



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS.

“HIDROTRATAMIENTO DE UN DESTILADO INTERMEDIO
(200-300°C) DE ACEITE CRUDO MAYA EN PRESENCIA DE
CATALIZADORES NiMo SOPORTADOS SOBRE Al₂O₃.
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Ni.”

T E S I S.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO.

P R E S E N T A:

JOB RAFAEL RUBIO ARGÜELLES.

ASESOR: DR. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO.

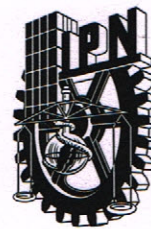
MÉXICO DF., NOVIEMBRE DE 2015.





SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

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



T-096-15

México, D. F., 05 de octubre del 2015.

Al C. Pasante:
JOB RAFAEL RUBIO ARGÜELLES

Boleta:
2010321091

Carrera:
IQP

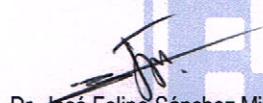
Generación:
2010-2014


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. José Felipe Sánchez Minero**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


“Hidrotratamiento de un destilado intermedio (200-300°C) de aceite crudo maya en presencia de catalizadores NiMo soportados sobre Al₂O₃ efecto de la concentración de Ni”.

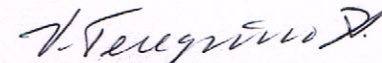
- Resumen.
- Introducción.
- I.- Antecedentes.
- II.- Metodología experimental.
- III.- Análisis de resultados.
- Conclusiones.
- Anexos.
- Referencias bibliográficas.

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


Dr. José Felipe Sánchez Minero
Presidente de la Academia
de Conocimientos Científicos.


Dr. José Felipe Sánchez Minero
Director de Tesis
Ced. Prof. 4134796


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

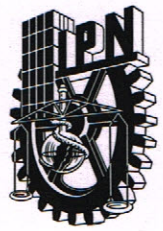

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

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



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

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



T-096-15

México, D. F., 20 de octubre del 2015.

Al C. Pasante:
JOB RAFAEL RUBIO ARGÜELLES
PRESENTE

Boleta:
2010321091

Carrera:
IQP

Generación:
2010-2014

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

"Hidrotratamiento de un destilado intermedio (200-300°C) de aceite crudo maya en presencia de catalizadores NiMo soportados sobre Al₂O₃ efecto de la concentración de Ni"

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

IPN

Dr. Mario Rodríguez de Santiago
Presidente

Dra. Guadalupe Silva Oliver
Secretaria

Ing. Armando Tonatiuh Avalos Bravo
1er. Vocal

Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel
2º Vocal

Dr. José Felipe Sánchez Minero
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

AGRADECIMIENTOS.

Al Instituto Politécnico Nacional IPN. Por abrirme las puertas a esta importante institución y formarme profesionalmente. Por cambiar mi percepción de la vida y de mí sueño.

A la Escuela Superior De Ingeniería Química E Industrias Extractivas ESIQIE. Por permitirme tener una segunda casa en la cual adquirí conocimientos necesarios para ser un buen ingeniero químico petrolero, intentando siempre llevar en lo más alto el nombre de mi alma mater, sintiendo un enorme orgullo de ser egresado de la misma.

Al departamento de Ingeniería Química Petrolera I.Q.P. A todos los maestros que transmitieron sus conocimientos y ayuda, para fomentar el amor al IPN, a la ESIQIE y sobre todo a la carrera.

A la Unidad De Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos. UCyEH ESIQIE-IPN. Por poder utilizar sus instalaciones, que me permitieron realizar el presente trabajo. Y el apoyo económico para poder presentar este trabajo. [A2]

Al Dr. José Felipe Sánchez Minero. Por guiarme, apoyarme y ayudarme a darle forma a este proyecto. Por brindarme sus conocimientos, paciencia y tiempo. Y en especial su amistad.

Al M. en C. Maurilio Tobón Gómez, M. en C. Ricardo Peralta, Ing. Gilberto Alonso, Ing. Xavier Quiroga, Ing. Félix Rincón, Lucio Ojeda. Por su apoyo y compartir sus conocimientos conmigo y así realizar esta tesis.

A mis sinodales. Dra. Guadalupe Silva Oliver, Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel, Dr. Mario Rodríguez de Santiago, Ing. Armando Tonatiuh Avalos Bravo. Por sus valiosos comentarios y consejos sobre este trabajo.

Al Colegio de Bachilleres plantel 20 “Del Valle”. Por prepararme para ingresar a esta hermosa institución.

DEDICATORIAS.

A Dios y Mi Padre Celestial. Por bendecirme en cada momento de la vida, por cuidarme, por darme salud. Por bendecirme para poder terminar ésta meta en la vida.

A Mis Padres. Por darme todo lo que pudieron, hasta lo que no pueden me dan. Gracias a ustedes soy todo lo que soy y seré. Por inspirarme a que puedo ser mejor cada vez. Jamás podré sufragar todo lo que hicieron por mí. Los amo demasiado. Gracias por enseñarme que es más importante ser humano que cualquier otra cosa. No cabe duda que nací de buenos padres.

A Mí Mamá, Lic. María Luisa Argüelles Campos. Por cuidarme, amarme, apoyarme. Por educarme en lo secular y en la religión. Porque siempre estás ahí a pesar de lo equivocado que esté. Por ser la mujer adecuada para ser mi mamá te amo y admiro demasiado.

A Mí Papá, Ing. Roberto Rubio Ayón. Porqué crees en mí. Porqué sé que te esfuerzas demasiado por mí. Por poner las bases de la ingeniera en mi vida y hacer que piense que son más fáciles de lo que son. Porqué sé que cuento contigo a pesar de todo.

A Mí Hermano (Sasuke), Ing. Luis Roberto Rubio Argüelles. Porque me demuestras que mi hermano puede ser mi mejor amigo. Por compartir tu sabiduría conmigo. Porqué sé que nunca estaré solo. Y porque eres un ejemplo en mi vida.

A Mí Hermana (Sarita), E. de M. Sarai Gabriela Rubio Argüelles. Por estar ahí a pesar de todas nuestras peleas. Por tu apoyo en mis tareas. Por quedarte en las noches haciendo tarea o cantando. Gracias por los buenos consejos y sé que me amas y me cuidas a tu modo.

A esa mujer que me ama igual o más que yo.

A Marís (Pechon). Por esos ratos inolvidables y tiernos que paso a tu lado te amo mi sobrinita hermosa.

A toda mi familia. Porqué siempre han creído en mí y me han hecho sentir muy especial, muchas gracias.

A “Los Gagrena” Por ser mis amigos y hermanos.

A “Los Petroleros Power” **Por todos los momentos que compartimos, por la ayuda en la carrera, por las visitas. Gracias por los excelentes momentos.**

Tania Gracia García Porque a pesar de que no nos vemos siempre, sabemos que nos apoyamos de donde sea que estemos. Y somos los mejores amigos momis.

A todos mis amigos del Bachilleres, Mabel Contreras Barbosa, etc. Por siempre apoyarme por demostrarme que tengo dos familias más. Siempre estaré para ustedes.

A mis amigos de Licenciatura Abimael Aguilar, Luis Martín Maldonado, Wendolyn Méndez, Miguel Ángel Arias, Jordan Zamudio, Susana Vázquez. Por su amistad, por preocuparse por mí, por la ayuda en las clases, por su gran amistad.

En verdad perdón si olvide mencionar a alguien. A todas esas personas que están y han estado en mi vida, que forman o formaron parte de este sueño, son y serán siempre muy importantes en mi vida, en verdad jamás las olvidaré.

ÍNDICE GENERAL.

Resumen.	1
Introducción.	2
Capítulo 1. Antecedentes.	4
1.1 Petróleo Crudo.	
1.1.1 Definición.	
1.1.2 Tipos de Petróleo.	5
1.1.3 Aceite Crudo Maya.	
1.2 Hidrotratamiento.	
1.2.1 Definición.	7
1.2.2 Descripción del proceso.	8
1.2.3 Reacciones de hidrotratamiento.	
1.2.3.1 Hidrogenación.	9
1.2.3.2 Hidrodesulfuración.	10
1.2.3.3 Hidrodenitrogenación.	11
1.2.3.4 Hidrodemetalización.	12
1.2.3.5 Hidrodesoxigenación.	
1.3 Catalizadores.	13
1.3.1 Composición de los catalizadores.	
1.3.1.1 Soporte.	14
1.3.1.2 Fase Activa.	
1.3.1.3 Promotor.	15
1.3.2 Métodos de preparación.	
1.3.3 Catalizadores de Hidrotratamiento.	16
1.4 Características de la muestra.	
1.4.1 Densidad.	22

1.4.2 Masa Molecular.	23
1.4.3 Índice de refracción.	24
Capítulo 2 Metodología Experimental.	25
2.1 Síntesis de catalizadores.	
2.1.1 Preparación del soporte.	
2.1.2 Preparación del catalizador.	26
2.2 Evaluación de los catalizadores.	
2.2.1 Activación.	28
2.2.2 Evaluación Catalítica.	29
2.2.3 Caracterización de los productos de reacción.	31
Capítulo 3 Análisis de Resultados.	32
3.1 Evaluación de catalizadores.	
3.1.1 Propiedades físicas.	33
3.1.2 Propiedades Químicas.	38
Conclusiones.	42
Anexos.	43
Referencias Bibliográficas.	45

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO 1.

Figura 1.1 Diagrama de flujo simple de una unidad de hidrotratamiento de destilados intermedios [9].	9
Figura 1.2 Estructuras de aromáticos (insaturados) presentes en los destilados intermedios [14].	10
Figura 1.3 Compuestos de azufre presentes en los destilados intermedios [12, 16-17].	11
Figura 1.4 Compuestos de nitrógeno presentes en los destilados intermedios [18].	12
Figura 1.5 Compuestos de oxígeno presentes en los destilados intermedios [15].	13
Figura 1.6 Aspecto físico de soportes catalíticos [24].	15
Figura 1.7 Reacción del molibdeno con los grupos hidróxilo del soporte y reacción de activación de fase oxidada [27].	18
Figura 1.8 Esquema general de las diferentes fases de un catalizador NiMo soportado [29].	19
Figura 1.9 Viscosímetro Stabinger SVM 3000 de Anton Paar.	22
Figura 1.10 Equipo para determinar la masa molecular de una mezcla de hidrocarburos.	23
Figura 1.11 Refractómetro utilizado para determinar el índice de refracción de hidrocarburos.	24

CAPITULO 2.

Figura 2.1 Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores. 27

Figura 2.2 Reactor de vidrio en U para la activación de materiales catalíticos. 28

Figura 2.3 Reactor intermitente utilizado en la evaluación de catalizadores NiMo/Al₂O₃. 30

ÍNDICE DE TABLAS.

CAPITULO 1.

Tabla 1.1 Clasificación de los aceites crudos a partir de su gravedad °API [8].	6.
Tabla 1.2 Hidrotratamiento de fracciones típicas del aceite crudo [11].	8.
Tabla 1.3 Área superficial y utilizada de soportes catalíticos [23].	14.
Tabla 1.4 Factores físicos y químicos que afectan la actividad de un catalizador [23].	16.
Tabla 1.5 Trabajos previos de hidrotratamiento.	19.

ÍNDICE DE GRÁFICOS.

CAPITULO 1.

Gráfica 1.1 Tipos de Aceite Crudo en México [7]. 6

CAPITULO 3.

Gráfica 3.1 Análisis de la Densidad en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 33

Gráfica 3.2 Gravedad °API en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 34

Gráfica 3.3 Análisis de la Masa molecular en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 35

Gráfica 3.4 Índice de refracción en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 37

Gráfica 3.5 Porcentaje de carbón aromático presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 38

Gráfica 3.6 Porcentaje de carbón nafténico presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●]. 39

Gráfica 3.7 Concentración de azufre presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].	40
Gráfica 3.8 Concentración de nitrógeno presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].	42
Gráfica 3.9 Relación molar H/C en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].	43

RESUMEN.

