



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

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

**“Catalizadores de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6-dimetanol  
piridina para la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO PETROLERO**

PRESENTA:  
**JOSUE OMAR REYES PALACIOS**

DIRECTOR:  
**DR. VÍCTOR FLORENCIO SANTES HERNÁNDEZ**

DIRECTOR INTERNO:  
**M. EN C. MIGUEL HESQUIO GARDUÑO**

MÉXICO D.F., ENERO 2016





SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
**DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO**



T-101-15

México, D. F., 15 de enero del 2016.

Al C. Pasante:  
**JOSUE OMAR REYES PALACIOS**  
**PRESENTE**

Boleta:  
2010320420

Carrera:  
IQP

Generación:  
2009-2015

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

**"Catalizadores de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6-dimetanol piridina para la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario"**

encontramos que el citado Trabajo 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**

Dr. Mario Rodríguez de Santiago  
**Presidente**

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
**Secretario**

Dr. Rodolfo Aguilar Escalante  
**1er. Vocal**

Ing. Roberto Casillas Muñoz  
**2º Vocal**

Dr. Víctor Florencio Santes Hernández  
**3er. Vocal**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr



SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-101-15

México, D. F., 26 de octubre del 2015.

Al C. Pasante:  
JOSUE OMAR REYES PALACIOS

Boleta: Carrera: Generación:  
2010320420 IQP 2009-2015

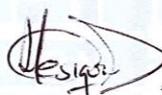
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que los C. **Dr. Víctor Florencio Santes Hernández** y el C. **M. en C. Miguel Hesiquio Garduño**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**“Catalizadores de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6- dimetanol piridina para la hidrosulfuración de gasóleo ligero primario”.**

Resumen.  
Introducción.  
I.- Antecedentes.  
II.- Materiales y métodos.  
III.- Discusión de Resultados.  
Conclusiones.  
Bibliografía.

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

  
Ing. Estelio R. Baltazar Cádena  
Presidente de la Academia de  
Fundamentos de la Ingeniería

  
M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
Director Interno de Tesis  
Ced. Prof. 2901155

  
Dr. Víctor Florencio Santes Hernández  
Director Externo de Tesis  
Ced. Prof. 4096431

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández  
Subdirector Académico

c. c. p.-Subdirección Académica  
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico  
c. c. p.- Control Escolar.  
GATA/mlcp

## **Créditos**

El trabajo de investigación que sustenta esta tesis de Licenciatura se realizó en el Laboratorio de Análisis y Monitoreo Ambiental del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) del IPN, bajo la dirección del Dr. Víctor Florencio Santes Hernández, con el apoyo de beca BEIFI y recursos de los proyectos SIP20140106 y SIP20151754.

**AGRADECIMIENTOS**

*Quiero agradecer a mis padres Blanca Palacios y Silverio Reyes por darme la vida y por la educación que me brindaron durante esta etapa, también quiero agradecer a mi tío Alejandro Palacios y mi abuelita Teresa López ya que en conjunto con mis padres me han apoyado incondicionalmente, pero sobretodo me han enseñado los valores que han forjado en mí gran parte de la persona que soy actualmente.*

*Así mismo quiero agradecer a mis hermanos Diana Reyes, Edgar Reyes, a mis primas Rocío Palacios y Breneli Palacios por su apoyo y consejos, en particular a mi prima Breneli por su apoyo desde el momento que decidí ser Politécnico; y a mi Tío Mauricio González por sus clases de supervivencia.*

*A mi esposa Juanis Villanueva por tu amor, paciencia y apoyo que me diste en todo el tiempo invertido en este proyecto y a nuestra pequeña princesa Anna Victoria que nos ha llenado de amor y felicidad desde el primer momento que la conocimos.*

*A mi amigo Jesús Aguilar que sin tu ayuda, consejos y filosofía de vida no habría llegado hasta aquí.*

*En especial quiero agradecer al Dr. Victor Santes por su paciencia, sus consejos y en general a todo el tiempo invertido a lo largo de este proyecto y durante mi estancia en el CIEMAD ya que nos hace mejores ingenieros a través del compromiso de esforzarnos siempre por mejorar cualquier cosa que realicemos. También quiero agradecer al Dr. Leonardo Díaz por su tiempo y el apoyo brindado en la parte más importante de este trabajo.*

*A mis amigos Ricardo Guillen, Pablo López, Luis Miranda, Zuriel Martínez y en particular a Geovanni Mancilla que fuiste cómplice de lo difícil que fue concluir esta etapa y este trabajo en particular, a todos mis compañeros pero en especial a mi compadre y mejor amigo Marco Knight que hemos compartido los mejores y peores momentos de nuestras vidas y estoy seguro que los mejores años están por venir.*

*Al M. en C. Miguel Hesiquio por su tiempo y por todas aquellas observaciones y recomendaciones que ayudaron en la presentación de este trabajo.*

*A todos mis sinodales y en general a todas y cada una de las personas que directa o indirectamente contribuyeron con su apoyo, consejos, tiempo y recursos para la culminación de este trabajo pero más aún en mi vida.*

**DEDICATORIA**

*Quiero dedicar este trabajo de Tesis a mi amigo, mentor y mi ejemplo a seguir Jesús Aguilar Muñoz que más allá del apoyo brindado durante estos años el cual fue fundamental para concluir mis estudios y este trabajo en particular, quiero agradecerte por la filosofía de vida que has dejado en mí, hace 3 años cuando te conocí en persona en tu oficina por primera vez rondaban miles de preguntas en mi cabeza (sobre todo porque iba retrasado de tiempo) pero tenía el presentimiento que después de ese día mi vida cambiaría para siempre. A partir de ese momento me enseñaste lo que es la generosidad y la bondad humana y que lo más importante en esta vida es siempre COMPARTIR lo poco o mucho que tengamos sin esperar nada a cambio.*

*Hasta ahora hemos cumplido con la primer parte de nuestro trato ahora viene la segunda parte y créeme que la espero con ansias, pronto tendré la oportunidad de devolvarte este favor de la única manera que puedo hacerlo, ayudando a alguien más, por su puesto me aseguraré que esta persona continúe agregando eslabones a esta cadena de generosidad.*

**MUCHAS GRACIAS**

*Te deseo éxito en tu vida, pues el éxito normalmente es la consecución de un esfuerzo. Aunque en esta vida tan hermosa siempre necesitamos de suerte pero no como opción diaria de la vida, sino como el extra del esfuerzo realizado.*

JAM

*La amabilidad y un buen corazón son la base para el éxito en esta vida, el progreso en el camino espiritual, y el cumplimiento de nuestras aspiraciones. Nuestra necesidad de que no se limita a un tiempo específico, el lugar, la sociedad o la cultura*

*Dalai Lama*

## Contenido

|   |    |
|---|----|
| Resumen.  | 11 |
| Abstract.   | 12 |
| Glosario.   | 13 |
| Índice de figuras.  | 15 |
| Índice de tablas.   | 16 |
| Introducción.   | 17 |
| Hipótesis.  | 18 |
| Objetivo general.   | 18 |
| Objetivos particulares.   | 18 |
| <b>CAPÍTULO I Antecedentes</b>  |    |
| I.1 Panorama mundial.   | 19 |
| I.2 Panorama nacional.  | 20 |
| I.3 La refinación del petróleo crudo.   | 21 |
| I.4 Normatividad mexicana. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. | 23 |
| I.5 Hidrotratamiento (HDT).   | 24 |
| I.6 Hidrodesulfuración (HDS).   | 25 |
| I.7 Condiciones de operación.   | 25 |
| I.7.1 Presión parcial de hidrógeno.   | 25 |
| I.7.2 Consumo de hidrógeno.   | 26 |
| I.7.3 Mejora de vapor / distribución de líquido.  | 26 |

|  |    |
|--|----|
| I.7.4 Flujo de líquido (mL/h)/Volumen de catalizador (mL), LHSV.   | 27 |
| I.8 Catalizadores convencionales para HDS.   | 27 |
| I.9 Reacción de hidrodesulfuración.  | 28 |
| I.9.1 Sulfuración del catalizador.   | 31 |
| I.10 Agentes orgánicos.  | 31 |
| <b>CAPÍTULO II Materiales y métodos</b>  |    |
| II.1 Materiales y reactivos.   | 37 |
| II.2 Equipos.  | 38 |
| II.3 Preparación de soluciones.  | 39 |
| II.3.1 Cálculos para la preparación de la solución NiMoP.  | 39 |
| II.3.2 Procedimiento para la preparación de las soluciones metálicas.  | 40 |
| II.3.3 Cálculos estequiométricos para la soluciones con agente orgánico (AO).  | 41 |
| II.4 Impregnación de soluciones y secado de catalizador.   | 42 |
| II.4.1 Preparación del soporte alúmina para las soluciones etanol-agente orgánico.   | 42 |
| II.4.2 Impregnación del soporte alúmina en las tres soluciones.  | 43 |
| II.4.3. Impregnación de los soportes-agente orgánico en las soluciones metálicas.  | 44 |
| II.5 Caracterización de materiales.  | 44 |
| II.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2 y 2,6 Dimetanol piridina. | 44 |
| II.5.2 Termo Reducción Programada (TPR) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.   | 44 |
| II.5.3 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Térmico Diferencial (ATD) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.                          | 45 |

|  |    |
|--|----|
| II.6 Caracterización del gasóleo ligero primario (GLP) de la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas. | 45 |
| II.7 Preparación del catalizador para evaluar y condiciones de evaluación.                           | 46 |
| II.8 Preparación de cargas.  | 46 |
| II.9 Cargado de catalizador al reactor.  | 47 |
| II.10 Prueba de hermeticidad.  | 48 |
| II.11 Arranque de la planta.   | 48 |
| II.12 Etapa de reacción.   | 48 |
| II.13 Paro normal de la planta.  | 48 |
| II.14 Descargado de catalizador del reactor.   | 48 |
| II.15 Preparación de muestras líquidas para el análisis del contenido de azufre y nitrógeno.         | 49 |

### **CAPÍTULO III Discusión de Resultados**

|   |    |
|---|----|
| III.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier del agente orgánico DMP y de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2. | 50 |
| III.2 Termo Reducción Programada (TPR) de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.   | 53 |
| III.3 Análisis térmico gravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.                    | 55 |
| III.3.1 Estudio del catalizador NiMoP-DMP05.  | 55 |
| III.3.2 Estudio del catalizador NiMoP-DMP1.   | 56 |
| III.3.3 Estudio del catalizador NiMoP-DMP2.   | 57 |
| III.4 Hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de gasóleo ligero primario con los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1.             | 58 |
| III.4.1 Azufre en ppm.  | 58 |

---

|   |    |
|---|----|
| III.4.2 Nitrógeno en ppm.   | 59 |
| Conclusiones.   | 61 |
| Bibliografía.   | 62 |
| Anexo 1   | 65 |
| Anexo 2   | 66 |
| A.2 Espectroscopia infrarroja.  | 66 |
| A.2.1 Absorción de luz.   | 67 |
| A.2.2 La ley de la absorción: descripción de los procesos de absorción. | 68 |
| A.2.3 Medición de transmitancia y absorbancia.                          | 69 |
| Anexo 3   | 71 |

## Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de 2,6-dimetanol piridina (DMP) en la preparación de catalizadores de NiMoP/ $\gamma$ -alúmina, los catalizadores obtenidos se evaluaron en la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de gasóleo ligero primario bajo condiciones industriales. Para lo cual se prepararon tres catalizadores, NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2, variando la relación molar de DMP/Ni= 0.5, 1 y 2, respectivamente. Todos se prepararon en medio ácido a partir de trióxido de molibdeno, hidroxicarbonato de níquel y ácido fosfórico, manteniendo un contenido de 12 %, 3 % y 1.6 % de Mo, Ni y P, respectivamente. Como primera etapa se llevó a cabo la impregnación del soporte de alúmina con DMP variando el contenido de aditivo orgánico, y posteriormente se impregnaron las soluciones de NiMoP, los catalizadores no se calcinaron para evitar la combustión del aditivo orgánico.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), los espectros correspondientes a los catalizadores mostraron una disminución en la intensidad de las señales lo cual se atribuye a la coordinación de los grupos OH de la DMP con el soporte y los metales. En experimentos de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se observó una diferencia en el perfil de reducción. Se encontró que el NiMoP-DMP05 presentó los picos de reducción a temperatura más baja comparado con los NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2. Por otra parte, los experimentos de Análisis Termo gravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) no mostraron una diferencia significativa en los tres catalizadores.

Considerando los resultados del estudio de TPR, los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 se evaluaron en HDS y HDN de gasóleo ligero primario. Los resultados mostraron que el NiMoP-DMP1 presenta la actividad más alta en las reacciones de HDS y HDN desde 340 °C. Este catalizador disminuyó el contenido de azufre en producto líquido de 19600 ppm a 60 ppm de azufre a 360 °C y por debajo 9 ppm de nitrógeno. Esto se atribuyó a una mejor dispersión de la fase activa (NiMoS) y la prevención de la sulfuración del Ni a baja temperaturas.

## Abstract

In this work, we studied the effect of the addition of 2, 6-dimethylpyridine (DMP) in the preparation of NiMoP/ $\gamma$ -alumina catalysts. Catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization of a straight-run gas oil under industrial conditions. Three catalysts, NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 and NiMoP-DMP2 were prepared varying the molar ratio of DMP/Ni = 0.5, 1 and 2, respectively. All catalysts were prepared in acid conditions from molybdenum trioxide, nickel (II) carbonate hydroxide tetrahydrate and phosphoric acid, maintaining a content of 12 %, 3 % and 1.6 % of Mo, Ni and P, respectively. In the first stage the alumina support was impregnated with DMP varying the content of organic additive, and subsequently impregnated with the NiMoP solutions, calcination was avoided to prevent combustion of the organic additive.

The catalytic materials were characterized by Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed (FTIR), the spectra of the catalysts showed a decrease in the intensity of signals which was attributed to the coordination of groups OH of the DMP with the alumina support and the active metals. Experiments of Temperature Programmed Reduction (TPR) showed a difference in the reduction profile. The thermal profiles showed that the NiMoP-DMP05 catalyst presented the lowest temperature reduction peaks compared to catalysts NiMoP-DMP1 and NiMoP-DMP2. On the other hand, experiments of Thermal Analysis (TGA) and (DTA) of the three catalysts did not show significant differences.

Taking into consideration the results of the TPR profiles, NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 catalysts were evaluated in the HDS and HDN of a straight-run gas oil. The results showed that the catalyst NiMoP-DMP1 displayed the highest activity in the HDS and HDN reactions from 340 °C. This catalyst allowed to reduce the sulfur content in the liquid product from 19600 ppm to 60 ppm and 9 ppm of nitrogen (360 °C). This was attributed to a better dispersion of the active phase (NiMoS) and prevention of the Ni sulfidation at low temperatures.

## Glosario

**Catalizador-** Es una sustancia que proporciona a una reacción un mecanismo alternativo que tiene una menor energía de activación, y que no se consume en la reacción.

**Coque del petróleo.** Masa sólida porosa de color gris hasta negro. El coque consta de hidrocarburos macromoleculares con alto grado de aromaticidad.

**Controlador-** Medio por el cual es controlada la variable de proceso.

**Destilados intermedios-** Grupo de productos que por sus características de composición se identifican con su intervalo de ebullición que va de los 193 °C a 399 °C. Esta fracción está formada por diésel, combustible industrial y querosenos.

**Destilados ligeros-** Grupo de productos que por sus características de composición se identifican con su intervalo de ebullición que va de los 0 °C a 280 °C. Esta fracción está formada por: gas licuado (GLP), gasolinas, naftas y gas avión.

**Destilados pesados-** Grupo de productos que por sus características de composición se identifican con su intervalo de ebullición que va de los 330 °C a 500 °C. Esta fracción está formada por: lubricantes, parafinas, grasas, asfaltos, coque, gasóleo de vacío, combustóleo y otros.

**Diésel-** Combustible líquido que se obtiene de la destilación atmosférica del petróleo crudo entre los 200 °C y 380 °C y posteriormente recibe un tratamiento en las plantas hidrodesulfuradoras. Este producto se emplea como combustible en las ramas automotriz e industrial.

**Disolvente-** Sustancia usualmente líquida que es capaz de absorber a otra ya sea en estado líquido, gaseoso o sólido para formar una mezcla homogénea.

**DMP-** 2,6-Dimetanolpiridina.

**Elemento final de control-** Dispositivo que manipula el proceso tales como válvula, relevador de estado sólido de potencia, relevador eléctrico etc.

**Gasóleo ligero-** Subproducto obtenido de la destilación atmosférica que inicia su ebullición entre 175 °C y 200 °C y finaliza entre 320 °C y 350 °C. Se utiliza como componente del combustible para los motores diésel.

**Hermeticidad-** Estado en el cual el sistema se lleva a un 20 % más de la presión de operación para verificar que esté libre de fugas.

**Heteroátomos.-** Elementos diferentes del carbono e hidrógeno que se encuentran presentes en el petróleo o derivados y que constituyen las principales impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y los metales (Ni, V, Cu, Fe).

**Hidrodeshidrogenación (HDN)-** Proceso mediante el cual se elimina nitrógeno convirtiéndolo en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en la corriente gaseosa.

**Hidrodeshulfuración (HDS)-** Proceso mediante el cual se elimina el azufre convirtiéndolo en sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en la corriente gaseosa, el cual puede separarse con facilidad y transformarse en azufre elemental.

**Hidrotratamiento (HDT)-** Remoción de especies de azufre, nitrógeno, oxígeno, etc. por tratamiento de una carga a ciertas condiciones de operación en presencia de hidrógeno.

**Horno-** Equipo a través del cual se logra transferir calor al sistema de reacción.

**Material inerte-** Material sin actividad propia, energía o movimiento.

**Proceso-** Ocurrencia natural o secuencia diseñada de cambios en las propiedades o atributos de un objeto o sistema.

**Rampa de temperatura-** Medio por el cual la variable es manipulada u obligada a efectuar una razón de cambio en función del tiempo.

**Reacción química-** Proceso por el cual una sustancia o grupo de sustancias interactúan, afectando su estructura molecular.

**Reactivo-** Es cualquier sustancia que al interactuar con otra bajo las condiciones adecuadas se transforman en productos con características y propiedades diferentes.

