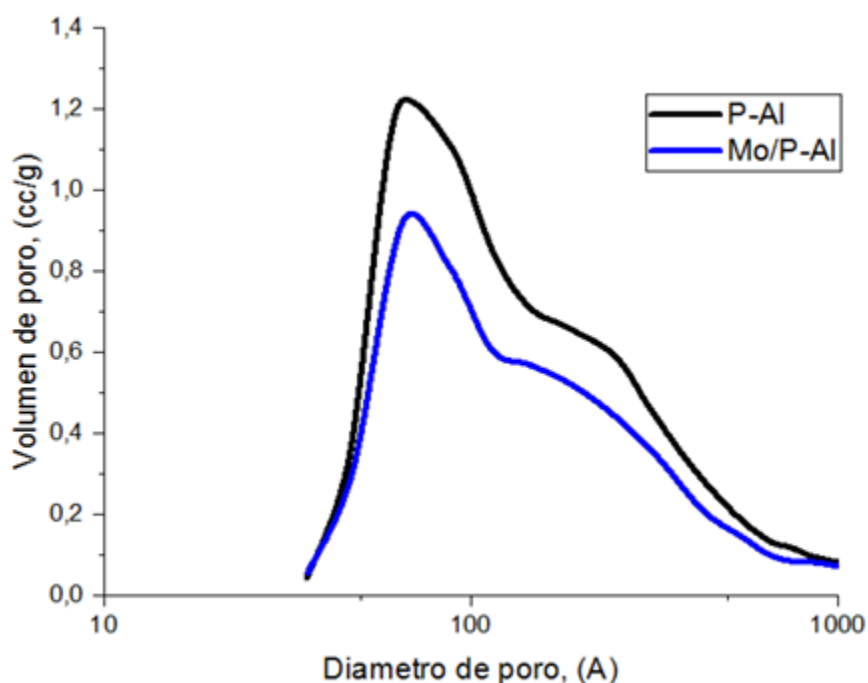


Figura 27. Distribución de volumen de poro para muestra modificada con  $H_2SO_4$

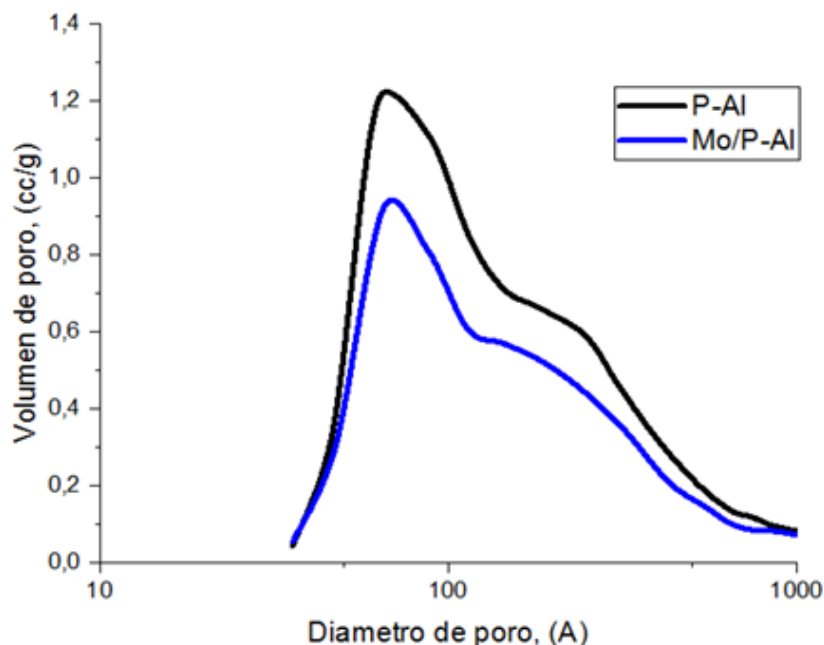
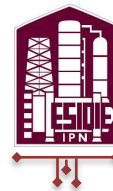


Figura 28. Distribución de volumen de poro para muestras modificadas con  $H_3PO_4$

En la Tabla 10 se presentan los valores obtenidos del análisis de Fisisorción de  $N_2$  para los materiales ya mencionados, observando un cambio en el tamaño de poro de los soportes S-Al con 117 Å y el P-Al 144 Å; y al agregarle el molibdeno se reduce el diámetro de poro a 113 Å y 138 Å respectivamente, también el área superficial del catalizador se ve afectado disminuyendo de 246  $m^2/g$  y 214  $m^2/g$  a 196  $m^2/g$  y 170  $m^2/g$ , prácticamente el volumen de poro sufre el mismo efecto.

Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales.

Soporte o catalizador	Área superficial, ( $m^2/g$ )	Volumen de Poro, (cc/g)	Diámetro de Poro, Å
S-Al	246	0.72	117
Mo/S-Al	196	0.56	113
P-Al	214	0.77	144
Mo/P-Al	170	0.59	138



En las siguientes tablas se muestran los valores de propiedades texturales y la distribución de tamaños de poros, respectivamente en la Tabla 11 (soporte) y Tabla 12 (catalizador).

**Tabla 11. Distribución de tamaño de poro del soporte (%volumen)**

Tamaño de poro		Soporte	
Tipo de poro	(Å)	P-Al	S-Al
Microporoso	< 20	0	0.01%
Mesoporoso	20 – 500	90.8%	90.8%
Macroporoso	> 500	9.2%	9.1%

**Tabla 12. Distribución de tamaño de poro del catalizador (%volumen)**

Tamaño de poro		Catalizador	
Tipo de poro	(Å)	Mo/P-Al	Mo/S-Al
Microporoso	< 20	0	0.2%
Mesoporoso	20 – 500	91.0%	89.1%
Macroporoso	> 500	9.0%	10.7%

## 4.2 Microanálisis por sonda de electrones “EDS”

Por medio de esta técnica se determinó la composición química de los soportes y catalizadores. En las Tablas 13 y 14 se muestran los valores obtenidos en porcentajes de peso (%p) de los soportes modificados con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ , también se encuentra la composición de los catalizadores a los cuales se les incorporó el aditivo orgánico (TGA). El contenido teórico del molibdeno es del 14% peso en cada catalizador, sin embargo, por técnica EDS se determinaron concentraciones alrededor del 16-19% respectivamente, esto pudo deberse a que se impregnó en soportes hidratados. Para los catalizadores preparados sobre el soporte impregnado con  $H_2SO_4$  se puede observar una pequeña disminución de azufre debido a la adición del metal, para posteriormente observar un aumento considerable de azufre debido a



la incorporación del aditivo orgánico (TGA), dicho aditivo contiene en su estructura azufre y por tal motivo los demás componentes se ven disminuidos. En las muestras modificadas con  $H_3PO_4$  se logra apreciar la presencia de fósforo debido a la adición de la misma, en cuanto a la presencia de azufre en las muestras modificadas con  $H_3PO_4$  se observó el mismo efecto con respecto a los modificados con  $H_2SO_4$ , demostrando la presencia del 6% peso de azufre en la muestra TGA-Mo/P-Al y un aumento del 5.5 al 13% en la muestra TGA-Mo/S-Al, debido a que el ácido tioglicólico (TGA) cuenta en su estructura con la molécula de azufre y esto genera que la composición de los demás elementos se diluya.

**Tabla 13. Composición química de muestras con  $H_2SO_4$**

Muestras modificadas con $H_2SO_4$					
Muestra	Mo (%p)	S (%p)	Al (%p)	O (%p)	Si (%p)
S-Al	-	8.8	47.3	42.7	1.2
Mo/S-Al	19.3	5.5	33.6	40.9	0.7
TGA-Mo/S-Al	16.7	13.2	31.0	39.1	-

**Tabla 14. Composición química de muestras con  $H_3PO_4$**

Muestras modificadas con $H_3PO_4$						
Muestra	Mo (%p)	S (%p)	Al (%p)	O (%p)	P (%p)	Si (%p)
P-Al	-	-	49.0	41.5	8.0	1.5
Mo/P-Al	17.1	-	38.5	37.7	5.7	1.0
TGA-Mo/P-Al	16.0	6.0	34.3	38.0	5.7	-

Esta técnica nos permite conocer la concentración de cada una de las especies que contienen los catalizadores y a partir de ellas realizar los cálculos necesarios para evaluar la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores (rendimiento y conversión).



## 4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa “UV-vis”

Esta técnica tiene como objetivos estudiar el comportamiento de la dispersión de las especies compuestas por molibdeno a partir de las transiciones electrónicas en los orbitales atómicos y comprender el arreglo u acomodo de los átomos de molibdenos añadidos en la superficie del soporte modificado con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ . También nos ayuda a comprender la interacción al añadir el aditivo orgánico (TGA) a las especies de molibdeno que se encuentran en la superficie del soporte.

Con el fin de obtener un análisis más detallado de los espectros de Uv-vis se realizó una deconvolución matemática para cada especie, aplicando una distribución gaussiana tal como se realiza en la referencia [44], para saber el número de picos a partir de los datos experimentales se utilizó la siguiente ecuación, la cual es útil para encontrar fácilmente un conjunto de bandas que se aproximen a la forma experimental del espectro a partir de estimaciones iniciales y la varianza como herramienta estadística, garantizado con ella un ajuste confiable [45].

$$A = A_{max} \exp \left[ \frac{v - v_{max}}{\sigma^2} \right]$$

Donde

A absorbancia

$A_{max}$  absorbancia máxima.

$v$  número de ondas}

$v_{max}$  número máximo de onda

$\sigma^2$  varianza.

La coordinación de las especies que se encuentran y serán mencionadas en el estudio de esta técnica serán ejemplificadas en las Figuras 29 y 30 respectivamente, donde cada átomo tiene un color distintivo, el molibdeno se indica con el color azul, el oxígeno de color rojo y el hidrógeno de color blanco.

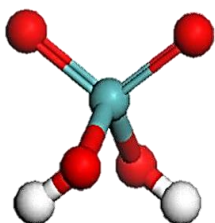


Figura 29. Molibdeno en coordinación tetraédrica.

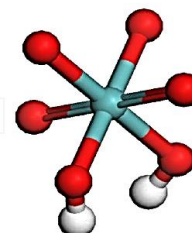


Figura 30. Molibdeno en coordinación octaédrica.