El petróleo crudo Maya es uno de los aceites con mayor referencia dentro de la producción de petróleo en nuestro país. Este aceite se considera pesado y contiene una alta concentración de asfaltenos y contaminantes (azufre, nitrógeno, oxígeno y metales). Por lo tanto, los productos derivados de la destilación de este aceite presentan una menor calidad comparado con los productos provenientes de aceites más ligeros.

Una alternativa para elevar la calidad de los cortes destilados del petróleo crudo Maya es el proceso de hidrotratamiento, el cual involucra la hidrogenación (HYD) de los hidrocarburos, así como la eliminación de sus contaminantes mediante reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrogenación (HDN) e hidroxigenación (HDO).

En este trabajo se llevó a cabo el hidrotratamiento de un corte destilado de aceite crudo Maya de 200 a 300°C, analizando el efecto de la concentración de níquel (Ni) presente en el catalizador NiMo/Al₂O₃, el cual fue del 0, 5 y 10% en peso de Ni, respectivamente.

Los resultados muestran que la incorporación del Ni al catalizador mejora las diferentes reacciones de hidrotratamiento. Esto se observa claramente en la reacción de HDS, la cual presenta una conversión del orden de 2% cuando no se utiliza Ni, mientras que cuando se utiliza 5 y 10% peso de Ni se alcanza una conversión de 21 y 27%. Lo anterior debido probablemente a la presencia de sitios NiMoS, los cuales son responsables de la HDS de los destilados intermedios.

Finalmente, se observa que la principal reacción que se afecta cuando se incorpora el Ni al catalizador es la HDN, en seguida la HDS y en menor escala la HYD. Esto puede deberse a la fuerza de adsorción que presentan los compuestos nitrogenados, los cuales al parecer se apoderan de los sitios activos NiMoS y favorecen la reacción de HDN.

INTRODUCCIÓN.

La industria petrolera es una de las principales fuentes de energía. Sin embargo, al paso del tiempo es necesario desarrollar nuevos procesos de refinación que permitan el tratamiento de aceites crudos y destilados con una mayor concentración de compuestos contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales [1]. Además, la legislación ambiental es cada vez más rigurosa, siendo necesaria la producción de combustibles más limpios (NOM-086-SERMARNAT-SENER-SCFI-2005) [2].

Una de las fracciones que requiere un estudio detallado son los destilados intermedios, los cuales dan lugar a la turbosina y el diésel. Esta fracción presenta una alta concentración de compuestos de azufre y nitrógeno, así como aromáticos, los cuales deben ser hidrogenados para elevar el número de cetano y cumplir así con la legislación ambiental.

Una de las alternativas para dar solución al problema anterior es el diseño de nuevos materiales catalíticos con alta actividad para el hidrotratamiento. En la literatura existen diversos trabajos relacionados con el cambio o modificación de catalizadores, así como la utilización de diferentes fases activas y promotores [3-7]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios han utilizado moléculas modelo para evaluar los catalizadores, dejando de lado la utilización de una mezcla real, la cual sin duda es mucho más compleja que la molécula modelo y por tanto, afecta considerablemente la actividad del catalizador.

A partir de lo anterior, en este trabajo se analizó el efecto del promotor catalítico Ni en la reacción de hidrotratamiento de un destilado intermedio (200-300°C) proveniente de un aceite crudo Maya. Consecuentemente, se prepararon y evaluaron catalizadores NiMo con diferente concentración de Ni (0, 5 y 10% en peso) soportados sobre Al₂O₃.

Para lograr lo anterior, se establecieron ciertos objetivos particulares, los cuales se enuncian a continuación:

- Obtención de un corte (200-300°C) de aceite crudo Maya mediante una destilación atmosférica de acuerdo con el método ASTM D86.
- Preparación y caracterización de catalizadores NiMo con diferente concentración de Ni (0, 5 y 10% en peso) soportados sobre Al₂O₃.
- Evaluación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ en la reacción de hidrotratamiento del corte destilado de aceite crudo Maya.
- Caracterización del corte de aceite crudo Maya antes y después de la reacción de hidrotratamiento.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES.

Petróleo Crudo.

1.1.1 Definición.

La palabra petróleo se deriva del vocablo *Petra* que significa piedra y *Oleum* que significa aceite. Por lo tanto, se define como aceite de roca o aceite crudo. Es un recurso natural no renovable con propiedades no polares. El petróleo representa la principal fuente de energía en nuestro planeta. Su principal aplicación se encuentra en el sector transporte, industrial, residencial, comercial y agropecuario. Además, es la base para la industria petroquímica, encargada de suministrar diferentes servicios [8].

1.1.2 Tipos de petróleo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo. Estos compuestos se diferencian por el número de átomos de carbono y la forma en que se encuentren enlazados. Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas, mientras que si las cadenas presentan una estructura ramificada se denominan isoparafinas. Por otro lado, cuando los hidrocarburos presentan dobles enlaces entre los átomos de carbono se denominan olefinas. Si se presentan estructuras cíclicas sin dobles enlaces o saturadas se enuncian como naftenos, mientras que si la estructura es cíclica insaturada puede dar origen a la familia de los aromáticos. Finalmente, existen hidrocarburos que contienen heteroátomos dentro de su estructura, lo cual da lugar a compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y organometálicos [9].

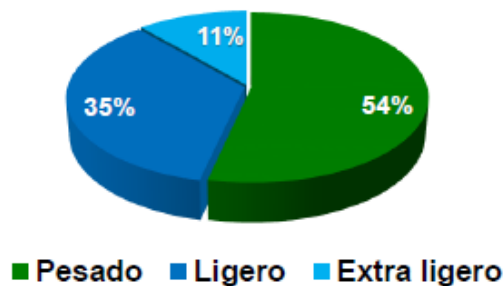
Existen varias características que permiten la clasificación de los aceites crudos. La principal es mediante su densidad o gravedad específica. Así, la industria del petróleo utiliza la gravedad °API (siglas del Instituto Americano del Petróleo) para clasificar los aceites crudos conforme a la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1 Clasificación de los aceites crudos a partir de su gravedad °API [8].

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad °API
Extra-pesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Super-ligero	< 0.83	> 39

Como se mencionó antes, el aceite crudo también se puede clasificar de acuerdo con su concentración de azufre, aromáticos, asfaltenos y más recientemente, su acidez. Estos parámetros afectan directamente la calidad del aceite crudo y por tanto, su costo en el mercado.

En nuestro país, pueden existir una gran variedad de aceites crudos, los cuales al provenir de diferentes yacimientos presentan distintas propiedades. Sin embargo, actualmente se clasifican cuatro aceites como los más importantes, los cuales se dividen en tres tipos de acuerdo con su gravedad °API **Gráfica 1.1**.



Gráfica 1.1 Tipos de aceite crudo en México [10].

1.1.3 Aceite Crudo Maya.

Es un aceite crudo con una gravedad °API entre 20 y 21°, el cual contiene una alta concentración de azufre, del orden de 3.4 a 3.8% en peso. Se le da este nombre debido a la zona en donde se extrae, la cual es en aguas someras del sureste del Golfo de México y la cual, durante muchos años fue el principal activo de nuestro país. En los últimos años su producción presenta un declive importante, sin embargo, se considera un aceite crudo de referencia para la evaluación de materiales catalíticos, ya que actualmente nuestro sistema de refinación consume un volumen importante de este aceite crudo [8].

1.2 Hidrotratamiento.

1.2.1 Definición.

El hidrotratamiento es un proceso catalítico utilizado para estabilizar diferentes tipos de cortes del aceite crudo y remover elementos no deseados en los productos o cargas hacia otros procesos. Para lograr lo anterior se ocupa una atmosfera de hidrógeno. La estabilización generalmente involucra la hidrogenación de hidrocarburos insaturados como olefinas y otros precursores de gomas, mientras que los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y organometálicos son removidos mediante reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrogenación (HDN), hidroxigenación (HDO) e hidrometalización (HDM), respectivamente [9, 11]. Las condiciones típicas del proceso de hidrotratamiento son el espacio-tiempo de la carga en el reactor (LHSV), el cual presenta un rango de 4 a 6 h⁻¹, la presión, que puede ser de 400 a 800 psi y la temperatura, la cual es del orden de 260 a 380°C. En la **Tabla 1.2** se presentan algunas fracciones típicas del aceite crudo con la correspondiente función hidrogenante durante el hidrotratamiento de las mismas.

Tabla 1.2 Hidrotratamiento de fracciones típicas del aceite crudo [11].

Fracción.	Función hidrogenante.
Nafta	Eliminar azufre, nitrógeno y metales.
Gasóleo Atmosférico	Eliminar azufre y nitrógeno, así como saturar olefinas y aromáticos.
Gasóleo de Vacío	Eliminar azufre y nitrógeno, así como mejorar el rendimiento de la carga.
Aceites Lubricantes	Mejorar la viscosidad, color y estabilidad.

Las conversiones que se alcanzan durante el proceso de hidrotratamiento son del orden del 90%, siendo menores para las fracciones más pesadas, lo que causa que la vida media del catalizador también sea más limitada [12].

1.2.2 Descripción del proceso.

La **Figura 1.1** muestra un diagrama de flujo simple de una unidad de hidrotratamiento de destilados intermedios. Así, la carga de hidrocarburos se mezcla con una corriente rica en hidrógeno antes de ser precalentada hasta la temperatura adecuada del reactor (260-380°C). La presión en el reactor puede variar entre 20 y 80 bar, dependiendo de la carga a alimentar. La mezcla de reacción se alimenta por el domo del reactor de lecho fijo (FBD, por sus siglas en inglés) y, en presencia de un catalizador a base de óxidos metálicos, el hidrógeno reacciona con los hidrocarburos produciendo ácido sulfhídrico (H₂S), amoníaco (NH₃), hidrocarburos saturados y metales libres. Estos últimos permanecen en la superficie del catalizador mientras que los otros productos abandonan el reactor al ser arrastrados por el efluente.

Posteriormente, los productos son condensados para separar el hidrógeno que no reaccionó, el cual se recircula a la línea inicial de mezclado. Por su parte, los condensados son agotados en una columna de destilación para separarles el ácido sulfhídrico y otros ligeros, mientras que por el fondo de la columna se obtiene la mezcla hidrotratada.

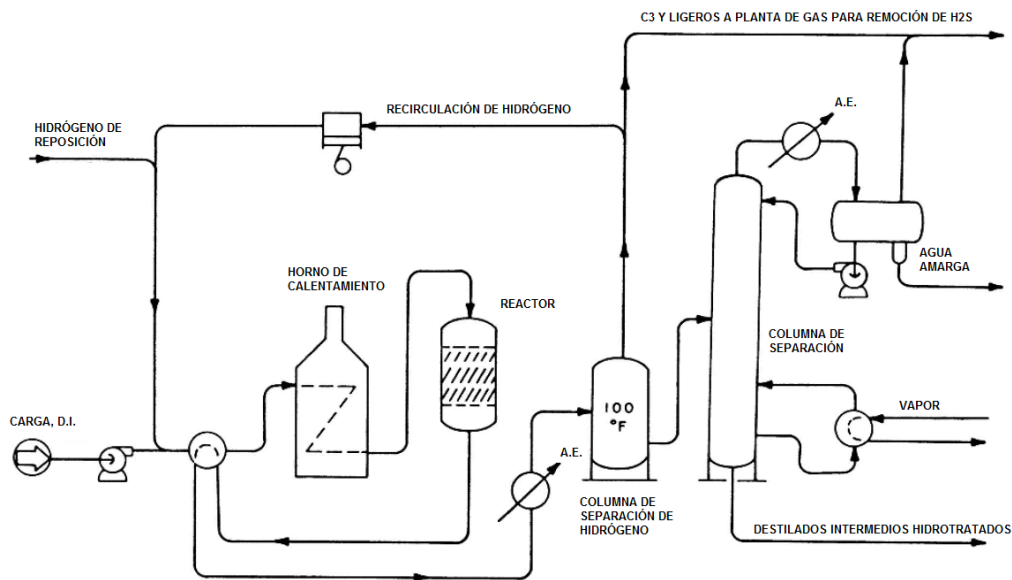


Figura 1.1 Diagrama de flujo simple de una unidad de hidrotratamiento de destilados intermedios [9].