**Reactor-** Recipiente diseñado para llevar a cabo reacciones químicas.

**Termopar-** Elemento primario bimetálico utilizado para la medición de temperatura.

**Termopar axial-** Elemento de medición de temperatura de la zona radial del reactor.

**Variable de proceso-** Cantidad o condición física, la cual varía en función del tiempo.

**Zona isotérmica-** Medio o lugar donde la disipación de calor es mínima y es mantenida por un elemento eléctrico por radiación.

## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Diagrama de flujo de los procesos de refinación.  | 21 |
| <b>Figura 2.</b> Mecanismos de reacción en la HDS de DBT con un catalizador de MoS <sub>2</sub> .  | 30 |
| <b>Figura 3.</b> Ácido nitrilotriacético y ácido etilendiaminotetraacético.  | 33 |
| <b>Figura 4.</b> Ácido trans-1,2-ciclohexadiamin-N, N, N', N'-tetraacético.  | 33 |
| <b>Figura 5.</b> Actividad relativa de los catalizadores preparados con un agente orgánico.  | 34 |
| <b>Figura 6.</b> Actividad de HDN de varias medidas de catalizador con Ácido Nitrilotriacético en presencia de H <sub>2</sub> S (56 KPa) y sin la presencia de H <sub>2</sub> S. | 36 |
| <b>Figura 7.</b> Estructura química de la 2,6 dimetanolpiridina.   | 36 |
| <b>Figura 8.</b> Distribución del lecho catalítico.  | 47 |
| <b>Figura 9:</b> FTIR del agente orgánico 2,6-dimetanolpiridina.   | 51 |
| <b>Figura 10.</b> FTIR de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.  | 52 |
| <b>Figura 11.</b> TPR de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.   | 54 |
| <b>Figura 12.</b> Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP05, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).                      | 55 |
| <b>Figura 13.</b> Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP1, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).                       | 56 |
| <b>Figura 14.</b> Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP2, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).                       | 57 |
| <b>Figura 15.</b> Contenido de azufre (ppm) vs Temperatura °C de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y catalizador de referencia CAT-REF.                                  | 59 |
| <b>Figura 16.</b> Contenido de nitrógeno (ppm) vs Temperatura (°C) de los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1.  | 60 |
| <b>Figura 17.</b> Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores.  | 65 |
| <b>Figura 18.</b> Métodos de absorción.  | 67 |
| <b>Figura 19.</b> Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.   | 68 |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo para la evaluación de catalizadores.   | 71 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.</b> Temperaturas de destilación para las diferentes fracciones de petróleo crudo.  | 23 |
| <b>Tabla 2.</b> Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.  | 24 |
| <b>Tabla 3.</b> Ejemplos de hidrocarburos que contienen azufre en el aceite crudo.   | 29 |
| <b>Tabla 4.</b> Reactivos utilizados en la preparación de soluciones.  | 39 |
| <b>Tabla 5.</b> Relaciones molares de Agente orgánico/Ni.  | 42 |
| <b>Tabla 6.</b> Parámetros de calcinación.   | 43 |
| <b>Tabla 7.</b> Caracterización del gasóleo ligero primario.   | 45 |
| <b>Tabla 8.</b> Condiciones de evaluación.   | 46 |
| <b>Tabla 9.</b> Resumen de composición de los catalizadores.   | 50 |
| <b>Tabla 10.</b> Contenido de azufre (ppm) en producto desulfurado utilizando los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y referencia (carga, gasóleo ligero, 19600 ppm de azufre)              | 58 |
| <b>Tabla 11.</b> Contenido de nitrógeno (ppm) en producto líquido desnitrogenado utilizando los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1 (carga, gasóleo ligero primario, 369 ppm de nitrógeno). | 59 |
| <b>Tabla 12.</b> Regiones del espectro infrarrojo.   | 67 |

**Introducción.**

Debido a la entrada en vigor de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 en México, las restricciones en el contenido de azufre disminuyeron drásticamente lo que condujo a que PEMEX-Refinación iniciara proyectos específicos para la producción de combustibles de bajo azufre que cumplieran con los estándares de calidad establecidos en la NOM-086. En esta norma se establece la disminución de azufre en combustibles líquidos de manera gradual por región. En el caso particular del diésel, se estableció que a partir del 2009 el límite máximo permisible de azufre sería de 15 ppm en todo el país, sin embargo, esta meta aún no se ha cumplido. Los combustibles con alto contenido de azufre y otros heteroátomos ocasionan emisiones contaminantes de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ , e hidrocarburos que no se queman de manera adecuada en el motor de combustión, los cuales son precursores de partículas suspendidas. Si se lograra homologar este uso del Diésel con ultra bajo azufre (UBA) el país estaría en condiciones similares de países que cuentan con normatividad más estricta en materia de protección al medio ambiente y de uso de la tecnología, lo que lo pondría en una posición privilegiada y podría potencializar su competitividad y desarrollo. Por otro lado, el problema de la producción de combustibles de bajo azufre se ve exacerbado por el incremento en la oferta de crudos más pesados, los cuales contienen hasta 5.0 % de azufre. Por lo tanto, es importante implementar nuevos procesos de hidrot ratamiento (HDT), así como el uso de catalizadores más eficientes para satisfacer la demanda de combustibles que cumplan con la normatividad ambiental vigente. En este contexto se conoce que la fase activa de los catalizadores de HDT está compuesta por especies de  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$  promovidos con Co, Ni o ambos, los cuales se encuentran soportados en una matriz que generalmente es alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Actualmente, se emplean aditivos orgánicos en su preparación, lo que ha permitido generar fases de níquel y molibdeno más activas que en los catalizadores convencionales.

**Hipótesis.**

La 2,6-dimetanolpiridina es una base de Lewis que forma enlaces de coordinación con metales de transición. La adición de 2,6-dimetanolpiridina durante la preparación de catalizadores de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permitirá formar enlaces entre los metales y la 2,6-dimetanolpiridina lo cual favorecerá la dispersión de Ni y Mo sobre el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduciendo a sitios catalíticos más activos.

**Objetivo general.**

Estudiar el efecto de la 2,6-dimetanolpiridina en la preparación de catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario.

**Objetivos particulares.**

- Establecer condiciones para la preparación de soluciones NiMoP y 2,6-dimetanolpiridina.
- Preparar catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6-dimetanolpiridina como aditivo orgánico.
- Caracterizar los catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6-dimetanolpiridina.
- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con 2,6-dimetanolpiridina en la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario.

## CAPÍTULO I Antecedentes

### I.1 Panorama mundial.

En 2013, las reservas probadas mundiales de petróleo se ubicaron en un billón cuatrocientos ochenta y nueve mil millones de barriles de petróleo, presentando un crecimiento de 0.9 % respecto a 2012. De dicho volumen, 72.6 % correspondió a los países de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) y 19.8 % a los países no miembros de esta organización. Por otro lado, la región de Medio Oriente concentró 48.4 % de las reservas mundiales [1].

Respecto a las reservas probadas por país, Venezuela se ubicó en el primer lugar, con 17.8 %, Arabia Saudita concentró 15.9 % y México se ubicó en el décimo octavo lugar, con 0.7 % del total mundial. La relación reserva-extracción (R/E) se ubicó en 52.9 años a nivel mundial. Manteniendo las mismas condiciones de extracción y descubrimientos de 2014, los países de la OPEP dispondrían de 88.5 años de petróleo crudo, mientras que la relación R/E para los países de la Organización para la cooperación y el desarrollo económicos (OCDE) sería de 33.4 años.

En 2013, la extracción mundial de petróleo crudo fue de ochenta y siete millones once mil quinientos barriles de petróleo diarios, 0.1 % mayor respecto a 2012. Las regiones de mayor extracción fueron Medio Oriente con 32.5 % de dicho total, 20.3 % de Europa y Asia y 17.5 % de Norteamérica. Entre 2012 y 2013 la extracción de Arabia Saudita correspondió a 13.3 % del total mundial y 13.9 % a Estados Unidos.

Para el sector eléctrico en el periodo 2013-2028, se espera que continúe la tendencia a la baja en el uso de combustóleo y diésel, en la cual se considera una reducción de 89.5 % y 88.8 %, respectivamente. Por el contrario, se continuará utilizando gas natural y carbón.

A nivel global, la capacidad instalada de refinación en 2013 fue de noventa y cuatro millones cuatrocientos setenta y cuatro mil barriles de petróleo diarios, 0.4 % mayor respecto a 2012. De este total, cuarenta y seis millones seiscientos ochenta y cinco mil novecientos barriles de petróleo diarios correspondieron a los países que conforman la OCDE y cuarenta y siete millones setecientos ochenta y ocho mil cien barriles de petróleo diarios a los países no miembros de la organización.

En 2013 la mayor adición de capacidad de destilación se presentó en la región Asia Pacífico, con 32.1 % (30,119 millones de barriles diarios). Del total de esta región, el 38.8 % correspondió a China. La región de Europa y Asia contribuyó con 25.8 % y Norteamérica

21.0 %, en donde 17,815 millones de barriles diarios (mbd) correspondieron a Estados Unidos, 2,063 mbd a Canadá [1].

## **I.2 Panorama nacional.**

El volumen de petróleo enviado a refinerías en México al cierre de 2013 fue 1,224.1 mbd, lo que representó un incremento de 2.1 % respecto al 2012. La mezcla de crudos destinados al Sistema Nacional de Refinación (SNR) al cierre de 2013 estuvo compuesta por 40.6 % de petróleo pesado y 59.4 % de petróleo ligero.

Además de la capacidad de destilación de petróleo de las refinerías en México, también es importante evaluar la ampliación de unidades de proceso secundarias. La importancia de estos procesos ha ido en aumento y con una tendencia hacia la obtención de productos más ligeros con especificaciones más estrictas de calidad. También debe considerarse que los proyectos de adiciones a los procesos de refinación secundaria se realizarán a través de pequeñas mejoras en las instalaciones existentes. En cuanto a la capacidad de conversión, la tendencia histórica muestra una mayor participación de la demanda de productos ligeros e intermedios, especialmente el diésel, lo que ha dado lugar a una mayor proporción de las adiciones de capacidad de conversión en comparación con las unidades de destilación [2].

Respecto a los procesos de eliminación de azufre, las especificaciones más estrictas sobre el contenido de azufre en los países de la OCDE y en varios países en desarrollo, han obligado a una expansión de la capacidad de hidrot ratamiento. En este sentido, se espera que en 2016 el total de las adiciones de capacidad de este proceso alcance alrededor del 85% de los de las unidades de destilación.

Otro proyecto prioritario para México es el de combustibles de calidad. Entre 2014 y 2028, 9.8 % de la inversión se destinará a éste rubro. La fase gasolinas, que iniciará operaciones a partir de 2015, tiene como objetivo homologar, con respecto a estándares internacionales, la calidad de la gasolina producida a nivel nacional. Por su parte, el objetivo de la fase diésel es producirlo con 15 partes por millón (ppm) máximo de azufre en peso [1].

Para reducir el contenido de azufre se emplea el proceso de hidrot ratamiento llamado HDT entre otros. El HDT es un grupo importante de procesos de la refinería del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo alimentadas en este tipo de industria, y sobre los cuales diversos grupos de investigadores en catálisis heterogénea han trabajado por más de 40 años. El término HDT se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos, principalmente la HDS, y la HDN, sin alterar el rango de temperatura de ebullición de la alimentación.

### I.3 La refinación del petróleo crudo.

La refinación de petróleo crudo comprende al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y, además adecuar sus características a las necesidades de la sociedad, en cuanto a productos terminados. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodesulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros, en la Fig. 1 se muestran dichos procesos.

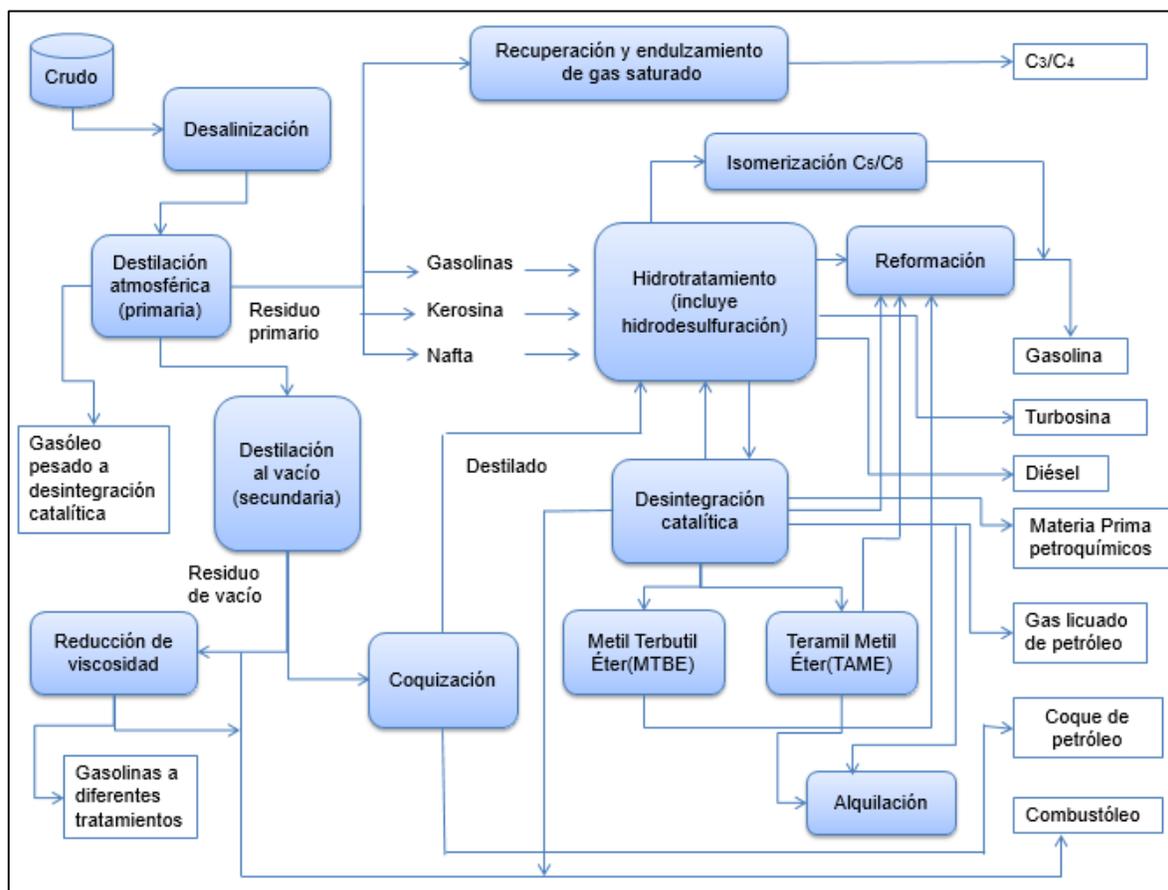


Figura 1. Diagrama de flujo de los procesos de refinación [3].

De los principales procesos de refinación se pueden describir los siguientes:

1. **Desalinización:** El proceso de desalado del crudo consiste en la remoción de las pequeñas cantidades de sales inorgánicas, que generalmente quedan disueltas en el agua remanente, mediante la adición de una corriente de agua fresca (con bajo contenido en sales) a la corriente de crudo deshidratado. Posteriormente, se efectúa la separación de las fases, hasta alcanzar las especificaciones de contenido de agua y sales en el crudo.

2. Destilación atmosférica: Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes más específicos, mediante la aplicación de calor hasta lograr vaporizar cada componente, aprovechando que cada uno de ellos posee diferente punto de ebullición.
3. Destilación a vacío: Proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico, el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica FCC, así como las fracciones para elaboración de aceites lubricantes.
4. Desintegración catalítica: Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples. Se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y presión y, mediante el uso de catalizadores. La utilización de este proceso permite incrementar el rendimiento de gasolina y de otros productos importantes que tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo.
5. Hidrotratamiento: Proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm<sup>2</sup>, en presencia de catalizadores diversos.
6. Reducción de viscosidad: Proceso empleado en la refinación de petróleo para obtener hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gases, gasolina, gasóleos y residuo de baja viscosidad, a partir de residuos de vacío de alta viscosidad.
7. Coquización: Proceso de craqueo térmico empleado para convertir residuos pesados en productos de alto valor comercial.
8. Alquilación: Los procesos de alquilación comprenden la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafínico o aromático, en presencia de un catalizador. El proceso involucra la unión de propileno o butilenos con isobutano, en presencia de ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador, para formar una isoparafina denominada alquilado ligero.
9. Reformación: Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. Cuando se lleva a efecto mediante calor, se le conoce como reformación térmica y como reformación catalítica, cuando se le asiste mediante un catalizador.

10. Isomerización: Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original.

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, pues permite separar los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición (temperatura a la cual hierve una sustancia). El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío.

El petróleo se separa en fracciones que después de procesos adicionales, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP, gasolina, turbosina, diésel y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales.

Los intervalos de temperatura a los cuales se obtiene las diferentes fracciones de petróleo se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Temperaturas de destilación para las diferentes fracciones de petróleo crudo.

| Fracciones de petróleo crudo | Temperaturas     |
|------------------------------|------------------|
| Butanos y más ligeros        | <32.2 °C         |
| Gasolinas                    | 32.2 – 104.4 °C  |
| Naftas                       | 104.4 – 157.2 °C |
| Kerosenos                    | 157.2 – 232.2 °C |
| Diésel                       | 232.2 – 343.2 °C |
| Gasóleos pesados             | 343.3 – 426.7 °C |
| Residuos                     | >426.7 °C        |

#### **I.4 Normatividad mexicana. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.**

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Los límites máximos permisibles de algunos combustibles se resumen en la Tabla 2 [4].

**Tabla 2.** Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

| Producto          | Contenido de azufre (ppm en peso)                       |
|-------------------|---|
| Pemex Premium     | 30 promedio / 80 máximo                                 |
| Pemex Magna       | 30 promedio / 80 máximo                                 |
| Pemex Diésel      | 15 máximo   |
| Diésel            | 500 máximo  |
| Turbosina         | 30 máximo   |
| Diésel industrial | 500 máximo  |
| Gasóleo domestico | 500 máximo  |
| Combustóleo       | 4 máximo por espectroscopia de fluorescencia de rayos X |

### I.5 Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento comprende diversas aplicaciones en las cuales la calidad de los hidrocarburos líquidos mejora someténdolos a condiciones suaves o severas de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador sólido, constituido generalmente por alúmina impregnada con molibdeno, níquel o cobalto.

