



**INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CD. MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



***“ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM41 PARA  
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN”***

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

PRESENTA:

**I.Q. HAINAN CASTILLO JIMENEZ**

DIRECTORA DE TESIS:

**DRA. REBECA SILVA RODRIGO**

CD. MADERO, TAMPS., MEX.

DICIEMBRE DEL 2009

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tam. a 01 de Abril de 2009

OFICIO No.: U1.311/09  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. HAINAN CASTILLO JIMÉNEZ  
PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM41 PARA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*"60 Años de Excelencia en Educación Tecnológica"*

*Ma. Yolanda Chávez Cincos*  
**M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO  
JEFA DE LA DIVISIÓN**

MYCHC: JFCAS 'aygc'



**S.E.P.**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN  
I T C M

**"2009, Año de la Reforma Liberal"**

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tels. (833) 3 57 48 24, Fax: (833) 3 57 48 20, Ext. 10002, email: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx

## DEDICATORIAS

GRACIAS A TI DIOS MIO por haberme permitido conocer este mundo, GRACIAS por acompañarme en cada paso que doy, GRACIAS por permitirme tener la dicha de tener la familia que tengo. GRACIAS por todo lo que me has concedido y te pido disculpas por los errores que haya podido haber cometido, yo sé que no soy el mejor hijo, ni el mejor hermano, ni el mejor novio, ni el mejor amigo, pero si sé una cosa, que teniéndote aquí a mi lado no me faltarán fuerzas para intentar ser el mejor.....=).

Por todo lo que me has dado y por todo lo que nos falta por vivir MIL GRACIAS TE DOY DIOS MIO.

A MIS PADRES.- PAPA, MAMA ¿¿¿Que les puedo decir??? Mi insuficiente e inexperto vocabulario no creo que pueda ser capaz de expresar con elocuencia todo el agradecimiento, el cariño y admiración que les tengo. GRACIAS por quererme tanto, GRACIAS por enseñarme lo que está bien y lo que está mal, GRACIAS porque junto con DIOS, han sido mi guía en momentos de obscuridad, GRACIAS por ser mis padres. Los Quiero Mucho.

A MIS HERMANOS.- ALDAIR Y YABIN, GRACIAS por estar apoyándome en todos mis proyectos, siempre han estado ahí y sé que siempre lo estarán, GRACIAS por contribuir con este logro que también es de ustedes. Los Quiero.

A MI NOVIA.- LIZ no solamente eres parte fundamental de que hoy esté a punto de titularme, sino que también eres parte fundamental de mi.....=). GRACIAS linda por tu apoyo, por tu forma de ser, por aguantarme en mis peores momentos y por estar conmigo en los mejores momentos. GRACIAS a DIOS por ponerme en tu camino y GRACIAS a ti por permitirme acompañarte. Te Quieroooo!!

A MIS MAESTROS DEPI (Porque no somos Polímeros y no somos Catálisis).- GRACIAS por estar dispuestos a enseñar que la razón es sensible y el sentimiento razonable, comenzando por hallar la dificultad de esa síntesis en su propia existencia. GRACIAS por creer que la mayor virtud de la pedagogía es inducir el amor al saber mediante el saber del amor, sabiendo que este saber es el más difícil de concebir.

A MIS AMIGOS.- GRACIAS porque ustedes han sido como una familia mas para mi, por compartir conmigo los buenos momentos y levantarme en los malos. GRACIAS: Liz, Juan, Armando, Eli, Mayda, Reta, Viko, Juanpi, Karla, Fabiola, Jorge, Chente, Sr. Rocha, Ruth, Coronel, Angel, Caleb. Y a todos los que mi mente no pudo extraer esta noche GRACIAS!!.

A TODOS Y CADA UNO DE USTEDES LOS CUALES SON PARTE FUNDAMENTAL DE MI ÉXITO..... SU ÉXITO.....MIL GRACIAS

## CONTENIDO

|  | Pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN   | 1    |
| <b>CAPITULO I</b>  | 3    |
| 1. GENERALIDADES   | 3    |
| 1.1 Petróleo   | 4    |
| 1.2 Origen del petróleo                                    | 4    |
| 1.3 Tipos de petróleo                                      | 5    |
| 1.3.1 Por su composición química                           | 5    |
| 1.3.2 Por su densidad                                      | 6    |
| 1.3.3 Por la presencia de azufre                           | 7    |
| 1.4 Los crudos mexicanos                                   | 7    |
| 1.4.1 Crudo Maya   | 8    |
| 1.5 Origen del azufre                                      | 9    |
| 1.6 Clasificación de los compuestos azufrados              | 10   |
| 1.6.1 Azufre libre S                                       | 10   |
| 1.6.2 Sulfuro de hidrógeno H <sub>2</sub> S                | 10   |
| 1.6.3 Sulfuros   | 11   |
| 1.6.4 Disulfuros   | 11   |
| 1.6.5 Tiofenos y derivados                                 | 12   |
| 1.7 Hidrotratamiento                                       | 13   |
| 1.7.1 Reacciones   | 15   |
| 1.8 Proceso de hidrodesulfuración HDS                      | 17   |
| 1.8.1 Tipos de cargas a las plantas hidrodesulfuradoras    | 19   |
| 1.9 Condiciones de operación                               | 20   |
| 1.9.1 Presión  | 20   |
| 1.9.2 Temperatura  | 21   |
| 1.9.3 Espacio de velocidad LHSV                            | 21   |
| 1.9.4 Relación hidrógeno/hidrocarburo (H <sub>2</sub> /HC) | 22   |

|    |  |    |
|----|--|----|
| 2. | ANTECEDENTES   | 23 |
|    | 2.1 Modelos cinéticos para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno | 23 |
|    | 2.2 Mecanismos de reacción   | 26 |
|    | 2.3 Catalizadores de hidrodesulfuración                            | 28 |
|    | 2.4 Presulfhidración de catalizadores                              | 30 |
|    | 2.5 Catalizadores mesoporosos M41s                                 | 31 |
|    | 2.6 MCM-41 (Mobil Composition of Matter)                           | 32 |
|    | 2.6.1 Síntesis de la MCM-41  | 33 |
|    | 2.6.2 Síntesis biológicas de MCM-41                                | 36 |
|    | 2.7 Historia del método Sol-Gel                                    | 39 |
|    | 2.8 Síntesis de la alúmina ( $Al_2O_3$ )                           | 41 |
|    | 2.9 MCM-41 modificada  | 43 |
|    | 2.10 Fósforo sobre catalizadores de hidrodesulfuración             | 45 |

## **CAPITULO II**

|    |  |    |
|----|--|----|
| 3. | METODOLOGIA EXPERIMENTAL                             | 49 |
|    | 3.1 Síntesis $\gamma$ -alúmina por el método sol-gel | 50 |
|    | 3.2 Síntesis de los soportes $Al_2O_3$ -MCM41        | 52 |
|    | 3.3 Impregnación de los soportes                     | 56 |
|    | 3.4 Caracterización Fisicoquímica                    | 57 |
|    | 3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)                    | 57 |
|    | 3.4.2 Fisisorción de Nitrógeno (BET)                 | 59 |
|    | 3.4.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)               | 63 |
|    | 3.4.4 Espectroscopia Raman                           | 65 |
|    | 3.4.5 Espectroscopia de absorción atómica            | 66 |
|    | 3.4.6 Espectroscopia de abosrbancia UV-vis           | 68 |
|    | 3.5 Actividad Catalítica (HDS de DBT)                | 69 |
|    | 3.5.1 Activación del catalizador                     | 69 |
|    | 3.5.2 Condiciones de la reacción                     | 70 |
|    | 3.5.3 Procedimiento de operación                     | 71 |
|    | 3.5.4 Análisis cromatográfico                        | 72 |

### **CAPITULO III**

|         |  |          |
|---------|--|----------|
| 4.      | RESULTADOS Y DISCUSION   |          |
| 4.1     | Caracterización de los soportes                                      | 74       |
| 4.1.1   | Difracción de rayos X (DRX)  | 74       |
| 4.1.2   | Propiedades texturales   | 78       |
| 4.1.2.1 | Isotermas de adsorción-desorción y distribución<br>de tamaño de poro | 79<br>78 |
| 4.1.3   | Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)                    | 84       |
| 4.2     | Caracterización de los catalizadores                                 | 86       |
| 4.2.1   | Difracción de rayos X (DRX)  | 86       |
| 4.2.2   | Propiedades texturales   | 88       |
| 4.2.2.1 | Isotermas de adsorción-desorción y distribución<br>de tamaño de poro | <br>90   |
| 4.2.3   | Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)                    | 93       |
| 4.2.4   | Espectroscopia Raman   | 95       |
| 4.2.5   | Espectroscopia de absorbancia UV-vis                                 | 96       |
| 4.2.6   | Espectroscopia de absorción atómica                                  | 97       |
| 4.2.6   | Actividad Catalítica (HDS de DBT)                                    | 98       |
| 5.      | Conclusiones   | 105      |
|         | Bibliografía   | 108      |

## INDICE DE TABLAS

| Tabla |  | Pág. |
|-------|--|------|
| 1.1   | Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API  | 6    |
| 1.2   | Comparación de propiedades entre petróleos mexicanos (Olmeca, Istmo y Maya)                    | 8    |
| 1.3   | Propiedades del petróleo mexicano Maya pesado en comparación con otro petróleo pesado estándar | 9    |
| 1.4   | Tipos de carga empleados para hidrodesulfuración   | 19   |
| 1.5   | Condiciones de operación en hidrodesulfuración   | 20   |
| 1.6   | Presiones de operación por tipo de carga   | 21   |
| 2.1   | Orden de reactividad de los compuestos azufrados en la hidrodesulfuración                      | 24   |
| 2.2   | Velocidades de reacción de pseudo primer orden para diferentes compuestos azufrados            | 25   |
| 3.1   | Composiciones molares de los soportes  | 52   |
| 3.2   | Nomenclatura y descripción de los soportes   | 53   |
| 3.3   | Técnicas de caracterización empleadas  | 57   |
| 3.4   | Tiempo de retención de soluciones patrones   | 72   |
| 4.1   | Propiedades texturales de los soportes   | 78   |
| 4.2   | Nomenclatura y composición de los catalizadores  | 86   |
| 4.3   | Propiedades texturales de los catalizadores CATDH  | 89   |
| 4.4   | Resultados de absorción atómica, cantidad de Ni y Mo real de los catalizadores                 | 97   |

## INDICE DE FIGURAS

| Figura |  | Pág. |
|--------|--|------|
| 1.1    | Sulfuros identificados en los crudos   | 11   |
| 1.2    | Derivados tiofénicos identificados en los crudos   | 12   |
| 1.3    | Desulfurador con hidrógeno catalítico  | 14   |
| 1.4    | Reacciones características del proceso de hidrotratamiento   | 16   |
| 1.5    | Compuestos azufrados presentes en diferentes fracciones del petróleo. Al aumentar el contenido de azufre más severas deberán ser las condiciones de HDS  | 18   |
| 1.6    | Efecto de las variables del proceso de hidrodesulfuración  | 22   |
| 2.1    | Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno   | 26   |
| 2.2    | Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en CoMo o NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 27   |
| 2.3    | Dependencia de la actividad catalítica en el diámetro de poro  | 29   |
| 2.4    | Clasificación y fases del complejo M41s. MCM-41 fase hexagonal. MCM-48 fase cúbica. MCM-50 estructura laminar y octómero orgánico fase inestable   | 31   |
| 2.5    | Surfactante de origen biológico  | 37   |
| 2.6    | Ordenamiento hexagonal de la bacteria <i>Bacillus Subtilis</i>   | 38   |
| 2.7    | Esquema de las diversas vías que engloban el método Sol-Gel  | 40   |
| 2.8    | Piedras preciosas como el rubí (Cr <sup>3+</sup> ), el zafiro (Fe <sup>3+</sup> y Ti <sup>4+</sup> ) o el topacio (Fe <sup>3+</sup> ) son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados | 41   |
| 3.1    | Diagrama de bloques de la metodología aplicada en la investigación   | 49   |
| 3.2    | Diagrama de bloques para la preparación de la $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método sol-gel   | 51   |
| 3.3    | Diagrama de bloques para la preparación de los soportes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MCM-41   | 55   |
| 3.4    | Diagrama de Bloques para la preparación de los catalizadores   | 56   |
| 3.5    | Tipos de isotermas de adsorción  | 60   |
| 3.6    | Tipos de Histéresis de las isotermas de adsorción  | 62   |
| 3.7    | Rampa de activación de los catalizadores   | 70   |