A nivel de carga hidrotratada, se observa que la misma presenta un aumento importante en el número de cetano debido a la saturación de compuestos aromáticos. Si al inicio la carga presenta una alta concentración de compuestos poliaromáticos y policíclicos, es necesario utilizar condiciones más severas durante el hidrotratamiento, así como un catalizador más selectivo [13].

1.2.3 Reacciones de hidrotratamiento.

1.2.3.1 Hidrogenación.

La hidrogenación se presenta como una reacción de hidrotratamiento que permite la saturación de hidrocarburos como olefinas y aromáticos [14,15], así como la reacción de algunos heteroátomos. En general, la hidrogenación es útil en el centro de refinación debido a que permite estabilizar los destilados, obteniendo así un producto de mayor valor agregado en el mercado. En la **Figura 1.2** se muestran algunas estructuras de aromáticos, los cuales se encuentran en los hidrocarburos y son normalmente hidrogenados durante el proceso de hidrotratamiento.

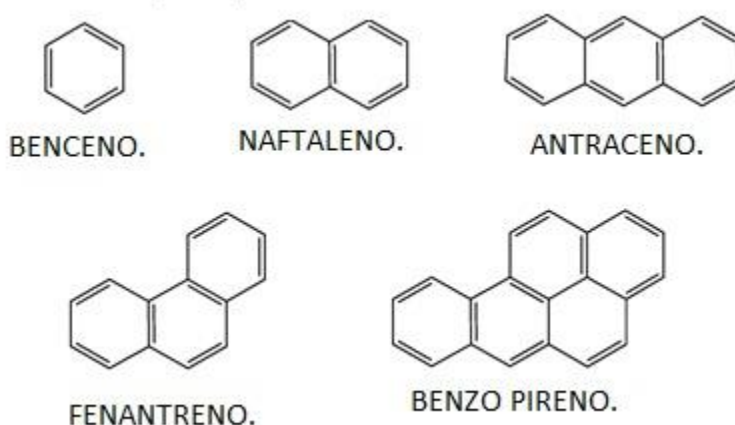


Figura 1.2 Estructuras de aromáticos (insaturados) presentes en los destilados intermedios [14].

1.2.3.2 Hidrodesulfuración.

El objetivo de esta reacción es la eliminación del azufre presente en los diferentes compuestos de la carga. De manera más precisa, la hidrodesulfuración (HDS) representa la remoción de azufre en cargas de naftas que van hacia el proceso de reformación, la

remoción de azufre presente en el gasóleo ligero primario y aceite cíclico ligero para la obtención de un combustible diésel limpio, y la remoción de azufre de las fracciones más pesadas, lo cual minimiza las emisiones de óxidos de azufre en la industria.

En particular, las especies de azufre presentes en las fracciones que corresponden a un destilado intermedio son del tipo benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos. Estos últimos presentes en las fracciones con mayor punto de ebullición [12, 16, 17]. En la **Figura 1.3** se presentan algunas estructuras de azufre que pueden localizarse en el corte de destilados intermedios.

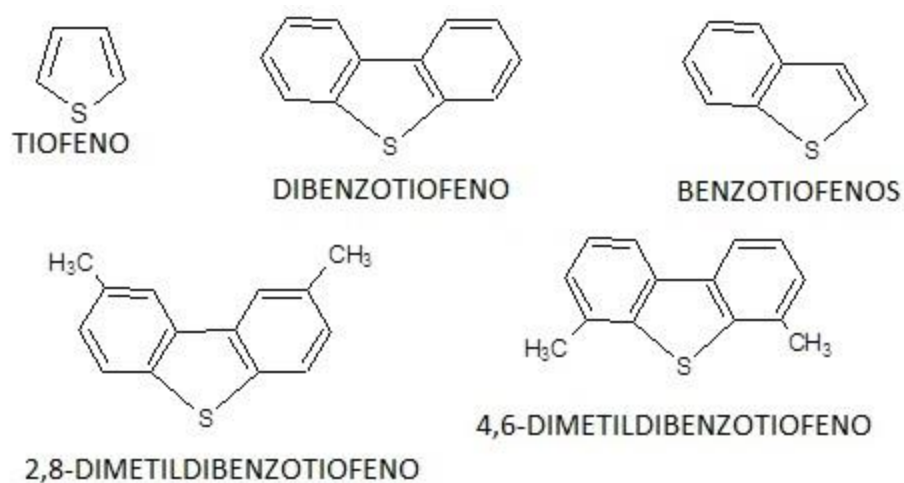


Figura 1.3 Compuestos de azufre presentes en los destilados intermedios [12, 16-17].

Como se ha mencionado antes, las reacciones de hidrotratamiento como la HDS se consideran exotérmicas y esencialmente irreversibles bajo condiciones de reacción empleadas industrialmente (340-425 °C, 55-170 atm) [17].

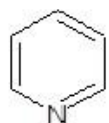
El proceso convencional de HDS de gasóleo atmosférico se lleva a cabo empleando catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) y níquel-molibdeno (NiMo) soportados sobre alúmina (Al₂O₃), bajo condiciones de operación de 20 a 50 bar de presión de hidrógeno y entre 300 y 400°C [12].

1.2.3.3 Hidrodenitrogenación.

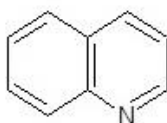
La hidrodenitrogenación (HDN) es una reacción mediante la cual se eliminan los compuestos nitrogenados presentes en los hidrocarburos. La HDN compite con la HDS durante el proceso de hidrotratamiento, reduciendo así la actividad de los catalizadores de HDS debido a la competencia que se presenta entre los compuestos de azufre y nitrógeno por los sitios activos del catalizador.

Los compuestos nitrogenados que se encuentran en los derivados del petróleo se clasifican en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Los compuestos nitrogenados heterocíclicos se dividen usualmente en dos grupos: los que tienen anillos piridínicos de seis miembros y aquellos que tienen anillos pirólicos de cinco miembros [18]. Estos dos grupos de compuestos nitrogenados heterocíclicos tienen diferentes configuraciones electrónicas y por tanto, interaccionan de diferente forma sobre la superficie del catalizador **Figura 1.4**. Por su parte, los no heterocíclicos son más fáciles de HDN debido a que su conformación alifática favorece la eliminación del átomo de nitrógeno.

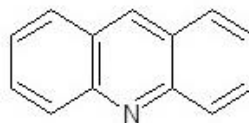
ANILLOS DE SEIS MIEMBROS.



PIRIDINA

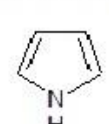


QUINOLINA.

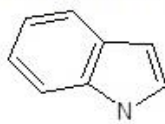


TETRAHIDROQUINOLINA.

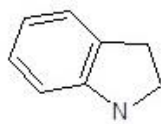
ANILLOS DE CINCO MIEMBROS.



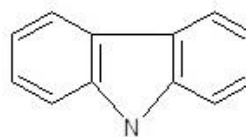
PIRROL



INDOL



INDOLINA



CARBAZOL

Figura 1.4 Compuestos de nitrógeno presentes en los destilados intermedios [18].

1.2.3.4 Hidrodemetalización.

Uno de los retos en el hidrotratamiento de hidrocarburos es la hidrodemetalización (HDM), lo cual se debe a la rápida desactivación del catalizador provocada por la acumulación de los sulfuros de metal en la superficie del mismo. Esto provoca un bloqueo de los sitios activos. En general, los hidrocarburos pueden contener níquel (Ni), vanadio (V), arsénico (As) y otros elementos metálicos. La concentración de estos metales puede depender de la fracción del aceite crudo, siendo mayor cuando se someten a un hidrotratamiento cargas más pesadas [19,20].

1.2.3.5 Hidrodesoxigenación.

La hidrodesoxigenación (HDO) se establece como una reacción de eliminación de compuestos oxigenados [14,15]. Existen pocas investigaciones de HDO debido a que el contenido de oxígeno en el petróleo es normalmente bajo [21], sin embargo, recientemente ha adquirido importancia este elemento si se toma en cuenta que está relacionado con la acidez del petróleo, parámetro que es analizado para evitar problemas de corrosión durante el transporte y procesamiento de los hidrocarburos. A continuación se muestran algunas estructuras de compuestos oxigenados (Figura 1.5).

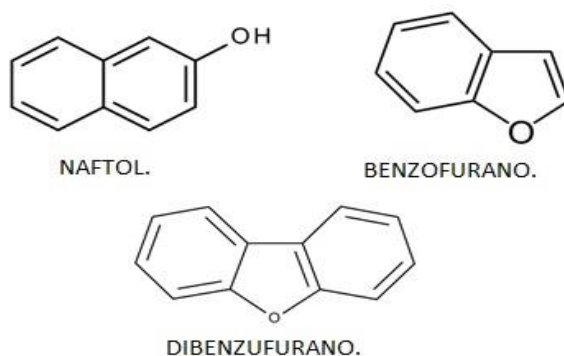


Figura 1.5 Compuestos de oxígeno presentes en los destilados intermedios [15].

1.3 Catalizadores.

El catalizador es una sustancia que toma parte en una reacción química modificando la velocidad de reacción [22]. Los catalizadores pueden ser utilizados para mejorar la velocidad de una reacción o en su caso, inhibirla. En particular, en el proceso de hidrotratamiento son utilizados para favorecer la transformación de los compuestos antes mencionados. Además, el catalizador que se utiliza tiene como característica la presencia de un soporte, una fase activa y un promotor de reacción.

1.3.1 Composición del catalizador.

1.3.1.1 Soporte.

Es la matriz del catalizador sobre la cual se deposita la fase activa, El soporte catalítico puede ser poroso y por tanto presentar un área superficial variable, la cual depende del compuesto precursor y el método de preparación (Tabla 1.3).

Tabla 1.3 Área superficial y utilizada de soportes catalíticos [23].

Soporte.	Área (m ² /g)	Usos
γ-alúmina.	150-300.	Múltiples usos.
α-alúmina.	5-10.	Hidrocracking.
Sílice.	200-800	Reducción NOx/polimerización.
Titania.	50-100	
Carbón activado.	~1200	
Zeolita ZSM-5 (HMFI).	400	Craqueo/ Isomerización/ Deshidratación.
Zeolita MOR.	500	
SBA-15.	800	

El soporte debe tener una resistencia mecánica elevada si se usan flujos altos al sistema de reacción, o en su caso, tener una alta resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas. La forma física del soporte está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor), por tanto, puede presentar diferentes geometrías como esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal (**Figura 1.6**).

Los soportes pueden ser amorfos (dióxido de silicio, carbono, entre otros) o cristalinos (zeolitas, alúmina). Los requerimientos que debe tener un buen soporte son su estabilidad mecánica, porosidad, tamaño de partícula, forma de partícula, resistencia al pH, resistencia a la presión y temperatura, resistencia a la contaminación, procesos de filtración, área activa, contacto entre fases, variaciones del proceso y desactivación.