El objetivo principal del hidrotratamiento consiste en convertir selectivamente una sustancia en otra deseable o eliminar del sistema una o más sustancias no deseadas incluidas en la materia prima [5].

El tipo de reacciones que ocurren durante el HDT depende de la carga de alimentación usada. Por lo general los procesos de HDS y HDN son siempre necesarios para la protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación, reducción de los NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, que se generarían por la combustión de los productos obtenidos del petróleo y que producen gran contaminación atmosférica, incrementar el valor de los crudos pesados (fondos de barril), estos crudos poseen gran cantidad de compuestos orgánicos que contienen heteroátomos (nitrógeno y azufre), por lo que los procesos de HDS y HDN cada día son más necesarios. En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores.

Esto explica el gran aumento en el interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años, y la aparición de nuevos catalizadores con aditivos orgánicos que ofrecen mejor actividad y selectividad comparado con los catalizadores convencionales de CoMo y NiMo.

Este proceso utiliza catalizadores de sulfuro de molibdeno y níquel (NiMoS) donde la alúmina es el soporte comercial más utilizado en la actualidad en los procesos de HDS; debido a sus propiedades mecánicas, bajo costo y fácil regeneración.

### **I.6 Hidrodesulfuración (HDS).**

Es la reacción más importante en el hidrotratamiento, ya que el contenido de azufre en el petróleo crudo es mayor respecto a los demás componentes. Los compuestos de azufre frecuentemente presentes en el crudo son los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. En la reacción de hidrodesulfuración, el hidrógeno reacciona con las moléculas que contienen azufre, produciendo hidrocarburos desulfurados y sulfuro de hidrógeno [6].

### **I.7 Condiciones de operación.**

La temperatura es la variable principal de control, pues es la que produce el mayor efecto en la severidad de la operación, el resto de las variables son relativamente fijas para los parámetros de diseño. La temperatura a su vez, se va incrementando a medida que el catalizador se va desactivando; además de ser la variable indispensable para asimilar la calidad del hidrocarburo y el comportamiento del ciclo de vida del catalizador.

Consideraciones en la reacción de HDS:

- El comienzo de la reacción de HDS es por debajo de 300 °C con un incremento de la temperatura por encima de ese valor, la velocidad de reacción se incrementa.
- La saturación de los aromáticos (hidrogenación) es lenta, alrededor de 380 °C pues las reacciones de deshidrogenación comienzan a favorecerse sobre las de hidrogenación (equilibrio termodinámico). Este efecto puede limitarse a altas temperaturas por el incremento de la presión parcial de hidrógeno.
- Las temperaturas de 370 – 390 °C comienzan a ser un problema, especialmente a baja presión parcial de hidrógeno porque aumenta la velocidad de desactivación del catalizador.
- Alrededor de los 390 °C ocurre el craqueo de forma acelerada y esto produce depósitos de coque, alto consumo de hidrógeno y un menor rendimiento de producto.

#### **I.7.1 Presión parcial de hidrógeno.**

El incremento de la presión parcial de hidrógeno del reactor por la purga de gas de recirculación o mediante el incremento de la concentración de hidrógeno en la composición del gas reduce el inicio de ejecución de la temperatura en el reactor y también reduce la velocidad de desactivación del catalizador. Si se utiliza la purga de gas de reciclo, el gas de

purga puede ser enviado a una unidad de separación de membrana o una unidad de PSA (Absorción por cambio de presión) con el fin de recuperar el hidrógeno, el cual a continuación, se puede reciclar. El aumento de la pureza en un 10 % del gas corresponde aproximadamente a una disminución de 3 °C en promedio de temperatura, y un aumento del 20-30 % en la duración del ciclo. En unidades nuevas, en el diseño del reactor para una mayor presión se incrementa la presión parcial de hidrógeno. El efecto de aumento de la presión parcial de hidrógeno por el aumento de presión total es menor que mediante el aumento de la pureza del hidrógeno: un aumento del 10 % en la presión parcial de hidrógeno corresponde a alrededor de 1 °C en la disminución de la temperatura promedio en el reactor. La razón de menor respuesta es que la presión parcial del H<sub>2</sub>S también se incrementa cuando incrementan la presión total [7].

### **I.7.2 Consumo de hidrógeno.**

Hay cuatro componentes que intervienen en el consumo de hidrógeno:

- Consumo en las reacciones químicas. Este es el hidrógeno que se consume en las reacciones de hidrotratamiento y normalmente es el mayor contribuyente en el consumo total de hidrógeno. Las reacciones son: remoción de heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno), saturación de olefinas y saturación de aromáticos.
- Pérdidas en solución. Este es el hidrógeno que sale disuelto con la corriente de hidrocarburo del efluente al separador de alta presión. A medida que es más alta la presión parcial de hidrógeno y la temperatura, ésta pérdida se incrementa.
- Pérdidas por purgas. Este es el hidrógeno que sale del circuito de reacción cuando se purga el gas.
- Pérdidas mecánicas. El hidrógeno que se pierde a través del sistema de compresores, generalmente se consideran entre el 3 – 5 % del total del hidrógeno consumido [7].

### **I.7.3 Mejora de vapor / distribución de líquido.**

Una mayor distribución de flujo de líquido en los reactores permite obtener productos con menos contenido de azufre [8]. Así, además de centrarse en el desarrollo de catalizadores más activos, también se han dedicado importantes esfuerzos para el desarrollo de nuevos sistemas de distribución de líquidos. Incluso a grados muy bajos de desulfuración empleados hoy en día, a menudo puede ser ventajoso introducir nuevos sistemas de distribución de líquidos. Los parámetros de operación se eligen como al doble de la duración del ciclo, mientras que al mismo tiempo permite el uso de una alimentación un poco más contaminada [7].

#### **I.7.4 Flujo de líquido (mL/h)/Volumen de catalizador (mL), LHSV.**

El reactor representa un volumen disponible para los reactivos en un orden requerido ofreciendo un tiempo de residencia para que se lleve a cabo la transformación. El tiempo de residencia es un promedio del tiempo durante el cual los compuestos químicos permanecen en el reactor.

La cantidad de catalizador es una magnitud determinada para garantizar el tiempo de residencia suficiente para que se realicen las reacciones deseada a un flujo de alimentación.

La ecuación que representa el cálculo de la velocidad espacial del flujo de alimentación es como sigue:

- $LHSV (h^{-1}) = \text{Flujo de líquido volumétrico por hora a } 15 \text{ } ^\circ\text{C (pie}^3\text{/h)}/\text{Volumen de catalizador (pie}^3\text{)}$ .
- $\text{Tiempo de residencia } (\theta) = 1/LHSV$ .

Como el volumen de catalizador es fijo, el parámetro que puede variarse para alcanzar el tiempo de residencia necesario, es el flujo de alimentación. Para un flujo de alimentación más pequeño, el LHSV es menor y el tiempo de residencia es mayor.

Cuando se renueva una unidad para un producto de bajo azufre, la adición de un reactor o reemplazar el reactor existente es una posibilidad. Duplicar los volúmenes de catalizador da como resultado una disminución en  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$  de la temperatura media si todas las otras condiciones de operación no han cambiado. Hay un doble efecto del incremento en el volumen del catalizador. La velocidad de desactivación disminuye debido a que el inicio de la temperatura de operación también disminuye por lo que se dispone de un mayor rango de temperatura de desactivación para el catalizador. Además, un valor bajo de LHSV reduce por sí mismo la velocidad de desactivación incluso en el mismo comienzo de la temperatura media en el reactor [7].

#### **I.8 Catalizadores convencionales para HDS.**

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado en alúmina. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VI y un elemento del grupo VIII de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente, se han empleado catalizadores convencionales  $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$  con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para la producción de combustibles o para producir intermedios de reacción de bajo contenido de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se

encuentran como sulfuros metálicos, lo cual se logra mediante la reducción (sulfuración) de las especies metálicas oxidadas [9].

En las últimas décadas, ha crecido el interés por la investigación en HDT en aspectos como la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y el estudio de diferentes sitios activos [10].

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las nuevas exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y azufre. Con el propósito de cumplir los requerimientos futuros, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar mayor actividad, así como mayor selectividad hacia los productos deseados, y mayor resistencia a la desactivación, esta última debido a la disminución de la calidad de los crudos que se procesan en las refinerías.

Una opción es el uso de agentes quelantes en la preparación de catalizadores de HDS. Se conoce que, bajo las condiciones experimentales adecuadas (concentración de la solución, pH, etc.), los agentes quelantes son capaces de coordinar los metales de transición y por lo tanto aumentar la solubilidad y la estabilidad de los precursores metálicos usados para la preparación catalizadores [11].

La adición de fósforo a un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede mejorar el rendimiento del catalizador [12]. Estos estudios han demostrado que el fósforo tiene diferentes efectos como:

- a) Mejora la estabilidad de soluciones de impregnación que ayudan a la dispersión de los metales sobre el soporte.
- b) Inhibe la formación de especies inactivas como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y aumenta la formación de iones de Ni<sup>2+</sup> octaédricos.
- c) Modifica la fuerza y la distribución de los sitios ácidos sobre alúmina.
- d) Mejora la estabilidad térmica de alúmina.
- e) Inhibe la formación de coque durante las reacciones de hidrotratamiento.
- f) Aumenta la actividad de hidrocraqueo.
- g) Disminuye la interacción metal soporte.

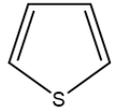
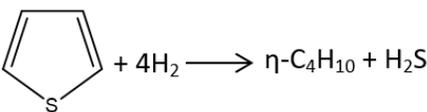
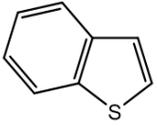
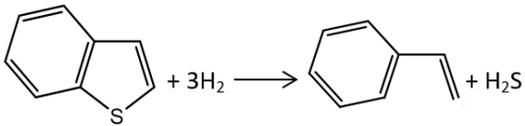
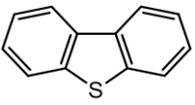
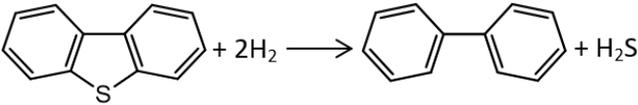
### **1.9 Reacción de hidrodesulfuración.**

La hidrodesulfuración es un proceso que tiene como objetivo eliminar el azufre que se encuentra en el combustible al finalizar los procesos como la destilación primaria, secundaria o la desintegración catalítica. Esta eliminación se realiza en las refinerías de petróleo debido a que los compuestos de azufre:

- Disminuyen la calidad de algunos productos refinados.
- Contaminan la atmósfera en forma de  $\text{SO}_x$  cuando se les quema.
- Corroen el equipo de procesamiento de la refinería.
- Envenenan los catalizadores utilizados corriente abajo.

Los compuestos de azufre contienen diferentes estructuras y pesos moleculares. En la Tabla 3 se describen algunos de los compuestos de azufre existentes en el petróleo crudo, así como las reacciones que experimentan [13].

**Tabla 3.** Ejemplos de hidrocarburos que contienen azufre en el aceite crudo [13].

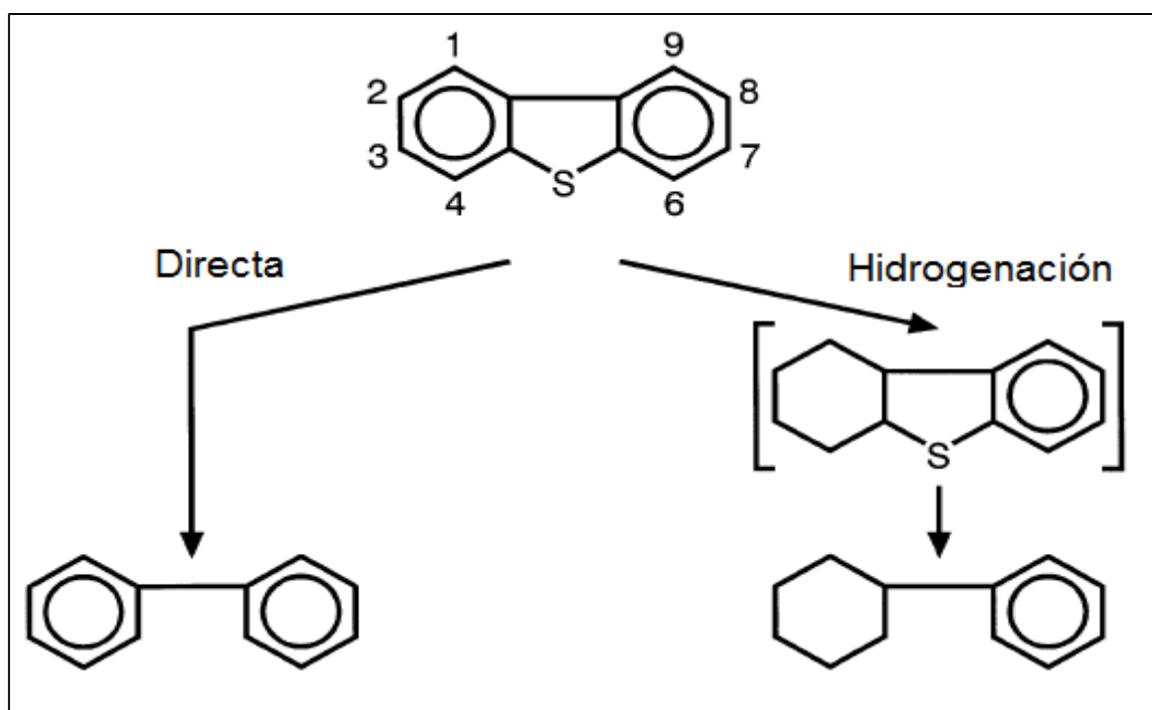
| Nombre                  | Estructura  | Reacción característica   |
|-------------------------|---|---|
| Tioles<br>(mercaptanos) | R-SH  | $\text{R-SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$                           |
| Disulfuros              | R-S-S-R'  | $\text{R-S-S-R}' + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'\text{H} + 2\text{H}_2\text{S}$ |
| Sulfuros                | R-S-R'  | $\text{R-S-R}' + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'\text{H} + \text{H}_2\text{S}$    |
| Tiofenos                |   |                  |
| Benzotiofenos           |  |                 |
| Dibenzotiofenos         |  |                 |

La hidrodesulfuración es un proceso catalítico en el cual las fracciones de petróleo con compuestos de azufre reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador a temperaturas y presiones altas para formar hidrocarburos desulfurados y sulfuro de hidrógeno.

Todos los catalizadores para HDS se componen de óxidos metálicos ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Los metales se dispersan en una delgada capa sobre toda la superficie del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) dentro de los poros.

El cobalto, níquel y molibdeno son los metales más utilizados en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración, la combinación entre Co-Mo y Ni-Mo normalmente se utilizan juntos en un catalizador [6].

De manera general hay dos posibles rutas de reacción para remover el azufre del dibenzotiofeno cuando se usa un catalizador de  $\text{MoS}_2$ . Estas rutas son la de desulfuración directa (hidrogenólisis) y la de hidrogenación (Fig. 2) [7]. En la primera, la eliminación del átomo de azufre, se lleva a cabo de manera directa sin que ocurra forzosamente la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos que forman la molécula de dibenzotiofeno; en la segunda ruta, antes de eliminarse el átomo de azufre, se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y después ocurre la eliminación del átomo de azufre.



**Figura 2.** Mecanismos de reacción en la HDS de DBT con un catalizador de  $\text{MoS}_2$  [6].

Por otro lado, se ha demostrado que cuando un promotor (Co o Ni) se asoció a  $\text{MoS}_2$ /alúmina, la selectividad a los dos mecanismos de reacción se invierte por completo, en el catalizador de Mo/alúmina predomina la ruta de hidrogenación mientras que en los catalizadores CoMo/alúmina o NiMo/alúmina el principal mecanismo es la desulfuración directa [14].

### I.9.1 Sulfuración del catalizador.

La sulfuración se ha utilizado por muchos años en las operaciones de refinación para obtener una mayor actividad de los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS). Durante este proceso los óxidos metálicos como el NiO o el CoO junto con el MoO<sub>3</sub>, se transforman en sulfuros activos metálicos. Se utilizan tres rutas para la sulfuración de los catalizadores de HDS.

- 1) Sin agente sulfurante, en el cual la sulfuración se hace con los compuestos de azufre que contiene la carga que se va de procesar.
- 2) Con una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> en fase gas, que es la más utilizada en experimentos de laboratorio.
- 3) Adicionando un agente sulfurante, en el cual la sulfuración se lleva a cabo principalmente con el sulfuro que se adiciona.

En caso de la sulfuración en fase líquida, el hidrocarburo ayuda a una mejor homogenización y por lo tanto a una mejor distribución del azufre a través de la cama catalítica en el catalizador sulfurado. El hidrocarburo también ayuda a disminuir el calor generado, permitiendo un mejor control de la reacción exotérmica entre el azufre y el metal del catalizador. Un agente que sulfura es un compuesto orgánico con azufre que libera H<sub>2</sub>S a una temperatura mucho más baja que los compuestos de azufre presentes en la carga. Existen varios agentes que sulfuran para la activación de los catalizadores de HDS, como el disulfuro de carbono (CSS), sulfuro de dimetilo (DMDS), disulfuro de dimetilo (DMDS), entre otros [15].

### I.10 Agentes orgánicos.

La quelación es la capacidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original. Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua. Por ejemplo los iones de cobre<sup>+2</sup> están hidratados con cuatro moléculas de agua. Otros metales pueden tener más o menos moléculas de agua rodeándolos. Al reemplazo de estas moléculas de agua por un agente quelante formando una estructura compleja en anillo se le llama quelación. A la molécula que reemplaza el agua se la llama "Ligante". Se puede formar solo un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo del número de coordinación del metal. El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligante que pueden formar uniones de coordinación.

Un ligante con 2 sitios se llama bidentado, un ligante con 3 sitios se llama tridentado y así sucesivamente. Ejemplos de ligantes son: el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico,

el ácido glucónico, el ácido láctico, el ácido acético, el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido tripolifosfórico. Solo los metales con una valencia igual o superior a +2 forman quelatos en presencia de ligantes. Los iones metálicos con valencia +1 no forman quelatos si no sales con el ligante como anión o sea un complejo monodentado sin estructura de anillo [16]. Por otro lado, se ha encontrado que la preparación de catalizadores para HDS con agentes quelantes y bajo condiciones experimentales adecuadas, son capaces de coordinar los metales, es decir, dan como resultado una disminución en la temperatura de la reducción de la fase activa y un aumento en la temperatura de sulfuración de especies de Ni lo que conduce a la formación de una fase activa NiMoS.