En la Figura 31, se presentan los espectros UV-vis representativos para establecer la influencia del aditivo orgánico en los de absorción de UV-vis. Se observa que la adición del compuesto orgánico TGA, genera un nuevo borde de absorción hacia a una longitud de onda superior, es decir, hacia la región visible, indicando que se estableció una interacción entre el metal con el aditivo orgánico (Mo-TGA), formando complejos de transferencia de carga ligando-metal (CTLM). Es importante mencionar que la adición del ácido tioglicólico causa el desplazamiento del espectro UV-vis hacia la región visible en todos los catalizadores soportados en alúmina modificada, indicando la formación de CTLM en todos los casos.

De acuerdo con la literatura, el pico de absorción de UV-vis a  $344\text{--}358\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse al complejo  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4^{4-}$  – complejo [46], mientras que los de absorción comprendidos en  $429\text{--}440$  corresponde al complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{TGA})_2^{2-}$ .

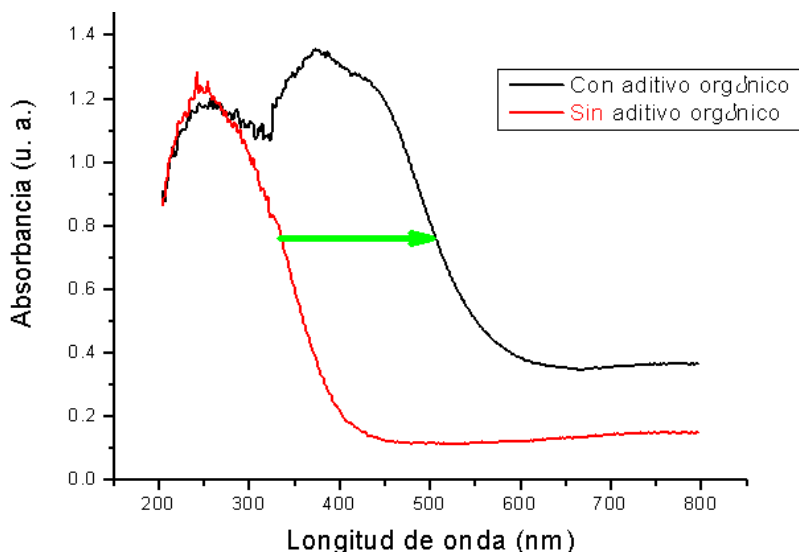


Figura 31. Gráfica representativa de espectro Uv vis al adicionar el aditivo.

En la Figura 32 se presentan los picos y el porcentaje de participación de la muestra Mo/S-Al. Se observa que los dos primeros picos en las bandas 209 nm y 249 nm representan una coordinación tetraédrica y los últimos dos picos en las bandas 283 nm y 304 nm conforman una coordinación octaédrica, esto concuerda con lo que ya se ha establecido en la literatura [47]. El último pico puede suponer la presencia de moléculas de Mo con un solo enlace de azufre (Mo-S) en la banda 751 nm debido a la impregnación del ácido sulfúrico al soporte alúmina [46].

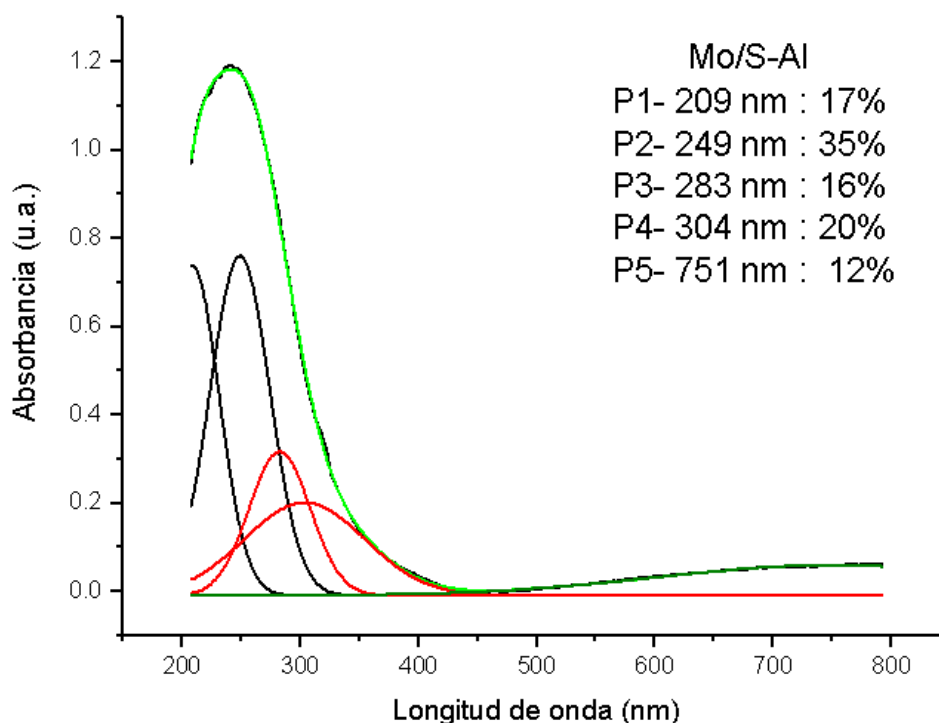


Figura 32. Espectro UV-vis de la muestra Mo/S-Al

Como se explicó con anterioridad la adición del aditivo orgánico (TGA) al catalizador desplaza el espectro hacia la región visible, esto indica la formación de nuevas especies más complejas, las cuales requieren de nuevos picos para su deconvolución [46]. Como se muestra en la Figura 33 los tres primeros picos que se encuentran en 212, 257 y 299 nm pertenecen a especies tetraédricas y octaédricas, y su porcentaje de participación disminuye debido a la interacción del Mo con la molécula TGA formando complejos de transferencia de carga ligando-metal (CTLM). Las participaciones posteriores que aparecen en el espectro están relacionadas con especies de molibdeno enlazado con la molécula TGA mediante un enlace Mo-S en coordinación octaédrica.

El cuarto pico localizado en la longitud de onda de 342 nm corresponde a un complejo de transferencia de carga en una coordinación octaédrica que tiene por fórmula química  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4^{4-}$  [48], donde se ha demostrado que se reduce parcialmente el molibdeno a un estado de oxidación  $\text{Mo}^{\text{V}}$  indicando la formación de enlaces formales e inyección de electrones del aditivo orgánico hacia los átomos de Mo. El ultimo pico localizado en una longitud de onda de 424 nm le corresponde a la especie de molibdeno en coordinación octaédrica (estado de oxidación VI) enlazado a dos moléculas del aditivo orgánico  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{TGA})_2^{2-}$ .

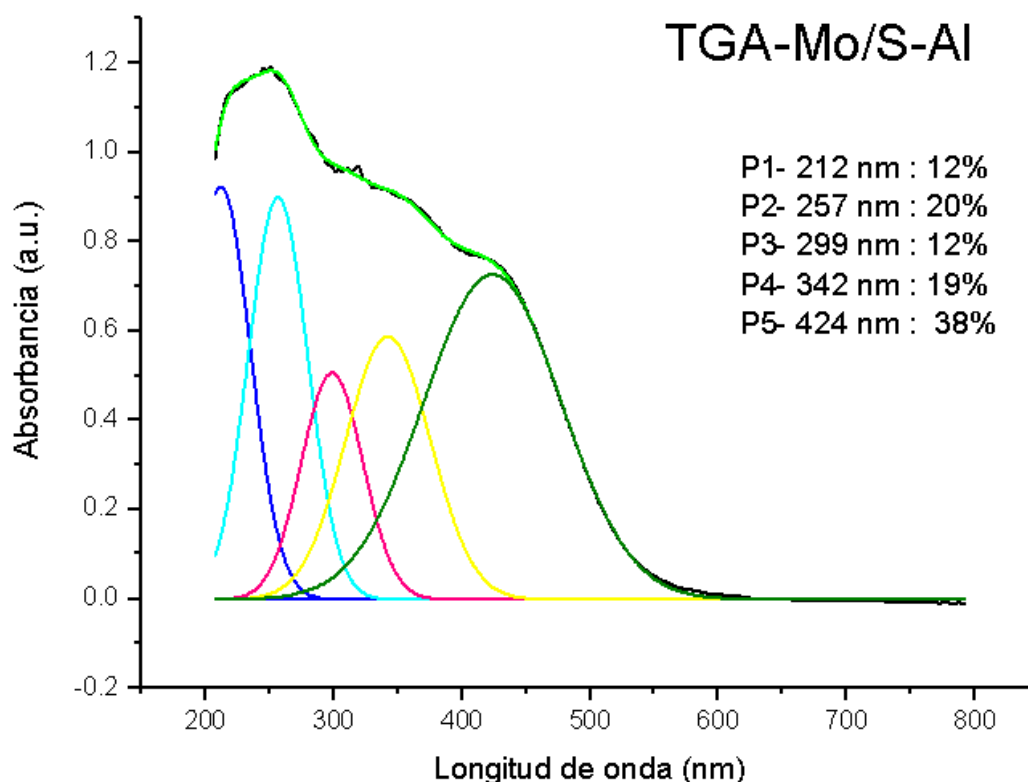


Figura 33. Espectro Uv-vis de la muestra TGA-Mo/S-Al

Es importante destacar que las especies que mayoritariamente están presentes en el catalizador son especies de molibdeno octaédrico  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{TGA})_2^{2-}$  presentes como complejos de transferencia de carga ligando-metal [48]. A continuación, en la Figura 34 se representa el desplazamiento de las bandas al añadir el aditivo orgánico al catalizador Mo/S-Al.