|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.1  | Difractograma del soporte MCM41 de 0 a 10° en la escala 2θ  | 74 |
| 4.2  | Difractograma del soporte γ-alúmina mediante el método sol-gel de 20 a 70° en la escala 2θ                          | 75 |
| 4.3  | Difractogramas de los soportes AMSGDH de 0 a 10° en la escala 2θ  | 76 |
| 4.4  | Difractogramas de los soportes AMSGDH de 35 a 70° en la escala 2 θ  | 77 |
| 4.5  | Isoterma de adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro del material MCM-41 puro                         | 80 |
| 4.6  | Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del soporte γ-alúmina                              | 81 |
| 4.7  | Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los soportes: AMSGDH5 y AMSGDH10               | 82 |
| 4.8  | Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los soportes: AMSGDH25 y AMSGDH50              | 83 |
| 4.9  | Espectros IR de los soportes sintetizados, sin calcinar y calcinados  | 85 |
| 4.10 | Difractogramas de los catalizadores CATDH (NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MCM-41) de 0 a 10° en la escala 2θ | 87 |
| 4.11 | Difractogramas de los catalizadores CATDH de 10 a 70° en la escala 2θ   | 88 |
| 4.12 | Isotermas de adsorción-desorción y distribución de poro de los catalizadores CATDH5 y CATDH10                       | 91 |
| 4.13 | Isotermas de adsorción-desorción y distribución de poro de los catalizadores CATDH25 y CATDH50                      | 92 |
| 4.14 | Espectros IR de los catalizadores y soportes CATDH5 y 10 y los soportes AMSGDH5 y AMSGDH10                          | 93 |
| 4.15 | Espectros IR de los catalizadores y soportes CATDH25 y 50 y los soportes AMSGDH25 y AMSGDH50                        | 94 |
| 4.16 | Espectros Raman de los catalizadores y sus respectivos soportes   | 95 |
| 4.17 | Espectros de absorbancia UV-vis de los catalizadores CATDH y los soportes AMSGDH                                    | 96 |
| 4.18 | Conversión de dibenzotiofeno y selectividad de productos con catalizadores  |    |

|      |  |     |
|------|--|-----|
|      | NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MCM-41   | 99  |
| 4.19 | Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH5   | 99  |
| 4.20 | Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH10  | 100 |
| 4.21 | Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo, del catalizador CATDH25   | 101 |
| 4.22 | Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH50  | 102 |
| 4.23 | Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo, del catalizador NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 103 |
| 4.24 | Evolución de la velocidad de reacción con respecto al tiempo de los catalizadores CATDH y el catalizador NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en HDS de DBT a 300°C y 30 bar | 104 |

## RESUMEN

En este estudio se sintetizaron soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 con una relación molar Si/Al de 5, 10, 25 y 50. La alúmina fue preparada mediante el método sol-gel disuelta en ácido nítrico 1% vol. La síntesis del soporte MCM-41 se realizó mediante los estudios de Terres y col [1]. Los catalizadores se impregnaron con las fases activas: níquel con 3 % peso, molibdeno 12 % peso y fósforo 1 % peso, los reactivos que se utilizaron fueron nitrato de níquel, heptamolibdato de amonio y fosfato de amonio, respectivamente. Estos sólidos catalíticos se prepararon mediante el método de impregnación sucesiva y su actividad catalítica fue probada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) a 300 °C de temperatura y 30 bar de presión. Las caracterizaciones de los soportes y los catalizadores se realizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorbancia UV-vis, y espectroscopia de absorción atómica. La influencia de la relación Si/Al está directamente relacionada a la cantidad de alúmina que cada soporte posee, conforme se incrementó esta relación se obtuvieron materiales con mejor cristalinidad y un mejor ordenamiento en su estructura. Mediante la técnica DRX se determinó que los catalizadores presentaron los planos característicos de la alúmina y la MCM-41, así como también los óxidos metálicos de las fases activas. El área específica obtenida en estos materiales osciló entre 640 a 710  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mediante la espectroscopia Raman se determinó que todos los catalizadores presentaron tritóxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) cristalino y solo el material CATDH25 presentó la fase NiMo. La técnica de absorbancia UV-vis indicó la presencia de níquel octaédrico en el intervalo de 600-800 nm y la fase  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  a los 330 nm. En cuanto a la reacción de hidrodesulfuración con DBT, el catalizador que tuvo un mejor desempeño fue el CATDH25 con una conversión de 40 % y una selectividad hacia bifenilo (BP) del 80 % y el 20 % restante se orientó hacia ciclohexilbenceno (CHB) ya que no tuvo tendencia alguna hacia biciclohexil (BCH). Este comportamiento en HDS de DBT indica que los catalizadores siguen la trayectoria de desulfuración directa (DDS).

## ABSTRACT

A series of supports  $\text{Al}_2\text{O}_3$  MCM 41) with a molar ratio of Si/Al of 5, 10, 25 and 50 was synthesized for the present study. Alumina was prepared by means of the so-called sol-gel method and later dissolved in nitric acid 1 vol %. The synthesis of the support (MCM 41) was carried out from the studies of Terres et al. [1]. Catalysts were impregnated with the following active phases: nickel 3 wt %, molybdenum 12 wt % and phosphorous 1 wt %, where the reagents used were nickel nitrate, ammonium heptamolybdate and ammonium phosphate, respectively. These catalytic solids were prepared through the successive impregnation method and its catalytic activity was tested in hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene at 300 °C and 30 bar. The characterization of the supports and catalysts was done by means of X-ray diffraction (DRX), nitrogen physisorption (BET), FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, absorbance UV vis spectroscopy and atomic absorption spectroscopy.

The influence of the molar ratio Si/Al is directly related to the amount of alumina that each support possesses, as this relation increased, materials with better crystallinity and a better organizing in its structure were obtained. DRX technique determined that all catalysts showed the characteristic planes for alumina and MCM-41 and the MCM 41, as well as for the metallic oxides of the active phases. Surface areas oscillate between 640 and 710  $\text{m}^2/\text{g}$  for these materials. Raman spectroscopy determined that all catalysts showed crystalline molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) and only CATDH25 catalyst presented the NiMo phase. UV vis absorbance allowed to determine the presence of octahedral nickel in the range of 600-800 nm and  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  phase at 330 nm. As for the reaction of hydrodesulfurization for dibenzothiophene, the catalyst that showed the best performance was CATDH25 with a 40% conversion and selectivity toward biphenyl (BP) of 80% while the remaining 20% showed a trend toward cyclohexylbenzene (CHB) since there was no tendency toward bicyclohexyl (BCH). This behavior in HDS of DBT affirms that catalysts followed the route of direct desulphurization (DDS).

## INTRODUCCIÓN

Las regulaciones ambientales para la industria de refinación del petróleo son cada vez más estrictas, principalmente para emisiones de azufre y nitrógeno ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ). Para el año 2010 las normas ambientales en México marcan que, las concentraciones de azufre en las gasolinas deberán de ser de 5 ppm [2].

El petróleo es hoy en día la principal fuente de energía. Es importante mencionar que, las reservas nacionales se refieren específicamente a crudo Maya, el cual, es el petróleo de mayor contenido de azufre y mas abundante que posee el país.

Se ha demostrado que entre los productos azufrados más difíciles de remover de las fracciones intermedias del petróleo son el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados.

En las reacciones de hidrodesulfuración se necesitan de catalizadores que posean buena estabilidad térmica y mecánica así como también de áreas específicas grandes, y sobre todo, que sean capaces de remover las moléculas azufradas complejas, es por eso que, a principios de 1990 investigadores de la compañía Mobil Oil en conjunto con científicos japoneses desarrollaron la familia de materiales llamados M41s, los cuales tienen un sistema de mesoporos regular y áreas específicas de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  con el propósito de ayudar en la obtención de combustibles mas limpios y con la cantidad máxima requerida por las normas ambientales.

La alúmina es el soporte mayormente utilizado en el área de hidrotratamiento a nivel industrial con metales como el Ni, Mo, Co, W o algunos otros metales de transición. Los catalizadores de níquel y molibdeno soportados en alúmina presentan desventajas de áreas específicas pequeñas, pero excelente estabilidad a condiciones severas y debido a sus cualidades han arrojado excelentes resultados principalmente en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), por lo que son los catalizadores industriales actuales.

El fósforo es primordialmente usado como un tercer elemento en catalizadores para hidrotratamiento. Diferentes efectos en la adición del fósforo han sido reportados en la literatura, por ejemplo, se ha demostrado que las propiedades estructurales del catalizador han sido modificadas debido a la presencia del fósforo y que esos efectos dependen de las propiedades del soporte [3-5].

En este proyecto se sintetizaron soportes de MCM-41 modificado con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) preparada por el método sol-gel ya que este método es capaz de crear materiales con mayor resistencia térmica, alta homogeneidad, pureza de los materiales y distribuciones de poro bien definidas, además se prepararon catalizadores utilizando el método de impregnación sucesiva, incorporando de esta manera las fases activas de níquel, molibdeno y fósforo para evaluar su actividad catalítica en una reacción de hidrodesulfuración, tomando como molécula representativa de los compuestos azufrados, el dibenzotiofeno.

## CAPITULO I

### 1. GENERALIDADES

Es prácticamente imposible limpiar el aire, o en particular reducir la contaminación del aire generada por el sector transporte, sin eliminar el azufre de los combustibles. El azufre es por sí mismo un contaminante, pero más importante aún es que el azufre impide la adopción de las principales tecnologías para el control de la contaminación. Ninguna estrategia de reducción significativa de la contaminación del aire puede dar resultado sin reducir el azufre de los combustibles a niveles cercanos a cero.

Las primeras regulaciones sobre especificaciones de los combustibles fueron introducidas en los Estados Unidos y Japón en la década de 1970. Estas regulaciones restringían el uso del plomo en ciertos combustibles. El plomo envenenaba las nuevas tecnologías catalíticas para el control del monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) y los óxidos de nitrógeno (NOx). La gasolina sin plomo fue necesaria para los convertidores catalíticos, instalados por primera vez en modelos del año 1975.

El azufre es el plomo en la actualidad. Como el plomo, las emisiones de compuestos de azufre causan serias preocupaciones en la salud humana y el ambiente. El plomo, como contaminante del aire, es altamente tóxico y puede impactar el crecimiento humano y el sistema nervioso. El azufre se emite como bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y como partículas de sulfato, contaminantes que dañan la salud humana, disminuyen la visibilidad, y propician la acidificación de los ecosistemas. Más importante aún, el azufre inhibe el uso de tecnologías avanzadas para controlar las emisiones de otros contaminantes, incluyendo NOx, HC, CO y partículas (PM).

La reducción de los niveles de azufre en los combustibles hará disminuir las emisiones vehiculares de los precursores del smog fotoquímico y otros contaminantes que ensucian nuestro aire y envenenan nuestros pulmones.

A diferencia del plomo, que es un aditivo del combustible, el azufre es un componente natural del petróleo crudo y ciertos compuestos azufrados pueden ser removidos más fácilmente y con menores costos que otros. Modernizar las refinerías para remover el azufre es caro e incrementa las emisiones de gases de efecto invernadero, a pesar del desarrollo de nuevos catalizadores y de procesos que reducen los requerimientos de energía y los costos. Sin embargo, cuando se comparan estos costos contra el potencial de los beneficios en la

reducción de emisiones vehiculares empleando combustibles de bajo azufre, los estudios muestran que los beneficios rebasan con mucho a los costos.

### **1.1 Petróleo**

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrogeno, además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno; así como algunos metales como el níquel y el vanadio. En esta mezcla coexisten tres fases: sólida, líquida y gaseosa; y se ubica en depósitos de roca sedimentaria. Es un compuesto de origen orgánico, menos denso que el agua y de un olor fuerte y característico. Su color es variable, entre el ámbar y el negro y el significado etimológico de la palabra petróleo es aceite de piedra, por tener la textura de un aceite y encontrarse en yacimientos de roca sedimentaria.

Se extrae de la tierra y después se almacena en grandes depósitos y transportado mediante oleoductos (vía terrestre) o por los grandes barcos petrolíferos (vía marítima) a las partes del mundo donde es necesario. Normalmente se utiliza la palabra crudo para denominar al petróleo sin refinar [6].