- **Catalizadores para hidrotratamiento altamente activos preparados con agentes quelantes.**

Catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con ácido nitrilo triacético (NTA) (ver Fig. 3), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (ver Fig. 3) y ácido trans-1,2-ciclohexdiamin-N, N, N', N'-tetraacético (CyDTA) (ver Fig. 4) mostraron una mayor hidrodesulfuración que los preparados sin agentes quelantes. En el caso de los catalizadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la actividad catalítica no varió significativamente cuando se usaron ligantes. Por otra parte, una alta actividad hacia la (HDS) de tiofeno se observó para los catalizadores soportados sobre NiWS/sílice preparados con EDTA, NTA, y CyDTA. También se encontró que la adición de agentes quelantes da como resultado una disminución en la temperatura de la reducción de la fase activa y un aumento en la temperatura de sulfuración de las especies de Ni. Cuando se utilizaron complejos de Ni - Ligante, tanto de Ni y W se convierten en sulfuros a temperaturas similares, que conduce a la formación de una fase NiWS activa. Los catalizadores CoMo soportado sobre alúmina y sílice-alúmina preparados con EDTA y NTA tuvieron un mejor rendimiento catalítico cuando fueron sulfurados sin calcinación previa, lo cual se atribuyó a una mejor promoción de la fase de CoMoS [17].

Shimizu y col. [17] prepararon catalizadores por el método de humedad incipiente (CoMo y NiMo). Los catalizadores fueron preparados con un agente quelante y soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este soporte se impregnó con una solución acuosa que contiene un agente quelante, nitrato de cobalto (o nitrato de níquel) y para molibdato de amonio (o metatungstato de amonio), luego se secó a 123 °C en aire. La relación molar de agente quelante para molibdeno o tungsteno fue 1.2 para NTA, y 0.6 en los casos de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido trans-1,2-ciclohexdiamin-N,N,N',N'-tetraacético (CyDTA) y el ácido nitrilo triacético (NTA). Estos catalizadores se denominan en lo sucesivo como "agente quelante" - "combinación de metales", por ejemplo, NTA-CoMo. Los catalizadores preparados sin agentes quelantes fueron usados como referencia y se

denominaron “combinación de metales” CoMoγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores fueron sulfurados *in situ* en una corriente de 5 % de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> bajo 11.21 kg/cm<sup>2</sup> y 400 °C, las evaluaciones de la actividad se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo [17].

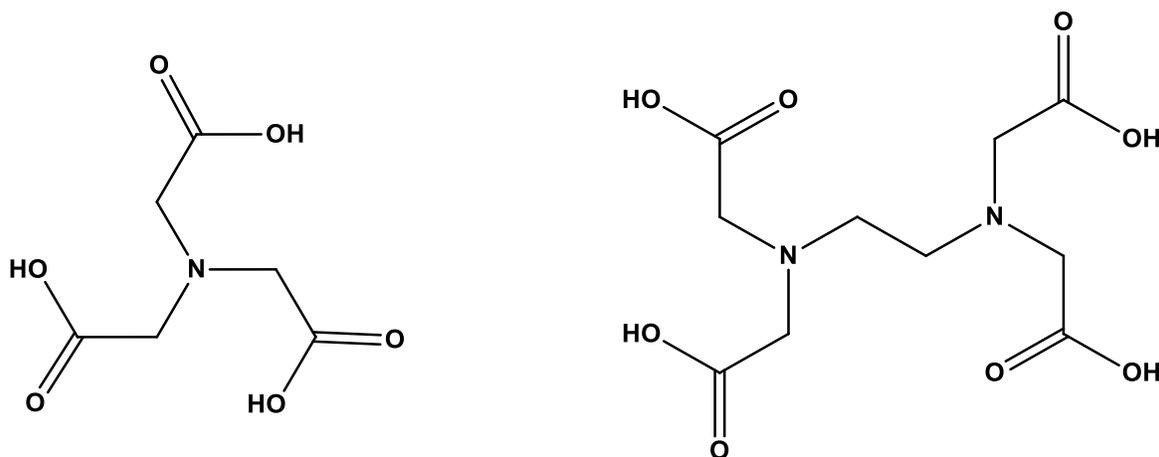


Figura 3. Ácido nitrilotriacético y ácido etilendiaminotetraacético.

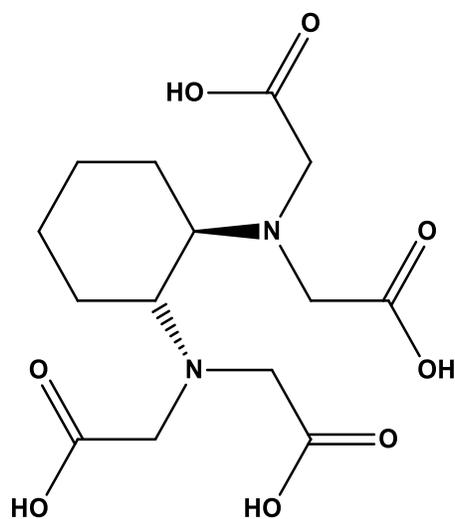


Figura 4. Ácido *trans*-1,2-ciclohexadiamin-N, N', N', N'-tetraacético.

El rendimiento del catalizador usado en la HDS de benzotiofeno, se estimó por la formación de etilbenceno. Los catalizadores de CoMo y NiW fueron promovidos por la preparación con los agentes quelantes (Fig. 5 (a), (b)). En ambos casos, el grado en el que fueron promovidos los catalizadores apareció en el siguiente orden: CyDTA > EDTA > NTA > Sin agente. CyDTA-CoMo y CyDTA-NiW han alcanzado aproximadamente el 70 % y el 65 % de mayor actividad de HDS que los preparados sin agente quelante, respectivamente. Por otro lado, la actividad de HDS en NiMo no se vio afectada con los agentes quelantes (Fig. 5 (c)). Se observa que los agentes quelantes promueven la formación de sitios de gran actividad. Si los sitios activos han sido ya completamente formados, la adición de los agentes quelantes no podía aumentar la actividad catalítica. NiMo originalmente tiene una alta actividad para la reacción, por lo que puede haber poco espacio para ser promovido. Los efectos de estos aditivos fueron evaluados en la HDS para dibenzotiofeno (DBT). En esta reacción, el bifenilo (BF) y el ciclohexilbenceno (CHB) se obtuvieron como productos principales en la condición establecida aquí. La suma de BF y CHB para rendimiento por metal contenido en el catalizador usado se evaluó como actividad HDS de cada catalizador [17].

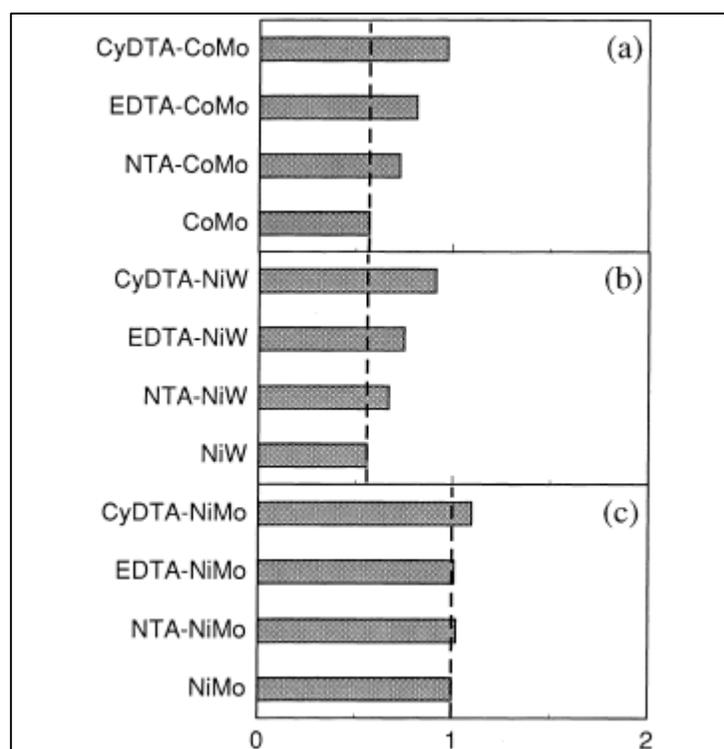
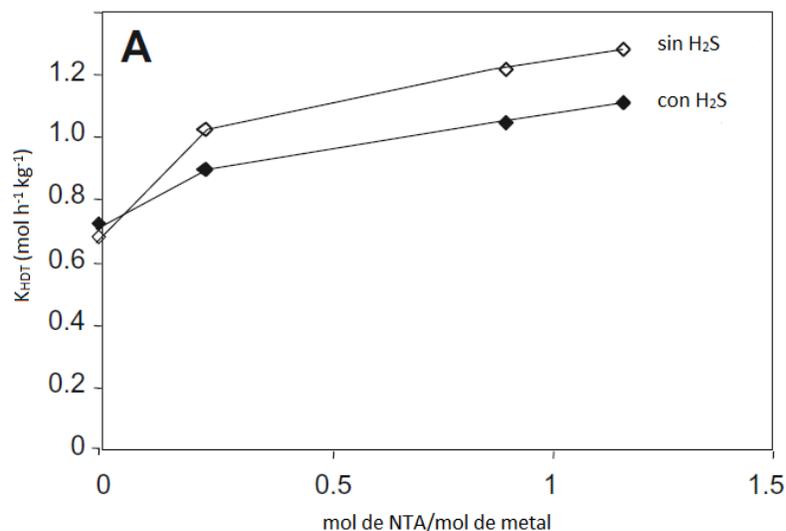


Figura 5 (a), (b), (c). Actividad relativa de los catalizadores preparados con un agente orgánico [17].

Por otro lado, Klimova y col. [11] obtuvieron resultados atractivos con el catalizador CoMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado con ácido cítrico. Este catalizador disminuyó el contenido de azufre por debajo de 16 ppm de azufre y tenía algunas ventajas en la resistencia a la presencia de compuestos que contienen nitrógeno que llegan a la eliminación de nitrógeno por debajo de 5 ppm a 350 °C. La adición de ácido cítrico (AC) a este catalizador dio lugar a un aumento considerable de la actividad cuando se utilizó diésel. Esto se atribuyó a una mejor dispersión de la fase activa y la prevención de la sulfuración de Co a bajas temperaturas. La temperatura óptima para el tratamiento térmico de este catalizador antes de la etapa de sulfuración fue de 100 °C. A mayores temperaturas (entre 300 °C y 500 °C), las constantes de velocidad se redujeron. El ácido cítrico también se utilizó en la preparación de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la adición de AC aumentó la dispersión de Co y Mo especies, lo que resulta en una mayor cantidad de fases Co-Mo-S después de sulfuración sin bloqueo del sitio activo por grupos sulfuro de cobalto [11].

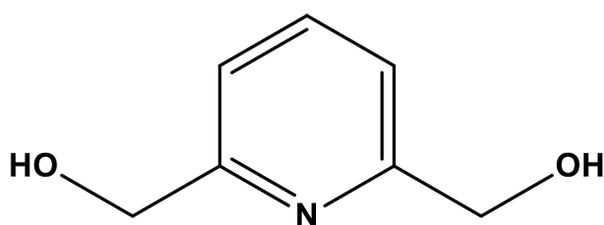
Por su parte Lélías y col. [18] han preparado catalizadores de CoMoS con una cantidad molar constante de Co y Mo y con diferentes relaciones molares de ácido nitrilo triacético (NTA) como agente quelante. El NTA tiene un efecto positivo en la actividad del catalizador para la fase gaseosa reacciones tales como a presión atmosférica en hidrosulfuración de tiofeno (HDS) y de alta presión para hidrosulfuración de 2,6-dimetilanilina, mientras que ningún efecto es encontrado por dibenzotiofeno en fase líquida para HDS. El Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión muestra que el NTA no tiene efecto en el tamaño de la partícula ni en el complejo MoS<sub>2</sub>, mientras que la espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido revela un fuerte aumento en la cantidad de sitios de Co-promovido. La comparación de los datos de actividad y de espectroscopia implica que el aumento de sitios Co-promovido contados para la actividad catalítica mejora, pero además proporciona evidencias para la creación de diferentes tipos de sitios en los catalizadores preparados con NTA [18].

El efecto del NTA sobre la actividad de hidrosulfuración (Fig. 6) muestra que la actividad de los catalizadores aumenta con la cantidad del NTA. La actividad de HDN medida en presencia de H<sub>2</sub>S es aumentado por un factor de ~1.5 para las más altas cargas de NTA. La actividad de HDN se incrementa por la ausencia de H<sub>2</sub>S, y el grado de este aumento es independiente de la cantidad del NTA (excepto en la ausencia de NTA donde no se observa ningún aumento en la ausencia de H<sub>2</sub>S) (Fig. 6).



**Figura 6.** Actividad de HDN de varias medidas de catalizador con ácido nitrilotriacético en presencia de H<sub>2</sub>S (56 KPa) y sin la presencia de H<sub>2</sub>S [18].

Considerando los antecedentes, en este trabajo de investigación se estudiará el efecto de la 2,6-dimetanolpiridina (DMP) (Fig. 7) como aditivo orgánico en la preparación de catalizadores de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el estudio se variará el contenido de aditivo orgánico (AO) tomando como base el níquel (Ni). Para lo cual se prepararán tres catalizadores, NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2, con una relación molar de AO/Ni= 0.5/1, 1/1 y 2/1, respectivamente. Los catalizadores obtenidos se evaluarán en la HDS y HDN de gasóleo ligero primario en una microplanta bajo condiciones industriales.



**Figura 7.** Estructura química de la 2,6-dimetanolpiridina.

## CAPITULO II Materiales y métodos

### II.1 Materiales y reactivos.

En esta sección se describen los materiales utilizados así como el método de trabajo empleado durante la síntesis de los catalizadores, además se presenta una descripción detallada del sistema de reacción usado durante las pruebas de actividad catalítica.

#### Materiales:

- Matraz de 3 bocas de fondo redondo de 250 mL con junta esmerilada 24/40.
- Refrigerante con junta esmerilada 24/40.
- Embudo metálico.
- Pipetas de 2 mL y 10 mL
- Probetas de 50 mL
- Agitador magnético.
- Termómetro (-10 a 110°C).
- Mangueras de látex.
- Espátula de metal.
- Pinzas de laboratorio.
- Vaso de precipitados de 50 mL.
- Vidrio de reloj.
- Corcho o tapón de caucho.
- Tamices de diferente tamaño.
- Agitador de vidrio.
- Balanza analítica.
- Cristalizador.
- Matraz Erlenmeyer de 25 mL

#### Reactivos:

- Trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ).
- Hidroxicarbonato de níquel (II) tetra hidratado ( $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).
- Oxi-hidróxido de aluminio "Boehmita" ( $\text{AlOOH}$ ).
- 2,6-dimetanol piridina.

## II.2 Equipos.

- Parrilla de agitación/calentamiento tamaño de plato 5" x 7" (12.7 x 17.8 cm) marca CORNING.
- Mantillas de calentamiento hemisférica, diseñada para matraz de 250 mL con un diámetro de 83 mm y 180 Watts de potencia marca GLAS-COL.
- Transformador (reóstato) para regular la corriente eléctrica en mantillas y cintas de calentamiento portátil 120 Volts 50/60 Hz marca STACO ENERGY.
- Evaporador rotatorio modelo R-210, marca Büchi. El equipo consta de un baño calefactor con intervalo de temperatura de 20-180 °C, módulo de vidrio en forma vertical (refrigerador vertical) y bomba de vacío.
- Termorecirculador refrigerado, marca THOMAS SCIENTIFIC.
- Estufa para operar a presión reducida, modelo 3606 marca Thermo Scientific. Temperatura máxima de trabajo 220 °C y capacidad de 12.5 L.
- Balanza analítica marca OHAUS (ANALYTICAL). Instrumento de pesada de alta precisión.
- Detector de gas combustible (TIF8800). Detector multipropósito para gasolina, propano, gas natural o combustibles con una sensibilidad mínima a 1 ppm.
- Espectrómetro infrarrojo Modelo Frontier de la marca Perkin Elmer, comprendiendo el interferómetro patentado Dynascan.
- Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Zeton Altamira AMI200.
- Los Análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) se realizaron en un equipo TA Instruments SDT Q600.
- Tornillo de banco trabajo pesado de 5" modelo TBH-5 marca MIKEL'S.
- Horno de calentamiento modelo 3-1750 marca NEY VULCAN con un intervalo de temperatura programable de 50°C a 1100°C y de 0 a 99:59(horas: minutos) y una temperatura de precisión  $\pm 5^\circ\text{C}$ .
- Equipo de agitación modelo KS 130 Basic marca IKA por medio de vibración para un peso máximo de 2 Kg con regulación electrónica de velocidad y del temporizador.
- Unidad de Hidrotratamiento (HDT) de destilados ligeros.
- Equipo para análisis de Azufre y Nitrógeno MultiTek Antek 6200.

### II.3 Preparación de soluciones.

#### II.3.1. Cálculos para la preparación de la solución NiMoP.

Para la síntesis de los catalizadores se prepararon soluciones de níquel, molibdeno y fósforo. La composición de los catalizadores se mantuvo constante: Mo = 12 % en peso, Ni = 3% en peso, P = 1.6 % en peso. (Ver anexo 1)

Para el cálculo de las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos se utilizaron los datos de la Tabla 4. Se tomó como base de cálculo 10 gramos de catalizador.

**Tabla 4.** Reactivos utilizados en la preparación de soluciones.

| Reactivo  | Fórmula  | PESO MOLECULAR (g/mol) | PUREZA (%) |
|---|--|------------------------|------------|
| Trióxido de molibdeno                           | MoO <sub>3</sub>   | 143.9382               | 99.5       |
| Hidroxicarbonato de níquel (II) tetra hidratado | 2NiCO <sub>3</sub> 3Ni(OH) <sub>2</sub><br>4H <sub>2</sub> O | 587.6742               | 100        |
| Ácido fosfórico<br>ρ=1.68958 g/mL               | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                               | 97.997                 | 86.3       |

Base de cálculo = 10 gramos de catalizador en estado oxidado.