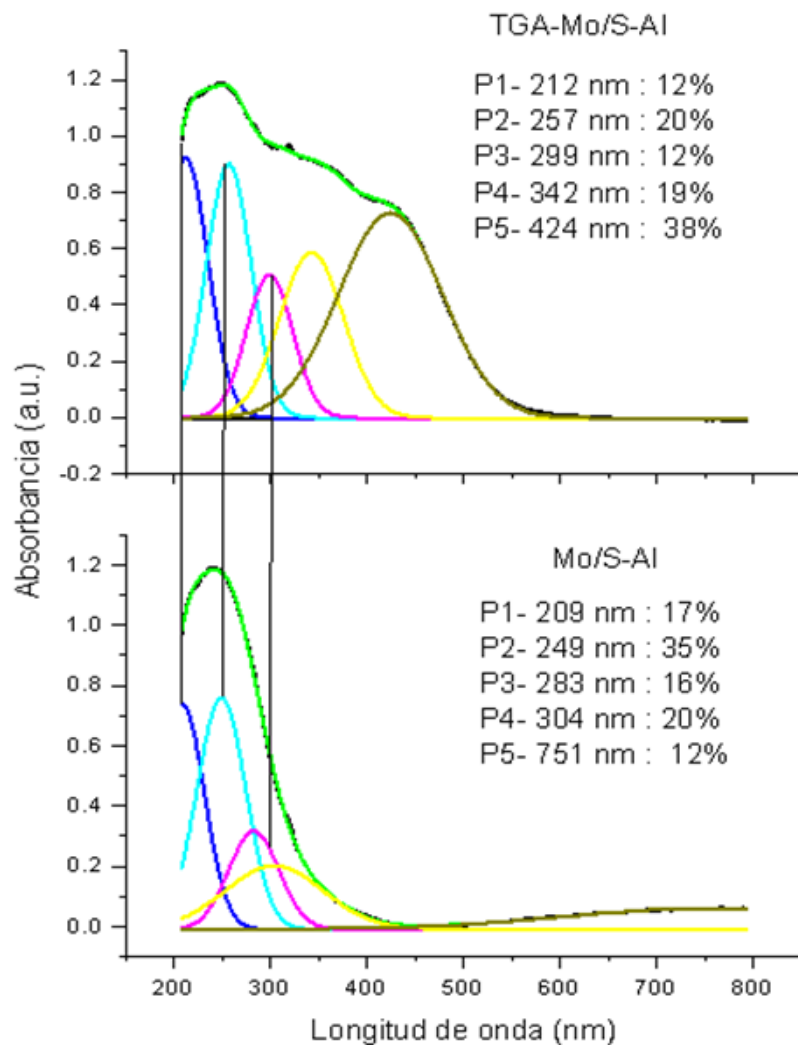


Figura 34. Comparación del espectro UV-visible de las muestras Mo/S-Al y TGA-Mo/S-Al.

La fórmula química para dos de los compuestos generados a partir de la adición del aditivo orgánico, es decir, los complejos de transferencia de carga ligando metal son  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{TGA})_2$  en coordinación octaédrica parcialmente reducida y octaédrica [48].

La representación gráfica de los complejos de transferencia de carga se representa en las Figura 35 y 36 se puede observar que la formación de complejo se da mediante el desplazamiento de dos átomos de oxígeno del molibdeno estableciendo enlaces formales con el átomo de azufre y el molibdeno por un lado y con un átomo de oxígeno del TGA con el Mo por el otro extremo de la molécula del TGA. Los átomos de carbono están representados con el color gris, oxígeno rojo, molibdeno azul, blanco hidrógeno y los amarillos representan el átomo de azufre.

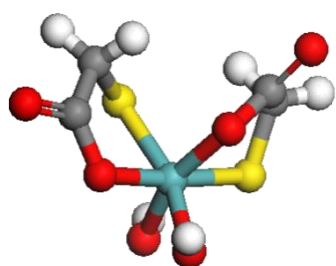


Figura 35. Molibdeno en coordinación octédrica con enlace Mo-S

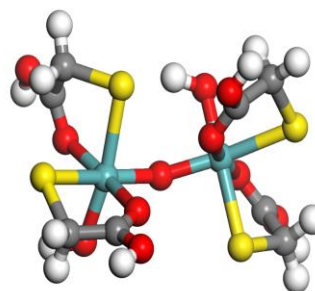


Figura 36. Molibdeno en coordinación octaédrica parcialmente reducida con enlace Mo-S

Con las estructuras anteriores, se confirma lo descrito en la literatura por Busev, para que el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y el  $\text{Mo}^{\text{V}}$  pueda formar el complejo de transferencia de carga ligando metal, es decir, que se formen enlaces Mo-S, se debe de tener una relación en la molécula metal-ligando 1:2, lo que claramente se observa en cada una de las estructuras, un átomo de molibdeno por dos de TGA, enlazándose mediante un átomo de azufre para formar enlaces Mo-S [49]. Sin embargo, se piensa que para las especies de molibdeno que aparecen en el P5, donde la relación que se menciona en la literatura no se cumple, se establece un solo enlace formal mediante el azufre del TGA y el Mo por un lado y por el otro extremo del TGA mediante un átomo de un oxígeno eliminando un enlace Mo=O del tetraedro de  $\text{MoO}_4$  (relación 1:1). , su estructura se presenta en la Figura 37.

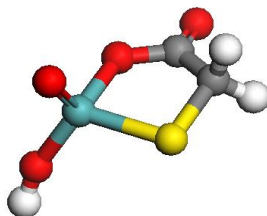


Figura 37. Molibdeno enlazado a una molécula de TGA (1:1)

En la Figura 38 se muestran los espectros del catalizador Mo/P-Al, donde se presentan los picos y el porcentaje de participación correspondiente a su longitud de onda. Se observa que los tres primeros picos en las bandas 208, 254 y 306 nm representan una coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. El cuarto pico (358 nm) y último pico (740 nm) está relacionada a especies de molibdeno enlazadas con el fósforo (P) mediante un Mo-P en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente, debido a la impregnación del ácido fosfórico al soporte alúmina.

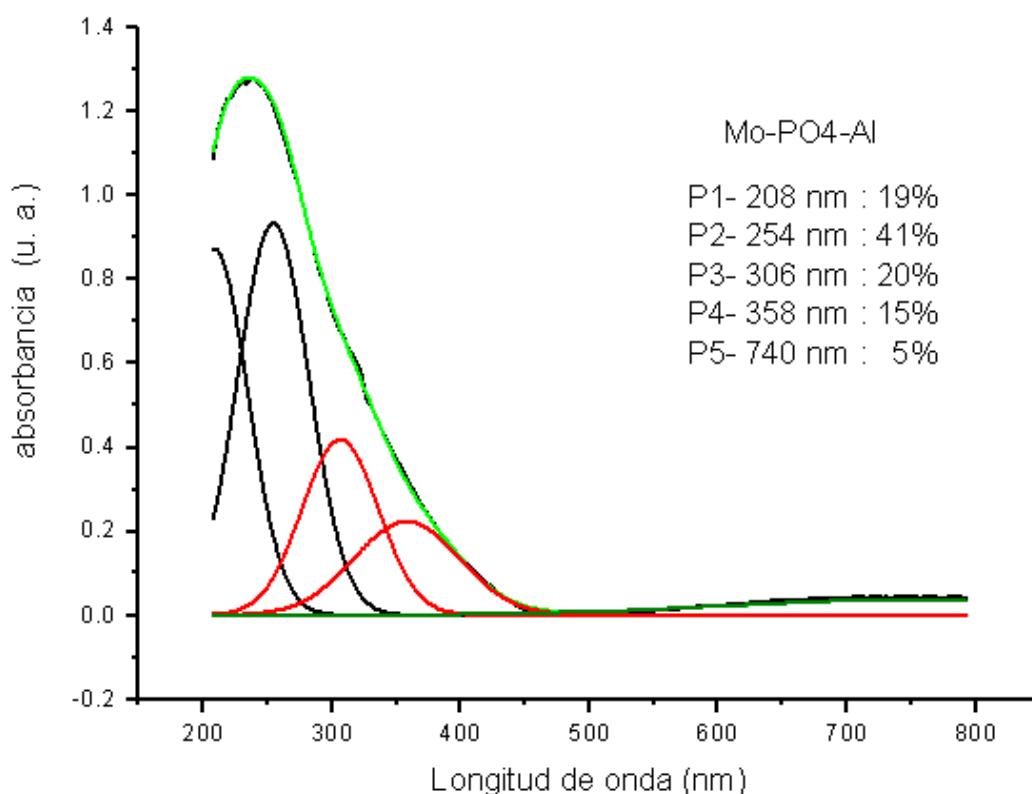


Figura 38. Espectro Uv-vis de la muestra Mo/P-Al

Por otra parte, también se presentó el mismo efecto al adicionar el aditivo orgánico al catalizador Mo/P-Al. Esto se debe de la misma forma a la interacción entre el Mo y el aditivo orgánico (TGA), formando compuestos cargados con estructura molecular más compleja en la superficie del catalizador.



En la Figura 39 se muestran los espectros Uv-vis del catalizador impregnado con TGA en soportes modificados con ácido fosfórico, es decir Mo/P-Al y TGA-Mo/P-Al. El catalizador sin aditivo orgánico muestra 5 contribuciones, Los dos primeros picos los atribuimos a la especie de molibdeno en coordinación tetraédrica con una proporción del 60% para ambos y el tercer pico lo atribuimos a especies en coordinación octaédricas, con un 20% de participación. Los últimos dos picos los denominamos especies de molibdeno enlazados con el fósforo en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente, esto es debido a la impregnación del soporte con ácido fosfórico. Estos resultados reflejan menor aporte de especies de molibdeno en coordinación octaédrica que especies de molibdeno en coordinación tetraédrica. Esto demuestra que existe una fuerte interacción del metal con el soporte provocando una concentración alta de especies tetraédricas en la superficie, puesto que dichas especies son más difíciles de reducir que las especies octaédricas.

Por otro lado, el espectro UV-vis de la muestra TGA-Mo/P-Al, presenta un mayor número de picos debido a que la interacción que se establece entre las especies de MoOx con las moléculas de ácido tioglicólico (TGA) desplaza el espectro a la región visible, tal como se describió para el catalizador TGA-Mo/S-Al. Así mismo, Los picos en las bandas 212 y 258 nm representa especies tetraédricas y el pico en la banda 310 nm corresponden a especies octaédricas de molibdeno, que no están interaccionando con el compuesto orgánico. El cuarto pico corresponde a las especies de Mo en coordinación octaédrica ( $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3 (\text{TGA})_4^{4-}$ ) enlazadas a cuatro moléculas de TGA estableciendo enlaces formales mediante el molibdeno y el azufre, el cual está situado en la banda de 357 nm con una proporción de 14%. La banda de 424 nm (P5), se atribuye a molibdeno en coordinación octaédrica ( $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2 (\text{TGA})_2^{2-}$ ) con dos enlaces formales entre el molibdeno y dos moléculas de ácido tioglicólico (Mo-TGA), y los ultimo dos picos se le puede atribuir a una molécula que contiene un átomo molibdeno con un solo enlace Mo-S en la banda de 650 y 810 nm [48].