### **1.2 Origen del Petróleo**

De entre todas las hipótesis que han tratado de explicar el origen del petróleo la mejor confirmada es la que le atribuye un origen orgánico.

Factores para su formación:

- Ausencia de aire
- Restos de plantas y animales (sobre todo, plancton marino)
- Gran presión de las capas de tierra
- Altas temperaturas
- Acción de bacterias

Desde hace millones de años la flora marina (fitoplancton) convierte el dióxido de carbono en materia vegetal de la que se alimentan innumerables microanimales marinos (zooplancton), en un proceso similar al que ocurre hoy en día. Al morir, los restos de las sucesivas generaciones de este plancton se depositaron en el fondo de los mares y se mezclaron con sedimentos arenosos. Esta materia orgánica inició, bajo presión y por la acción de bacterias anaerobias, un lento proceso de descomposición que dio origen al petróleo. Movimientos geológicos



posteriores permitieron escapar del lecho originario al petróleo formado y emigrar a lo largo de capas permeables, encajadas entre otras impermeables; finalmente el petróleo quedó retenido en fallas anticlinales u otros accidentes de la roca porosa. Se explica así que el petróleo se halle generalmente acompañado de agua salada y que tenga poder rotatorio y pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno. Una descomposición análoga, con menos presión y con bacterias diferentes, es la que ha dado lugar a la formación de carbón a partir de la materia orgánica vegetal.

### **1.3 Tipos de Petróleo**

La presencia en diversas cantidades de cada uno de los elementos químicos (orgánicos e inorgánicos) que componen el petróleo, determinan sus características particulares como el color, densidad, viscosidad, entre otras, las que nos permiten clasificarlo de diferentes maneras. Los tipos de petróleo pueden ser determinados de distintos modos en función al criterio que se desee considerar como predominante, siendo los más comunes: por su composición química, por su densidad y por la presencia de azufre [7].

#### **1.3.1 Por su composición química**

Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en:

- **Parafínico:** cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son muy fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta (usada para obtener solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación.
- **Nafténicos:** siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación.
- **Mixtos:** es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos.

### 1.3.2 Por su densidad

La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”. La densidad es una propiedad física que mide la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. Por ejemplo, si comparamos 1 kg de ladrillos con 1 kg de plumas tendremos que los ladrillos ocuparán un espacio menor que las plumas, y esto se debe a que los ladrillos tienen una mayor densidad, en otras palabras, ocupan una mayor cantidad de masa en un espacio menor. La gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última. La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano (Tabla 1.1).

Los grados API se definen como:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Sg}} - 131.5 \quad (1.1)$$

En donde Sg = gravedad específica a 60 °F.

Tabla 1.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API <sup>[7]</sup>.

| <i>Tipo</i> | <i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Gravedad (°API)</i> |
|-------------|------------------------------------|------------------------|
| Extrapesado | > 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              |
| Superligero | <0.83                              | > 39                   |

Cabe indicar que los petróleos ligeros son también los más requeridos en el mercado, y al mismo tiempo los de mayor precio, ya que los costos tanto de extracción como de refinación son menores en comparación con petróleos pesados. Así, se da una relación directa entre la

gravedad API y la calidad del petróleo, petróleos más ligeros tienen una mayor calidad, y requieren de menores costos para ser aprovechados que aquellos más pesados.

### **1.3.3 Por la presencia de azufre**

Como mencionamos en un inicio, el azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos. Pero su presencia en los hidrocarburos implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final, razón por la cual la presencia de azufre es también un determinante del valor comercial del petróleo. Así, tenemos que el petróleo puede clasificarse de 2 formas:

- Petróleo Dulce (Sweet Crude Oil), es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina.
- Petróleo Agrio (Sour Crude Oil), es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel, dado su menor costo de tratamiento.

### **1.4 Los crudos mexicanos**

México produce tres tipos de crudo: el Maya, crudo pesado, que constituye casi la mitad del total de la producción; el Istmo, crudo ligero, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción; y el Olmeca, crudo extra ligero, aproximadamente la quinta parte del total de la producción. Estos son los principales crudos producidos (Tabla 1.2) y comercializados por nuestro país en el mercado internacional, aunque en realidad se extraen del subsuelo aproximadamente 17 tipos, por tanto, la producción de los 14 remanentes es pequeña comparada con los anteriores [6].

Tabla 1.2. Comparación de propiedades entre petróleos mexicanos  
(Olmeca, Istmo y Maya) <sup>[8-10]</sup>.

| <i>Propiedades</i>           | <i>Olmeca</i> | <i>Istmo</i> | <i>Maya</i> |
|------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| Peso específico              | 0.8261        | 0.8535       | 0.9199      |
| Grado API                    | 39.16         | 33.74        | 22.6        |
| Factor de caracterización K  | 12            | 11.85        | 11.63       |
| Azufre total, % peso         | 0.81          | 1.45         | 3.7         |
| Carbón Ramsbottom, % peso    | 1.62          | 3.92         | 10.57       |
| Cenizas, % peso              | 0.006         | 0.007        | 0.074       |
| Insolubles en nC5, % peso    | 1             | 3            | 15.3        |
| Insolubles en nC7, % peso    | 1             | 2.09         | 11.2        |
| Aceites, % peso              | 89.2          | 89.2         | 72          |
| Parafinas, % peso            | 13.4          | 8.1          | 3.6         |
| Aceite desparafinado, % peso | 75.8          | 81.1         | 68.4        |
| Resinas, % peso              | 10.8          | 7.8          | 12.7        |

#### 1.4.1 Crudo Maya

Extraído desde 1980 de la denominada sonda de Campeche, en el Golfo de México, el crudo Maya se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales y asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación (Tabla 1.3). La gravedad API (22.6 °API) del crudo Maya, no lo identifica como petróleo pesado; sin embargo, así se clasifica por su alto contenido de azufre y a que su viscosidad es mayor a 300 SSU (Segundos Saybolt Universales) a 37.8 °C. [11-12]. Los retos derivados de la refinación de mezclas de crudos con alta proporción de Maya se hacen más complejos debido a la creciente demanda de combustibles ligeros (gasolina y diesel) con especificaciones cada vez más estrictas para proteger el ambiente.

Tabla 1.3. Propiedades del petróleo mexicano Maya pesado en comparación con otro petróleo pesado estándar

| <i>Propiedades<br/>Análisis elemental</i> | <i>Maya pesado<br/>(peso %)</i> | <i>Petróleo pesado estándar<br/>(peso %)</i> |
|---|---------------------------------|--|
| Carbón                                    | 84.7                            | 86.68  |
| Hidrógeno                                 | 10.4                            | 11.3   |
| Nitrógeno                                 | 0.4                             | 0.35   |
| Sulfuros                                  | 3.8                             | 1  |
| Contenido de cenizas                      | 0.05                            | 0.043  |
| Contenido de asfaltenos                   | 15                              | 4.69   |
| Viscosidad (SSF 50 °C)                    | 376                             | 112  |
| Grado API                                 | 11.5                            | 14.7   |

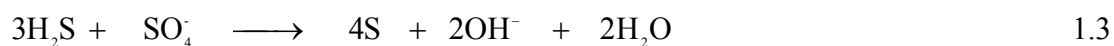
### 1.5 Origen del azufre

El azufre proviene principalmente de la descomposición de residuos orgánicos y se observa que, a lo largo del tiempo y de su enterramiento, los crudos de petróleo pierden su azufre bajo forma de H<sub>2</sub>S, que se encuentra en el gas asociado, quedando disuelta una pequeña parte en el líquido. Otro origen posible del H<sub>2</sub>S es la reducción de los sulfatos por el hidrogeno bajo la acción de bacterias del tipo *desulforibrio desulfuricans* (ec. 1.2).

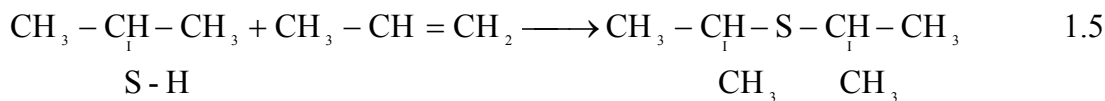
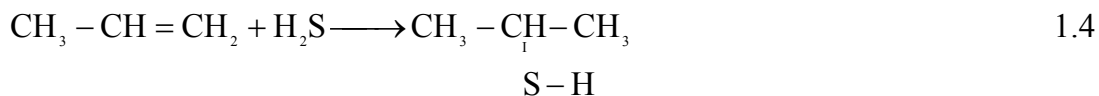


El hidrogeno proviene del crudo y los iones sulfatos están presentes en las rocas del yacimiento.

El H<sub>2</sub>S así formado puede reaccionar sobre los sulfatos o los componentes de la roca almacén para formar azufre (ec. 1.3), que queda en suspensión o que, según las condiciones de presión, de temperatura y del periodo de formación del yacimiento, puede reaccionar con los hidrocarburos para dar los compuestos sulfurados.



Por otra parte, el H<sub>2</sub>S puede reaccionar con los hidrocarburos olefínicos formando así tioles y sulfuros (ec. 1.4 y 1.5).



Estas reacciones pueden explicar la ausencia de olefinas en los crudos. Su presencia solo ha sido detectada en crudos con bajo contenido de azufre.

## 1.6 Clasificación de los compuestos azufrados

En la práctica se mide la cantidad de azufre total (bajo todas las formas) contenida en los crudos determinando la cantidad de SO<sub>2</sub> formada por la combustión de una muestra de crudo y se tiene en cuenta esta cantidad para evaluar su precio. Los compuestos sulfurados se clasifican en los siguientes grupos químicos.

### 1.6.1 Azufre libre S

Raramente presente en los crudos, pero puede encontrarse en suspensión o disuelto. El crudo de Goldsmith (Texas, Estados Unidos) es el más rico en azufre libre (1% en peso, para un contenido de azufre total de 2.17%). Proviene de los componentes de la roca almacén por reducción de los sulfatos (reacción 1.2).

### 1.6.2 Sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S

Se encuentra con los gases del yacimiento y disuelto en pequeña proporción en el crudo (<50 ppm en peso), pero se forma en el curso de las operaciones de refino (cracking catalítico, hidrodesulfuración, cracking térmico) o por descomposición térmica de hidrocarburos sulfurados en el curso de la destilación. En los años 50 se distinguían los crudos corrosivos (sour) de los crudos no corrosivos (sweet). Se clasificaban como corrosivos los crudos que contenían más de 6 ppm de H<sub>2</sub>S disuelto ya que más allá de ese límite se observaba una corrosión sobre las paredes de los tanques de almacenamiento por formación de escamas de sulfuro de hierro pirofórico.

### 1.6.3 Sulfuros

Los sulfuros son químicamente neutros y tienen una estructura lineal o cíclica. Para un mismo número de átomos de carbono, su temperatura de ebullición es más elevada que la de los mercaptanos. Constituyen la mayoría de los hidrocarburos sulfurados de los cortes medios (queroseno y gasóleo). La Figura 1.1 muestra algunos sulfuros identificados en los crudos.

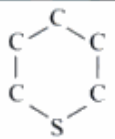
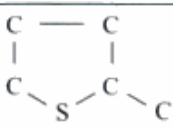
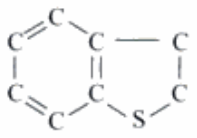

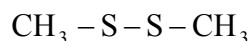
| Nombre                    | Fórmula química   | T. de ebullición (°C) | Corte                  |
|---------------------------|---|-----------------------|------------------------|
| 3 tiapentano              | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  | 92                    | Nafta                  |
| 2 metil -<br>3 tiopentano | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 108                   | Nafta                  |
| Tiaciclohexano            |                                  | 141,8                 | Nafta                  |
| 2 metiltiaciclo-pentano   |                                 | 133                   | Nafta                  |
| Tiaindano                 |                                | 235,6                 | Queroseno              |
| Tiabicicloctano           |                                | 194,5                 | Queroseno<br>y gasóleo |

Figura 1.1 Sulfuros identificados en los crudos.

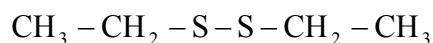
### 1.6.4 Disulfuros

Estos productos son difíciles de separar y es la razón por la que muy pocos se han podido identificar:

- Disulfuro dimetílico (2,3 ditiobutano)



- Disulfuro dietílico (2,3 ditiohexano)



Solo recientemente se ha comenzado a poder identificar productos más complejos del tipo trinaftenodifenildisulfuro.