Cálculo de la cantidad de trióxido de molibdeno (VI)

$$m_{Mo} = (10 \text{ gramos})(0.12) \left( \frac{143.9382 \text{ gramos} \frac{MoO_3}{mol}}{95.94 \text{ gramos} \frac{Mo}{mol}} \right) \left( \frac{100\%}{99.5\%} \right) = 1.8090 \text{ gramos} MoO_3$$

Cálculo de la cantidad de hidroxicarbonato de níquel (II) tetra hidratado

$$m_{2NiCO_3 3Ni(OH)_2 4H_2O} = (10 \text{ gramos})(0.03) \left( \frac{587.67 \text{ gramos} \frac{NiCO_3}{mol}}{(5) \left( 58.7 \text{ gramos} \frac{Ni}{mol} \right)} \right) \left( \frac{100\%}{100\%} \right) =$$

$$m_{2NiCO_3 3Ni(OH)_2 4H_2O} = 0.6 \text{ gramos} 2NiCO_3 3Ni(OH)_2 4H_2O$$

Cálculo de la cantidad de ácido fosfórico.

$$m_{H_3PO_4} = (10 \text{ g gramos})(0.016) \left( \frac{97.9973 \text{ gramos} \frac{H_3PO_4}{mol}}{30.9758 \text{ gramos} \frac{P}{mol}} \right) = 0.5061 \text{ gramos} H_3PO_4$$

Para determinar el volumen de  $H_3PO_4$ , se usó el valor de la densidad ( $\rho=1.68958 \text{ g/mL}$ ).

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

$$V = \frac{0.05061 \text{ gramos}}{1.68958 \text{ gramos}} = 0.29954 \text{ mL} H_3PO_4$$

De acuerdo a las características del reactivo:

$$V = \frac{0.29954 \text{ mL} H_3PO_4}{0.863} = 0.3471 \text{ mL} H_3PO_4 \cong 0.35 \text{ mL}$$

### II.3.2 Procedimiento para la preparación de las soluciones metálicas.

El material utilizado en la preparación de las soluciones se lavó con agua y detergente iónico, se enjuagó con agua y se dejó en una solución de ácido nítrico al 2 % durante 24 horas, y se secó.

1. Una vez lavado y secado el material, se conectó el refrigerante a una de las boquillas del matraz de fondo redondo encima de la parrilla de calentamiento y sobre la mantilla de calentamiento. El refrigerante se sujetó con pinzas al rack de reacción de la campana de trabajo y se conectó a un termorecirculador por medio de mangueras de hule, el agua de enfriamiento se mantuvo a 15 °C.
2. Se midieron, con la probeta, 50 mL de agua desionizada para posteriormente verterla en el matraz de fondo redondo con tres boquillas y con un agitador magnético en forma oval.
3. La mantilla de calentamiento se conectó al reóstato (conectado a corriente) y se encendió para calentar la solución hasta 80 °C y a su vez se encendió la parrilla de agitación magnética a 300 rpm.

4. Con una pipeta de 2 mL se midieron 0.35 mL de  $H_3PO_4$  y se le agregó al agua contenida en el matraz. Posteriormente, se pesaron 1.8020 g de  $MoO_3$  con una hoja de papel moldeada como charola en la balanza analítica y con un embudo de vidrio se agregó al matraz, para el de  $MoO_3$  que quedó adherido a las paredes internas del matraz fue removido utilizando una piceta con agua desionizada.
5. Después de agregado en su totalidad el  $MoO_3$  a la solución de agua desionizada y  $H_3PO_4$ , se mantuvo a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y 300 rpm durante 7 horas hasta que la solución tomó un color amarillo paja.
6. Posteriormente, se pesaron 0.6020 g de  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$  con otra hoja de papel y se le adicionó a la solución anterior utilizando un embudo de vidrio, para remover el níquel adherido a las paredes del matraz nuevamente se enjuagó con una piceta.
7. La solución se mantuvo a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 horas hasta que la solución tomó un color verde esmeralda completamente cristalina.
8. Por último se suspendió el calentamiento y la agitación de la solución hasta alcanzar la temperatura ambiente.

### II.3.3 Cálculos estequiométricos para las soluciones con agente orgánico (AO).

Se realizó el cálculo estequiométrico tomando como referencia 10 gramos de catalizador para cada solución metálica basado en la cantidad de níquel presente, con esta cantidad y variando la relación molar de agente orgánico desde 0.5:1, 1:1 y 2:1 se obtuvo la cantidad del agente orgánico, los cuales se muestran en la Tabla 5.

Peso de  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$  utilizado = 0.6020 gramos

$$\text{gramos de Ni} = 0.6020 \frac{(5) \left( \frac{58.7 \text{ gramos}}{\text{mol}} \right) Ni}{587.67 \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} \cdot 2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O} = 0.3006 \text{ gramos}$$

$$\text{Moles de Ni} = \frac{0.3006 \text{ gramos}}{58.7 \text{ gramos/mol}} = 0.0051 \text{ mol}$$

Tomando como referencia los moles de Ni, se calcularon los moles de agente orgánico y posteriormente los gramos:

De la relación AO/Ni= 0.5:1.0

$$\text{Agente orgánico} = \frac{0.0051 \text{ mol}}{2} = 0.00255 \text{ mol}$$

$$\text{Gramos de agente orgánico} = (0.00255 \text{ mol})(139.15 \text{ gramos/mol}) = 0.3548 \text{ gramos}$$

**Tabla 5.** Relaciones molares de Agente orgánico/Ni.

| Catalizador | Relación molar Agente orgánico/Ni | Cantidad de agente orgánico | Cantidad de Ni |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------|
| NiMoP-DMP05 | 0.5/1.0                           | 0.3548 gramos               | 0.3006 gramos  |
| NiMoP-DMP1  | 1.0/1.0                           | 0.7096 gramos               | 0.3006 gramos  |
| NiMoP-DMP2  | 2.0/1.0                           | 1.41933 gramos              | 0.3006 gramos  |

Posteriormente, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se midieron 20 mL de etanol en una probeta de 50 mL.
2. Se pesó la cantidad correspondiente de agente orgánico en una balanza analítica.
3. En un vaso de precipitados de 400 mL se agregaron los 20 mL de etanol y se puso en una parrilla con agitación magnética a 320 rpm.
4. Posteriormente, con una espátula de metal se fue adicionando poco a poco el agente orgánico hasta disolverse por completo.
5. Una vez obtenidas las soluciones, se etiquetaron como solución 1 (NiMoP-DMP05), solución 2 (NiMoP-DMP1) y solución 3 (NiMoP-DMP2), se almacenaron para la impregnación del soporte alúmina.

## II.4 Impregnación de soluciones y secado de catalizador.

### II.4.1 Preparación del soporte alúmina para las soluciones etanol-agente orgánico.

1. Se pesaron 100 gramos de boehmita en el cristizador. Posteriormente, se calcinó en una mufla a 500°C.
2. EL programa de calcinación se llevó a cabo de acuerdo con los datos de la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de calcinación.

| Rampa No. | Temperatura inicial (°C) | Temperatura final (°C) | Velocidad de calentamiento (°C/min) | Tiempo de calentamiento (h) |
|-----------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1         | T ambiente               | 120                    | 3                                   | 3                           |
| 2         | 120                      | 500                    | 3                                   | 5                           |
| 3         | 500                      | 50                     | 3-5                                 | ---                         |

#### II.4.2 Impregnación del soporte alúmina con las tres soluciones.

El siguiente procedimiento se llevó a cabo para cada una de las soluciones: solución 1, solución 2 y solución 3.

1. Se pesaron 8.3406 gramos de alúmina en un cristizador y se secó a 100°C durante 1 hora. Para lo cual la temperatura se elevó a 100°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.
2. Se adicionó cada una de las soluciones etanol-agente orgánico en un vaso de precipitados de 400 mL y se sujetó a un equipo de agitación a 320 rpm durante 25 min.
3. Durante la programación del equipo con un embudo de vidrio se fue adicionando en pequeñas porciones la alúmina hasta disolverse por completo.
4. La mezcla resultante se dejó reposando durante 17 horas a condiciones ambientales con el fin de evaporar parte del etanol presente en la mezcla.
5. Con una espátula metálica se removió la mezcla adherida a las paredes del vaso de precipitados para posteriormente colocarla en un cristizador.
6. Se colocó la mezcla dentro de la mufla con una velocidad de calentamiento de 0.4 °C/min hasta una temperatura de 120 °C durante 13 horas.
7. Se sacó la mezcla de la mufla y se puso en un vaso de precipitados de 100 mL para su posterior impregnación a la solución metálica.

### **II.4.3 Impregnación de los soportes-agente orgánico en las soluciones metálicas.**

El siguiente procedimiento se llevó a cabo para cada una de las soluciones: solución 1, solución 2 y solución 3.

1. Cada una de las soluciones metálicas se vertieron en un vaso de precipitados de 100 mL y se colocaron en el equipo de agitación a 400 rpm durante 25 min.
2. Mediante un embudo de vidrio se fue adicionando cada una de las mezclas soporte-agente orgánico en pequeñas porciones hasta disolver por completo.
3. Una vez disuelta cada mezcla en su respectiva solución metálica se colocaron en un cristizador y se metieron en la mufla con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min hasta una temperatura de 120 °C durante 12 horas.
4. Los catalizadores se retiraron de la mufla y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 25 mL para su posterior caracterización y evaluación.

### **II.5 Caracterización de materiales.**

#### **II.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1, NiMoP-DMP2 y 2,6 Dimetanol piridina.**

Esta técnica proporciona un espectro de absorción originado por los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de grupos funcionales de los materiales. Se utilizó un rango de escaneo de 8,300 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , resolución de 0.4  $\text{cm}^{-1}$ , realizando barridos cada 5 segundos con 0.002 gramos de muestra de cada catalizador/0.2 gramos de KBr. Se utilizó un equipo modelo Perkin Elmer bajo un ambiente con humedad controlada. (Ver anexo 2)

#### **II.5.2 Termo Reducción Programada (TPR) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.**

Los análisis por reducción a temperatura programada se realizaron utilizando un equipo Zeton-Altamira AMI-200. Aproximadamente 40 mg de material catalítico (NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2) fueron colocados en un reactor de cuarzo tipo U y calentados de temperatura ambiente hasta 850 °C (con una velocidad de calentamiento de 10°C/min) con una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Argón}$  a 2.8  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

### II.5.3 Análisis Termogravimétrico (ATG) y Térmico Diferencial (ATD) para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial se hizo en un equipo TA Instruments para medir los cambios de peso producidos por procesos tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, etc., asociados a eventos exotérmicos y endotérmicos en aire para los materiales catalíticos (NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2). Dicho análisis se llevó a cabo con 6.6610 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Calentamiento de 3 °C/min, en aire.

### II.6 Caracterización del gasóleo ligero primario (GLP) de la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas.

En la Tabla 7 se muestran las características de la carga (GLP) con datos de azufre, nitrógeno y destilación.

**Tabla 7.** Caracterización del gasóleo ligero primario.

| <b>Procedencia: Refinería Francisco I. Madero Cd. Madero Tamaulipas.</b> |                 |                 |          |
|--|-----------------|-----------------|----------|
| <b>Propiedades químicas</b>  |                 |                 |          |
| Azufre total   | ASTM D-4294-98  | ppm             | 19600    |
| Nitrógeno total  | ASTM D-5453-08A | ppm             | 369      |
| Mono aromáticos  | ----            | %peso           | 20       |
| Di aromáticos  | ----            | %peso           | 11.6     |
| Poli aromáticos  | ----            | %peso           | 8.8      |
| <b>Propiedades físicas</b>   |                 |                 |          |
| <b>Prueba</b>  | <b>Método</b>   | <b>Unidades</b> |          |
| Peso específico 20/4 °C  | ASTM D-1282     | ----            | 0.8816   |
| Destilación atmosférica  | ASTM D-89       | % vol           |          |
|  | T Inicial       | -               | 246.8 °C |
|  |                 | 5               | 268.6 °C |
|  |                 | 10              | 277.7 °C |
|  |                 | 20              | 288 °C   |
|  |                 | 30              | 295.1 °C |
|  |                 | 40              | 300.9 °C |
|  |                 | 50              | 306.8 °C |
|  |                 | 60              | 312.6 °C |
|  |                 | 70              | 318.8 °C |
|  |                 | 80              | 326.1 °C |
|  |                 | 90              | 335.4 °C |
|  |                 | 95              | 342.5 °C |
|  | T final         | -               | 349 °C   |

|                        |             |                    |          |
|------------------------|-------------|--------------------|----------|
|                        | Dest. Total | 98.6               |          |
|                        | Residuo     | 0.9                |          |
|                        | Perdida     | 0.5                |          |
| Índice de cetano       | ASTM D-976  | ----               | ----     |
| Viscosidad cinemática  | ASTM D-445  | Mm <sup>2</sup> /s | ----     |
| Temperatura de anilina | ASTM D-611  | °C                 | ----     |
|                        |             | 60                 | 312.6 °C |
|                        |             | 70                 | 318.8 °C |
|                        |             | 80                 | 326.1 °C |
|                        |             | 90                 | 335.4 °C |
|                        |             | 95                 | 342.5 °C |
|                        | Dest. Total | 98.6               |          |
|                        | Residuo     | 0.9                |          |
|                        | Perdida     | 0.5                |          |

### II.7 Preparación del catalizador para evaluar y condiciones de evaluación.

La evaluación catalítica se llevó a cabo con los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1 en forma de polvo el cual fue tamizado a malla 80/100 y posteriormente se cargaron 2 mL en el reactor conforme al procedimiento de cargado del catalizador. (Ver anexo 3)

Las condiciones a las cuales se evaluaron los materiales catalíticos NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1 se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de evaluación.

| No. De muestra | Tiempo de muestreo (horas) | LHSV (1/h) | Temperaturas °C | Presión kg/cm <sup>2</sup> | "GLP" mL/h | H <sub>2</sub> L/h |
|----------------|----------------------------|------------|-----------------|----------------------------|------------|--------------------|
| 1-10           | 6                          | 1.5        | 340, 360 y 380  | 70                         | 7.5        | 2.8                |

### II.8 Preparación de cargas.

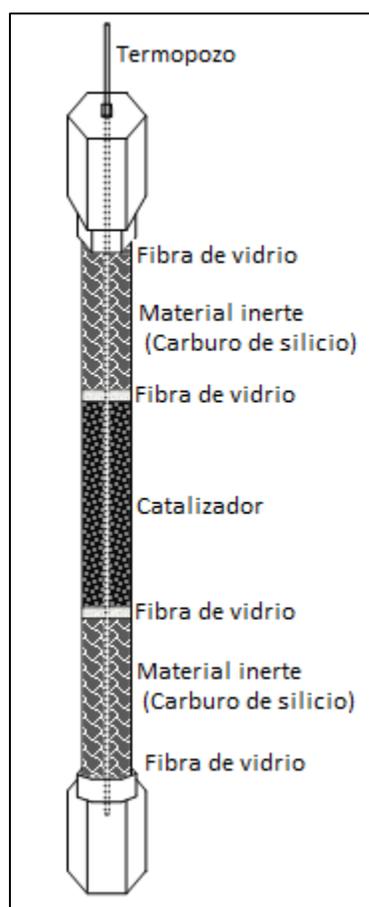
Para la alimentación de la carga líquida al sistema de reacción, primero se llenó el contenedor con la carga líquida requerida (GLP), se selló herméticamente, se colocó sobre una balanza y por último se presurizó el contenedor con gas N<sub>2</sub>.

## II.9 Cargado de catalizador al reactor.

Para las evaluaciones catalíticas, se realizó el mismo procedimiento que a continuación se describe del cargado del reactor con cada catalizador:

El reactor se colocó en forma invertida (la parte que contiene el termopozo) y se fijó al tornillo-banco de trabajo. Se colocó 0.5 cm de fibra de vidrio y enseguida se agregó una porción de material inerte (carburo de silicio) malla 80 ( $180\ \mu\text{m}$ ) – 100 ( $150\ \mu\text{m}$ ), después se colocó 0.5 cm de fibra de vidrio, posteriormente, se agregaron 2 mL del catalizador, luego se colocó otra porción de fibra de vidrio, al final se agregó otra capa de material inerte y de fibra de vidrio (Ver Fig. 8). Con un tubing de  $\frac{1}{4}$ " se fue compactando la fibra de vidrio y el material inerte.

Al final se desmontó el reactor del tornillo-banco y se colocó dentro de la zona de calentamiento del horno ajustando las conexiones correspondientes.



**Figura 8.** Distribución del lecho catalítico.

**II.10 Prueba de hermeticidad.**

Se alimentó gas N<sub>2</sub> al sistema de reacción hasta alcanzar 77 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, se dejó presurizado el sistema durante 4 horas, se observó en los manómetros que no existiera ninguna disminución en la presión. Después de presurizar el sistema con N<sub>2</sub> se presurizo con H<sub>2</sub> y se pasó un detector de gas combustible por todas las conexiones del sistema de reacción para asegurar la hermeticidad del sistema de reacción.

**II.11 Arranque de la planta.**

Primero se ajustó la presión de operación (70 Kg/cm<sup>2</sup>), posteriormente se energizó la instrumentación del gabinete de control del equipo cambiando el estado de Apagado a Encendido, luego en el gabinete de control del equipo se presionó el botón de Arranque y se programó la rampa de temperaturas conforme al programa de evaluación.

**II.12 Etapa de Reacción.**

Se alimentó el Gasóleo Ligero Primario (GLP) a temperatura ambiente a razón de 7.5 mL/h, asegurando un LHSV de 1.5 h<sup>-1</sup>, al mismo tiempo se alineó el flujo de gas H<sub>2</sub> a razón de 2.8 L/h, se estabilizó el sistema en 340 °C durante 6 horas para realizar el balance de la muestra desulfurada del GLP así como para tomar las lecturas de las variables del proceso (flujos, presión, temperatura, nivel), una vez que se realizó el balance se incrementó la temperatura a razón de 10 °C/h para estabilizarlo por 6 horas y realizar el balance, este procedimiento se repitió hasta alcanzar la temperatura de 380 °C.

**II.13 Paro normal de la planta.**

Al finalizar el último balance se realizó el paro de la planta de acuerdo al siguiente procedimiento:

El enfriamiento de la planta se realizó sin la suspensión de los flujos de hidrógeno y carga del hidrocarburo a una velocidad de enfriamiento de 50 °C/h y se registró la hora a la que se alcanzó los 80 °C. Cuando se alcanzaron los 80 °C, se suspendieron, los flujos de hidrocarburo y de hidrógeno, e inmediatamente se inertizó el reactor con flujo de nitrógeno durante 1 hora, a través de su controlador de flujo másico.