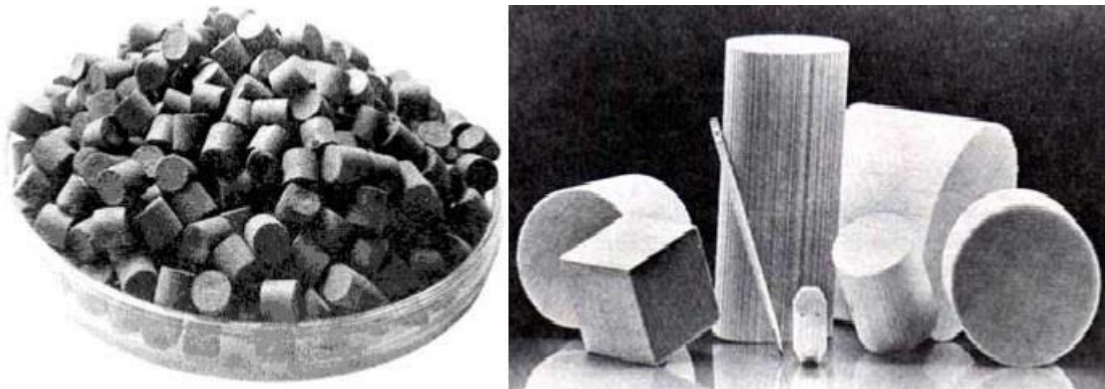


Figura 1.6 Aspecto físico de soportes catalíticos [24].

1.3.1.2 Fase Activa.

Como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede estar conformada por uno o varios óxidos metálicos, los cuales se activan previo a la reacción. La fase activa puede tener un costo elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura, como en el caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto, por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

1.3.1.3 Promotor.

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

1.3.2 Métodos de preparación.

Los catalizadores pueden ser preparados a partir de diferentes métodos como la precipitación, gelación, impregnación, transformación hidrotérmica, entre otros. En la **Tabla 1.4** se muestran los factores físicos y químicos que afectan la actividad de los catalizadores [23].

Tabla 1.4 Factores físicos y químicos que afectan la actividad de un catalizador [23].

Físicos.	Influencia.	Químicos.	Influencia.
Área específica.	Distribución de fase activa; actividad.	Actividad específica.	Producción.
Porosidad.	Transporte de masa y de calor.	Interacción entre fases activas.	Selectividad bifuncional Interacciones Metal-Soporte (SMSI).
Tamaño y forma de partícula.	Difusión.	Desactivación.	Sinterización Envenenamiento.
Estabilidad mecánica Densidad.	Absorción, Durabilidad Llenado del reactor.		
Fases hiperactivas. Recuperación.	Hot spots. Filtración de catalizador en polvo.		

1.3.3 Catalizadores de hidrotratamiento.

Los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotratamiento están compuestos por óxidos o sulfuros metálicos (molibdeno o tungsteno), promovidos por níquel o cobalto, soportados generalmente en óxidos de aluminio, siendo la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) la más utilizada. Las propiedades del catalizador seleccionado dependen de la naturaleza del proceso, del tipo de carga y de los elementos que se busquen remover.

Por otro lado, la modificación de la alúmina o reemplazo como soporte es una alternativa altamente eficiente, ya que al ser acompañada de otros compuestos puede ser capaz de reducir los problemas catalíticos que se presentan de manera práctica como el área superficial, la interacción entre los metales y finalmente la actividad.

La modificación del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se orienta a la obtención de fases más dispersas y hacia una mayor reducibilidad de los óxidos mixtos debido a cambios en la interacción entre la fase activa y el soporte [25]. Lo anterior debido a que la modificación o reemplazo de la γ -alúmina con sílice a ciertas proporciones puede mejorar las propiedades físicas y químicas del catalizador.

Una vez diseñado el soporte, es necesario establecer los componentes catalíticos que fungirán como precursor de la fase activa y promotor catalítico, esto sin tomar en cuenta otros agentes incorporados al catalizador, llamados aditivos. La fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento puede estar constituida por un óxido metálico, molibdeno o tungsteno típicamente. Este óxido metálico pasa de su fase oxidada a su fase sulfurada mediante el proceso de activación, generando así los sitios activos responsables de la actividad [26].

Como se observa en la **Figura 1.7**, cuando se utiliza molibdeno, los grupos OH localizados en la superficie del soporte interactúan durante la calcinación formando una capa de Mo

enlazada al soporte mediante el oxígeno. Durante el proceso de activación, que es altamente exotérmico, el MoO_3 pasa a MoS_2 formando capas de átomos S-Mo-S.

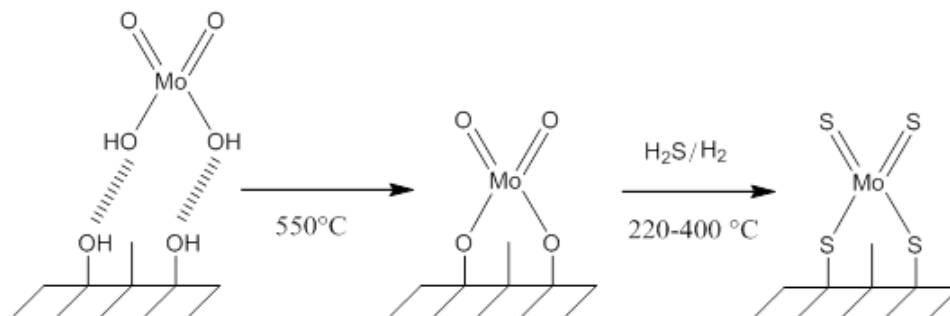


Figura 1.7 Reacción del molibdeno con los grupos hidroxilo del soporte y reacción de activación de fase oxidada [27].

El promotor se incorpora al catalizador en proporciones menores, lo cual permite mejorar las características de este material (actividad, selectividad o estabilidad). Los catalizadores de hidrotratamiento utilizan normalmente Ni y Co. Para la hidrodesulfuración, tanto el Co como el Ni elevan la actividad catalítica, el $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promueve la ruta de desulfuración directa mientras que el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promueve la ruta de hidrogenación. En el caso de la hidrogenación de aromáticos, el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta mejores conversiones debido a que el Ni favorece la estabilización de los anillos aromáticos mediante su hidrogenación [27,28]. De acuerdo a lo reportado por Topsoe [29], el catalizador NiMo presenta una fase mixta Ni-Mo-S (después de la sulfuración) en la que varias capas de MoS_2 en conjunto con el Ni se localizan en los bordes del cristal, dando lugar a los sitios más activos para la reacción de hidrotratamiento.

Además, se observa que bajas energías de formación del enlace metal-S favorecen el máximo número de sitios coordinativamente insaturados (sitios activos) para la reacción de hidrotratamiento. En la **Figura 1.8** se esquematizan los sitios Ni-Mo-S-I y Ni-Mo-S-II, así como las diferentes fases del catalizador soportado en una alúmina modificada. Un punto a considerar es que en los fenómenos catalíticos sólo algunas regiones de la superficie pueden ser efectivos para la quimisorción de un reactante, mientras que ciertos gases como

el nitrógeno pueden adsorberse físicamente en una extensión superficial mucho mayor. Además, cuando el catalizador se encuentra disperso sobre otro material, puede existir la posibilidad de que no toda el área del soporte esté recubierta, reduciendo así la actividad superficial.

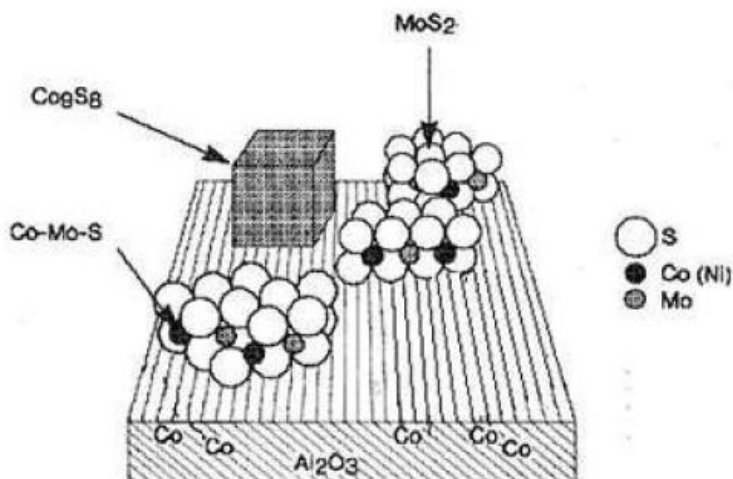


Figura 1.8 Esquema general de las diferentes fases de un catalizador NiMo soportado [29].

Por otro lado, en la **Tabla 1.5** se muestran un repaso de los principales trabajos reportados en la literatura, los cuales se enfocan al diseño de catalizadores para el hidrotratamiento de aceite crudos o derivados del mismo.

Tabla 1.5 Trabajos previos de hidrotratamiento.

Carga, Catalizador y Condiciones de reacción.	Resultados.	Referencia.
Aceite Crudo Pesado. Catalizadores sobre base de NiMo. 320 ° C y un 70-80 kg / cm 2.	Este estudio confirma que catalizadores a base de nitruros y / o carburos NiMo podrían ser considerados como nuevos catalizadores HT para el procesamiento de materiales de alimentación real.	[30]

<p>Aceite Pesado. NiMo/Al₂O₃</p>	<p>Inactivación con hidrógeno es una buena opción común, pero no es el enfoque óptimo desde un punto de vista energético. Una combinación de la amortiguación por hidrógeno y los intercambiadores de calor era la mejor alternativa para la integración de calor en una planta de hidrotreatmento de crudo de petróleo pesado.</p>	<p>[31]</p>
<p>Crudo Maya MoS₂ / Al₂O₃- (1,5% en peso P.) 400 ° C durante 4 h, con una H₂S / H₂ mezcla (15/85 % en volumen).</p>	<p>Cuando se encuentra bajo contenido de P (1,5 % en peso.) Genera una mayor cantidad de asfaltenos no convertidos a carbonos y sino líquidos valiosos. La presencia de molibdeno en los catalizadores aumenta la función de hidrogenación.</p>	<p>[32]</p>
<p>Crudo Maya. Corte Nafta. NiMo/PAI₂O₃.</p>	<p>Se ha encontrado que el método de incorporación de P a un catalizador NiMo/Al₂O₃ para hidrocraqueo de aceites pesados puede cambiar significativamente el rendimiento del catalizador. Para el hidrocraqueo de crudo pesado Maya, la incorporación de primera, fósforo al soporte de alúmina y luego los Ni y Mo fases activas conduce a mayores conversiones de residuo de vacío, menos coque depositado sobre el catalizador, y una mayor HDS, HDN, HDM.</p>	<p>[33]</p>

<p>Maya Nafta. NiMo / TiO₂-Al₂O₃.</p>	<p>La incorporación de Ti para el apoyo de la NiMo / Al convencional Al_2O_3 catalizador mejora las funcionalidades del catalizador (HDS, HDN, HDAS), posiblemente debido a las funciones de hidrogenación y de hidrodesulfuración mejoradas-Ti. El número de sitios insaturados coordinativamente (CUS) en la superficie de la fase sulfurada fue mayor en el catalizador que contiene Ti.</p> <p>Un tratamiento de desmetalización anterior de la alimentación aumenta significativamente el rendimiento del catalizador de hidrotratamiento en todas las reacciones de HDS, HDN, HDAS y HDM.</p>	<p>[34]</p>
<p>NiMo comercial soportado en γ-alúmina Área superficial específica: 175 m² / g, Volumen de poro promedio= 0,56 cm³ / g, diámetro de poro= 127 Å, Contenido de molibdeno de 10,66% en peso y contenido de níquel de 2,88% en peso.</p>	<p>Bajo las condiciones de reacción de este estudio, la reacción de hidrodesulfuración se vio afectada por la eficiencia de humectación mientras que la hidrodesmetalización no mostró ninguna dependencia de un factor. Un valor bajo de energía de activación HDS se encontró que está de acuerdo con el hecho de que algunas limitaciones de transferencia de masa se mantiene a pesar del pequeño tamaño de partícula de catalizador.</p>	<p>[35]</p>

1.4. Caracterización de la muestra.

1.4.1 Densidad.

En un hidrocarburo, la densidad está ligada a la relación hidrógeno/carbono (H/C) que presenta la mezcla de componentes, siendo menor la densidad si el hidrocarburo experimenta un incremento en su relación H/C debido a su hidrogenación [36]. Para este estudio, la densidad de las muestras sin tratar y tratadas fue determinada mediante el método ASTM D7042, para lo cual se utilizó un viscosímetro Stabinger SVM 3000 de Anton Paar (Figura 1.9).