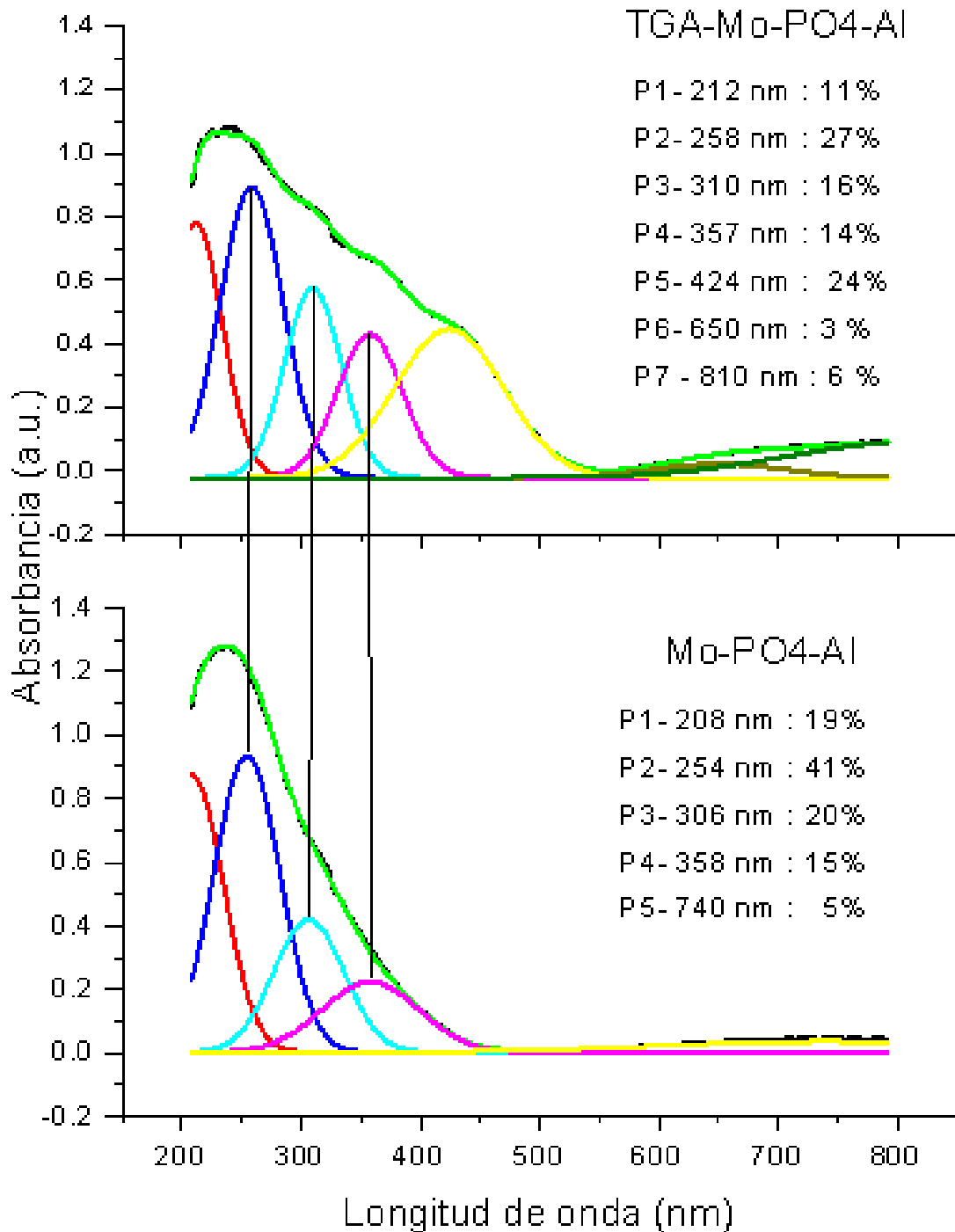


Figura 39. Comparación del espectro UV-visible de las muestras Mo/P-Al y TGA-Mo/P-Al



En la Tabla 15 se aprecian los valores pertenecientes a la técnica de espectrometría de reflectancia difusa Uv-vis.

**Tabla 15. Tabla comparativa de los resultados del porcentaje de participación y distribución de las especies de molibdeno encontradas en los catalizadores.**

Catalizadores	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)		P4 (nm)	P5 (nm)	P6 (nm)	P7 (nm)
Mo/P-Al	208 (19)	254 (41)	306 (20)		358 (15)	-	-	740 (5)
TGA-Mo/P-Al	212 (11)	258 (27)	310 (16)		357 (14)	424 (24)	650 (3)	810 (6)
Catalizadores	P1 (nm)	P2 (nm)	P3 (nm)	P4* (nm)	P4 (nm)	P5 (nm)		
Mo/S-Al	209 (17)	249 (35)	283 (16)	304 (20)	-	-	-	751 (12)
TGA-Mo/S-Al	212 (12)	257 (20)	299 (12)		342 (19)	424 (38)	-	-

\*El pico numero 4 (P4\*) perteneciente al catalizador Mo/S-Al se encuentra situado a una longitud de onda de 304 nm, lo cual tiene semejanza a las longitudes de onda del Pico 3 de los demás catalizadores, por tal razón está situado en ese parámetro de longitud de onda.

#### 4.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X “XPS”

Se analizaron las muestras con y sin aditivo orgánico a través de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), esto se realiza para conocer el estado de oxidación del molibdeno y su comportamiento al adicionar el ácido tioglicólico a los catalizadores.

En las siguientes figuras se observan los espectros XPS pertenecientes a los catalizadores sin adición del ácido tioglicólico (TGA). Para el catalizador Mo/S-Al, el espectro muestra dos picos centrados en una energía de enlace de 235.9 eV, el cual es característico de Mo 3d<sup>3/2</sup>, y el otro a una energía de enlace de 232.8 eV le corresponde a la señal Mo 3d<sup>5/2</sup>, lo que indica que el molibdeno está presente en un estado de oxidación VI [47]. Así mismo, el espectro para la muestra preparada con ácido fosfórico, es decir, el catalizador Mo/P-Al muestra dos picos

situados a una energía de enlace de 235.8 y 332.7 eV característicos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}3\text{d}^{3/2}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}3\text{d}^{5/2}$  respectivamente. En ambos casos, se puede observar que el estado de oxidación del Mo es de VI.

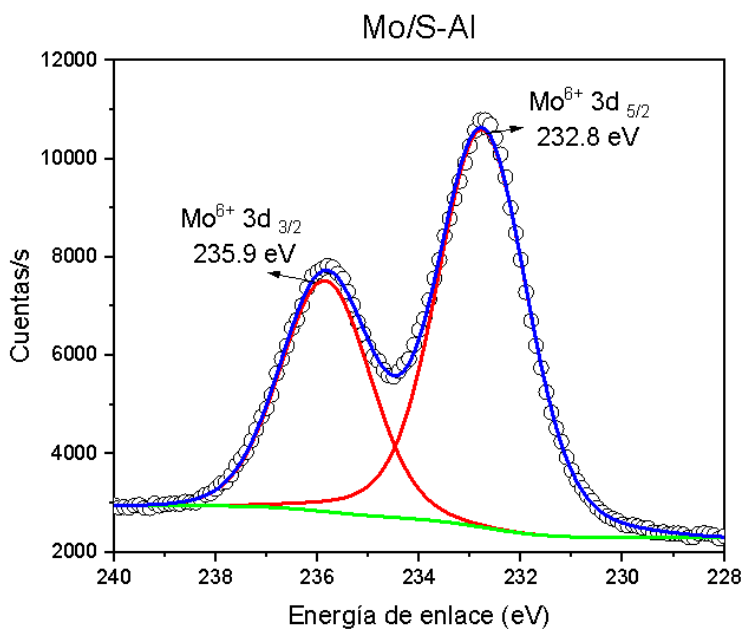


Figura 40. Espectro XPS de catalizadores con soportes modificados con ácido sulfúrico

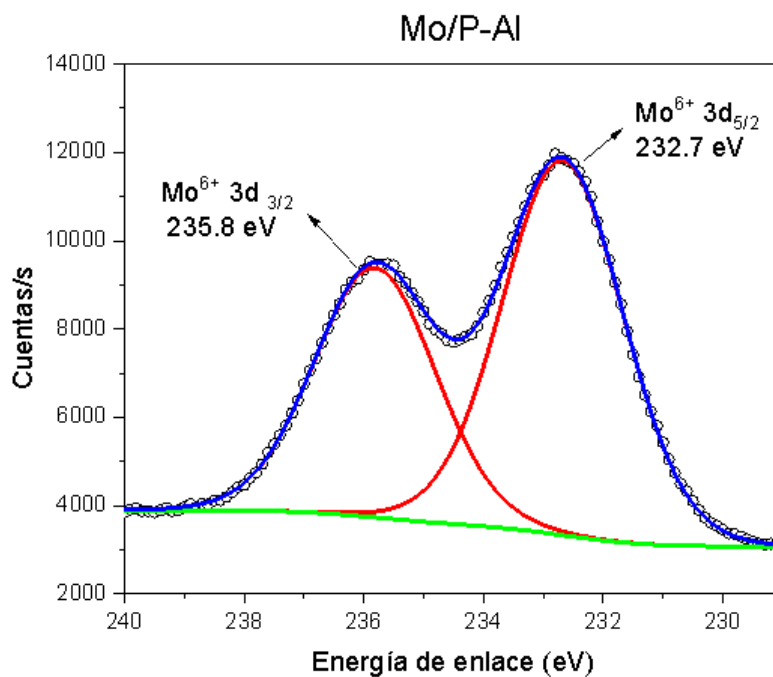


Figura 41. Espectro XPS de catalizadores con soportes modificados con ácido fosfórico.

Por otra parte, en las siguientes figuras se muestran los espectros XPS pertenecientes a las muestras con adición de aditivo orgánico (TGA). Dichos catalizadores son TGA-Mo/S-Al y TGA-Mo/P-Al. En el primer catalizador se puede observar que su espectro muestra un estado de oxidación VI en una energía de enlace de 235.7 eV y 232.5 eV para  $\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{3/2}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{5/2}$  respectivamente, estos valores son muy parecidos al catalizador sin la adición de TGA. Sin embargo, al añadir el aditivo orgánico se puede apreciar la adición de dos picos más centrados en 233.8 eV y 230.7 eV que se le atribuyen a  $\text{Mo}^{\text{V}} 3d_{3/2}$  y  $\text{Mo}^{\text{V}} 3d_{5/2}$ . Esto nos indica que la adición del aditivo orgánico (TGA) genera una reducción parcial de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , esto también se interpreta como una reducción de las especies de molibdeno al interactuar mediante los enlaces con el azufre y el oxígeno de la molécula del ácido tioglicólico (TGA). Como se mencionó anteriormente en los espectros UV-vis, lo cual afirma la formación de los complejos de transferencia de carga ligando-metal (CTLM) correspondientes a la fórmula química  $\text{Mo}^{(\text{V})} 2\text{O}_3 (\text{TGA})_4^{4+}$  y  $\text{Mo}^{(\text{VI})} \text{O}_2 (\text{TGA})_2^{2+}$ . También en el espectro correspondientes a la muestra con ácido tioglicólico se observa una señal con una energía de enlace de 227.2 eV correspondiente a azufre (S 2s) [47].