**II.14 Descargado de catalizador del reactor.**

Cerrando las válvulas a la entrada y salida del reactor, se desmontó y colocó en una prensa de tornillo de banco, para quitar de la parte inferior del reactor el cabezal. Después se le inyectó cuidadosamente aire a presión, las capas fueron saliendo en el siguiente orden y recuperadas en un recipiente: fibra de vidrio, carburo de silicio sin mallar, fibra de vidrio,

catalizador que fue separado en otro recipiente, fibra de vidrio, carburo de silicio y nuevamente fibra de vidrio.

#### **II.15 Preparación de muestras líquidas para el análisis del contenido de azufre y nitrógeno.**

Se agregaron 2 mL de producto líquido desulfurado correspondiente a cada balance en probetas de 10 mL. Posteriormente, se les adicionó 2 mL de solución de NaOH (0.1 N), se agitó vigorosamente cada muestra y se dejó que se separaran las fases. La agitación se volvió a realizar, se dejó reposar hasta que se separó nuevamente en dos fases. Después de 1 hora, con una pipeta, se tomó la fase que se encontraba del hidrocarburo en la parte superior, pasando la muestra a un frasco de vidrio de 2 mL para su análisis. Los análisis de azufre y nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo MultiTek Antek 6200, con detector de fluorescencia UV usando un Piro tubo, Método ASTM D5453, Método ASTM D5762.

## CAPITULO III Discusión de Resultados

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de caracterización realizadas al agente orgánico DMP así como a los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2, los cuales están resumidos en la Tabla 9. Asimismo, se presentan los resultados obtenidos en hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de gasóleo ligero primario.

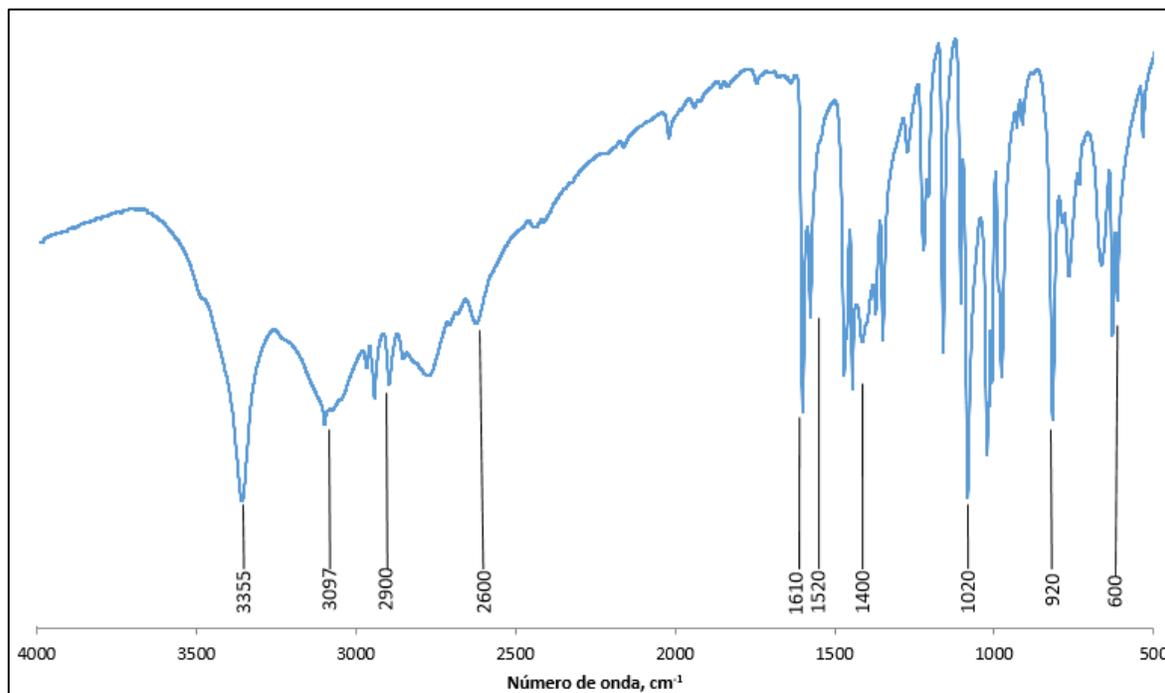
**Tabla 9.** Resumen de composición de los catalizadores.

| Nombre      | Relación molar AO/Ni |
|-------------|----------------------|
| NiMoP-DMP05 | 0.5/1.0              |
| NiMoP-DMP1  | 1.0/1.0              |
| NiMoP-DMP2  | 2.0/1.0              |

### III.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier del agente orgánico DMP y de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.

La Figura 9 muestra el espectro de la 2,6-dimetanol piridina, en el cual se observan dos señales anchas en  $3355\text{ cm}^{-1}$  y  $3097\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas de vibración de estiramiento y acortamiento de los OH unidos al  $\text{CH}_2$ . Asimismo, se observa una señal múltiple en la región de  $2900$  a  $2600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las bandas de vibración de los enlaces C–H de los grupos  $\text{CH}_2$  que se encuentra unido al anillo de piridina [18].

En la región de  $1610\text{ cm}^{-1}$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$  se distinguen las señales que corresponden a las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C=C de los anillos aromáticos. Las bandas de vibración que aparecen en la región de  $1400$ - $1020\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C–O. Finalmente, en la región de  $920$ - $600\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las señales asociadas con las bandas de vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C–H que corresponden a los anillos aromáticos de la piridina [18].



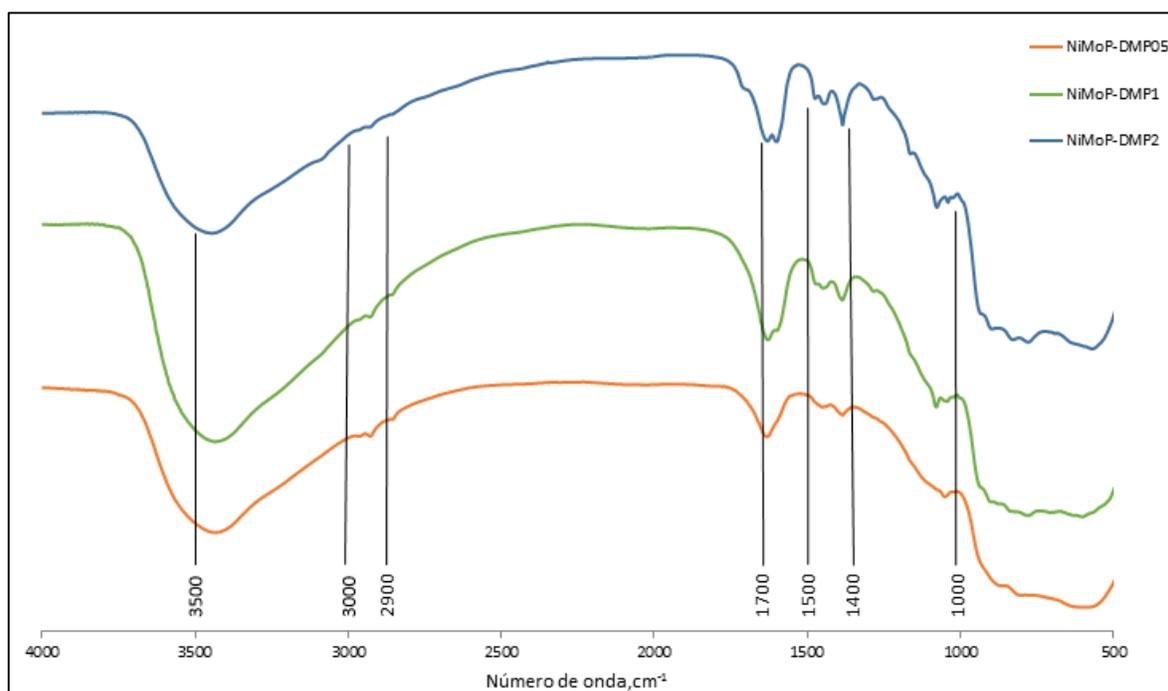
**Figura 9:** FTIR de la 2,6-dimetanolpiridina.

La Figura 10 muestra los espectros de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2, donde se observa una señal ancha en la región de 3600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las bandas de vibración de los grupos OH de la alúmina. Por otra parte, en la región de 3200-2900  $\text{cm}^{-1}$  ya no se observan las señales que origina el agente orgánico puro que corresponden a los grupos  $\text{CH}_2$ , lo cual es evidencia de que los grupos OH del agente orgánico se encuentran coordinados con los sitios ácidos de la superficie de la alúmina. En esta línea de investigación, se ha reportado recientemente que los átomos de oxígeno con pares de electrones libres del etilenglicol se coordinan con los sitios ácidos de Lewis actuando como una base, lo cual también se observa en la desaparición de las señales finas de los grupos OH del agente orgánico [18].

En la región de 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$  se observa en los espectros una señal ancha, la cual se atribuye a las bandas de vibración causadas por los enlaces del fragmento Al-O-C resultado de la coordinación de la 2,6-dimetanolpiridina con el soporte de alúmina. En este contexto Escobar y col. 2009 [18], han descrito un efecto similar; por otra parte el grupo de Nicosia y col 2005 [19], también observaron el mismo efecto. Asimismo, se observa que a medida que se incrementa el contenido de 2,6-dimetanolpiridina la señal se vuelve más intensa.

Asimismo, las bandas de vibración que aparecen en la región de 1450-1000  $\text{cm}^{-1}$  en el agente orgánico y que corresponden a los enlaces C-O han disminuido considerablemente lo cual es otra evidencia de la coordinación de la 2,6-dimetanolpiridina a la superficie del

soporte de alúmina. Es importante señalar que la región de  $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las señales de anillos aromáticos, se ha modificado significativamente, lo cual se debe a la aparición de señales que corresponden a las vibraciones de los grupos poli molibdatos. Sin embargo, en esta región también aparecen las vibraciones de los fragmentos de los fosfatos de aluminio, lo cual es debido a que se utilizó ácido fosfórico en la preparación de los catalizadores, al respecto el grupo de Yaripour y col. han descrito un estudio similar (Yaripour et al. 2005) [20].



**Figura 10:** FTIR de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.

## II.2 Termo Reducción Programada (TPR) de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.

En la Fig. 11 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2. En el caso del caso del catalizador NiMoP-DMP05 se observa un perfil de reducción característico de catalizadores NiMo, donde el primer pico aparece en 380 °C el cual se atribuye a la reducción de especies octaédricas  $\text{Mo}^{+6}$  a especies tetraédricas  $\text{Mo}^{4+}$ . En esta línea, el grupo de Stanislaus [21] ha descrito que una parte del contenido de molibdeno podría estar coordinado formando complejos, sin embargo, la mayor parte del molibdeno estará presente como molibdato y polimolibdato sobre la superficie del soporte. En el intervalo de 480-570 °C aparece una señal ancha que podría estar relacionada con diferentes procesos de reducción, incluyendo la reducción de especies  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  [21].

En el catalizador NiMoP-DMP1 el primer pico se observa a mayor temperatura (430 °C) en comparación al catalizador NiMoP-DMP05, este catalizador muestra una señal intensa entre 400 y 450 °C la cual se atribuye a la reducción de especies octaédricas  $\text{Mo}^{+6}$  a especies tetraédricas  $\text{Mo}^{4+}$ . Mientras que el pico que aparece de 560 °C a 580 °C podría asociarse a la reducción de especies  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  [21].

Para el catalizador NiMoP-DMP2 el primer pico tiene lugar a una temperatura mayor con un pico máximo en 445 °C, comparado con los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1, el cual se atribuye a la reducción de especies octaédricas  $\text{Mo}^{+6}$  a especies tetraédricas  $\text{Mo}^{4+}$  [21]. El segundo pico tiene lugar en 570 °C el cual podría asociarse a la reducción de especies  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  [21].

La comparación de los patrones de los perfiles de TPR se puede observar que el catalizador NiMoP-DMP05 presenta las temperaturas más bajas en el proceso de reducción tanto para especies de molibdeno como de níquel. Por otra parte, se observa también que el pico asociado con la reducción de níquel es menor en el catalizador NiMoP-DMP05. En este contexto, Stanislaus [21] ha atribuido este efecto a la promoción del níquel sobre el molibdeno.

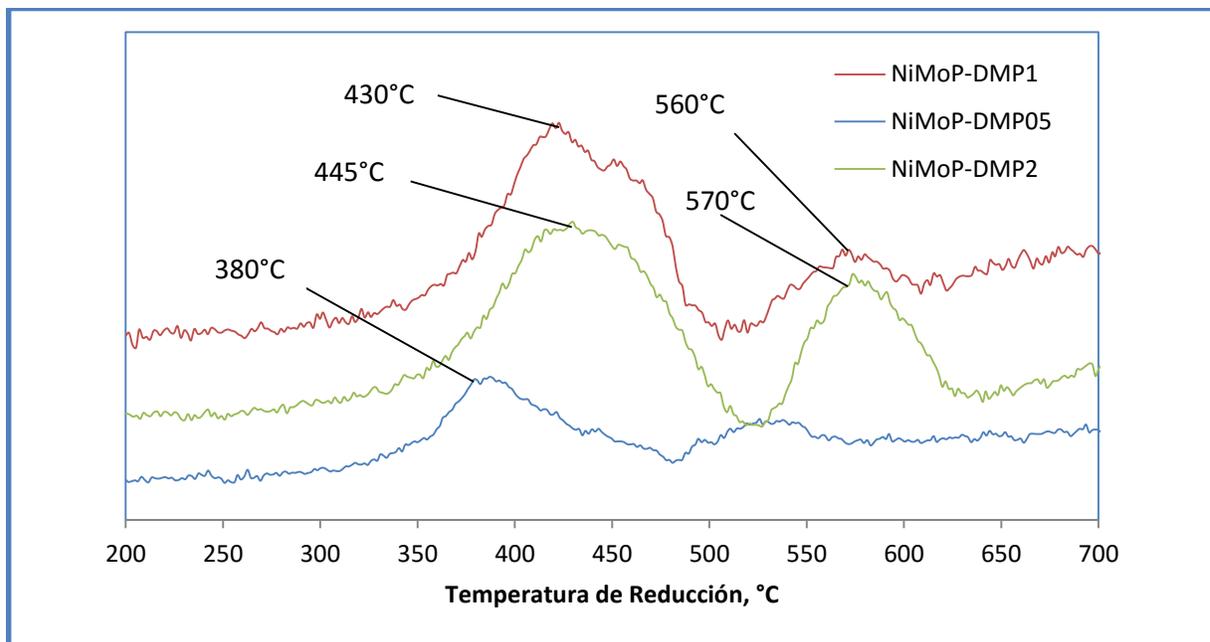
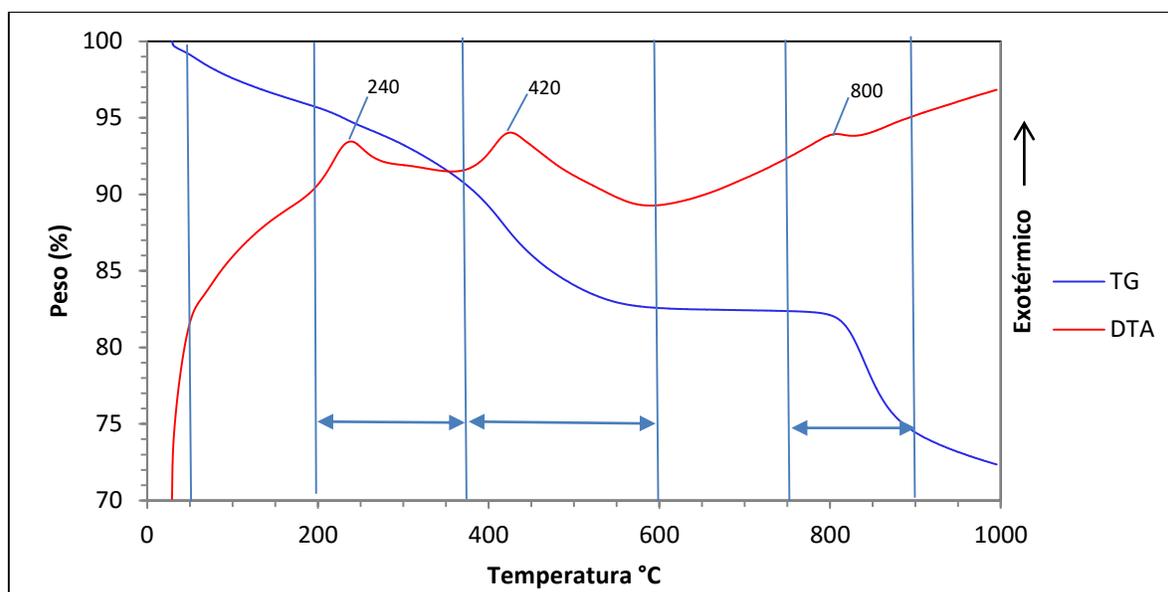


Figura 11. TPR de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2.