Figura 1.9 Viscosímetro Stabinger SVM 3000 de Anton Paar.

1.4.2 Masa molecular.

Representa la suma promedio de los pesos atómicos de los componentes que forman un compuesto, o la suma de los pesos promedio de los compuestos que componen una mezcla. Para determinar la masa molecular de los hidrocarburos se utiliza el método crioscópico, el cual es adaptado al utilizar benceno como diluyente (Figura 1.10). Así, el hidrocarburo se disuelve en un solvente y la disolución se enfría hasta que solidifique; el punto de solidificación desciende proporcionalmente a la concentración de la sustancia disuelta. El descenso del punto de solidificación depende, por tanto, del número de

moléculas disueltas. Si se disuelven dos sustancias, cada una de ellas en 1000 g de disolvente, siendo la relación de las masas disueltas igual a la de sus respectivas masas moleculares, cada una de estas disoluciones poseen el mismo punto de solidificación, puesto que en ambos casos el número de moléculas disueltas es el mismo [37].



Figura 1.10 Equipo para determinar la masa molecular de una mezcla de hidrocarburos.

1.4.3 Índice de refracción.

Puede ser definido como el coeficiente que resulta de dividir la velocidad de un haz de luz a través del vacío entre la velocidad del haz de luz a través de la muestra a estudiar (**Figura 1.11**). Este ensayo se realiza mediante el método ASTM D1218, el cual tiene una reproducibilidad de 0.00006. Por ello, aparte de su cálculo para ser utilizado en el método η_{dM} , el valor de índice de refracción permite establecer pequeñas diferencias entre compuestos químicos. Esta prueba está limitada solo por el número de color de la muestra, el cual no debe ser mayor de 5 de acuerdo con el ASTM D1500 [36].



Figura 1.11 Refractómetro utilizado para determinar el Índice de refracción de hidrocarburos.

CAPÍTULO 2.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

2.1.1 Preparación del soporte.

Para este estudio se utilizó como soporte una alúmina pura (Al_2O_3), la cual fue preparada en su fase gamma (γ). Como sal precursora se utilizó la Bohemita Catapal C, la cual fue calcinada a 550°C durante 6 h, con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtener la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2 Preparación del catalizador.

La síntesis de los catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente (**Anexo A1**). Primero, se depositó la sal precursora del promotor de la fase activa (Mo) y posteriormente el promotor catalítico (Ni). Este último considerado como el objeto de este estudio y por tanto, se incorporaron diferentes concentración de Ni (0, 5 y 10% en peso). Para facilitar su identificación, los catalizadores fueron etiquetados como **Mo**, **NiMo5** y **NiMo10** cuando se incorporó 0, 5 y 10% en peso de Ni. A continuación se describe el protocolo experimental que se utilizó para la impregnación de los elementos antes mencionados:

- Se impregnó el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ para depositar sobre la superficie 2.8 átomos de Mo por nm^2 de soporte.
- Se maduró el material catalítico durante 2 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se secó a 110°C durante 24 h y se calcinó a 500°C durante 4 h.

-
-
- Se impregnó el catalizador Mo/Al₂O₃ con la cantidad requerida de nitrato de níquel hexahidratado [Ni (NO₃)₂.6H₂O] para obtener un material con 5 y 10% en peso de Ni.
 - El catalizador NiMo/Al₂O₃ fue secado a 110°C durante 24 h y posteriormente calcinado a 500°C durante 4 h (**Figura 2.1**).

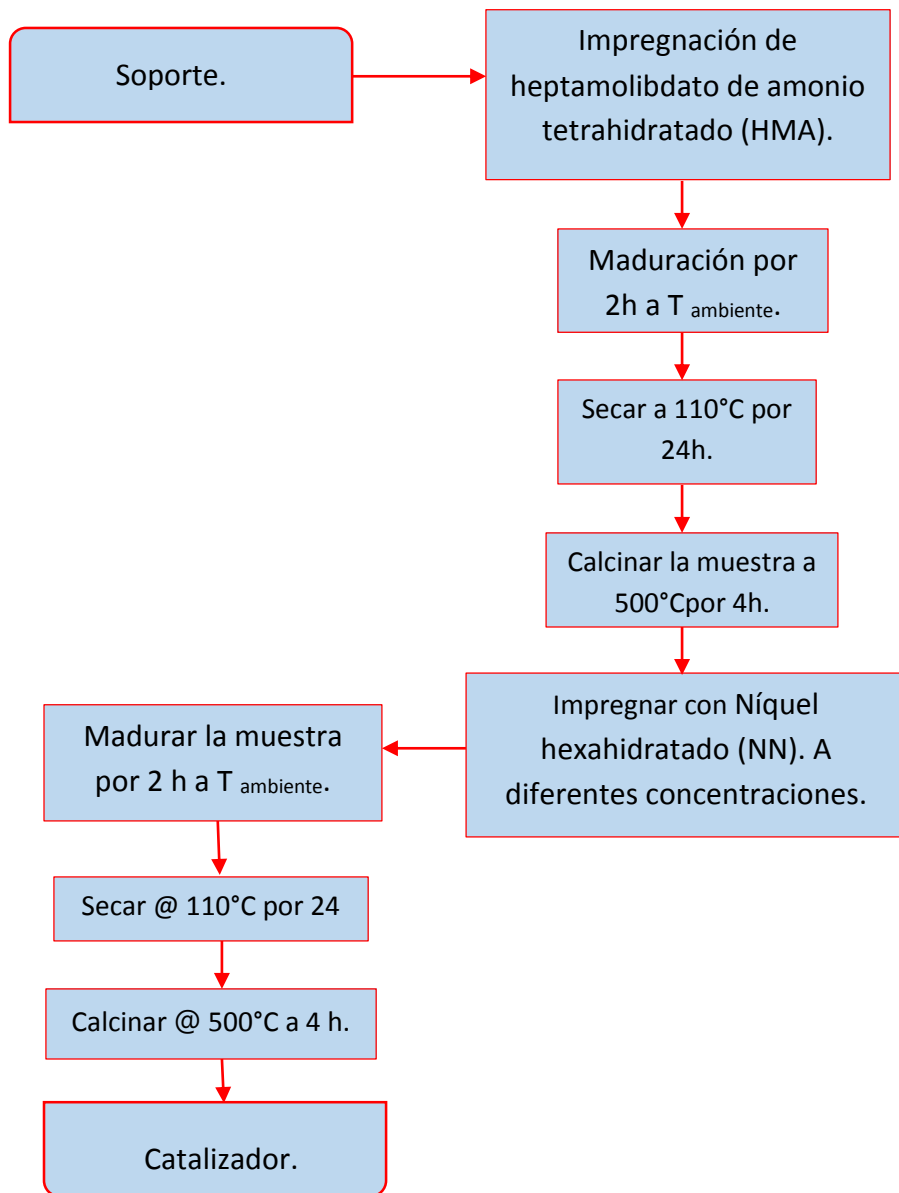


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores.

2.2 Evaluación de los Catalizadores.

2.2.1 Activación.

Los catalizadores normalmente se encuentran en su fase oxidada a condiciones ambientales, por lo cual es necesario activarlos o sulfurarlos para obtener la fase activa (MoS_2 , NiS , NiMoS , entre otros), que es el lugar en donde se lleva a cabo la adsorción de los compuestos reaccionantes al formarse el sitio coordinadamente insaturado. En la **Figura 2.2** se muestra la planta de activación de catalizadores.



Figura 2.2 Reactor de vidrio en U para la activación de materiales catalíticos.

A continuación se describe brevemente la secuencia experimental que se utilizó durante la etapa de activación o sulfuración:

- Se depositaron 0.5 g de catalizador en el plato poroso del reactor de vidrio en U. La muestra fue previamente secada.

-
-
- Se conectó el reactor de vidrio en U al sistema de activación. Para ello, se utilizaron válvulas que permiten el cierre entre el tubo de vidrio y la línea de acero inoxidable.
 - Se verificó que no existieran fugas a través de la línea. Para ello, se utilizó nitrógeno (N_2) como fluido interno, el cual fue suministrado a 25 ml/min.
 - Se elevó la temperatura hasta $80^\circ C$ y se cambió el flujo de N_2 por un flujo de mezcla de H_2/H_2S (15% peso de H_2S), el cual se suministró a 10ml/min. El reactor fue calentado hasta $400^\circ C$.
 - La activación o sulfuración del catalizador se realizó a $400^\circ C$ de manera isotérmica durante 2 h.
 - Una vez concluido el período de sulfuración, se enfrió el sistema hasta $80^\circ C$ para pasar nuevamente de la mezcla de H_2/H_2S (15% peso de H_2S) a N_2 , y manteniéndose hasta temperatura ambiente.

2.2.2 Evaluación catalítica.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrotratamiento de un corte de aceite crudo Maya de 200 a $300^\circ C$, el cual fue previamente obtenido por destilación atmosférica de acuerdo con el método ASTM D86. Para la evaluación se utilizó un reactor intermitente (batch), el cual puede ser operado a condiciones típicas del proceso de hidrotratamiento (**Figura 2.3**). A continuación se describen brevemente los pasos que se llevaron a cabo durante la evaluación de catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ con diferente concentración de Ni (0, 5 y 10% en peso):

-
-
- Se colocaron en el reactor 80 mL de muestra del corte de aceite crudo Maya y se incorporaron 0.5 g de catalizador previamente sulfurado, el reactor fue ensamblado para evitar la fuga de los componentes.
 - Se realizó una prueba de fuga al reactor. Para lo cual se inyectó nitrógeno (200 psi), primero para desplazar el aire y posteriormente para analizar si existía alguna fuga a través del sistema de reacción.
 - Se purgó el nitrógeno alimentado al reactor, se elevó la temperatura hasta 300°C y se cargó el hidrógeno hasta una presión de 800 psi. En este punto se inició a la reacción de hidrotratamiento.
 - La reacción de hidrotratamiento del corte de aceite crudo Maya en presencia de catalizadores NiMo/Al₂O₃ con diferente concentración de Ni (0, 5 y 10% en peso) se realizó durante 2, 4 y 6 h.



Figura 2.3 Reactor intermitente utilizado en la evaluación de catalizadores NiMo/Al₂O₃.

2.2.3 Caracterización de productos de reacción.

Los productos de la reacción de hidrotratamiento fueron recuperados para establecer sus propiedades físicas y químicas, y compararlas así con aquéllas que presenta la carga inicial (corte destilado de crudo Maya de 200 a 300°C). A continuación se describen las propiedades que fueron obtenidas:

- La densidad absoluta, densidad relativa y gravedad °API de la muestra hidrotratada mediante el método ASTM D7042.
- La masa molecular media de la muestra hidrotratada mediante el método crioscópico, utilizando benceno como diluyente.
- El índice de refracción de la muestra hidrotratada mediante el método ASTM D1218.
- El análisis elemental para cuantificar la concentración de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno presente en la muestra hidrotratada mediante los métodos ASTM D5373 y D7039.

CAPÍTULO 3.