### 1.6.5 Tiofeno y derivados

La presencia del tiofeno y de sus derivados en los crudos fue detectada en 1899, pero hasta 1953, fecha en la que los metiltiofenos fueron identificados en el queroseno, se creía que provenían de la degradación de los sulfuros en el curso de las operaciones del refino. Hasta que su presencia dejó de plantear dudas tras la identificación de los benzotiofenos y de sus derivados (Figura 1.2) y mas recientemente los naftenobenzotiofenos en los cortes pesados. La mayor parte del azufre contenido en un crudo se encuentra concentrada en los cortes pesados y en los residuos, bajo forma de compuestos sulfurados de hidrocarburos de tipo naftenofenantreno, naftenoantraceno o bajo forma de benzotiofenos, es decir, moléculas con uno o varios ciclos nafténicos y aromáticos y que encierran frecuentemente un solo átomo de azufre.


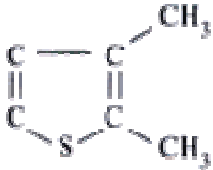
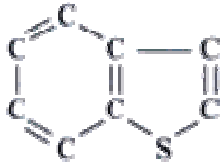
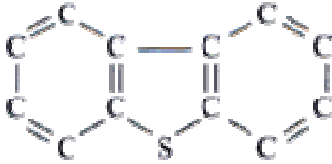
| Nombre         | Fórmula química   | T. de ebullición (°C) | Corte                |
|----------------|---|-----------------------|----------------------|
| Tiofeno        |  | 84                    | Nafta                |
| Dimetiltiofeno |  | 141,6                 | Nafta<br>y Queroseno |
| Benzotiofeno   |  | 219,9                 | Queroseno            |
| Dibenzetiofeno |  | 300                   | Gasóleo              |

Figura 1.2 Derivados tiofénicos identificados en los crudos.



## 1.7 Hidrotratamiento

El tratamiento con hidrógeno o hidrotratamiento es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos haciéndolos reaccionar con hidrógeno. La estabilización implica la conversión de los hidrocarburos insaturados tales como olefinas, diolefinas inestables formadoras de goma, a materias saturadas tales como parafinas. Los elementos insaturados eliminados mediante tratamiento con hidrógeno incluyen al azufre, el nitrógeno, el oxígeno, los haluros y las trazas de metales.

Aunque hay alrededor de 30 procesos de tratamiento con hidrógeno disponibles para la concesión de licencia [13], la mayoría de ellos tienen esencialmente el mismo diagrama de flujo para una aplicación dada. La Figura 1.3 muestra una unidad característica de hidrotratamiento.

El aceite de alimento se mezcla con gas rico en hidrógeno antes o después de precalentarse a la temperatura adecuada de entrada del reactor. La mayoría de reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de los 430 °C para minimizar el craqueo y la alimentación se calienta generalmente a temperaturas entre 260 y 430 °C. El aceite de alimento combinado con el gas rico en hidrógeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo. El hidrógeno en presencia del catalizador de óxido metálico reacciona con el aceite para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados y metales libres. Los metales permanecen en la superficie del catalizador, mientras que los otros productos abandonan el reactor con la corriente de hidrógeno-aceite. El efluente del reactor se enfría antes de entrar en el separador para separar el aceite del gas rico en hidrógeno. El aceite se agota de cualquier H<sub>2</sub>S remanente y de las colas ligeras en una columna de agotamiento. El gas se trata para eliminar al sulfuro de hidrógeno y se recicla al reactor.

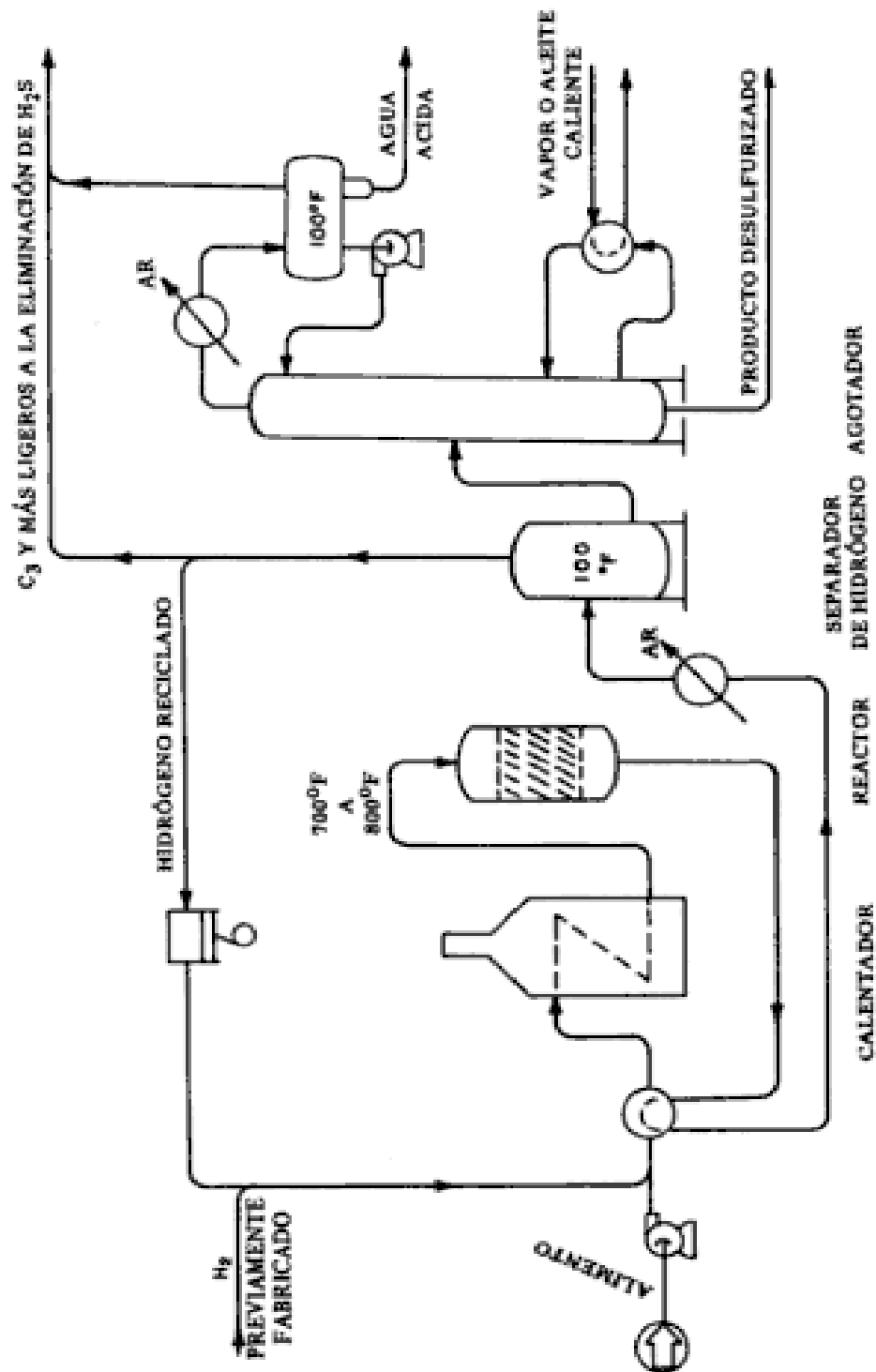


Figura 1.3 Desulfurador con hidrógeno catalítico [13].

### 1.7.1 Reacciones

Las reacciones de hidrotratamiento son muy importantes en la industria del refino del petróleo. Se emplean, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión (reformado catalítico, FCC, etc) o para mejorar la calidad de los productos finales. La mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización [14]. Así, las naftas se hidrotratan para eliminar azufre, nitrógeno y metales, que son venenos de los catalizadores de reformado; el proceso de reformado es fundamental en la producción de gasolina, aromáticos e hidrógeno. El queroseno se somete a un proceso de hidrotratamiento para eliminar el azufre y saturar olefinas y aromáticos, previamente a su utilización como combustible de aviación. El gasoil sufre un proceso similar al queroseno para eliminar el azufre y el nitrógeno. El gasoil de vacío, que alimenta el FCC (fuente importantísima de gasolinas en la actualidad), también se hidrotrata en algunas ocasiones para mejorar el rendimiento de la unidad y eliminar las emisiones de azufre y nitrógeno. Los aceites lubricantes se hidrogenan para mejorar su viscosidad, color y estabilidad. Y, por último, los residuos (combustible atmosférico y de vacío) también se someten, aunque en mucha menor proporción que los destilados anteriores, a procesos de hidrotratamiento para obtener combustibles de bajo contenido de azufre y mejorar la conversión de fondo.

Las reacciones características (Figura 1.4) son:

1. Desulfuración o hidrodesulfuración (HDS):

- Mercaptanos:  $\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Sulfuros:  $\text{R}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Disulfuros:  $(\text{RS})_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$
- Tiofenos: 
$$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{HC} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$$

2. Desnitrogenación o hidrodesnitrogenación (HDN):

- Pirrol:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3$
- Piridina:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$

## 3. Desoxidación o hidrodesoxigenación (HDO):

- Fenol:  $C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$
- Peróxidos:  $C_7H_{13}OOH + 3H_2 \longrightarrow C_7H_{16} + 2H_2O$

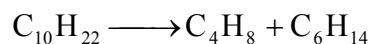
## 4. Deshalogenación:

- Cloruros:  $RCl + H_2 \longrightarrow RH + HCl$

## 5. Hidrogenación:

- Pentano:  $C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12}$
- Desaromatización o hidrodesaromatización (HDA): saturación de aromáticos a naftenos:  $C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$

## 6. Craqueo con hidrógeno o hidrodesintegración (HYD):



## 7. Desmetalización o hidrodesmetalización (HDM).

Esta acción ocurre, en parte, cuando los metales, como el níquel y el vanadio, se depositan en los poros de la superficie del catalizador empleado.

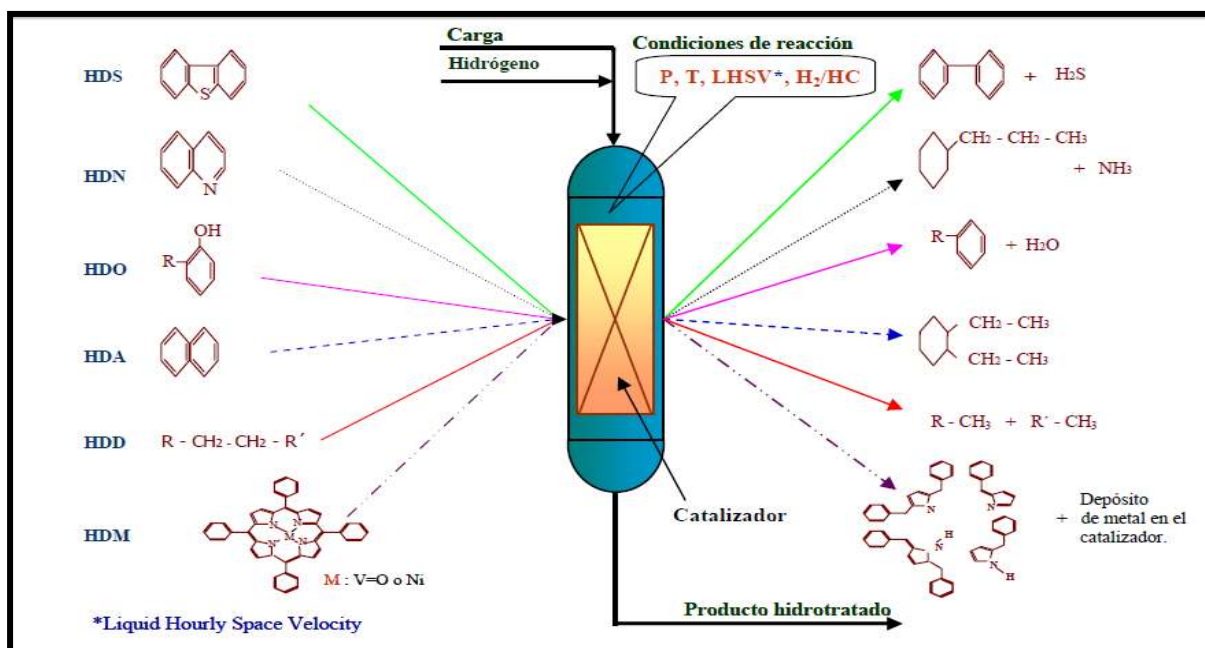


Figura 1.4 Reacciones características del proceso de hidrotratamiento.