### III.3 Análisis térmico gravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2

#### III.3.1 Estudio del catalizador NiMoP-DMP05.

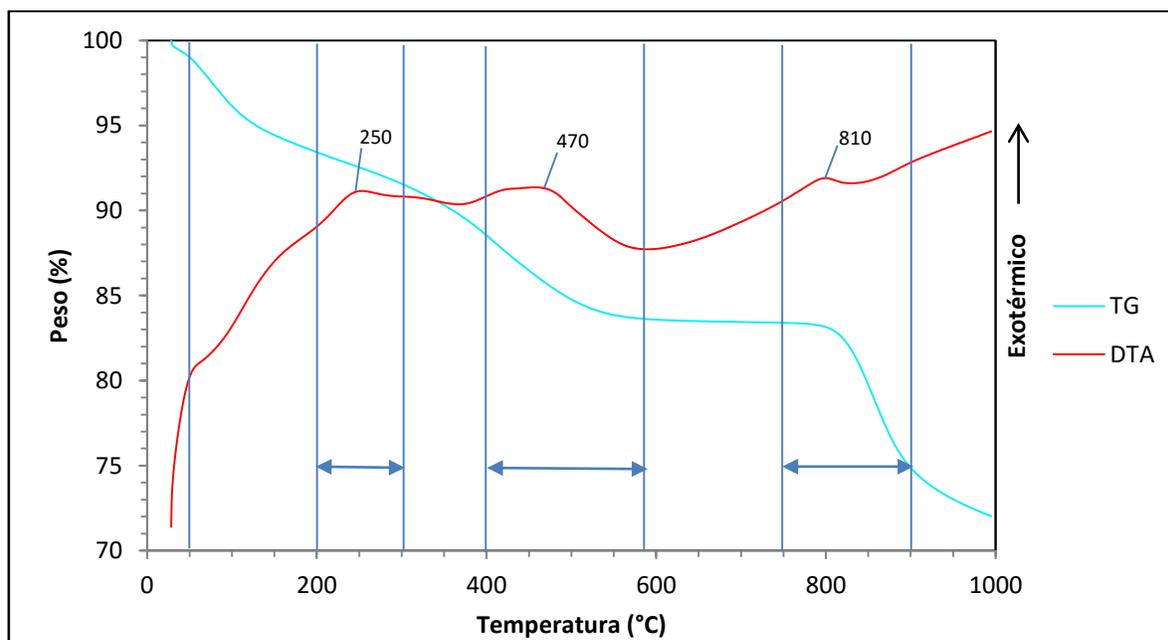
Los resultados de los estudios termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del catalizador NiMoP-DMP05 se muestran en la Fig. 12. Se observa una pérdida constante de masa a partir de 50 °C y hasta 200 °C, la cual corresponde al 5 %, y atribuye a la evaporación de las moléculas de agua. El primer pico exotérmico inicia en 200 °C aproximadamente y termina en 280 °C, el cual podría corresponder a la combustión de los fragmentos de las cadenas laterales presentes en la estructura de la 2,6-dimetanolpiridina (DMP) con una pérdida de masa del 2 %. El segundo pico exotérmico se presenta a partir de 380 °C y termina en 600 °C el cual se atribuye a la degradación térmica del anillo de la estructura del DMP con una pérdida de masa del 8 %, por último de 750 °C a 900 °C se tiene un pico con una pérdida de masa del 9 % el cual se asocia a la sublimación del  $\text{MoO}_3$  [22].



**Figura 12.** Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP05, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).

### III.3.2 Estudio del catalizador NiMoP-DMP1

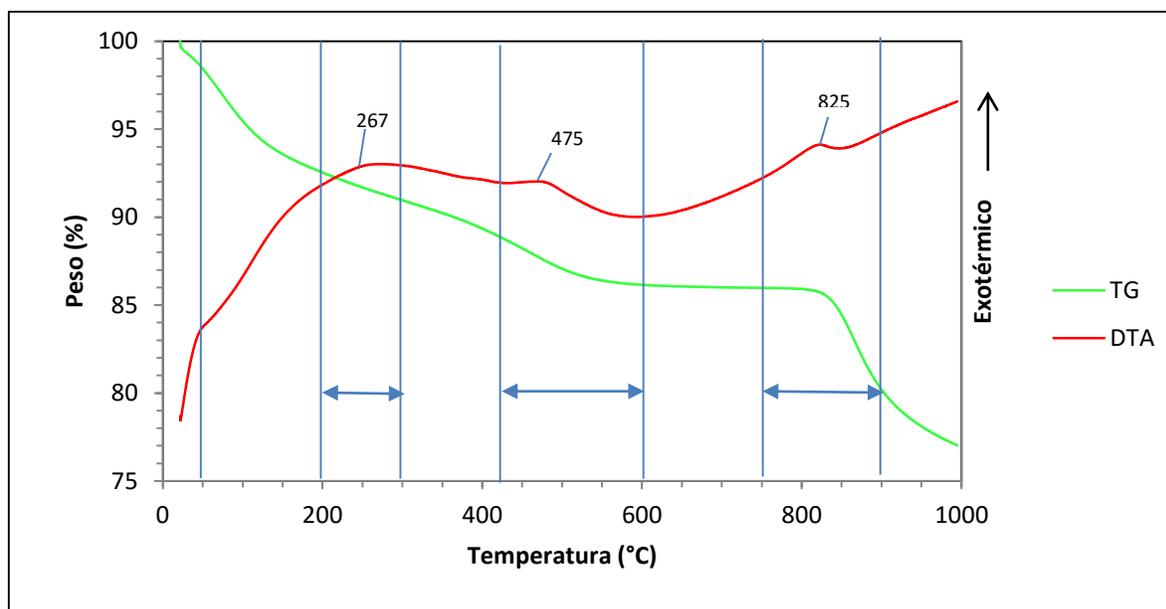
Los resultados del análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del catalizador NiMoP-DMP1 se muestra en la Fig. 13. Se observa una pérdida constante de masa del 7% a partir de 50 °C y hasta los 200 °C, la cual se atribuye a la evaporación de las moléculas de agua. El primer pico exotérmico inicia aproximadamente en 200 °C y termina en 300 °C el cual se atribuye a la combustión de los fragmentos de las cadenas laterales presentes en la estructura de la 2,6-dimetanolpiridina (DMP) con una pérdida de masa del 2 %, el segundo pico exotérmico inicia desde 400 °C hasta aproximadamente 595 °C, el cual se atribuye a la degradación térmica del anillo aromático de la DMP con una pérdida de masa del 6 %, por último de 750 °C a 900 °C se tiene un pico con una pérdida de masa del 9 % el cual se asocia a la sublimación del  $\text{MoO}_3$  [22].



**Figura 13.** Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP1, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).

### III.3.3 Estudio del catalizador NiMoP-DMP2.

Los resultados del análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del catalizador NiMoP-DMP2 se muestra en la Fig. 14. Se observa una pérdida constante de masa del 7% a partir de 50 °C y hasta 150 °C, la cual se atribuye a la evaporación del agua. El primer pico exotérmico tiene lugar aproximadamente de 200 °C hasta 300 °C el cual se atribuye a la vaporización de los compuestos volátiles presentes en la estructura del 2,6-dimetanolpiridina (DMP) con una pérdida de masa del 2%, el segundo pico exotérmico sucede de los 425 °C hasta aproximadamente 600 °C el cual se atribuye a la degradación térmica del anillo aromático de la estructura de la DMP, y le corresponde una pérdida de masa del 4%, por último de 750 °C a 900 °C se tiene un pico con una pérdida de masa del 5% el cual se asocia a la sublimación del MoO<sub>3</sub> [22].



**Figura 14.** Análisis simultáneo ATD - ATG del catalizador NiMoP-DMP2, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (calentamiento de 3 °C/min, en aire).

El comparativo de los análisis térmicos de los tres catalizadores muestra que a medida que se incrementa el contenido del compuesto orgánico el pico exotérmico localizado entre 400 °C y 600 °C disminuye de intensidad, (8 %, 6 % y 4% para los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2, respectivamente). Este hecho indica que la combustión mayoritaria del aditivo orgánico se lleva a cabo menor temperatura y de manera más eficiente cuando el contenido de DMP es mayor en el catalizador. Esto podría estar directamente relacionado con las interacciones de los pares de electrones de la DMP, donde a mayor contenido de aditivo orgánico el compuesto se encuentra solo fisisorbido sobre la

superficie del soporte y ya no se encuentra formando enlaces de coordinación, lo cual favorece la combustión del mismo.

### III.4 Resultados de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de gasóleo ligero primario con los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1.

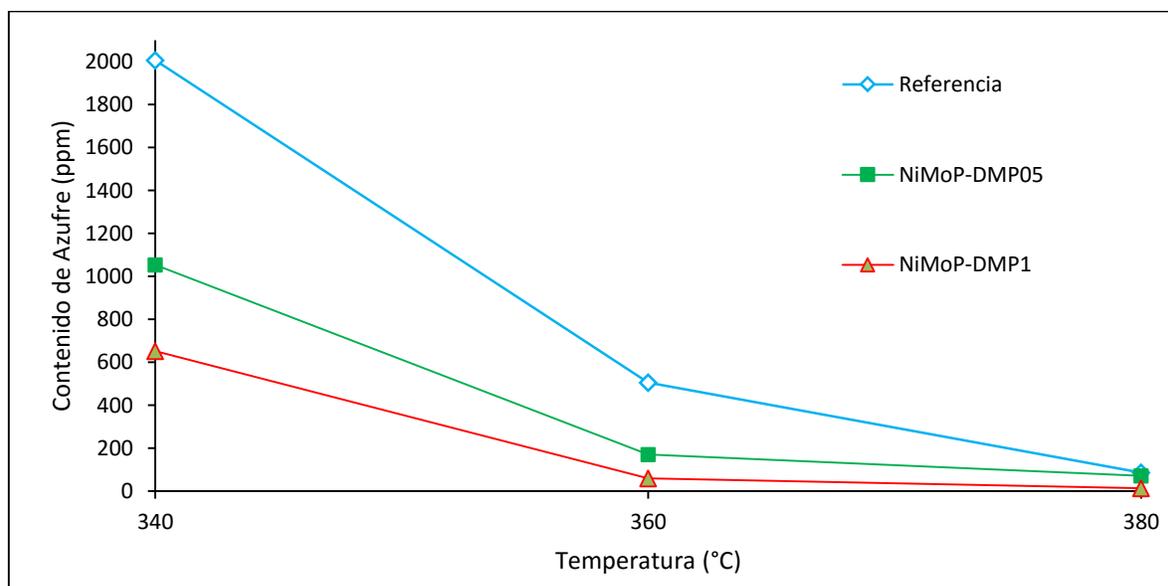
#### III.4.1 Resultados de la evaluación de azufre en ppm.

En la Tabla 10 se resumen los resultados de azufre en producto líquido obtenidos en las evaluaciones de HDS de gasóleo ligero primario con los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y un catalizador de referencia CAT-REF (Mo, 12 %; Ni, 3 %; P, 1.6 %).

**Tabla 10.** Contenido de azufre (ppm) en producto desulfurado utilizando los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y referencia (carga, gasóleo ligero primario, 19600 ppm de azufre).

| Temperatura (°C) | NiMoP-DMP05  | NiMoP-DMP1   | CAT-REF      |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
|                  | Azufre (ppm) | Azufre (ppm) | Azufre (ppm) |
| <b>340</b>       | 1054         | 652          | 2006         |
| <b>360</b>       | 171          | 60           | 505          |
| <b>380</b>       | 72           | 13           | 87           |

En la Fig. 15 se presenta la evolución del contenido de azufre vs temperatura en la cual se observa que el catalizador NiMoP-DMP1 presentó una tendencia a disminuir mayormente el azufre a medida que se incrementaba la temperatura en comparación al catalizador NiMoP-DMP05 y aún más en comparación al catalizador de referencia, por tal motivo se puede determinar que la mejor relación para HDS de AO/Ni es de 1/1.



**Figura 15.** Contenido de azufre (ppm) vs Temperatura (°C) de los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1 y catalizador de referencia CAT-REF.

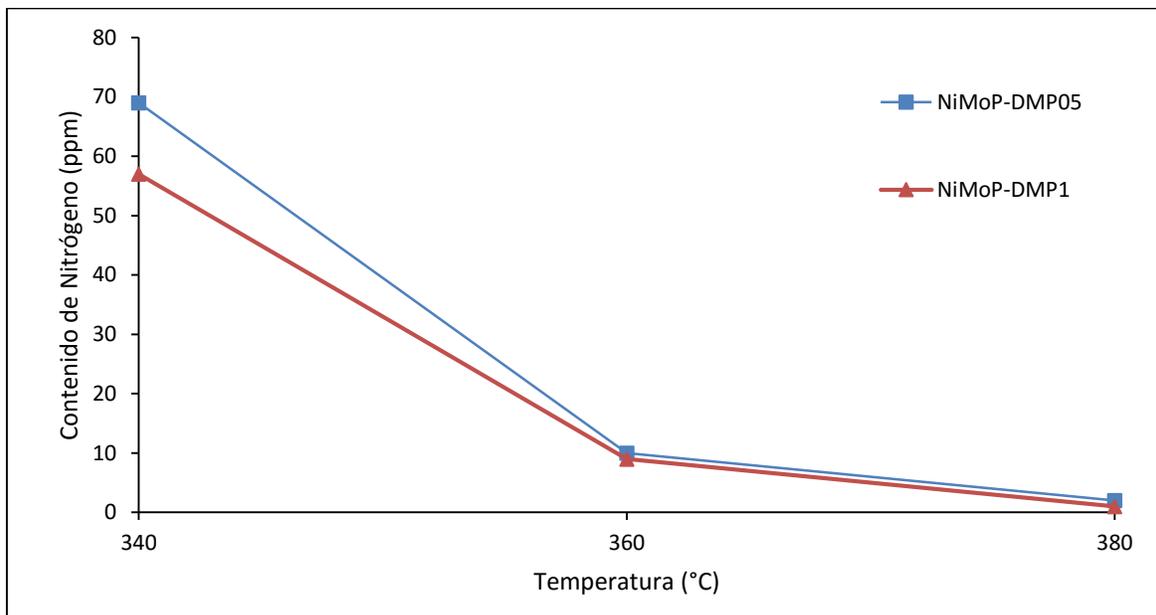
### III.4.2 Resultados de la evaluación de nitrógeno en ppm.

En la Tabla 11 se resumen los resultados de nitrógeno en producto líquido obtenidos en las evaluaciones de HDN de gasóleo ligero primario con los catalizadores NiMoP-DMP05, NiMoP-DMP1.

**Tabla 11.** Contenido de nitrógeno (ppm) en producto desnitrogenado utilizando los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1 (carga, gasóleo ligero primario, 369 ppm de nitrógeno).

| Temperatura (°C) | NiMoP-DMP1      | NiMoP-DMP05     |
|------------------|-----------------|-----------------|
|                  | Nitrógeno (ppm) | Nitrógeno (ppm) |
| <b>340</b>       | 57              | 69              |
| <b>360</b>       | 9               | 10              |
| <b>380</b>       | 1               | 2               |

En las Fig. 16 se puede observar que la actividad para HDN fue prácticamente la misma aunque el catalizador NiMoP-DMP1 tuvo una diferencia en la disminución a 340°C, sin embargo, se puede determinar que ambos catalizadores tuvieron el mismo desempeño para HDN.



**Figura 16.** Contenido de Nitrógeno (ppm) vs Temperatura (°C) de los catalizadores NiMoP-DMP05 y NiMoP-DMP1.

Con base en los mejores resultados de HDS y HDN en el catalizador NiMoP-DMP1 comparados a los catalizadores NiMoP-DMP05 y Cat-referencia, se pueden atribuir a que en el experimento de FT-IR hubo una mejor formación de enlaces con los metales activos, mientras que en experimento de TPR la temperatura de reducción de Níquel sucedió a menor temperatura en comparación a la relación 2/1, por último en los experimentos térmicos (ADT – ATG) puede explicarse debido a que la combustión del aditivo orgánico se llevó a cabo a menor temperatura con lo cual hubo una mejor dispersión de la fase activa (NiMoS)

## Conclusiones

Se prepararon catalizadores de NiMoP modificados con 2,6-dimetanolpiridina diseñando una ruta de síntesis por el método de impregnación incipiente para la integración de la 2,6-dimetanolpiridina.

Mediante espectroscopia de infrarrojo de la 2,6-dimetanolpiridina se logró identificar el efecto de la coordinación de los grupos OH con los sitios ácidos del soporte. Asimismo, se encontró una correlación entre el incremento de 2,6-dimetanolpiridina con la presencia de bandas de vibración relacionadas con la aparición de señales que corresponden a la formación de enlaces de coordinación con los metales activos.

Con los estudios de TPR se encontró que cuando se incrementa el contenido de 2,6-dimetanolpiridina también se incrementa la temperatura de reducción en los catalizadores NiMoP-DMP1 y NiMoP-DMP2. Sin embargo, se encontró que la relación molar DMP/Ni=1 es la más adecuada, debido a que cuando se incrementó la relación molar a DMP/=2 la señal que corresponde a la reducción de níquel se incrementa considerablemente, lo cual se atribuyó a la formación de fases de níquel segregado en el catalizador.

Los análisis térmicos no mostraron diferencias significativas en los perfiles de degradación de la molécula de 2,6-dimetanolpiridina, sin embargo, se observó un incremento en la degradación del compuesto orgánico a baja temperatura conforme se incrementa la relación molar DMP/Ni.

Se encontró que el catalizador NiMoP-DMP1 presenta la actividad más alta en las reacciones de HDS y HDN desde baja temperatura. Este catalizador permitió disminuir el contenido de azufre en producto líquido de 19600 ppm a 60 ppm (99.7 %) de azufre a 360 °C y por debajo 9 ppm de nitrógeno. Esto se atribuyó a una mejor dispersión de la fase activa (NiMoS) y la prevención de la sulfuración del Ni a baja temperaturas.

**Bibliografía**

- [1] Secretaria de Energía, Prospectiva de petróleo y petrolíferos 2014–2018, 2013. 20-27. México, Distrito Federal. Recuperado de:  
[http://sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/2014Prospectiva\\_de\\_Petroleo\\_y\\_Petroliferos\\_2014-2028.pdf](http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2014Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2014-2028.pdf)
- [2] Secretaria de Energía, Prospectiva de petróleo y petrolíferos 2013–2017, 2013. 20-27. México, Distrito Federal. Recuperado de:  
[http://sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/2013/Prospectiva\\_de\\_Petroleo\\_y\\_Petroliferos\\_2013-2027.pdf](http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf)
- [3] Instituto Mexicano del Petróleo, Diagrama de flujo de los procesos de refinación, México, D.F.
- [4] SEMARNAT, NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. México. Recuperado de:  
<http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo70047.pdf>
- [5] Hernández Garcia, P. (2008). “Síntesis y evaluación de catalizadores soportados en óxidos mixtos en la hidrodesulfuración de tiofeno”. (Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional), México, D.F.
- [6] H. Topsøe, B. S. Clausen, F.E Massoth, (1996). “Hydrotreating Catalysis Science and Technology”, Springer-Verlag New York, pp 310-335. Doi: 10.1007/978-3-642-61040-0\_1.
- [7] Kim G. Knudsen, Barry H. Cooper, Henrik Topsøe, (1999). “Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel”. Applied Catalysis A: General, vol. 189, pp. 205-215. Doi: 10.1016/S0926-860X(99)00277-X
- [8] F.E. Bingham, M. Müller, P. Christensen, B.M. Moyse, (1997). “Performance Focused Reactor Design to Maximize Benefits of High Activity Hydrotreating Catalysts”, ERTC Conf., London, pp. 17–19.
- [9] María Helena Pinzón C., Aristóbulo Centeno, Sonia A. Giraldo, (1998). “Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo”. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander, pp. 106-107. Recuperado de:  
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-103.pdf>
- [10] M. Karroua, A. Centeno, H.K. Matralis, P. Grange, B. Delmon. Applied Catalysis, 57, L21, (1989).