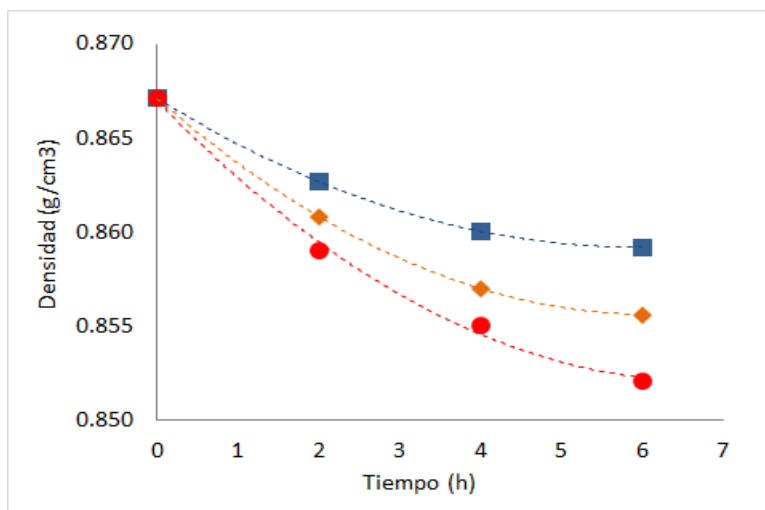
ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1 Evaluación de catalizadores.

3.1.1 Propiedades Físicas.

Densidad

En la **Gráfica 3.1** se muestran los resultados obtenidos a través del análisis de densidad del corte hidrotratado en el cual se puede observar una tendencia descendente de esta propiedad con respecto al tiempo de reacción, independientemente del catalizador utilizado. Esto se debe a que al prolongarse la reacción se tienen un mayor tiempo para llevar a cabo las diferentes reacciones de hidrotratamiento, las cuales elevan la relación H/C de la mezcla y por tanto, disminuyen su densidad.



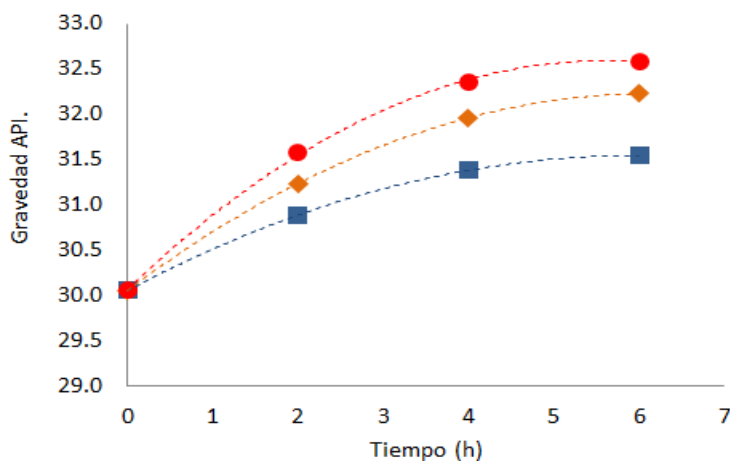
Gráfica 3.1 Análisis de la Densidad en función del tiempo

de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

Por otro lado, se observa que el producto hidrotratado con el catalizador que contiene una mayor concentración de Ni presenta una menor densidad a los diferentes tiempos de reacción evaluados. Así, después de 6 h de reacción, el catalizador Mo permite que el

producto hidrotratado alcance una densidad de 0.8592 g/ml, mientras que el catalizador NiMo10 alcanza un valor de densidad de 0.8545 g/ml. Gracias a que la presencia del promotor Ni favorece la adsorción del hidrógeno sobre sitios cercanos en donde se adsorben las moléculas a hidrotratar, lo cual a su vez eleva la capacidad hidrogenante del catalizador.

A partir de los valores de densidad, se determinó la gravedad °API de los diferentes productos hidrotratados. En la **Gráfica 3.2** se muestra el valor de gravedad °API en función del tiempo de reacción. Después de 6 h de reacción, se observa que la gravedad °API del producto hidrotratado en presencia de un catalizador Mo, NiMo5 y NiMo10 es del orden de 31.54, 32.22 y 32.58 °API, respectivamente. Los resultados confirman que al incrementarse la concentración de Ni en el catalizador, se obtiene un producto hidrotratado con mayor gravedad °API, lo cual es particular de una mezcla mejor hidrogenada o con una mayor relación H/C.



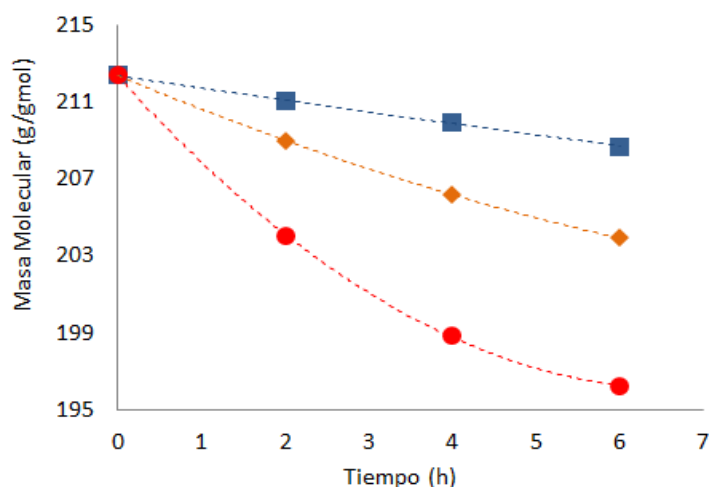
Gráfica 3.2 Gravedad °API en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

El gráfico anterior muestra un perfil de gravedad °API en función del tiempo de reacción que se ajusta a una ecuación de segundo orden, la cual muestra el mayor incremento de

gravedad °API durante las dos primeras horas de reacción, tendiendo a ser constante al aumentar el tiempo de reacción. Lo anterior puede deberse a dos factores, el primero debido a que la carga tiende a estabilizarse después de un cierto período de reacción a las condiciones evaluadas, y el segundo debido a la pérdida de actividad del catalizador debido a diversos factores como envenenamiento por metales, neutralización por compuestos nitrogenados o reducción debido a su resistencia mecánica.

Masa molecular.

En la **Gráfica 3.3** se muestran los valores de masa molecular promedio del destilado intermedio, los cuales muestran un comportamiento idéntico al de la densidad. Así, conforme aumenta el tiempo de reacción y la concentración de Ni, se observa una disminución en el valor de esta propiedad.



Gráfica 3.3 Análisis de la Masa molecular en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

El corte inicial presenta una masa molecular de 213.5 g/gmol y después de 6 h de reacción, esta propiedad presenta una disminución del orden de 2, 4 y 8% con respecto al valor inicial cuando se utiliza un catalizador Mo, NiMo5 y NiMo10, respectivamente. Así, conforme

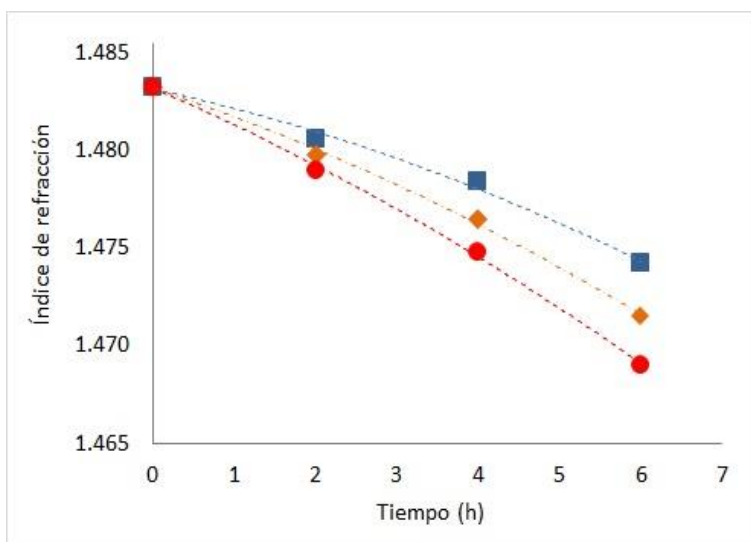
disminuye la densidad de la mezcla hidrotratada también disminuye su masa molecular promedio.

El comportamiento del gráfico es similar al observado para el caso de densidad, sin embargo, se acentúa el perfil de segundo orden cuando se utiliza el catalizador NiMo10, mientras que cuando tiende a una concentración nula de Ni, la tendencia es hacia un perfil lineal. Lo anterior sustenta la hipótesis de que la presencia de Ni en el catalizador favorece la una mayor formación de sitios activos o la presencia de sitios activos de mejor calidad para llevar a cabo el hidrotratamiento, principalmente durante las dos primeras horas de reacción.

Índice de refracción.

La **Gráfica 3.4** presenta los valores de índice de refracción de los diferentes productos hidrotratados con los catalizadores utilizados en este estudio. Los resultados muestran que la carga inicial tiene un índice de refracción de 1.4806, mientras que los productos hidrotratados después de 6 h de reacción alcanzan un valor de 1.4747, 1.4739 y 1.4690 cuando es utilizado el catalizador Mo, NiMo5 y NiMo10, respectivamente.

Como se ha mencionado antes, el valor de índice de refracción caracteriza de manera cualitativa la presencia de ligeros en los hidrocarburos. Así, se puede establecer que el catalizador NiMo10 provoca una mayor formación de productos ligeros en comparación con los catalizadores NiMo5 y Mo. Debido a que una mayor concentración de ligeros provoca una menor obstrucción al haz de luz, lo que se ve traducido en un menor índice de refracción.



Gráfica 3.4 Índice de refracción en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

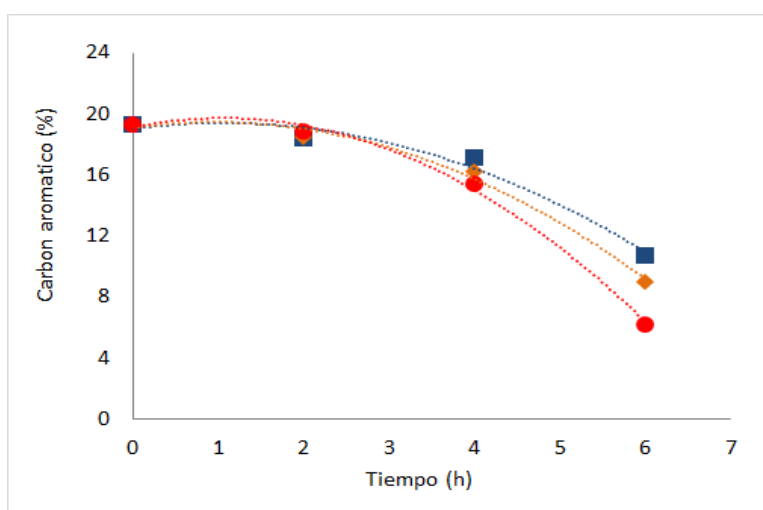
En el caso particular de este gráfico, el valor del índice de refracción en función del tiempo de reacción presenta una tendencia casi lineal, siendo diferente a lo observado en el análisis de densidad y masa molecular. Por lo tanto, es necesario el análisis químico del corte hidrotratado para poder precisar el comportamiento de las propiedades físicas.

Análisis estructural.

A partir de los valores de densidad, masa molecular e índice de refracción, se estimó el porcentaje de carbón aromático y carbón nafténico que presenta cada uno de los productos hidrotratados mediante el método η .d.M, el cual ha sido previamente reportado en la literatura [36]. Lo anterior con el propósito de analizar el grado de hidrogenación que alcanzan los compuestos insaturados presentes en el corte destilado de aceite Maya.