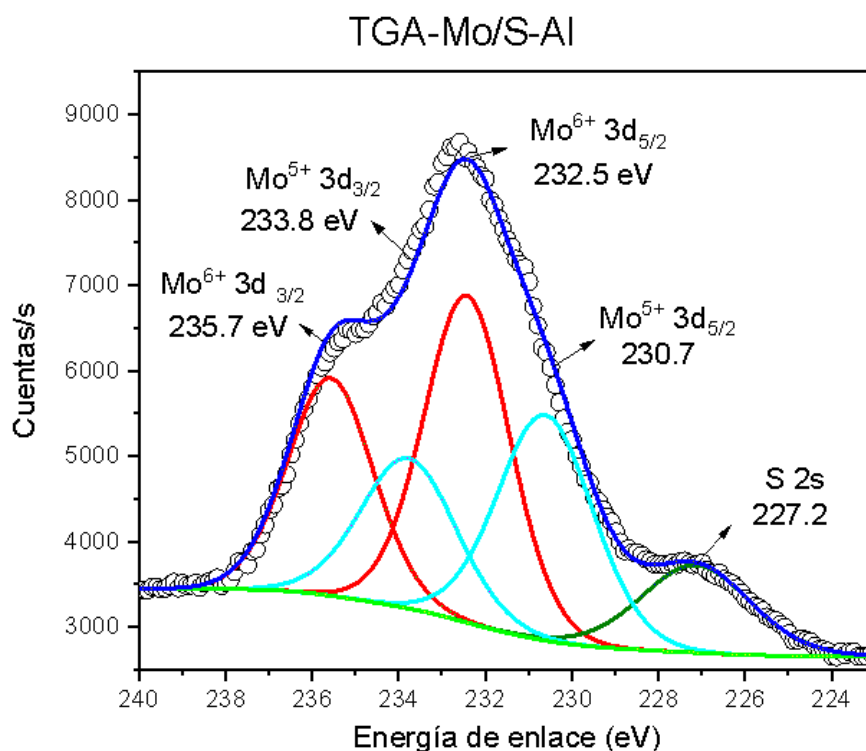


Figura 42. Espectro XPS de catalizadores con TGA en soporte modificado con ácido sulfúrico.



Asimismo, en el espectro de la muestra correspondiente al catalizador TGA-Mo/P-Al se presentan especies de molibdeno con un estado de oxidación VI localizados en una energía de enlace de 235.5 eV y 232.3 eV que se le atribuyen a  $\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{3/2}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{5/2}$  respectivamente; además al igual que el catalizador TGA-Mo/S-Al, al añadir el aditivo orgánico TGA al catalizador TGA-Mo/P-Al, se generan especies de molibdeno parcialmente reducida con energías de enlace centrada en 234.0 eV para  $\text{Mo}^{\text{V}} 3d_{3/2}$  y 230.9 eV para  $\text{Mo}^{\text{V}} 3d_{5/2}$ . Asimismo, en el espectro se observa una señal con una energía de enlace de 227.5 eV correspondiente a azufre (S 2s) [47].

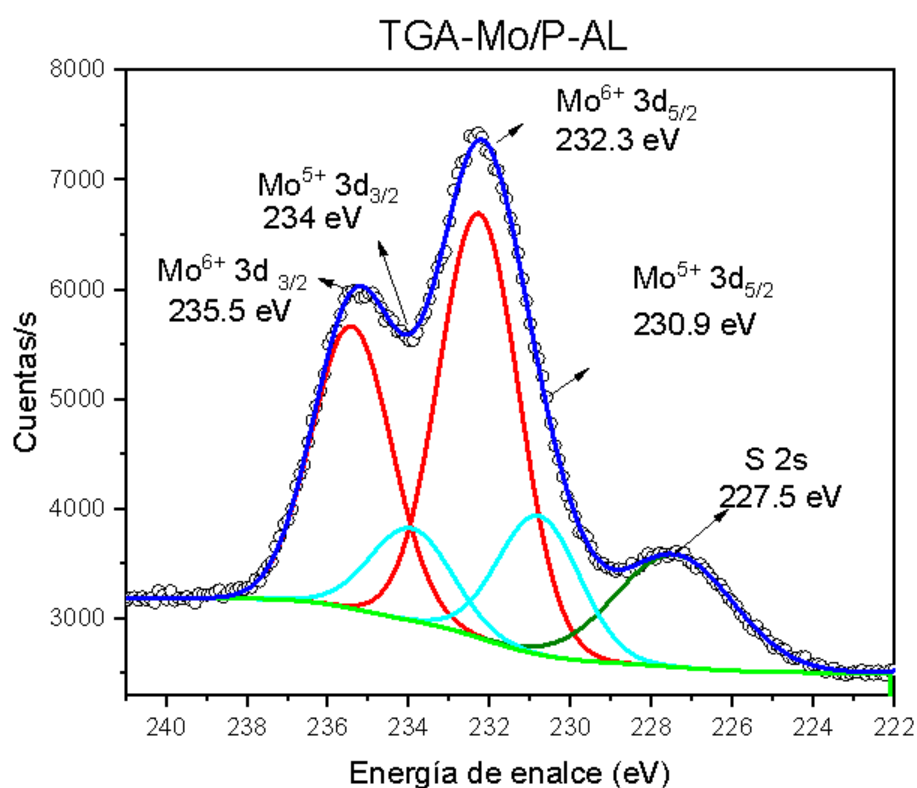


Figura 43. Espectro XPS de catalizadores con TGA en soporte modificado con ácido fosfórico.

La reducción parcial del molibdeno que se observa en los espectros XPS de Mo 3d se debe a la formación de los complejos de transferencia de carga a partir de la adición del aditivo orgánico TGA. Esto se debe a la transferencia de electrones del aditivo orgánico hacia el molibdeno superficial originando las especies de molibdeno (CTLM) anteriormente mencionadas en el análisis UV-vis, las cuales son las siguientes  $\text{Mo}^{(\text{V})} 2\text{O}_3 (\text{TGA})_4^{4+}$  y  $\text{Mo}^{(\text{VI})} \text{O}_2 (\text{TGA})_2^{2-}$  [48].



En la Tabla 16 se muestran los valores centrados de cada componente del espectro XPS para cada catalizador y la relación que hay entre  $\text{Mo}^{\text{V}}$  (molibdeno parcialmente reducido) y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . Se puede apreciar que, al añadir el aditivo orgánico, la especie  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  se reduce logrando una relación del 44% del peso atómico para el catalizador TGA-Mo/S-Al para y 75% peso atómico para el catalizador TGA-Mo/P-Al, esto quiere decir que se encuentra en el catalizador TGA-Mo/S-Al mayor cantidad especies de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , y en el caso del catalizador TGA-Mo/P-Al dominan las especies de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

**Tabla 16. Valores centrados de energía de enlace para cada catalizador**

Resultados de la técnica XPS de las muestras con el soporte modificado con ácido sulfúrico (eV)								
Muestra	O1s	O1s A	Al 2p	$\text{Mo}^{\text{VI}}$ 3d <sub>5/2</sub>	$\text{Mo}^{\text{V}}$ 3d <sub>5/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	S 2p <sub>1/2</sub>	$\text{Mo}^{\text{V}}/(\text{Mo}^{\text{VI}}+\text{Mo}^{\text{V}})$
S-Al	531.5 (2.64)	533.1 (2.64)	74.4 (2.31)	-	-	169.0 (1.83)	170.3 (1.7)	-
Mo/S-Al	531.5 (2.4)	533 (2.4)	74.6 (2.0)	232.8 (2.08)	-	169.1 (1.87)	170.3 (1.54)	-
TGA-Mo/S-Al	531.4 (2.19)	532.6 (2.19)	74.3 (1.78)	232.4 (2.33)	230.6 (2.6)	169.3 (2.32)	-	0.56
Resultados de la técnica XPS con muestras del soporte modificado con ácido fosfórico (eV)								
Muestra	O1s	O1s A	Al 2p	$\text{Mo}^{\text{VI}}$ 3d <sub>5/2</sub>	$\text{Mo}^{\text{V}}$ 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	$\text{Mo}^{\text{V}}/(\text{Mo}^{\text{VI}}+\text{Mo}^{\text{V}})$	
P-Al	531.2 (2.3)	532.7 (2.3)	74.2 (2.08)	-	-	134.0 (2.28)	-	
Mo/P-Al	531.4 (2.55)	533 (2.55)	74.4 (2.13)	232.7 (2.39)	-	134.0 (2.4)	-	
TGA-Mo/P-Al	531.3 (2.31)	532.5 (2.31)	74.2 (1.93)	232.3 (2.33)	230.8 (2.38)	133.8 (2.4)	0.25	



Por último, el valor de la relación de las especies de molibdeno reducidas de cada catalizador nos ayuda a saber en qué proporción el molibdeno es reducido de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Podemos observar que el catalizador con mayor reducción de las especies de Mo fue el catalizador TGA-Mo/S-Al, esto quiere decir que la adición del ácido tioglicólico ayuda a la reducción de las especies de molibdeno gracias a que debilita la interacción del molibdeno con el soporte y este a su vez ayuda a la generación de CTLM.

## 4.5 Evaluación catalítica

El desempeño catalítico tiene como objetivo estudiar el efecto que tiene la adición del aditivo tioglicólico, particularmente en la creación o modificación de los sitios activos durante la sulfuración del catalizador.

El modelo cinético utilizado para la hidrosulfuración del DBT es el de ley de potencias, el cual no toma en consideración la inhibición en los procesos de HDS. Sin embargo, investigaciones de HDS de crudos ligeros a temperaturas entre  $245^{\circ}\text{C}$  y los  $374^{\circ}\text{C}$  sobre Co-Mo/Al han demostrado resultados similares a la a hidrosulfuración de la molécula de DBT [50]. También estudios han mostrado que el modelo de ley de potencias es válido para desulfuraciones moderadas [51], y se expresa en la siguiente ecuación.

$$-r_i = k C_i^n P_j^m$$

Donde

$r_i$  es la velocidad de reacción del componente

$k$  es la constante de reacción

$C$  es la concentración

$P$  es la presión parcial de hidrógeno y.