- [11] Tatiana E. Klimova, Diego Valencia, Juan Arturo Mendoza-Nieto, Patricia Hernández-Hipólito, (2013). "Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene". *Journal of Catalysis*, vol. 304, pp. 29-46. Doi: 10.1016/j.jcat.2013.03.027
- [12] Patricia Rayo, Jorge Ramírez, Pablo Torres-Mancera, Gustavo Marroquín, Samir K. Maity, Jorge Ancheyta, (2012). "Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *Fuel*, vol. 100, pp. 34-42. Doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.004
- [13] Gutiérrez Trevilla, A.W. (2014). "HDS de Benzotiofeno sobre catalizadores de CoMo soportados en  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con aditivos básicos. Efecto de agentes orgánicos". (Tesis de maestría, Instituto Mexicano del Petróleo), México, D.F.
- [14] Mijoin J., G. Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breyse, S. Kasztelan (2001). "Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts", *Catalysis Letters*, vol. 71, pp. 139-145. Doi: 10.1023/A:1009055205076
- [15] T. Klicpera, M. Zdražil (2002). "Preparation of High activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts". *Journal of Catalysis*, vol. 206, pp. 314-320. Doi: 10.1006/jcat.2001.3488.
- [16] Walco S.A., (2009). "En todo sobre los quelatos". (Investigación y Desarrollo), Bogotá Colombia. Recuperado de: <http://es.scribd.com/doc/55261356/TODO-SOBRE-QUELATOS>
- [17] Takehiro Shimizu, Kazutaka Hiroshima, Takehide Honma, Takeo Mochizuki, Muneyoshi Yamada, (1998). "Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents". *Catalysis Today*, vol. 45, number 1, pp. 271-276(6). Doi: 10.1016/S0920-5861(98)00227-2
- [18] M.A. Lélías, P.J. Kooyman, L. Mariey, L. Oliviero, A. Travert, J. Van Gestel, J.A.R. Van Veen, F. Maugé, (2009). "Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts". *Journal of Catalysis*, vol. 267, pp. 14-23. Doi: 10.1016/j.jcat.2009.07.006
- [19] Barrera, M.C., Escobar J., Toledo J.A., Cortés-Jácome, M.A., Angeles-Chávez, C., Núñez, S., Santes, V., Gómez, E., Díaz, L. (2009). Effect of Ethyleneglycol Addition on P-doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Part I. Materials Preparation and Characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumen 88, pp. 564-575
- [20] Nicosia, D., Prins, R. (2005). The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts. *Journal Catalysis*, Volumen 229, pp.424-438

[21] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J. (2005). Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica–titania catalysts. *Catalysis Communications*, Volumen 6, pp. 542–549

[22] K. Al-Dalama and A. Stanislaus, (2011). “Temperature programmed reduction of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA,” *Thermochimica Acta*, vol. 520, no. 1-2, pp 67-74. Doi:10.1016/j.tca.2011.03.017

[23] Morgado Jr., J. L. Zotin, M. A. S. de Abreu, D. de Oliveira Rosas, P. M. Jardim and B. A. Marinkovic, (2009). “Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 357, no. 2, pp. 142-149. Doi:10.1016/j.apcata.2009.01.009

[24] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz. “Introduction to spectroscopy”, Department of Chemistry, Western Washington University, Bellingham, Washington.

## Anexo 1

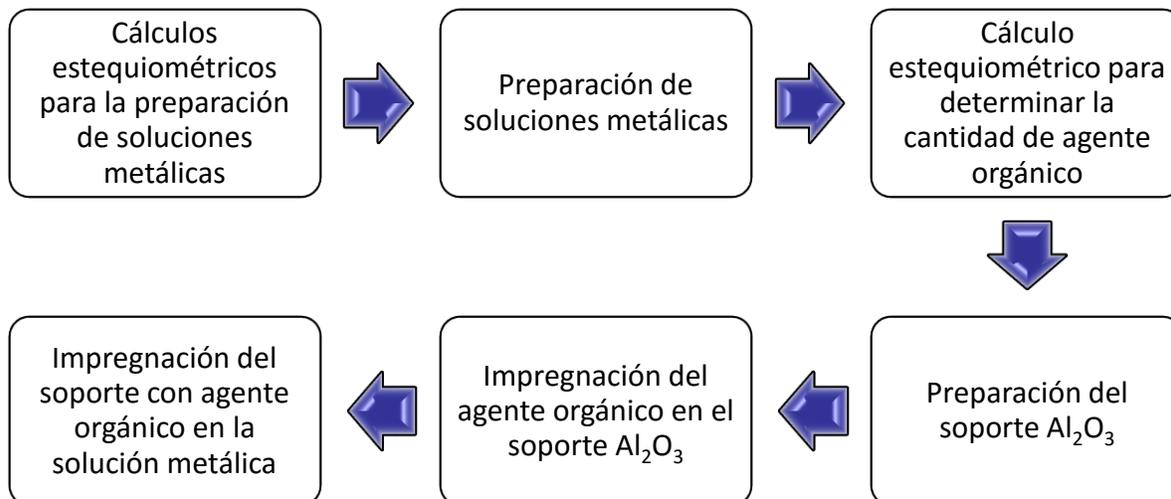


Figura 17. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores.

## Anexo 2

### A.2 Espectroscopia infrarroja [24].

Los métodos de análisis que se basan en la medición de luz y otras formas de radiación electromagnética son los que más se utilizan en la química analítica. La *espectroscopia* es una ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan. Estos métodos también se clasifican de acuerdo con la región del espectro electromagnético que se utiliza para hacer la medición.

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre  $12800\text{ cm}^{-1}$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  o longitudes de onda de 0.78 a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, a saber, infrarrojo cercano, medio y lejano, tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos.

Las mediciones en la región del infrarrojo cercano se realizan con fotómetros y espectrofotómetros. Se aplica en el análisis cuantitativo de materiales industriales y agrícolas y en los procesos de control.

Los instrumentos para la región del infrarrojo medio eran de tipo dispersivo, y usaban redes de difracción, y se utilizaba para el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural con base en los espectros de absorción. Actualmente se realizó un cambio en la instrumentación, por lo que la mayoría de los instrumentos nuevos son del tipo de transformada de Fourier, estos mejoran la magnitud de la relación señal-ruido y de los límites de detección. Ahora, la espectroscopia de infrarrojo medio se está comenzando a utilizar además en el análisis cuantitativo de muestras complejas, mediante espectrometría de absorción y emisión, estudios microscópicos de superficies, análisis de sólidos mediante reflectancia total atenuada y reflectancia difusa, medidas fotoacústicas y otras.

El uso de la región espectral del infrarrojo lejano, estuvo limitado. Las pocas fuentes de este tipo de radiación son muy débiles y además se atenúan por la necesidad de utilizar filtros que seleccionan órdenes espectrales para evitar que la radiación de mayor energía que emerge de la red de dispersión alcance el detector. Los espectrómetros de transformada de Fourier, con un rendimiento muy superior, alivian en gran parte este problema y hacen a la región espectral del infrarrojo lejano mucho más accesible, ver Tabla 12.

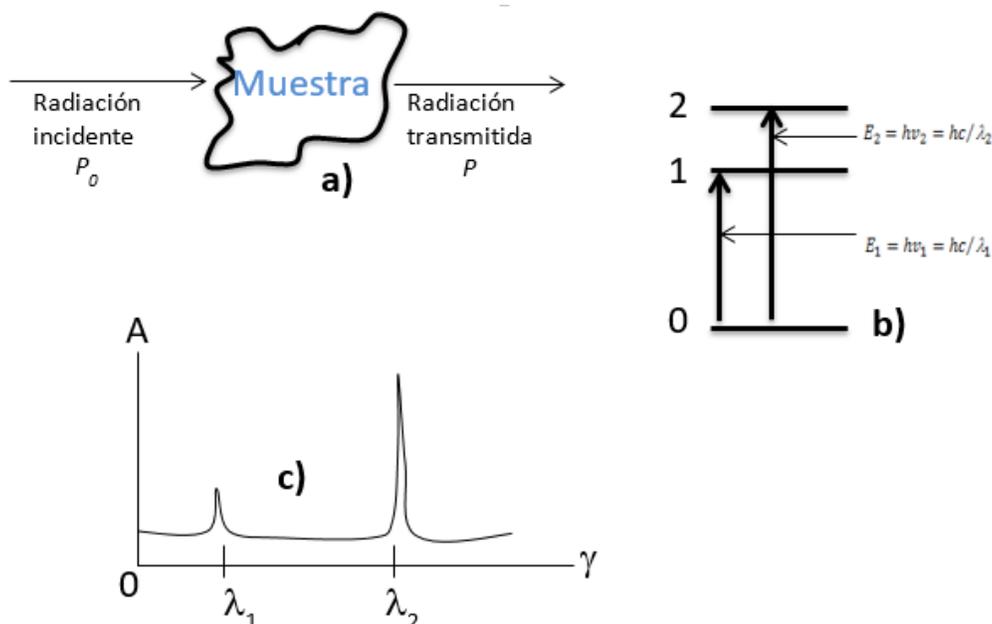
Tabla 12. Regiones del espectro infrarrojo.

| Región           | Longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$ | Número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$ | Frecuencias ( $\nu$ ), Hz                   |
|------------------|---|--|---|
| Cercana          | 0.78 a 2.5                                    | 12 800 a 4 000                                   | $3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$ |
| Media            | 2.5 a 50                                      | 4 000 a 200                                      | $1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$ |
| Lejana           | 50 a 1000                                     | 200 a 10   | $6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$ |
| La más utilizada | 2.5 a 15                                      | 4 000 a 670                                      | $1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$ |

### A.2.1 Absorción de luz.

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electromagnética, tal como se describe en la Fig. 18. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Por consiguiente, la absorción de la radiación *atenúa* el rayo incidente de acuerdo con la ley de la absorción.

En espectroscopia, *atenuación* significa disminución en la energía de un haz de radiación por unidad de área. En el modelo del fotón, la atenuación significa que disminuye el número de fotones por segundo en el rayo.

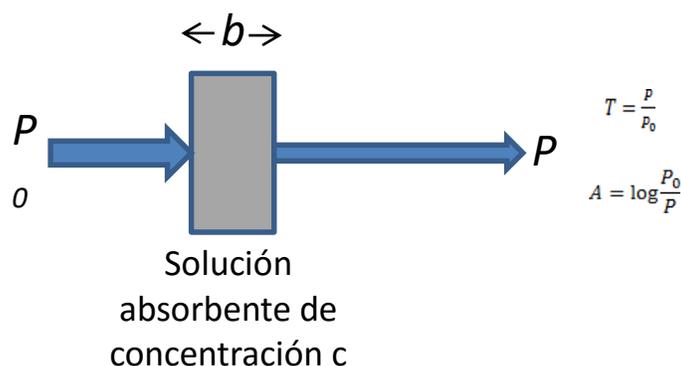


**Figura 18.** Métodos de absorción. (El analito puede absorber parte de la energía radiante incidente  $P_0$  y se transmite un haz de energía radiante  $P$ . Para que pueda haber absorción, la energía del rayo incidente debe corresponder a uno de los niveles de energía mostrados en b). En c) se ilustra el espectro de absorción del analito).

### A.2.2 La ley de la absorción: descripción de los procesos de absorción.

La ley de la absorción, también conocida como ley de Lambert y Beer, o simplemente ley de Beer, da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa una solución de analito, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuando mayor sea la trayectoria del rayo en la solución de analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor.

La Fig. 19 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente de espesor  $b$  en centímetros y concentración  $c$  en moles por litro. Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes, la energía radiante del rayo disminuye desde  $P_0$  hasta  $P$ . La *transmitancia*  $T$  de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución, tal como se muestra en la ecuación 1. La transmitancia suele expresarse en como porcentaje o *porcentaje de transmitancia*.



**Figura 19.** Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente. (La flecha más grande en el rayo incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la solución. Es  $b$  la distancia que atraviesa el rayo en la solución absorbente, y es  $c$  su concentración).

$$T = \frac{P}{P_0} \text{ ec (1)}$$

La *absorbancia*  $A$  de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica (ecuación 2) obsérvese que el aumento en la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia. Los primeros instrumentos venían equipados con escalas lineales de transmitancia; los instrumentos modernos traen escalas lineales de absorbancia y algunos tienen una computadora que calcula la absorbancia a partir de las mediciones.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad ec (2)$$

Dado que  $\%T = T \times 100\%$ , A también puede calcularse a partir de la ecuación  $A = -\log T = 2 - \log \%T$ , donde  $2 = \log 100$ .

### A.2.3 Medición de transmitancia y absorbancia.

Normalmente, la transmitancia y la absorbancia, como se definen en las ecuaciones 1 y 2 y la Fig. 18, no pueden medirse como se muestra porque la solución que se va a analizar debe estar contenida en un recipiente (celda o cubeta). En las paredes de la celda puede haber pérdidas por reflexión y dispersión. Estas pérdidas pueden ser sustanciales. Por ejemplo, cuando un haz de luz amarilla pasa a través de una celda de vidrio, se pierde por reflexión cerca de un 8.5% de la energía del haz. Asimismo, la luz que viene de la superficie de moléculas o de partículas grandes, como el polvo presente en el disolvente, también se puede dispersar en todas direcciones y atenuar aún más el rayo cuando éste atraviesa la solución.

Para compensar estos efectos la energía del haz transmitido por la solución del analito se compara por la energía de un haz que atraviesa una celda casi idéntica que contiene solo el disolvente del analito o un blanco. De esta manera, se obtiene una absorbancia experimental que se acerca mucho a la verdadera absorbancia de la solución, tal como se muestra en la ecuación 3:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{disolvente}}{P_{solución}} \quad ec (3)$$

Los términos  $P_0$  y  $P$  se refieren a la potencia de un haz que ha pasado a través de las celdas que contienen el blanco (disolvente) y el analito, respectivamente.

- **Ley de Beer**

De acuerdo con la Ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración ( $c$ ) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación ( $b$ ) en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad ec (4)$$

En este caso,  $a$  es una constante de proporcionalidad llamada *absortividad*. Dado que la absorbancia es una cantidad adimensional, la absortividad debe tener unidades que cancelen las unidades de  $b$  y  $c$ . Por ejemplo, si  $c$  tiene unidades de gramos por litro ( $\text{g L}^{-1}$ ) y  $b$  está en centímetros (cm), la absortividad tiene unidades de litros por gramo centímetro ( $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Cuando la concentración se expresa en la ecuación 4 en moles por litro y  $b$  en centímetros, la constante de proporcionalidad se denomina *absortividad molar* y se representa con el símbolo  $\varepsilon$ . Por tanto,

$$A = \varepsilon bc \quad \text{ec (5)}$$

Donde  $\varepsilon$  tiene unidades de litros por mol centímetro ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

La absortividad molar de una especie en el punto máximo de la absorción es característica de la especie. Las absortividades molares de muchos compuestos orgánicos van desde 10 o menos hasta 10 000 o más. Algunos complejos con metales de transición tienen absortividades molares de 10 000 a 50 000. Las absortividades molares elevadas son deseables en el análisis cuantitativo porque se logra una mayor sensibilidad *analítica*.

## Anexo 3

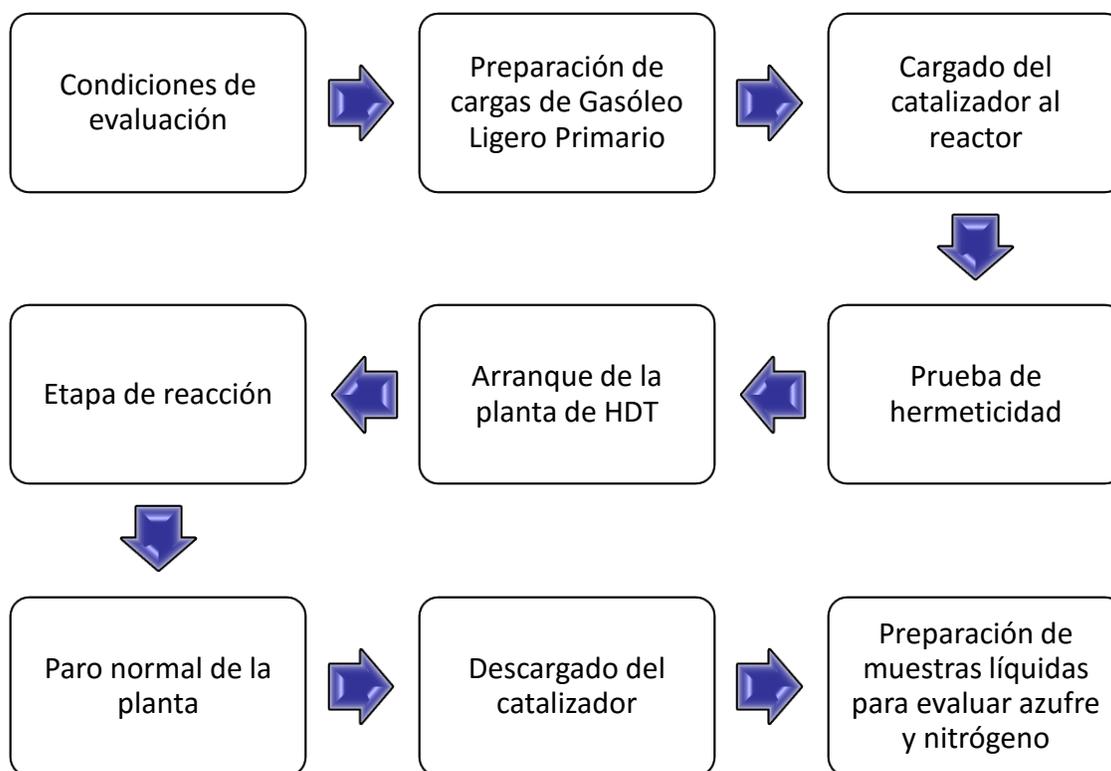


Figura 20. Diagrama de flujo para la evaluación de catalizadores.