La **Gráfica 3.5** muestra el porcentaje de carbón aromático en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores utilizados en este estudio. En general, se observa una reducción en la concentración de aromáticos cuando se incrementa el contenido de Ni en

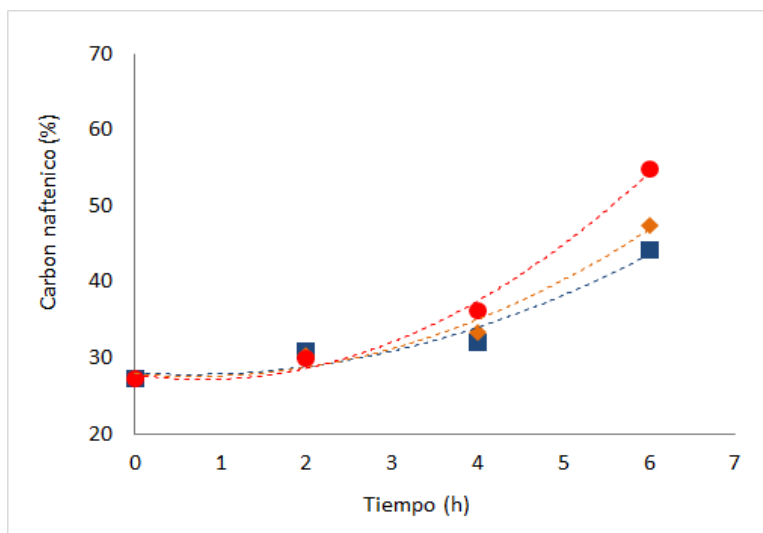
el catalizador. Esta reducción en la concentración de aromáticos se hace evidente después de la cuarta hora de reacción. Así, al inicio de la reacción la carga contenía 19% en peso de aromáticos, mientras que después de 6 h de reacción, la carga muestra un 10, 9 y 6% en peso de aromáticos cuando se utiliza un catalizador Mo, NiMo5 y NiMo10, respectivamente. Este resultado puede evidenciar que la hidrogenación de hidrocarburos insaturados no se lleva a cabo al inicio de la reacción, por lo que si tomamos en cuenta que la mayor disminución de la densidad y masa molecular de la muestra hidrotratada se presenta durante las primeras horas de reacción, esto no está en función de la hidrogenación.



Gráfica 3.5 Porcentaje de carbón aromático presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

Por su parte, el efecto del Ni en la concentración de aromáticos es menor a lo observado en el análisis de propiedades físicas, sin embargo, si hay una ligera mejora en la capacidad hidrogenante del catalizador. Por lo tanto, se puede establecer el siguiente orden decreciente para el poder hidrogenante de los catalizadores estudiados: NiMo10 > NiMo5 > Mo.

La **Gráfica 3.6** muestra el porcentaje de carbón nafténico en función del tiempo de reacción de los catalizadores Mo, NiMo5 y NiMo10. Los resultados muestran un comportamiento inverso a lo observado en el análisis de carbón aromático. Así, cuando se incrementa el contenido de Ni en el catalizador, se alcanza una mayor formación de compuestos nafténicos, principalmente después de la cuarta hora de reacción. Consecuentemente, después de 6 h de reacción, la concentración de naftenos es del orden de 55, 45 y 42% cuando se utilizan catalizadores NiMo10, NiMo5 y Mo, respectivamente. Esto confirma que los compuestos aromáticos son hidrogenados hacia compuestos nafténicos después de un cierto tiempo de reacción, observándose que conforme aumenta el contenido de Ni en el catalizador, se mejora su capacidad hidrogenante.

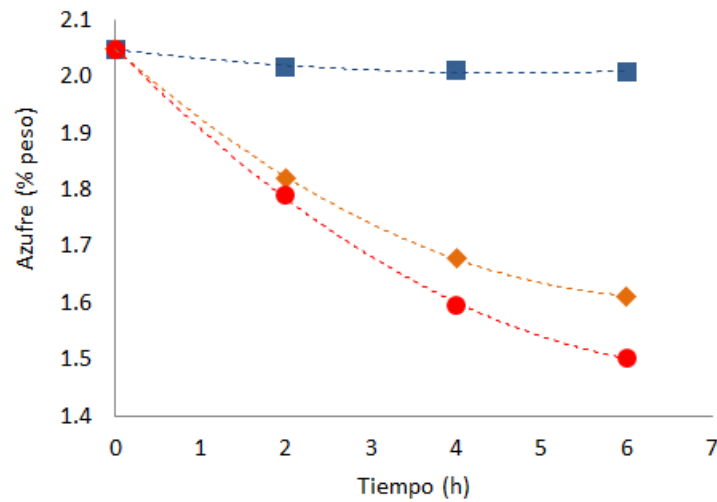


Gráfica 3.6 Porcentaje de carbón nafténico presente en el producto hidrotariado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

3.1.2 Propiedades Químicas.

Concentración de Azufre.

La concentración de azufre que presenta el corte de aceite crudo Maya previo a su hidrotratamiento es del orden de 2.05% en peso **Gráfica 3.7**. Una vez que el corte ha sido hidrotratado, se observa una disminución en la concentración de este elemento, ya sea cuando se incrementa el tiempo de reacción o cuando se incorpora una mayor cantidad de Ni al catalizador.



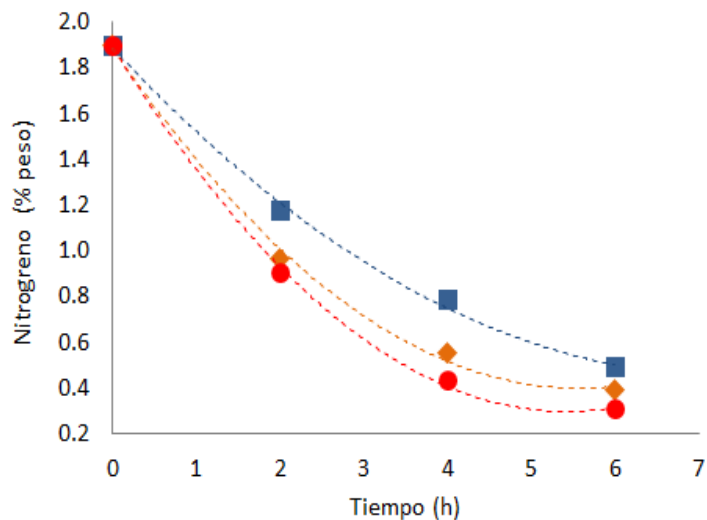
Gráfica 3.7 Concentración de azufre presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

Consecuentemente, después de 6 h de reacción, el porcentaje de HDS en presencia de catalizadores Mo, NiMo5 y NiMo10 es del orden de 2, 21 y 27%. Estos resultados muestran de manera contundente que la presencia del promotor Ni favorece fuertemente la reacción de HDS, obteniéndose una mejor actividad cuando se utiliza el catalizador NiMo10.

Incluso el comportamiento de los perfiles de concentración de azufre en función del tiempo de reacción es totalmente diferente cuando está presente o no el Ni en el catalizador. Así, cuando no está presente, el perfil de azufre es casi lineal, mientras que cuando está presente muestra un perfil de segundo orden con una alta remoción de azufre durante las primeras horas de reacción. El resultado puede explicar el comportamiento de la densidad y masa molecular de la mezcla hidrotratada. Siendo que dichas propiedades presentan su mayor variación durante las primeras horas de reacción debido a la remoción de compuestos contaminantes como son aquellos que presentan un heteroátomo de azufre. Esto puede ser convincente desde que el átomo de azufre es más pesado que el átomo de hidrógeno y carbono, por tanto, su eliminación favorece la disminución de la densidad y masa molecular de la mezcla.

Concentración de Nitrógeno.

De manera similar al análisis de la concentración de azufre, en la **Gráfica 3.8** se muestran los resultados de la concentración de nitrógeno que presentan los cortes hidrotratados en función del tiempo de reacción. En general, se observa una alta remoción de compuestos nitrogenados, la cual después de 6 h de reacción llega a ser del orden del 70 a 80%, siendo mayor conforme se incorpora el Ni al catalizador. Por lo tanto, se establece el siguiente orden de actividad para la HDN: NiMo10 > NiMo5 > Mo.



Gráfica 3.8 Concentración de nitrógeno presente en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

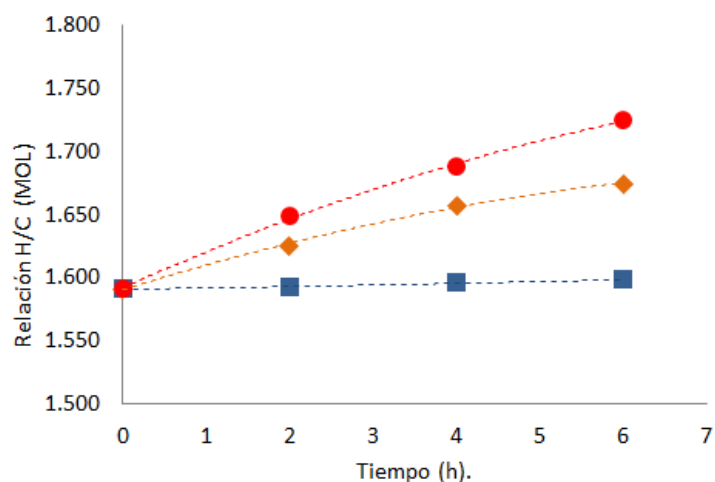
A partir de estos resultados, se puede establecer que el comportamiento de la HDN es similar al de la HDS y esto afecta la densidad y masa molecular del corte hidrotratado, dejando como reacción secundaria la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados.

Lo cual confirma la competencia que existe entre los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales e insaturados, por los sitios activos del catalizador, observándose en este estudio que los compuestos nitrogenados probablemente se apoderan de los sitios activos debido a su mayor energía de adsorción, dejando en segunda instancia la adsorción de los compuestos de azufre y en menor cantidad la adsorción de hidrocarburos insaturados. Por lo tanto, se establece el siguiente orden de actividad en cuanto al tipo de reacción de hidrotratamiento se refiere: HDN > HDS > HYD.

Relación Molar H/C.

A partir de los valores de concentración de carbono e hidrógeno elemental presente en las muestras hidrotratadas, se obtuvo la relación molar hidrógeno/carbono (H/C), la cual permite establecer el grado de avance de la reacción de hidrotratamiento, principalmente en términos de hidrogenación. En la **Gráfica 3.9** se muestran los valores de la relación molar H/C en función del tiempo de reacción.

En primera instancia, se observa que conforme se incrementa la concentración de Ni en el catalizador aumenta la relación molar H/C. Esto es concordante con lo antes establecido, lo cual señala que la presencia de Ni favorece en general las reacciones de hidrotratamiento, quizás debido a la presencia de sitios NiMoS para la eliminación de compuestos contaminantes, así como sitios NiS cercanos a sitios MoS₂ para hidrogenar hidrocarburos insaturados.



Gráfica 3.9 Relación molar H/C en el producto hidrotratado cuando se utilizan catalizadores: Mo [■], NiMo5 [◆] y NiMo10 [●].

Posteriormente, el perfil de la relación molar H/C muestra una tendencia casi lineal para los tres catalizadores evaluados, lo cual puede ser explicado apoyado de los resultados anteriores. Así, durante las primeras horas de reacción se incrementa la relación H/C debido a las reacciones de HDN y HDS, mientras que después de la cuarta hora de reacción, la relación H/C se incrementa debido a la reacción de HYD, afectando así la concentración de aromáticos y naftenos en la mezcla hidrotratada.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se analizó el efecto de la concentración de Ni en un catalizador NiMo soportado sobre Al_2O_3 evaluado en una reacción de hidrotratamiento de un destilado intermedio (200-300°C) proveniente de un aceite crudo Maya. A partir de los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- La reacción de hidrotratamiento del destilado de aceite Maya afecta sus propiedades físicas y químicas. En particular, se observa una disminución importante en el valor de la densidad y masa molecular del corte hidrotratado durante las primeras horas de reacción, lo cual es atribuible a la eliminación de compuestos contaminantes de azufre y nitrógeno, mientras que después de un cierto tiempo de reacción, se observa la presencia de reacciones de hidrogenación de insaturados, lo cual es confirmado con la tendencia lineal que experimentan propiedades físicas como el índice de refracción, y químicas como la relación molar H/C.
- La incorporación de Ni al catalizador favorece ligeramente la gravedad °API del destilado hidrotratado. Así, cuando se incorpora el máximo contenido de NiMo10, se mejora la gravedad °API en un 3% con respecto al catalizador Mo, pasando de un valor de 31.5°API a un valor de 32.6°API. Esto es importante debido a que la densidad °API representa bastante para la industria del petróleo.
- La incorporación de Ni al catalizador favorece las reacciones de hidrogenación, esto se establece a partir de los valores de porcentaje de carbón nafténico y se confirma con la determinación de la relación molar H/C, la cual pasa de un valor de 1.6 con Mo a 1.73 con NiMo10.