$n, m$  son los órdenes de reacción de la concentración y presión parcial de hidrógeno

Con los datos obtenidos a través de la evaluación catalítica se calculó la constante cinética, asumiendo que se trata de una reacción de pseudo-primer orden con respecto al DBT y de orden cero con respecto al hidrógeno, el fundamento es que el hidrógeno se encuentra en exceso durante la reacción. Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado la ecuación cinética se representa de la siguiente manera:



$$-r_a = k C_a = -\frac{dC_a}{dt}$$

Expresándola en función del reactivo DBT:

$$k C_{DBT} = \frac{dC_{DBT}}{dt}$$

Dónde:

$$C_{DBT} = (1 - X_{DBT})$$

Acomodando:

$$\frac{dX_{DBT}}{dt} = k (1 - X_{DBT})$$

Por lo tanto, nuestra expresión lineal con la forma  $y = mx + b$  se representa de la siguiente manera:

$$-\ln (1 - X_{DBT}) = k t$$

Y la Figura 44 es representativa de la anterior ecuación y la manera de obtener el valor de la constante cinética es graficando  $-\ln (1 - X_{DBT})$  vs tiempo, donde la pendiente es nuestro valor de  $k$  en unidades  $\text{hr}^{-1}$ . A partir de este valor se realizó la conversión de unidades necesarias para obtener  $K \left( \frac{L}{\text{mol}_{Mo} \cdot s} \right)$  con la siguiente expresión:

$$K \left( \frac{L}{\text{mol}_{Mo} \cdot s} \right) = \frac{K (\text{hr}^{-1})(1 \text{ hr})(\text{Vol. de solución (L)})}{(3600 \text{ s})(\text{moles Mo (g)})}$$

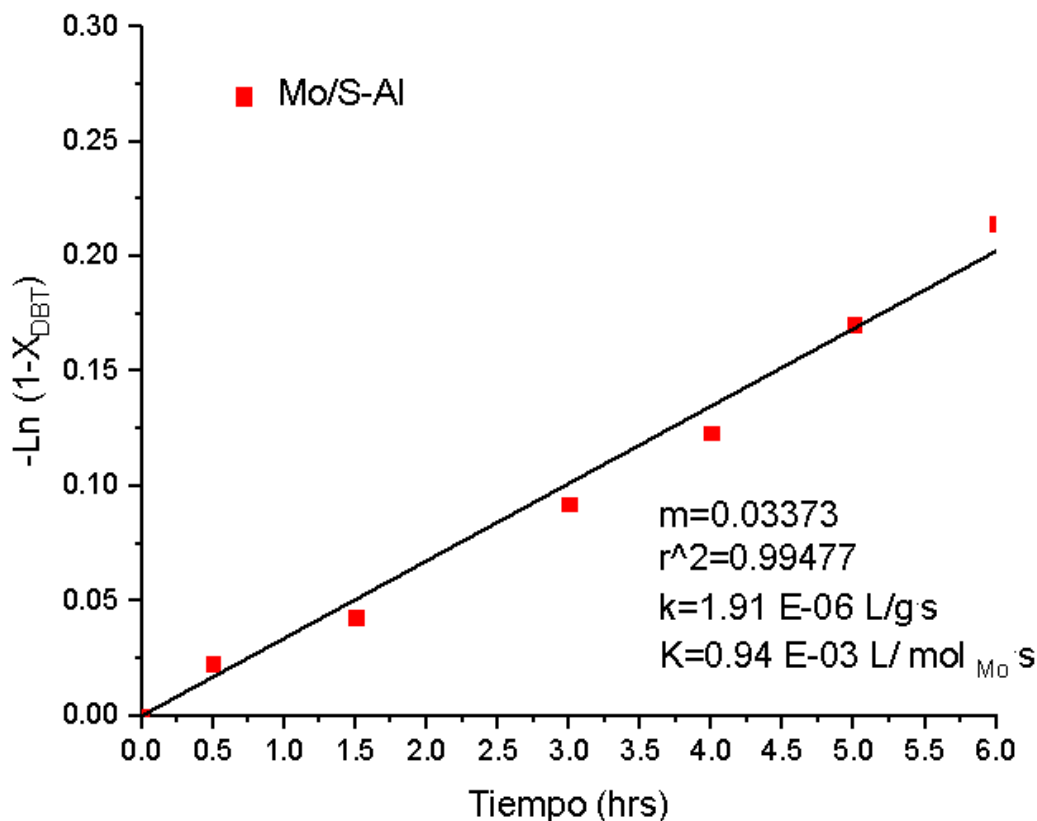


Figura 44. Evaluación representativa para el cálculo de la constante cinética.

El rendimiento hacia los diferentes productos obtenidos en los diferentes catalizadores en la HDS de DBT se presentan continuación. Los productos que se observaron en la evaluación catalítica fueron el Bifenilo (BF) como resultado de la hidrogenólisis (desulfuración directa), el Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) como producto intermedio de la de hidrogenación y el Ciclohexilbenceno (CHB) y Biclohexil (BCH) como productos de hidrogenación profunda y desulfuración.

A continuación, a manera de comparación, se presentan las gráficas rendimiento vs conversión pertenecientes a la evaluación catalítica de cada uno de los catalizadores.

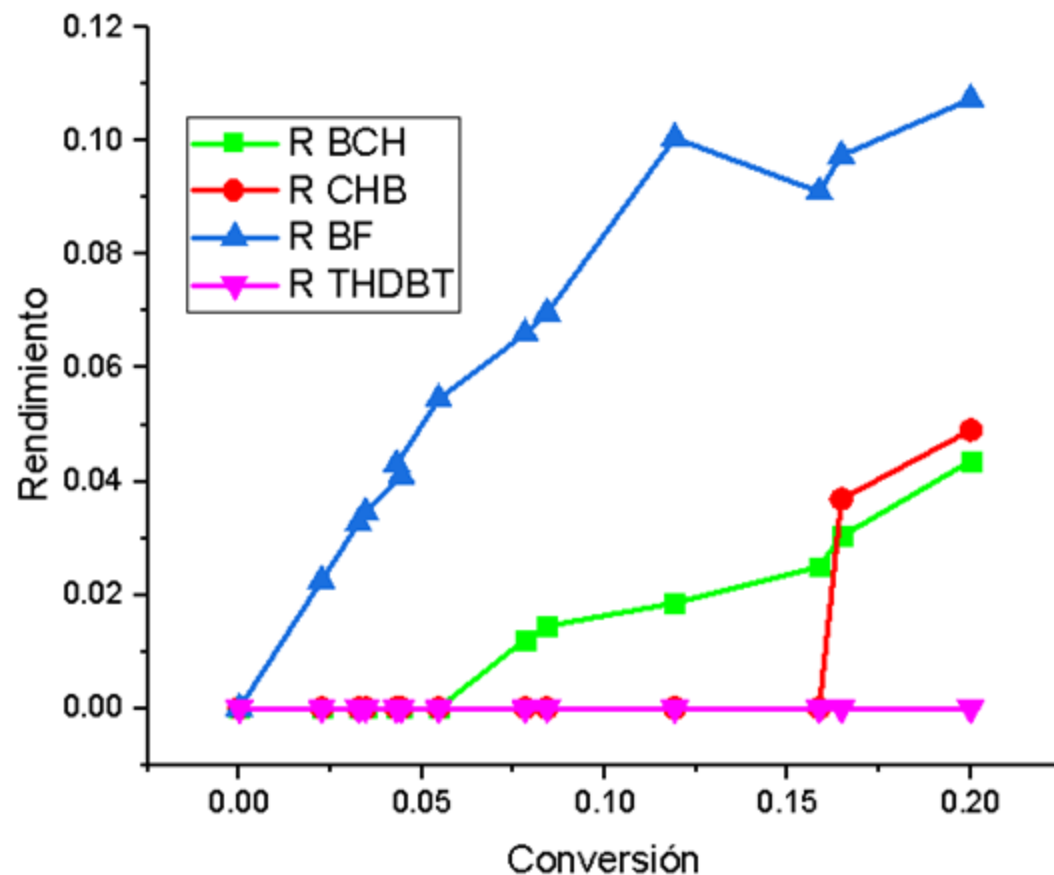


Figura 45 Conversión vs rendimiento del catalizador Mo/S-Al

En la Figura 45, se muestran los resultados obtenidos a partir de la evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT del catalizador Mo/S-Al, donde se observa la formación (vía desulfuración directa del DBT) de Bifenilo (BF) como producto principal, con un rendimiento superior al 10%. Se observa además un rendimiento de alrededor del 4 % de Ciclohexilbenceno (CHB) que proviene de la vía indirecta de hidrogenación, lo que se confirma por la formación de Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) como intermediario de la formación del CHB. Finalmente, la formación de Biciclohexil (BCH) es residual y proviene de la hidrogenación del CHB, alcanzando un rendimiento del 5 %.