La presencia en mayor o menor grado de cada una de las reacciones anteriores, dependen de las condiciones de operación (como son la presión y temperatura), el tipo de crudo y del catalizador que se emplea. Los requerimientos de hidrógeno son de dos a diez veces la cantidad de hidrogeno requerida estequiometricamente. Todas las reacciones son exotérmicas, por ejemplo para la eliminación de nitrógeno se requiere condiciones de operación más enérgicas que las de la desulfuración.

La facilidad de la desulfuración depende del tipo de compuesto. Los compuestos de bajo punto de ebullición se desulfuran más fácilmente que los de alto punto de ebullición. La dificultad de la eliminación de azufre aumenta en el orden de parafinas, naftenos y aromáticos. Como puede verse por lo anteriormente expuesto, los procesos de hidrotreamiento son de una importancia crucial en el esquema de una refinería y, además, su importancia crece día a día, debido fundamentalmente a la necesidad de procesar cargas más pesadas y a exigencias medioambientales.

### **1.8 Proceso de Hidrodesulfuración**

El proceso de hidrodesulfuración de petróleo consiste en hacer reaccionar un corte o fracción de petróleo (desde nafta ligera hasta residuo de vacío) con hidrógeno, en presencia de un catalizador de óxido metálico a condiciones severas de presión y temperatura, con el fin de remover azufre (formando  $H_2S$ ), nitrógeno y trazas de metales pesados como níquel y vanadio (Ni, Va), desintegrar compuestas de alto peso molecular e hidrogenar (saturar) compuestos insaturados (compuestos con enlaces dobles) para reducir el contenido de aromáticos y olefinas (compuestos altamente volátiles, tóxicos y reactivos para la formación de ozono en la atmósfera).

El gas resultante del proceso de hidrodesulfuración es enviado a una planta recuperadora de azufre, en la cual se realiza la eliminación de  $H_2S$ . Esta eliminación consiste primeramente en separar el  $H_2S$  del gas mediante un proceso de endulzamiento, basado en la absorción en soluciones acuosas de aminas; la solución rica en sulfhídrico se regenera por agotamiento con vapor para recircularse a la torre de absorción, y el  $H_2S$  separado se envía al proceso Claus donde primeramente se realiza una combustión parcial del mismo para regenerar una

proporción adecuada de  $H_2S$  y  $SO_2$  que posteriormente se hacen reaccionar catalíticamente para generar azufre elemental [15]. Es un hecho que al aumentar el peso molecular de la fracción a tratar, aumenta su punto de ebullición y su contenido de azufre; esto implica que el hidrotratamiento deberá efectuarse a condiciones de operación más severas (Figura 1.5).

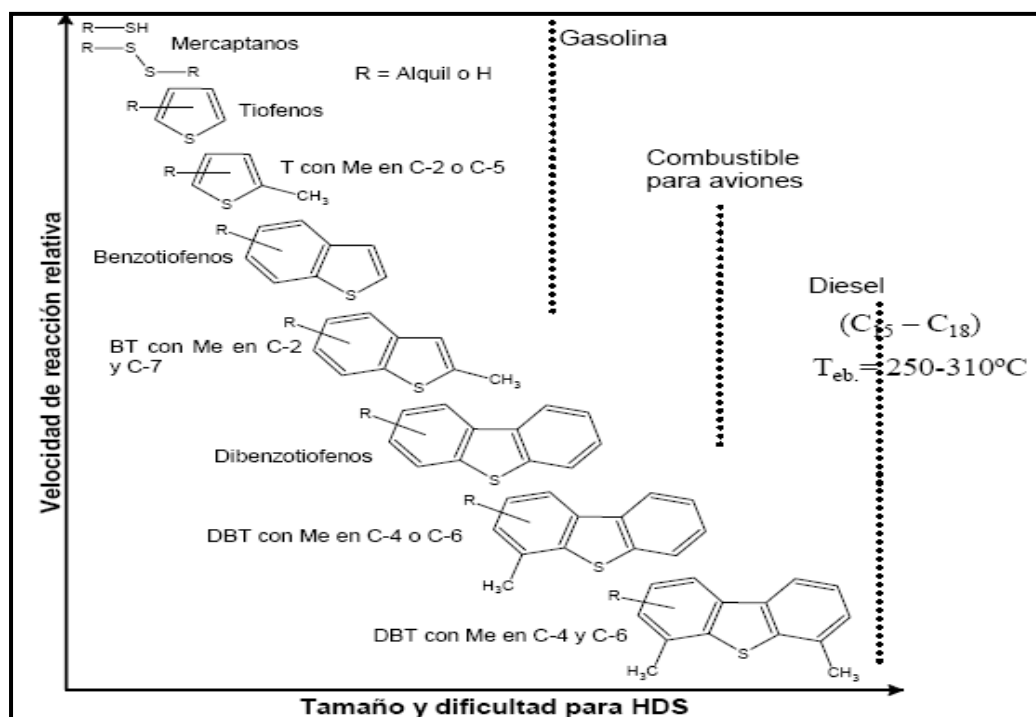


Figura 1.5 Compuestos azufrados presentes en diferentes fracciones del petróleo. Al aumentar el contenido de azufre más severas deberán ser las condiciones de HDS.

El proceso de hidrotratamiento se mantiene en auge debido a las crecientes necesidades de eliminar el azufre y otros contaminantes presentes en diversas fracciones del petróleo, ya que originan diferentes problemas.

Principales razones para eliminar el azufre de las fracciones del petróleo:

- Para reducir o eliminar la corrosión durante las operaciones de refinación, manejo o almacenamiento de las fracciones que se obtengan.
- Para mejorar las condiciones de combustión y de esa manera cumplir con las normas y regulaciones ambientales.

- Para favorecer el desempeño (octanaje), resistencia a la formación de gomas y la estabilidad de color de las gasolinas.

Para evitar el envenenamiento del catalizador de procesos subsecuentes.

### 1.8.1 Tipos de Cargas a las plantas hidrodesulfuradoras.

En la tabla 1.4 se aprecia el propósito de hidrodesulfurar cada una de las cargas que se emplean en los procesos de hidrodesulfuración.

Tabla 1.4 Tipos de carga empleados para hidrodesulfuración <sup>[16]</sup>.

| <i>Tipo de Carga</i> | <i>Propósito</i>   |
|----------------------|--|
| Nafta                | Eliminación de azufre para utilizarla como carga a reformación catalítica. |
| Querosinas y diesel  | Bajos niveles de azufre para disminuir la contaminación ambiental.         |
| Destilados de vacío  | Reducción de azufre para preparar cargas a desintegrado catalítico (FCC).  |
| Residuos             | Reducción de azufre en combustibles.                                       |

Las plantas hidrodesulfuradoras que operan en la actualidad en la industria de refinación nacional tratan con las siguientes cargas:

- Nafta (incluye a las naftas ligeras y las gasolinas provenientes de las plantas de hidrodesulfuración de destilados intermedios).
- Destilados intermedios del petróleo (como son la turbosina, querosina y diesel).
- Destilados de alto punto de ebullición (como son el gasóleo atmosférico o primario y el gasóleo de vacío, ligero y pesado).
- Residuos (Residuo de vacío y mezcla de gasóleos y aceites lubricantes).

## 1.9 Condiciones de operación

Las condiciones de operación dependen del tipo de carga a tratar, pero debe considerarse como regla general que la severidad de tratamiento debe incrementarse cuando aumenta la temperatura media de destilación de la carga, ya que también se incrementa la concentración de compuestos de azufre difíciles de remover. Las condiciones de operación menos severas se aplican a las naftas, seguidas por los destilados intermedios y las más severas para las fracciones pesadas.

Las principales condiciones de operación en el hidrotreatmento catalítico se observan en la tabla 1.5.

Tabla 1.5 Condiciones de operación en hidrodeshulfuración.

| <i>Condiciones de operación</i>                   | <i>Nafta primaria</i> | <i>Destilados intermedios*</i> | <i>Residuos</i> |
|---|-----------------------|--------------------------------|-----------------|
| Presión, bar                                      | 28 – 35               | 54 – 70                        | 55 - 190        |
| Temperatura, °C                                   | 280 – 320             | 340 – 380                      | 380 - 425       |
| LHSV, h <sup>-1</sup>                             | 6 – 10                | 1.5 – 305                      | 0.2 – 1.0       |
| Relación H <sub>2</sub> /HC, ft <sup>3</sup> /bbl | 300 – 600             | 1800 – 2000                    | 2000 - 10000    |
| Vida del catalizador, años                        | 10                    | 6 – 10                         | ½ - 1           |

\*Turbosina, Querosina, Gasóleo ligero primario.

El grado de desulfuración de cualquier tipo de carga es función directa de los siguientes parámetros básicos:

### 1.9.1 Presión

El efecto de la presión está directamente relacionado con el efecto de la composición del gas de recirculación y la relación hidrógeno/hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC). Al aumentar la presión se incrementa hasta cierto grado la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, la conversión de aromáticos y la saturación de olefinas, además, se tendrá un efecto favorable para la disminución del depósito de carbón en el catalizador gracias a la alta presión parcial de hidrógeno, esencial para llevar a cabo las reacciones de hidrodeshulfuración. La Tabla 1.6



muestra que la presión puede variar desde un valor de 14.7 - 24.5 bar cuando se desulfura una nafta, hasta 172 bar cuando se desulfura un residuo de vacío.

Tabla 1.6 Presiones de operación por tipo de carga.

| <i>Carga</i>     | <i>Presión Total<br/>(bar)</i> | <i>Presión parcial de H<sub>2</sub><br/>(bar)</i> |
|------------------|--------------------------------|---|
| Nafta            | 15 – 25                        | 6 – 9   |
| Diesel           | 34 – 69                        | 25 – 44   |
| Residuo de vacío | 118 – 172                      | 98 – 147  |

### 1.9.2 Temperatura

El efecto de un incremento de la temperatura de reacción aumenta la velocidad de reacción y por lo tanto, el nivel de desulfuración. A temperaturas inferiores a 280 °C las velocidades de reacción tienden a disminuir y arriba de 410 °C ocurren reacciones indeseables generando de, ligeros a excesivos depósitos de carbón sobre el catalizador [16].

Como resulta obvio, las cargas ligeras son fácilmente desulfuradas a baja temperatura de operación, la cual se incrementa en función directa con el rango de ebullición de la carga a tratar, es decir, la temperatura debe mantenerse lo mas baja posible pero manteniendo el nivel de actividad requerido, y así poder mantener la cantidad de carbón al mínimo y retardar la desactivación del catalizador. Sin embargo, la temperatura se debe incrementar progresivamente para compensar la pérdida de actividad por agotamiento del catalizador.

### 1.9.3 Espacio de velocidad (LHSV)

El espacio de velocidad controla el tiempo de residencia de los reactivos en el lecho catalítico; cuando se manejan fracciones ligeras se tienen tiempos de residencia menores, comparados con los necesarios para fracciones pesadas. Manteniendo el resto de las condiciones constantes, el del espacio de velocidad provoca una disminución en el grado de desulfuración

del proceso. Este efecto negativo, puede contrarrestarse, aumentando la temperatura del reactor y/o la presión parcial del hidrógeno. Valores típicos del espacio de velocidad para operaciones severas están en el intervalo de 3-6 h<sup>-1</sup>, y para severidades aun mayores entre 0.8-2.0 h<sup>-1</sup>.

El espacio de velocidad (LHSV) se expresa como el volumen de carga por el tiempo entre el volumen del catalizador.

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Flujodecarga}(V/t)}{\text{Volumendecatalizador}(V)} = t^{-1} \quad (1.6)$$

#### 1.9.4 Relación hidrógeno/hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC)

A un mayor valor de relación se obtiene un menor deposito de carbón sobre el catalizador, aumentando con ello la vida de éste, hasta un cierto limite; dado por las condiciones de operación y contaminantes de la carga. La presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción, sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de azufre que incrementa el consumo de hidrógeno. En la figura 1.6 se muestra gráficamente el efecto de las variables de operación sobre la remoción de azufre en el proceso de hidrodesulfuración.