-
-
- La incorporación de Ni al catalizador afecta fuertemente la conversión de HDS. Así, mientras el catalizador Mo alcanza una baja conversión de HDS (~2%), los catalizadores NiMo5 y NiMo10 alcanzan valores de 21 y 27%, respectivamente. Esto puede deberse a que el Ni favorece la formación de sitios NiMoS.
 - La incorporación de Ni al catalizador favorece la conversión de HDN. Sin embargo, el incremento en el grado de remoción es mínimo en comparación con el análisis de HDS. Esto puede deberse a que al inicio de la reacción, los catalizadores son saturados por los compuestos nitrogenados, favoreciéndose esta reacción y dejando en evidencia a las otras reacciones de hidrotratamiento, las cuales dan un indicativo del potencial del Ni en el catalizador.

ANEXOS

A1.- Preparación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ (0, 5 y 10% peso de Ni).

Una vez sintetizados y caracterizados los soportes. La preparación de los catalizadores NiMo se dividió en dos etapas. La primera consistió en la impregnación del Molibdeno (Mo) y la segunda en la impregnación del Níquel (Ni a diferentes concentraciones en porcentaje peso).

Impregnación de Molibdeno.

La carga de molibdeno (Mo) en los catalizadores es de 2.8 átomos/nm², utilizando para ello Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA), cuya fórmula química es **(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O**; se cuenta con los siguientes datos:

$$PM_{HMA} = 1235.86 \text{ g/mol.}$$

$$V_{AFORE} = 5.0 \text{ mL}$$

a) Establecer los siguientes datos:

$W_{SOPORTE}$ = Peso de la muestra a impregnar (g).

$A_{SOPORTE}$ = Área específica del soporte (nm²/g $SOPORTE$).

V_{PORO} = Volumen de Poro del soporte (mL /g $SOPORTE$).

b) Determinar la cantidad de HMA necesaria para depositar 2.8 átomos/nm²:

$$W_{HMA} = \frac{2.8 \text{ átomos}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SOPORTE}}{1 \text{ g soporte}} \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \frac{PM_{HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \frac{V_{afore}}{V_{poro}}$$

c) Determinar la cantidad de solución que se impregnará sobre el soporte:

$$V_{solución} = W_{soporte} * V_{poro}$$

d) Establecer los siguientes datos:

$W_{SOPORTE}$ = Peso de la muestra a impregnar (g).

$A_{SOPORTE}$ = Área específica del soporte (nm²/g).

V_{PORO} = Volumen de Poro del soporte (mL/ g_{SOPORTE}).

e) Determinar la cantidad de NN necesaria para la relación $\frac{Ni}{Ni+Mo} = 0.3$:

$$W_{NN} = \frac{2.8 \text{ átomos}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SOPORTE}}{1 \text{ g soporte}} \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \frac{0.4826 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Mo}} \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Ni}} \frac{PM_{HMA}}{1 \text{ mol NN}} \frac{V_{afore}}{V_{poro}}$$

f) Determinar la cantidad de solución impregnante sobre el soporte:

$$V_{solución} = W_{soporte} * V_{poro}$$

Soporte.	$W_{SOPORTE}$ (g).	$A_{SOPORTE}$ (m ² /g).	V_{PORO} (mL/g sop).	W_{HMA} (g).	$V_{SOLUCIÓN}$ (mL).
NiMo/Al ₂ O ₃ 5% en peso.	5	280	.5775	3.9801	2.29850
NiMo/Al ₂ O ₃ 10% en peso.	5	280	.5775	3.9801	2.29850

NOTA: Para la impregnación de Ni se consideraron los vapores iniciales de área específica y volumen de poro ya que no se contó con la caracterización textural de los soportes impregnados con Molibdeno.

A2.- Reconocimientos.

Este trabajo fue presentado en: “VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química 2015. Duración: 23, 24 y 25 de septiembre del 2015.



Otorga la presente
Constancia

a: **Tobón Gómez Maurilio**

por presentar la ponencia
HIDROTRATAMIENTO DE UN DESTILADO INTERMEDIO EN PRESENCIA DE CATALIZADORES NiMo/AI2O3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Ni en modalidad cartel dentro del
VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química 2015 celebrado los días 23,24 y 25 de septiembre de 2015.
Coautor (es) Rubio Argüelles Job Rafael, Avalos Bravo Armando, Sánchez Minero José Felipe
México, D.F., a 24 de septiembre de 2015.

 Dr. Luis Enrique Noreña Franco Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería	 Dr. David Elizarraraz Martínez Jefe del Departamento de Ciencias Básicas	 Dra. María Teresa Castañeda Briones Presidenta del Comité Organizador VI Congreso de Internacional de Química
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

A3.- Fe de Erratas.

En la página 49 dice: “Otorga la presente Constancia a: Tobón Gómez Maurilio”. Debe decir “Otorga la presente Constancia a: Rubio Argüelles Job Rafael”.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Kirkwood R. C., Longley A. J. (1995). Clean Technology and the Environment, Blackie Academic & Professional. Ed. Chapman & Hall, p.34.
- [2] SEMARNAT, SENER, SCFI. (2005) Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [3] Lecranay E., Sakanishi K., Mochida I., Suzuka T. (1998). Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides, *Applied Catalysis*, 175: 237-243.
- [4] Xiang L., Wang A., Egorova M., Prins R. (2007). Kinetics of the HDS 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 250: 283-293.
- [5] Holbrook B. O. M., Rajagopalan R., Dronvajjala K., Choudhary Y., Foley H. C. (2013). Molecular sieving carbon catalysts for liquid phase reactions: Study of alkene hydrogenation using platinum embedded nanoporous, *Journal of Molecular Catalysis*, 367: 61-68.
- [6] Vít Z., Kaluza L., Gulkova D. (2014). Comparison of nitrogen tolerance of PdMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of model compounds, *Fuel*, 120: 86-90.
- [7] Enderle B., Gates B. C. (2003). Alkene hydrogenation catalyzed by rhenium carbonyls bonded to highly dealuminated Y zeolite: spectroscopic characterization of the working catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 204-205: 473-481.
- [8] IMP, Instituto Mexicano del Petróleo, México (2011). "Tipos de Petróleo" [En línea]. Recuperado el 26 de abril de 2015, de: <http://www.imp.mx/petróleo/?imp=tipos>
- [9] Gary, J. H. Hamdwerk, G.E. "Petroleum Refining, Technology and Economics" 4a Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
- [10] Pemex Producción y Producción www.pep.pemex.com Enero 2015.
- [11] Satterfield, C. N., "Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, 2nd Ed, 1991.
- [12] Gates B. C., Katzer J. R., Shuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York 1991.

-
-
- [13] Gabriela Lozano-Hernández “Síntesis y Caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diésel” UAEH, Tesis de Licenciatura, Pachuca de Soto Hidalgo, 2006.
- [14] Michael J. Girgis and Bruce C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 30, 2021-2058 1991.
- [15] P. T. Vasudevan, J. L. G. Fierro, A review of deep hydrodesulfurization catalysis, *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, Vol. 38 161-188, 1996.
- [16] Shih S. S., Mizrahi S., Green L.A., Sarli M.S., *Ind Eng. Chem Res.* 31, 1992, 1232.
- [17] Kabe T., Ishihara A., Tajima H., *Ind. Eng.*, 31, 1992, 1577.
- [18] Katritzky A. R., “Handbook of Heterocyclic Chemistry”, Pergamon Press, 1985.
- [19] M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity y P. Rayo. Support and Pporous Diameter Effect on the Hydrodemetallization of Maya Crude. *Instituto Mexicano Del Petróleo. Revista Mexicana de Ingeniería Química* vol. 5, no.3 (2006) 227-235.
- [20] Furimsky, E., y Massoth F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52, 381-495.
- [21] Allen, D. T.; Grandy, D.W.; Jeong K-M.; Petrakis, L. Heavier, Fractions of Shale Oils, Heavy Crudes, Tar Sands, and Coal Liquids: Comparison of Structural Profiles. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* Vol. 24, pag. 723-742, 1986.
- [22] Acosta J. M., *Diccionario de química y física*, Díaz de Santos, universidad de Barcelona, Barcelona, España, 2005.
- [23] Rogelio Cuevas “Unidad 3: Preparación de catalizadores soportados. Sitios activos y área activa del catalizador”. [En línea].
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Preparacion_7119.pdf
- [24] Nag N. K., Sapre A.V. Broderick D. H., “Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The relative reactivities”, *J. Catal.* 57, 1979, 509-512.
- [25] G. Alvez, R. García, R. Cid, N. Escalona, F. J. Gil-Llambias, *Bol. Soc. Chil. Quím*, 46, 3, 2001.

-
-
- [26] Sánchez Minero F., Ramírez J., Gutierrez A., Fernandez Vargas C., Torres Mancera P., Cuevas Garcia R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the Presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂ (x) catalyts. *Catal. T.*, 2008, 133-135, 267-276.
- [27] José Felipe Sánchez-Minero, “Análisis de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y Carbazol, utilizando catalizadores de NiMo soportados sobre Al₂O₃-SiO₂”, UNAM Facultad de Química, Tesis de Maestría, México D.F., 2006.
- [28] Mochida I., Isoda T., “Catalytic activities of NiMo and CoMo Al₂O₃ of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene”, *Applied Catalysis*, 150, 1997, 1-11.
- [29] Topsoe H., Clausen B. S., Massot F. E., “Hydrotreating catalysis: Science and Technology” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1996.
- [30] Yanet Villasana, Yelisbeth Escalante, Jesús E. Rodríguez Nuñez. Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalyts Volumes 220–222, March 2014, Pages 318–326.
- [31] Antón Álvarez, Jorge Ancheyta, Miguel A. Rodríguez, Gustavo Marroquín, José A.D. Muñoz. Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant. Volume 109, Issues 1–4, 30 November 2005, Pages 214–218.
- [32] Antonio García-Vila, Rogelio Cuevas-García, Jorge Ramírez. Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalyts for Maya crude improvement. Volumes 220–222, March 2014, Pages 310–317.
- [33] Patricia Rayo, Jorge Ramírez, Pablo Torres-Mancera, Gustavo Marroquín. “Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalyts”. Volume 100, October 2012, Pages 34–42.
- [34] P. Rayo, J. Ancheyta, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre. Hydrotreating of diluted Maya crude with NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalyts: effect of diluent composition. Volume 98, Issues 1–2, 24 November 2004, Pages 171–179.
- [35] Miguel A. Rodríguez, Ignacio Elizalde, Jorge Ancheyta. Modeling the performance of a bench-scale reactor sustaining HDS and HDM of heavy crude oil at moderate conditions. Vol. 100, October 2012, Pages 152–162.
-
-

[36] J. P. Wauquier, "El Refino Del petróleo." Días de santos, Pág. 42-43 (1994).

[37] Beyer y Walter, "Manual de Química Orgánica." 16-17 Reverter (1987).