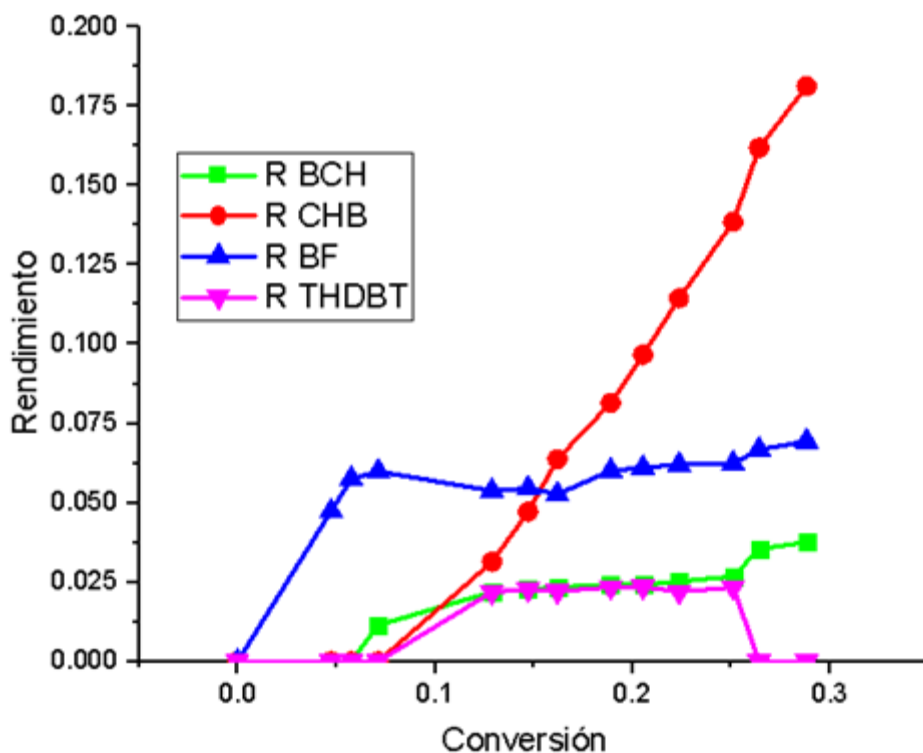


Figura 46

Conversión vs rendimiento del catalizador Mo/P-Al

En la Figura 46, nos muestra el comportamiento del catalizador de Mo/P-Al, este catalizador al principio de la reacción muestra una orientación hacia la hidrogenólisis (desulfuración directa). Después, a partir del 7% de conversión del DBT el rendimiento del Bifenilo (BF) se mantiene prácticamente constante, lo cual cambia el sentido del mecanismo de reacción hacia la ruta de hidrogenación, mostrando el mayor rendimiento del compuesto Ciclohexilbenceno (CHB) al 19 %, por medio de la hidrogenación de sus anillos aromáticos del Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), además de aparecer como subproducto de la reacción con un rendimiento cerca del 2.5 %. Además, como producto de la hidrogenación profunda se genera Biciclohexil (BCH) con un rendimiento cerca del 3 %.

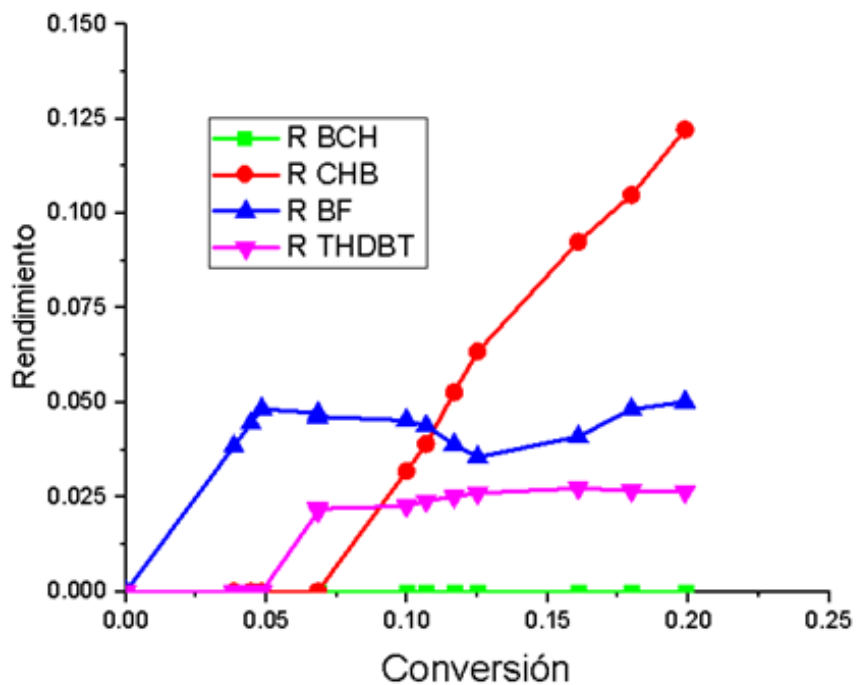


Figura 47 Conversión vs rendimiento del catalizador TGA-Mo/S-Al

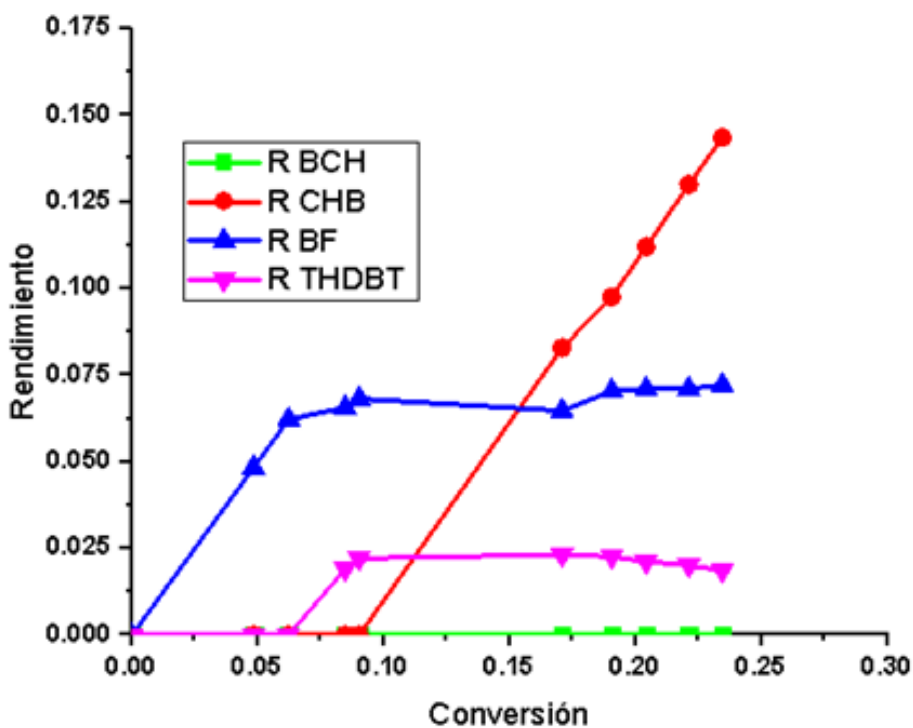


Figura 48 Conversión vs rendimiento del catalizador TGA-Mo/P-Al





Las Figuras 47 y 48 demuestra un comportamiento similar, en ambos casos el mecanismo de reacción tiene preferencia hacia la actividad hidrogenante, mostrando al Ciclohexilbenceno (CHB) como producto principal de esa hidrogenación. Esto también deja en segundo término la actividad desulfuraste, en ambos casos existe presencia de Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), lo cual supone que la desulfuración ocurre, pero en menor magnitud. Cabe mencionar que no existe presencia de Bicyclohexil (BCH), es decir, no existe una hidrogenación profunda de los anillos aromáticos.

**Tabla 17 Constante cinética y rendimientos de la evaluación catalítica**

Evaluación Catalítica							
Catalizador	$K \times 10^{-3}$ $\left(\frac{L}{mol_{Mo} \cdot s}\right)$	Rendimiento					Conversión total a 6 horas de reacción (%)
		BF	THDBT	CHB	BCH	Relación $\frac{CHB+BCH}{BF}$	
Mo/S-Al	0.95	0.107	0	0.049	0.043	0.86	20.00
TGA-Mo/S-Al	1.10	0.050	0.026	0.122	0	2.44	19.88
Mo/P-Al	1.53	0.069	0	0.181	0.037	3.16	28.82
TGA-Mo/P-Al	1.32	0.072	0.018	0.143	0	1.99	23.44

En la Tabla 17 se muestran los valores de las constantes cinéticas y rendimientos obtenidos de las reacciones de HDS del DBT de los catalizadores sintetizados en este estudio. De manera particular, al añadir el aditivo orgánico TGA a la muestra Mo/S-Al se observa un aumento de 15 % de la actividad catalítica que va de 0,95 al 1.10 L/mol<sub>Mo</sub>s, caso contrario de la muestra Mo/P-Al, que al añadir el aditivo orgánico (TGA) la actividad catalítica disminuye del 1.53 al 1.32 L/mol<sub>Mo</sub>s. Esto indica que en la muestra TGA-Mo/S-Al, la formación de complejos de transferencia de carga ligando-metal (CTLM) favorece la generación de sitios activos durante la sulfuración y que la molécula del aditivo orgánico (TGA) es capaz de debilitar los enlaces que existen entre el soporte modificado y la fase activa, ocasionando que la reducción del molibdeno se vea aumentada y por tanto se generen una mayor cantidad de sitios activos con enlaces MoS<sub>2</sub> en la superficie del catalizador durante la sulfuración.



Además, la adición del TGA favorece la ruta de hidrogenación, (hidrogenar los anillos aromáticos sin remover el azufre de manera directa) para posteriormente romper el enlace C-S de la molécula Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y aumentar la cantidad de Ciclohexilbenceno (CHB), del 4.9 al 12.2% cabe mencionar que la adición de TGA inhibe la hidrogenación profunda de los anillos aromáticos, impidiendo la generación del Biciclohexil (BCH), esto se deduce a partir de la relación de los rendimientos de los productos de reacción, en el caso del Mo/S-Al es de 0.86 y para el catalizador TGA-Mo/S-Al aumenta hasta un 2.44, es decir se generan 2.8 veces más sitios activos hidrogenantes con la adición del TGA en el catalizador Mo/S-Al.

No obstante, la muestra Mo/P-Al y TGA-Mo/P-Al presentaron un comportamiento diferente durante la HDS de DBT. El catalizador Mo/P-Al sin TGA desarrolla la reacción preferentemente por la ruta de hidrogenación, obteniendo mayor rendimiento hacia Ciclohexilbenceno (CHB) de 18.1%, sin embargo al incorporar el aditivo orgánico (TGA) el catalizador presenta cierta afinidad por la vía de desulfuración directa, aumentando el rendimiento de BF de 6.9 a 7.2 %, aunque en ambos casos la ruta preferencial de la reacción fue la hidrogenación también se presentó una disminución de (CHB+BCH/BF) de 3.16 a 1.99. En este caso se observó que la adición de TGA inhibe o disminuye la densidad de sitios hidrogenantes, y por consiguiente su actividad catalítica.



## CONCLUSIONES

---

Al modificar la superficie del soporte con  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ , y añadir fase activa (Mo) no se ven afectadas significativamente sus propiedades texturales, como los son la porosidad del material catalítico (mesoporoso), tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial, además al añadir el aditivo orgánico se vio reducida la interacción del Mo con el soporte.

Al añadir el aditivo orgánico (TGA) se debilita la interacción Mo-soporte, y además al realizar una previa sulfuración (activación de catalizadores) se estimula la reducción de la fase activa (Mo) gracias a la saturación de azufre en el soporte, generando compuestos nuevos y complejos Mo-S sobre la superficie del catalizador.

En cuanto la técnica Uv vis, el efecto al añadir el aditivo orgánico (TGA) al catalizador generó un desplazamiento con respecto a la longitud de onda, dirigiéndolo hacia la región visible. Esto se debe a la interacción entre el TGA y Mo generando CTLM.