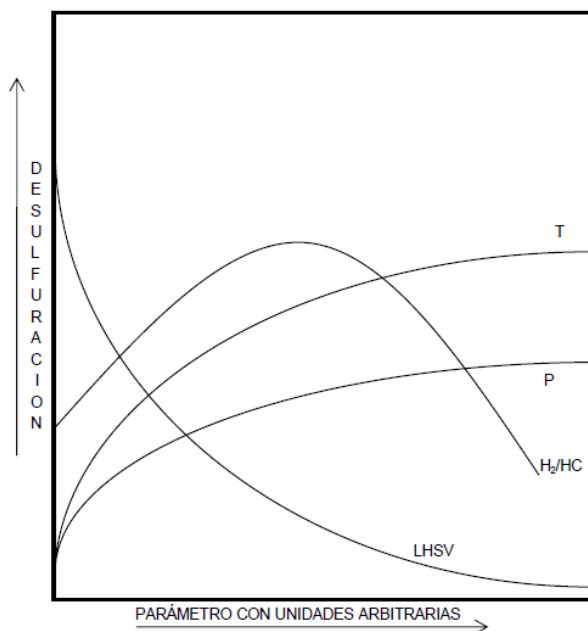


Figura 1.6 Efecto de las variables del proceso de hidrodesulfuración.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Modelos cinéticos para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT)

El contenido de diversas especies de azufre y su relativa reactividad en los procesos convencionales de hidrodesulfuración para algunos combustibles ya se ha reportado [17-18], esto, junto con la combinación secuenciada de las técnicas de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (CLAE), cromatografía de gases, ya sea con espectrómetro de masas (GC-MS) y/o detección de emisión atómica (GC-AED), los cuales emplean detectores específicos para compuestos de azufre y nitrógeno, han permitido la identificación de la mayoría de las especies de azufre individuales [17,19], y debido a ello es posible dar un seguimiento a la cinética de desaparición de ellos durante las reacciones de hidrotratamiento en los catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los primeros intentos para el modelamiento cinético del hidrotratamiento están referidos a la hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos, por ser los más refractarios [20-21]. Ecuaciones de velocidad para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se han reportado por diversos grupos de investigación [22-23]. Si bien estos trabajos desarrollan las expresiones de velocidad, en algunos casos se hacen simplificaciones que no consideran de manera completa la trayectoria de reacción, los efectos directos de los subproductos en estas mismas, agrupan los productos de reacción y/o las condiciones de operaciones están lejos de aquellas del proceso industrial.

Recientemente trabajos relacionados con la hidrodesulfuración de alquil dibenzotiofenos, han establecido la cinética de reacción de 4-metil- y 4,6-dimetil dibenzotiofeno considerando expresiones desde la ley de potencias hasta aquellas de tipo Hougen-Watson [24-25].

Como un intento para explicar las trayectorias de reacción para llevar a cabo la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y alquildibenzotiofenos la literatura presenta algunas consideraciones de trayectoria relacionadas con la formación de intermedios en esta reacción,

así como también para una mejor comprensión del papel de los promotores en los catalizadores de hidrotreatmento y en el efecto de los grupos metilo en la molécula de dibenzotiofeno [26-27].

La reactividad a la hidrodesulfuración de los compuestos tiofénicos presentes en los destilados medios y ligeros se puede observar en la tabla 2.1. De las constantes de velocidad mostradas en esta tabla se observa que la reactividad disminuye a medida que el impedimento estérico en la molécula aumenta.

Tabla 2.1 Orden de reactividad de los compuestos azufrados en la hidrodesulfuración <sup>[28]</sup>.

| <i>Compuesto</i>   | <i>Constante de velocidad de Primer Orden<br/>(m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup> de catalizador)</i> |
|--------------------|---|
| Tiofenos           | 1.389 E-03  |
| Benzotiofenos      | 8.056 E-04  |
| Benzonaftotiofenos | 1.611 E-04  |
| Dibenzotiofenos    | 6.111 E-05  |

Xiaoliang Ma y col. así como también Whitehurst D. D. y col. soportan este concepto, agrupando los compuestos azufrados principalmente en 4 grupos. La tabla 2.2 presenta las velocidades de reacción de pseudo primer orden para estos grupos, donde la reactividad nuevamente disminuye a medida que el impedimento estérico de las moléculas de azufre aumenta [18,29].

Tabla 2.2 Velocidades de reacción de pseudo primer orden para diferentes compuestos azufrados <sup>[18,28-29]</sup>.

| <i>Grupo de compuesto azufrado</i>  | <i>Constante de velocidad de reacción de pseudo primer orden (s<sup>-1</sup>)</i> |
|---|---|
| La mayoría de Alquil Benzotiofenos, excepto C <sub>3</sub> -BT-4, C <sub>4</sub> -BT-7 y C <sub>7</sub> -BT-1.                                  | > 0.0017  |
| C <sub>3</sub> -BT-4, C <sub>4</sub> -BT-7 y C <sub>7</sub> -BT-1, DBT y Alquilados Homólogos del DBT sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6 | 0.00057 – 0.0017  |
| Alquil DBT con un grupo alquilo ya sea en la posición 4 ó 6   | 0.000217 – 0.00057  |
| Alquil DBT con dos grupos alquilo en la posición 4 y 6  | 0.000083 – 0.00022  |

## 2.2 Mecanismos de reacción

Es bien conocido que sobre catalizadores típicos sulfurados, el azufre es removido a través de dos trayectorias de reacción paralelas, la primera reacción es conocida como hidrogenólisis ó desulfuración directa (DDS) en la que el azufre se remueve de manera directa por el rompimiento del enlace del azufre y el átomo de carbono (C-S) para formar el producto tipo bifenilo (BP) y el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S). La segunda reacción se ha designado como hidrogenación (HYD), debido a que los anillos de la molécula conteniendo el azufre son primero hidrogenados para posteriormente eliminar el azufre vía desulfuración directa (DDS). También reacciones laterales ocurren durante el hidrotreatmento, la hidrodeseintegración e hidrogenación de compuestos insaturados, siendo estas responsables del incremento en el consumo del hidrógeno. Con base en estas trayectorias es posible determinar las expresiones de velocidad representando el comportamiento de los principales productos de reacción en este proceso. Algunos investigadores en sus trabajos de hidrodeseintegración, definen sus expresiones de velocidad en términos del esquema de reacción observado en la figura 2.1. La

formación y selectividad de los productos de reacción depende de las condiciones de operación y del tipo de catalizador utilizado, así como también de la concentración de  $H_2S$  presente en la mezcla de reacción.

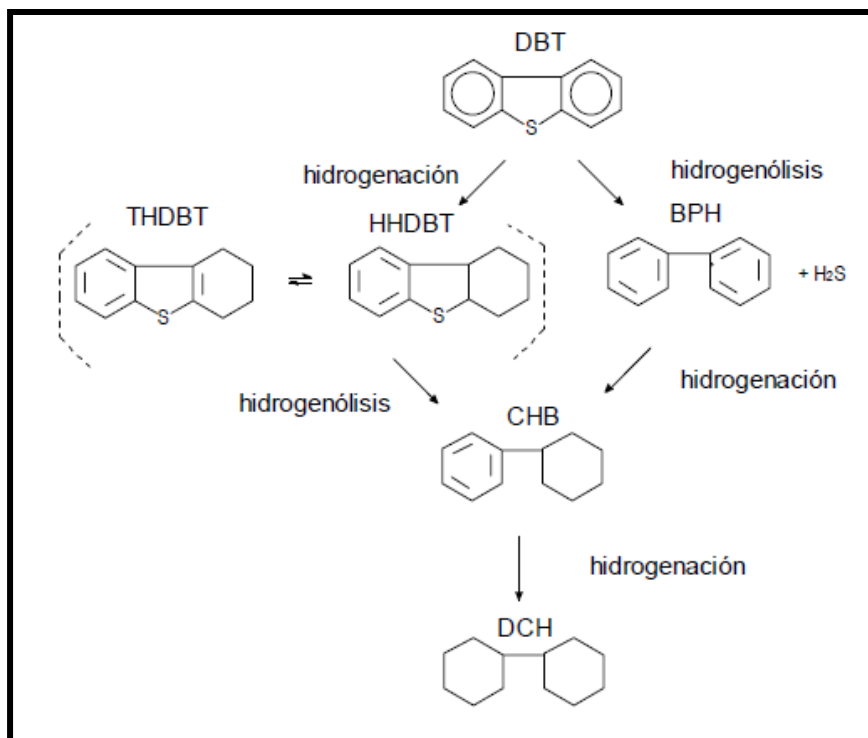


Figura 2.1 Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno <sup>[25]</sup>.

Del análisis del mecanismo de reacción y el examen de diversas ecuaciones de velocidad, la cinética de las dos reacciones primarias se representa por las siguientes expresiones de velocidad de reacción:

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k'_H K_{\text{DBT,H}} K_{\text{H}_2,\text{H}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S,H}} C_{\text{H}_2\text{S}})^2 (1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad 2.1$$

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k' K_{\text{DBT,HG}} K_{\text{H}_2,\text{HG}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT,HG}} C_{\text{DBT}})} \quad 2.2$$

En estas expresiones se aprecia que la concentración del  $\text{H}_2\text{S}$  solo tiene efecto en la reacción de desulfuración directa DDS (hidrogenólisis), por lo que un incremento en dicha concentración provoca la disminución de la rapidez de reacción para la hidrodesulfuración de manera directa (DDS).

La figura 2.2 muestra el mecanismo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno propuesto por Bataille F., y col.

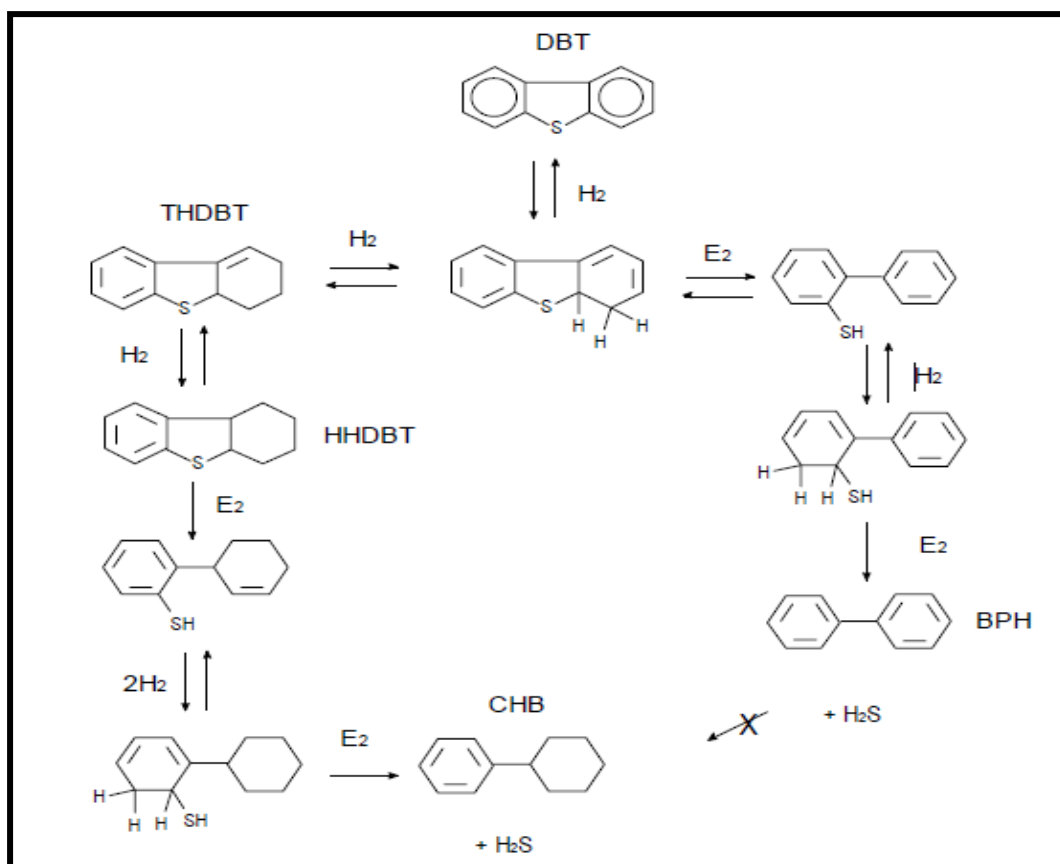


Figura 2.2 Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en CoMo o NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26].

En este mecanismo se observa que el bifenilo y el tetrahidrodibenzotiofeno son los productos primarios desde el dibenzotiofeno, además de que bajo condiciones de hidrodesulfuración el bifenilo no es convertido fácilmente hacia ciclohexilbenceno, lo cual se contradice con el mecanismo propuesto por Vanrysselberghe V. & Froment G. F [25]. También se observa que

para la trayectoria de hidrogenación el rompimiento del segundo enlace no requiere que el segundo anillo aromático sea totalmente hidrogenado produciendo de esta manera cicloheptilbenceno en lugar de llegar hasta dicitclohexilo.

La mayor contribución de ambas trayectorias a la desulfuración depende del tipo de catalizador a utilizar, cuando se trata de catalizadores monometálicos como el Mo, la trayectoria dada por la hidrogenación (HYD) es la predominante, mientras que para catalizadores promovidos CoMo o NiMo la desulfuración directa (DDS) es la trayectoria principal.

### **2.3 Catalizadores de hidrodesulfuración.**

Los catalizadores desarrollados comprenden a los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel y óxidos de vanadio [29]. Los catalizadores de óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina son los de uso más general hoy en día, ya que han probado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento. El nitrógeno es más difícil de eliminar normalmente de las corrientes de hidrocarburo que el azufre y cualquier tratamiento que reduzca el exceso de concentración de nitrógeno a un nivel satisfactorio, eliminará efectivamente el exceso de azufre. Los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno ó de níquel-molibdeno con soporte de alúmina, son los más eficaces. Los catalizadores que contienen níquel requieren generalmente una activación por presulfuración mediante disulfuro de carbono, mercaptanos, o sulfuro de dimetilo antes de que se lleven a la temperatura de reacción; sin embargo, algunas refinerías activan estos catalizadores mediante inyección de los productos químicos sulfurantes a la alimentación durante la puesta en marcha [30]. La reacción de sulfuración es fuertemente exotérmica y se debe tener cuidado para prevenir temperaturas excesivas durante la activación. El catalizador juega un papel muy importante para la remoción de los contaminantes, por lo que el diseño de nuevos prototipos catalíticos es indispensable para el tratamiento de una carga específica. Las principales características que deben presentar los catalizadores para el hidrotratamiento de cargas pesadas son buena



estabilidad y actividad, por lo que la distribución de poros y la dispersión de los metales activos son primordiales para lograr este propósito, sobre todo cuando las cargas utilizadas son crudos pesados o residuos de petróleo [31-33].

La dependencia de cargas pesadas y de los asfaltenos para su mayor conversión radica principalmente en el diámetro de poro del catalizador. Bajo las condiciones ordinarias de reacción de un residuo pesado, solamente la mitad de la carga se difunde al catalizador si el diámetro de poro es de 100 Å y toda la alimentación puede difundirse si el diámetro de poro es >250 Å [33]. Por lo que para aumentar la conversión de los asfaltenos se requieren poros de tamaño grande.

La actividad catalítica depende del diámetro de poro, ésta se muestra en la figura 2.3 en donde se aprecia que el diámetro de poro del catalizador no sólo controla la actividad sino también la selectividad. En la HDS, el diámetro óptimo de poro es menor de 150 Å. En la HDM y HDD de asfaltenos el valor óptimo es menor de 250 Å.

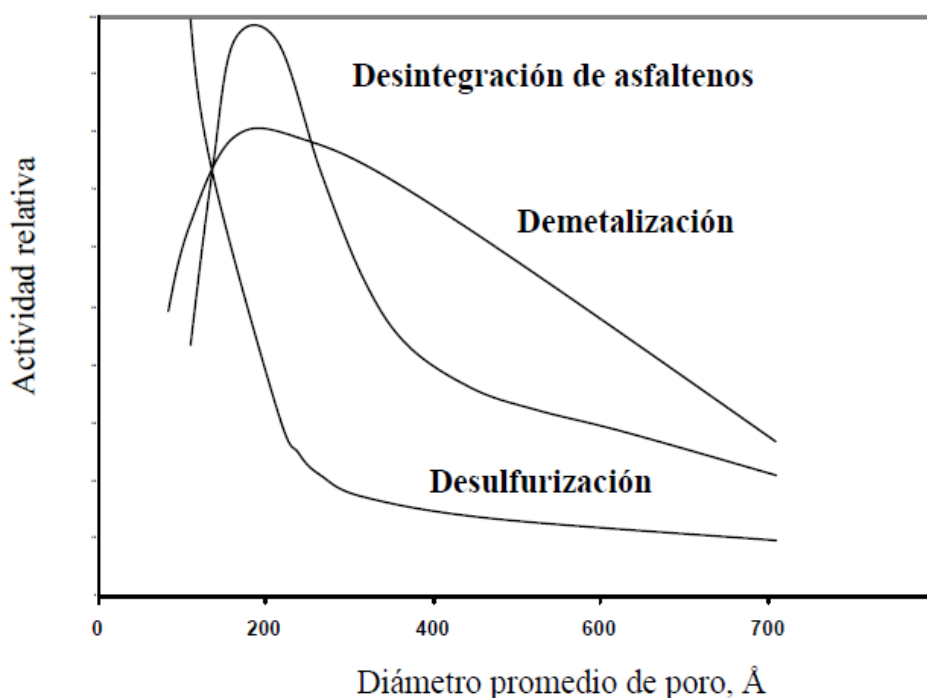


Figura 2.3 Dependencia de la actividad catalítica en el diámetro de poro [33].

## 2.4 Presulfhidración de los catalizadores

Los catalizadores para este tipo de proceso generalmente se forman a base de óxidos metálicos tales como  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{CoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  ó  $\text{WO}_3$ . En esta fase dichos óxidos son activos e inestables y a las condiciones de reacción del proceso, éstos se reducen a su forma metálica y como consecuencia pierden su actividad, por tal motivo, previo a su aplicación, los catalizadores se someten a un procedimiento de presulfhidración, que consiste en transformar los óxidos a sulfuros metálicos mediante condiciones adecuadas de temperatura y presión.

Los sulfuros metálicos presentan una estabilidad y actividad hacia las reacciones de hidrotratamiento. Estas reacciones son exotérmicas y en todas se genera agua. Una descripción más detallada sobre las etapas de presulfhidración de los catalizadores, condiciones de operación, termodinámica de la activación y agentes presulfhidrantes se encuentra reportada en la literatura [34-36].

La combinación de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado propicia una remoción controlada de los contaminantes presentes en la carga para producir productos más limpios. La hidrodesulfuración de crudos pesados y de residuos requiere de condiciones especiales de reacción, además de un catalizador adecuado con alta actividad y estabilidad, ya que la desactivación del mismo será evidente. Estos requerimientos podrían incrementar los costos de procesamiento, y en muchos casos impedir la implementación del proceso de HDS.

El estudio de la desactivación del catalizador bajo condiciones industriales y el efecto de diferentes parámetros del catalizador sobre su actividad y estabilidad pueden tener un impacto importante en la selección del más apropiado para este proceso. Por lo tanto, la eficiencia del proceso depende en gran medida del diseño del catalizador.

## 2.5 Catalizadores mesoporosos M41s.

A comienzos de 1990, científicos de la Mobil Oil Company así como también investigadores Japoneses reportaron la primera síntesis exitosa de nuevos materiales mesoestructurados. Esto llevó al descubrimiento de la llamada familia M41s, la cual es una extensa familia de tamices moleculares mesoporosos que presentan un sistema de mesoporos regular y bien definido, de la cual los miembros más destacados son la MCM-41 (Mobil Crystalline Material) y la MCM-48. El resto de la familia la integran la MCM-50 y un octómero orgánico molecular (compuesto de una mezcla de silica-surfactante) y son muy inestables (figura 2.4) y todas estas fases exhiben patrones de difracción de rayos X bien definidos [37-38]

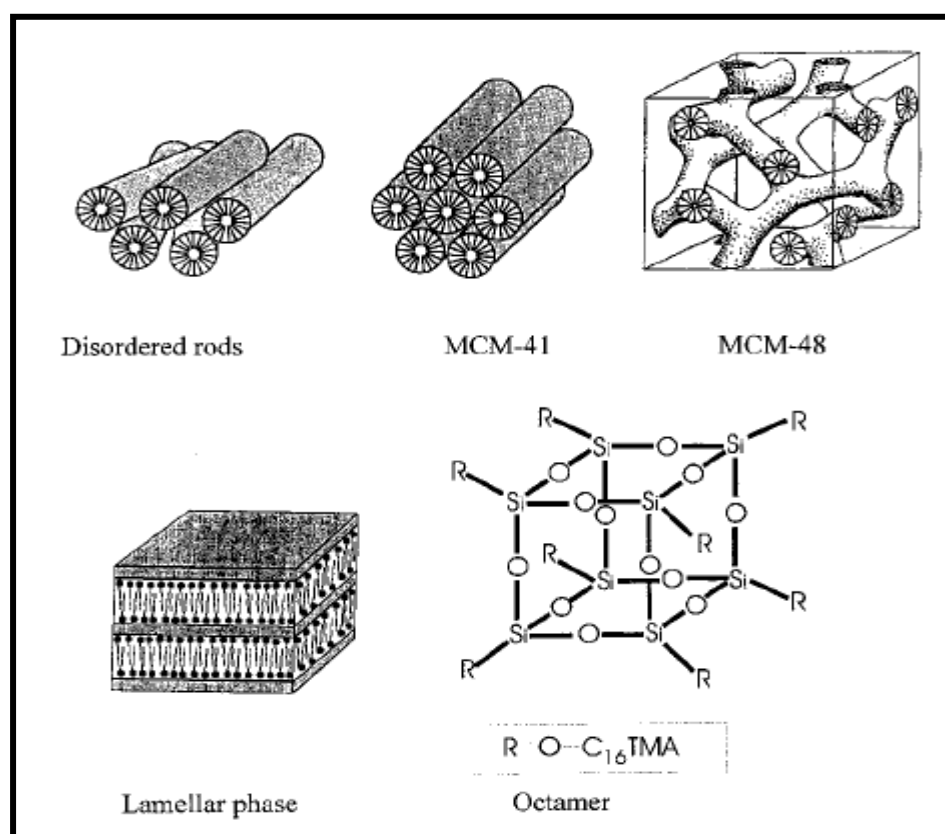


Figura 2.4 Clasificación y fases del complejo M41s. MCM-41 fase hexagonal. MCM-48 fase cúbica. MCM-50 estructura laminar y octómero orgánico fase inestable <sup>[37]</sup>.

Estos materiales poseen canales uniformes y el diámetro de poro puede variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. MCM-41 consiste en un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal. El miembro cúbico de la familia M41S (MCM-48) presenta tamaños de poros similares cuando se usan las mismas condiciones de síntesis que para MCM-41, aunque sus canales se encuentran entrelazados y accesibles en las tres dimensiones [39-41]. Tal sistema regular de canales de gran tamaño ofrece una oportunidad única para preparar nuevos materiales compuestos nanoestructurados con propiedades específicas tal como alta estabilidad térmica, química y mecánica, conductividad eléctrica.

Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales mesoporosos son: su alta área superficial de hasta  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen específico de poros de hasta 1.3 ml/g y una alta estabilidad térmica; todas estas propiedades los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones catalíticas. Dichas propiedades catalíticas pueden ajustarse mediante la introducción de distintos cationes metálicos en red [42]. Los materiales de partida más comúnmente usados para este tipo de síntesis son metasilicato de sodio, silica sol acuosa, Ludox As-30 y aluminato de sodio o sulfato de Al. Actualmente, el tetraetoxisilano (TEOS), libre de sodio y aluminio, es considerado la fuente de silicio más apropiada para la síntesis de MCM.

## **2.6 MCM-41 (Mobil Composition of Matter)**

La MCM41 es una especie silícea amorfa cuyas estructura está constituida por tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  unidos entre sí formando canales hexagonales de un tamaño característico del intervalo de mesoporos [43]. La mesofase hexagonal MCM-41, posee un alto arreglo regular de canales de poros uniformes. La MCM-41 es un material mesoporoso con diámetro de poro entre 20 a 100 Å. Su importancia se basa en su estructura simple y de fácil preparación por lo que ha sido identificado como el modelo de adsorbente mesoporoso mejor disponible para el estudio de características fundamentales de adsorción, tales como efectos de tamaño de poro, histéresis, etc., debido a sus canales de poro cilíndricos/hexagonales relativamente uniformes.