En la técnica XPS, al adicionar el aditivo orgánico (TGA) al catalizador presenta una reducción de molibdeno de  $Mo^{VI}$  a  $Mo^V$ . Esto representa una previa sulfuración del Mo al añadir el TGA al catalizador, generando CTLM ( $Mo^V_2O_3 (TGA)_4^{4-}$  y  $Mo^{VI}O_2 (TGA)_2^{2-}$ ) en relación 1:2, esto es debido a que el aditivo orgánico cuenta es su estructura con la molécula de azufre.

En cuanto a la actividad catalítica, el catalizador Mo/S-Al presentó menor actividad catalítica y su mecanismo de reacción estuvo orientada hacia la vía de desulfuración directa, sin embargo, al añadir el aditivo orgánico (TGA), su mecanismo de reacción cambio hacia la ruta de hidrogenación (hidrogenación de anillos aromáticos) y su actividad catalítica aumentó 15 %. Esto se debe a la reducción de las especies de Molibdeno y en consecuencia a la generación de los CTLM, las cuales generan mayores sitios activos y una menor interacción del soporte con la fase activa. Por el contrario, el catalizador Mo/P-Al presentó una actividad del 1.53 (L/mol<sub>Mo</sub> s) y al añadir el aditivo orgánico (TGA) disminuyo a 1.32 (L/mol<sub>Mo</sub> s), manteniendo en ambos casos la ruta de reacción preferentemente hacia la de hidrogenación. Este comportamiento diferente se debe a que, al modificar la naturaleza de los sitios activos generados por la adición y presencia de fosforo altera la dispersión de la fase activa, y este a su vez disminuye su actividad catalítica y favorece las reacciones de desulfuración directa en la HDS del DBT



## REFERENCIAS

---

- [1] J. I. Hormaeche, A. P. de Laborda Declaux and T. S. de Ormijana Fulgencio, “El petróleo y la energía en la economía”, Ed. Eusko Jauriaritzaren, Bilbao, España, 2008.
- [2] Intituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), “El Petróleo”, (Online) Disponible: <http://www.cuentame.inegi.org.mx/impresion/economia/petroleo.asp>
- [3] Secretaria de Energía (SENER), “La Prospectiva del Petróleo Crudo (2012-2016)”, (Online) Disponible: [http://www.sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/2012/PPCI\\_2012\\_2026.pdf](http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PPCI_2012_2026.pdf)
- [4] P.M.I. Comercio Internacional, “Tipos de petroleo crudo” (Online) Disponible [www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14](http://www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14)
- [5] Secretaria de Energía (SENER), “Prospectiva del petroleo y petroliferos (2013-2027)”, (Online)Disponible: [http://www.sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/2013/Prospectiva\\_de\\_Petroleo\\_y\\_Petroliferos\\_2013-2027.pdf](http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf)
- [6] L. J. Peris, M. Espeillac and A. Hennico, “The heavy hidrydrotreating process, the solution for maximum upgrading for residues and heavy crude oils”, Ed. UNITAR, Vol. 5°, 4° ed., pp. 25-36, 1991.
- [7] J. G. Speight, “The Desulfurization of heavy oils and residua”, Ed Marcel Dekker Inc, 2° ed, USA,. 1981.
- [8] D. J. Spedding, “Air Pollution”, Ed. Clarendon Press, Oxford, England, 1974.
- [9] “Tema 9. Obtenido de Análisis de la Calidad del Aire atmosférico”, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESQIE, IPN, Verano 2014.
- [10] Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), “Informe de situación del medio ambiente de México”, Ed. 2012.
- [11] Norma oficial mexicana , Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección del medio ambiente, “NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.”, México, 2006.



- [12] M. Breyse, P. Afanaseiv, C. Geantet and M. L. Vrinat, "Overview of support effects in hydrotreating catalysts" *Catal. Today*, vol. 83, pp. 5-17, 2003.
- [13] M. L. Vrinat, "The kinetics of the hydrodesulfurization process", *Appl. Catal.*, vol. 6, pp. 137-158, 1983.
- [14] K. Sing, D. Everett, J. Rouquerol and T. Siemienieska, "Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Appl Chem.*, vol. 57, pp. 603-619, 1985
- [15] S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Catal. Today*, vol. 60, pp 309-319, 1938.
- [16] R. Herrera, "Técnicas de microanálisis para análisis químico por microsonda", *Publicación Técnica 600-812-MRD037-PT*, CENAM, México, pp.5-10, 2014.
- [17] E. Lecreany, K. Sakanishi and I. Mochida., "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme", *Catal. Today*, vol. 39, pp. 13-20, 1997
- [18] D. Skoog; J. Leary and F. Holler; "Principios de análisis instrumental", Ed. McGraw-Hill, 5° ed., pp. 353-367, 1998.
- [19] S. Feliu (Jr). "Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales", *Rev. de Metalurgia de Madrid*, vol.29, pp.307-319, 1993.
- [20] S. Palacios, "Dimensionamiento de una unidad para la producción de hidrógeno a partir de gases residuales", *Tesis de Licenciatura*, UAM, México, DF, 2002.
- [21] B. C. Gates and W. Chichester, "Catalytic Chemistry", Ed. John Wiley & Sons, New York, USA, 1991.
- [22] T. Kabe, A. Ishihara and W. Qian, "Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation", Ed. Kodansha and Wiley-VCH., Tokyo, Japon, 1999.



[23] R. Shafi, "Hydrodesulfuration of hindered dibenzothiophenes: an overview" *Catal. Today*, vol. 59, pp. 423-442, 2000.

[24] M. Coria, "Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-precipitación con urea soportados en zeolita faujasita", Tesis de Licenciatura, UAEMEX, México, 2013.

[25] D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalyst", Ed. Elsevier Science Publication, Amsterdam, Netherlands, 1980.

[26] D. H. Everret, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry". *Pure Appl. Chem.*, vol 31, pp. 577-638, 1972.

[27] "Tema 5. Hidrotratamiento catalítico de destilados intermedios", Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, IPN, Verano 2014.

[28] H. L. Pernot, "Evaluation of surface acid-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic", *Reviews Catalysis*, vol. 48, pp. 315-361, 2006.

[29] B. Caloch, M. S. Rana and J. Ancheyta, "Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfuration catalysts", *Catal Today*, vol 98, pp. 91-98, 2004.

[30] H. Topsoe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, "Hydrotreating catalysis". Ed. Springer-Verlag, pp 50-67, 1996.

[31] F. E. Massoth, "Characterization of molybdena catalysts" *Adv. in Catal.*, vol. 27, pp. 265-310, 1978.

[32] A. Ulin, "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en alúminas modificadas con Titania-Circonia" Tesis de Licenciatura, UAM, México, pp. 26-28, 2008.

[33] H. Topsoe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, "Hydrotreating catalysis". Ed. Springer-Verlag, pp 100-150, 1996.



- [34] T. Lim and S. W. Weller; "Vapor pressure measurements on molybdena-alumina" *Journal of Catal.*, vol. 108, pp.175-184, 1987.
- [35] K. G. Knudsen, B. H. Cooper and H. Topsoe, "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel" *Appl. Catal.*, vol 189, pp. 205-215, 1999.
- [36] H. Kwart, G. C. A. Schuit and B. C. Gates, "Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: The reaction mechanism", *Journal of Catal.*, vol. 61, pp. 128-134, 1980.
- [37] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *Journal of Catal.*, vol. 191, pp. 409-422, 2000.
- [38] A. Stanislaus, A. Marafi and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production" *Catalysis Today*. Vol. 153, pp. 1-68, 2010.
- [39] Hoja de Seguridad, "Especificación No. 301/2016 PEMEX DIÉSEL", México, (1998)
- [40] J. F. Martin and J. T. Spence, "Oxidation of thioglycolic acid by molybdenum(V) and molybdenum(VI)" *The Journal Physical Chemistry*, vol. 74, pp 3589-3596, 1970.
- [41] M Khodadadian, M. Taghizadeh and M. Hamidzadeh, "Effects of various barium precursors and promoters on catalytic activity of Ba-Ti perovskite catalysts for oxidative coupling of methane.", *Fuel Proc. Tech.*, vol. 92, pp. 1164-1168, 2011.
- [42] Z. Aimin and N. Ping, "Influences of Platinum Precursors and Solution Acidities on REO-Based Catalysts Performances", *Journal of Rare Earths*, vol. 24, pp. 39-41, 2006.
- [43] C. Martin, "Cinetica de hidrosulfuración de los dimetildibenzotiofenos presentes en diésel", Tesis de Maestría, UAM, México, 1999.
- [44] .A. Gervansini, L. Wahba, M.D. Finol and J. Lamonier, "Property and Activity of Molybdates Dispersed on Silica Obtained from Various Synthetic Procedures" *Scientific Research*, vol. 3, pp.195-212, 2012.
- [45] P. Pelikan, M Ceppan and M Liska, "Application of numerical methods in molecular spectroscopy", Ed. CRC Press, USA, 1994.



- [46] J. Toledo, M. Cortes, J. Escobar, C. Angeles, J. Navarrete and E. López, “Upgrading HDS activity of MoS<sub>2</sub> catalysts by chelating thioglycolic acid to MoO<sub>x</sub> supported on alumina”, *Appl Catal B: Environmental*, vol. 213, pp.106-117, 2017.
- [47] L.R. Melby, “Cysteine and cysteine ester complexes with molybdenum(V) and molybdenum(VI)” *Inorg. Chem.*, vol.8, pp. 349-353, 1969.
- [48] M. Dieterle, G. Weinberg and G. Mestl, “Raman Spectroscopy of Molybdenum Oxides: Part I. Structural Characterization of Oxygen Defects in MoO<sub>3-x</sub> by DR UV/VIS, Raman Spectroscopy, and X-ray Diffraction”, *Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 812-821, 2002.
- [49] A. I. Busev, *Analytical chemistry of molybdenum*, Ed. Ann Arbor-Humphrey Science Pub, 1969.
- [50] T. Kabe, A. Ishihara and H. Tajima,. “Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil”, *Ind. & Engineerin Chem. Research*, vol.31, pp. 1577-1580, 1992.
- [51] L. O. Oyekunle and B. O. Kalejaiye,. “Kinetic Modeling of Hydrodesulphurization of Residual Oils. I. Power Law Mode”. *Petroleum Science and Tech.*, vol 21, pp. 1475-1488, 2003.