Sin embargo, hay dos obstáculos principales en la aplicación de la MCM-41 como catalizador o soporte catalítico. Los nanocanales unidimensionales y de gran tamaño de la MCM-41 tiene como desventaja la difusión y transporte de reactantes y productos, lo cual limita aplicaciones prácticas en catálisis y separación [44].

La otra desventaja es la baja estabilidad hidrotérmica, por ejemplo las mesoestructuras están inclinadas a degradar en condiciones húmedas a temperaturas elevadas, lo cual es atribuido a lo frágil e incompleto entrecruzamiento de las paredes del poro. La incorporación de heteroátomos en las paredes de la MCM-41 ha sido reportada para alterar el orden estructural y estabilidad hidrotérmica [45].

Las características más importantes de la MCM -41 son las siguientes:

- Formas de poro bien definidas (cilíndricos/hexagonales).
- Efectos de taponamiento de poro despreciable.
- Grandes volúmenes de poro ( $>0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).
- Áreas específicas muy altas ( $700\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Alta reactividad superficial.
- Facilidad de modificación de las propiedades superficiales.
- Estabilidad química
- Sinergia con otros soportes

A pesar de estas ventajas, en muchos de los casos la estabilidad térmica y mecánica de los MCM necesita ser mejorada. Es por esta razón, que en el presente trabajo se estudiará la incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la estructura del soporte MCM-41 para obtener soportes catalíticos con propiedades superficiales y estructurales adecuadas para catalizadores de HDS.

### 2.6.1 Síntesis de la MCM-41

Beck J.S. y col., son los precursores del desarrollo de las mesofases MCM-41 y MCM-48 basados en la descomposición térmica de surfactantes, obteniendo materiales con una distribución de poro en el intervalo de  $15\text{-}100 \text{ \AA}$  y un área específica arriba de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , la MCM-41 con arreglo hexagonal y la MCM-48 con arreglo cúbico. Beck propuso que la MCM-41 se formaba a partir de un cristal líquido, a base del  $\text{SiO}_2$ , el cual correspondía a la

solución acuosa del tensoactivo contenido en la fase hexagonal y que añadido condensa en la fase predeterminada y cuya posterior calcinación eliminaría por completo el agente orgánico, para poder así obtener el material mesoporoso [40]. La obtención de un amplio intervalo de diámetros de poro en la MCM41 según Beck, se puede llevar a cabo, adicionando cierto tipo de moléculas orgánicas en la estructura, los grandes diámetros de poro pueden ser deseables para aplicaciones biológicas o de otro tipo, donde el diámetro de poro bien definido en conexión con un alta área específica representan un tema de análisis para futuras generaciones. Sin embargo, estudios actuales no reportan lo anterior.

Inagaki y col., realizaron un análisis más detallado en la formación de estas mesofases. Observaron la formación de una fase surfactante-silica encapada hasta mezclar los reactantes que, con el tiempo, produjeron una estructura MCM-41. Además, prepararon silicas mesoporosas denominadas FSM-16 de una forma sódica de un polisilicato en capas, kanemita ( $\text{NaHSiO}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y el cation cetil-trimetil amonio (CTA). A pesar de que la FSM-16 es parecida a la MCM-41 en su estructura, las propiedades de adsorción y química de superficie de estos dos materiales son diferentes [46].

Kuroda y col., realizaron la síntesis de un sólido mesoporoso basándose en el método de intercalación de especies también llamado pilareo, y realizaron un intercambio iónico en la superficie de la kanemita que fue la fuente de  $\text{SiO}_2$ , con la incorporación de un agente orgánico, el cual fue el bromuro de cetil-trimetil amonio, también llamado CTAB y obtuvieron un material con arreglo hexagonal de poros altamente ordenado y con áreas específicas aproximadamente de  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los patrones correspondientes de difracción de rayos X para este material son similares a la MCM y sugieren que la síntesis presenta ciertas ventajas, ya que únicamente es necesario una solución de CTAB con una concentración de 3.2% en peso, mientras que para la MCM se necesita una concentración de 25% en peso; además, el intercambio iónico se lleva a cabo en 3 h, a una temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y no es necesario la utilización de autoclaves [47].

X. S. Zhao y col., modificaron químicamente materiales catalíticos mesoporosos de número 41 (MCM-41), usando precursores tanto orgánicos como inorgánicos mediante las técnicas, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia UV visible (UV-vis) y adsorción física de nitrógeno (BET), hidrocarburos (hexano, benceno, acetona y metanol) y vapor de agua. Con la modificación usando agentes orgánicos encontraron que presentan estos materiales una pérdida significativa en la porosidad y en el cambio de forma de las propiedades superficiales (incrementando la hidrofobicidad y decayendo la acidez). Usando la modificación con agentes inorgánicos encontraron que también se observó una pérdida en la porosidad mientras que las propiedades superficiales no fueron alteradas significativamente. Concluyeron que las modificaciones químicas pueden mejorar satisfactoriamente la estabilidad hidrotérmica del material MCM-41 debido al ensanchamiento de la superficie hidrofóbica (con modificadores orgánicos) ó incrementar el espesor de pared (con modificadores inorgánicos) [48].

D. Kumar y col., prepararon materiales MCM-41, MCM-48, MCM-41 análoga y Xerogeles de sílica amorfos, comparándolos con respecto a su área específica, estructura de poro, propiedades estructurales de poro, espesor de pared y su concentración de grupos hidroxilos en la superficie. Encontraron que la porosidad de pared y su espesor de pared se incrementó de la misma manera, tal como, la MCM-41 análoga y el Xerogel de sílica amorfo fue más estable hacia el vapor de agua. La concentración de los grupos hidroxilos en la superficie se incrementó cuando se movió de MCM-41 a los Xerogeles de sílica amorfo de  $3 \mu\text{mol OH por m}^2$  (MCM-41, MCM-48) a  $5-6 \mu\text{mol OH por m}^2$  (MCM-41 análoga) y  $8-9 \mu\text{mol OH por m}^2$  (Xerogel de sílica amorfo). La rehidroxilación de materiales (después de la calcinación a 823 K) resultó en la pérdida de estructura para la MCM-41. En contraste con esto, la MCM-41 análoga retuvo la estructura periódica y la concentración de grupos hidroxil en la superficie [49].

Terrés E. y col., sintetizaron estructuras sílica-mesoporosas de líquidos nanoestructurados basados en CTAB /  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{NH}_4\text{OH}$  y co-solventes polares de cadena corta ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). Reportaron la obtención de nuevas partículas de sílica esféricas con

una distribución radial de nanotubos de pared abierta formados al incluir tensiones superficiales moderadas, constantes dieléctricas de co-solventes como etanol y propanol en el sistema líquido surfactante/H<sub>2</sub>O. Por otro lado, al emplear metanol y acetona se obtuvieron morfologías de partículas elípticas con poros cilíndricos alternos. El elevado momento bipolar de los solventes anteriores juega un rol muy importante en la promoción de la polimerización de las especies sílica en solución, conduciendo a la formación de paredes gruesas de sílica alrededor de 3 nm. Los sólidos compuestos por partículas esféricas presentaron áreas específicas entre 754 y 1050 m<sup>2</sup>/g, mientras que los materiales compuestos por partículas elípticas presentan áreas específicas superiores de 1000 hasta 1561 m<sup>2</sup>/g [1].

Anna Lind y col., prepararon materiales porosos ordenados que poseen tanto mesoporos como microporos, resultado de la aglomeración de partículas esféricas primarias de materiales mesoporosos (MCM-41 y MCM-48), usando la técnica “spray drying”. Una red de poro bimodal altamente interconectada se obtuvo debido a los sistemas de poro internos y externos de la partícula. El embalaje adicional de las aglomeraciones resultó en un arreglo jerárquico de sistema de poro trimodal, donde el primer nivel origina la porosidad de los mesoporos ordenados dentro de las partículas primarias, el segundo nivel es resultado de la porosidad interna de la partícula y el tercer nivel es debido a los vacíos entre los aglomerados. Los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N<sub>2</sub>, porosimetría de mercurio, microscopia de barrido electrónico (SEM), microscopia de transmisión electrónica (TEM) y scattering de rayos X (SAXS) [50].

### **2.6.2 Síntesis biológicas de MCM-41**

El estudio del mecanismo de formación de biosílice en organismos vivos [51-52] se ha desarrollado en los últimos años y como consecuencia ha crecido el interés en la preparación de análogos sintéticos a las proteínas responsables de este proceso. Mediante el uso de química combinatoria se han podido identificar polipéptidos que inducen la formación de sílice en condiciones fisiológicas [53]. Con estos polipéptidos se han preparado recientemente distintas estructuras bidimensionales y tridimensionales de sílice [54]. S. Che y col., utilizaron surfactantes de origen biológico en la preparación de sílice mesoporosa quiral [55]. La substitución de la amina cuaternaria del surfactante utilizado en la síntesis de MCM-41 por el



aminoácido alanina induce quiralidad en la micela responsable de la formación de los mesoporos en el material final como se observa en la Figura 2.5 en la cual la sección A, el surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio forma micelas tubulares que se autoensamblan en superestructuras hexagonales responsables de la formación de mesoporosidad en la sílice MCM-41 y en la sección B el surfactante similar, con el aminoácido alanina como grupo polar, se organiza en estructuras tubulares quirales que permiten preparar réplicas quirales de la MCM-41.

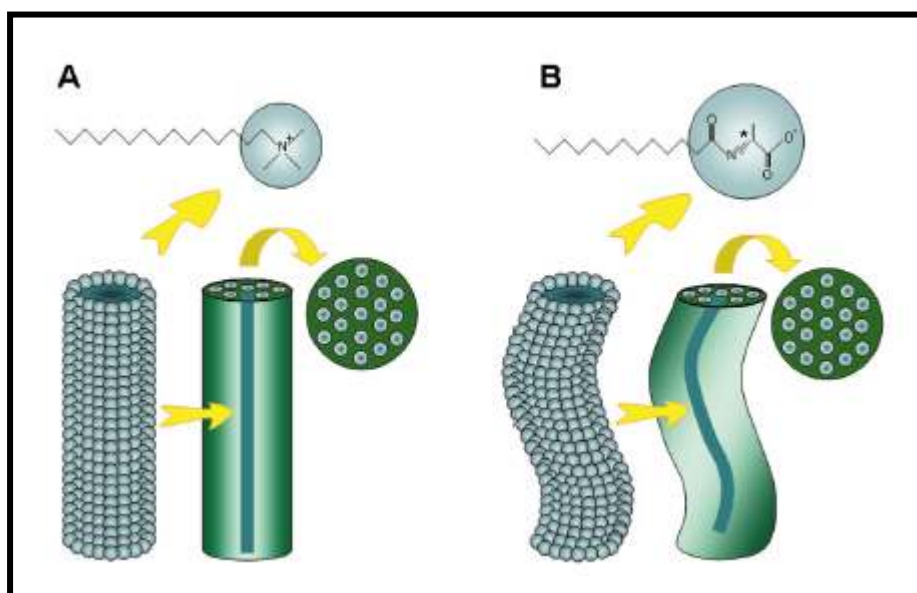


Figura 2.5 Surfactante de origen biológico <sup>[55]</sup>.

Mediante esta simple modificación, los autores son capaces de fabricar una versión quiral de la sílice MCM-41. Uno de los pasos clave de esta síntesis es la transferencia de la quiralidad del surfactante al sólido lo que se lleva a cabo mediante interacción electrostática entre el aminoácido terminal y el precursor inorgánico. Gracias a esta estrategia, a medio camino entre la biomimética y la síntesis de nanomateriales, es posible preparar sólidos con porosidad quiral. Los autores proponen el uso de estos materiales en catálisis y separación de productos químicos y farmacéuticos enantioméricamente puros.

S. A. Davis y col., desarrollaron un trabajo en el que combinaron el uso de filamentos multicelulares de bacterias (biomolde) con el de surfactantes catiónicos capaces de producir mesoporosidad ordenada mediante autoensamblaje molecular. Como se muestra en la Figura 2.6, la bacteria *Bacillus Subtilis* se ordena espontáneamente en superestructuras multicelulares en filamentos de varios milímetros de longitud y unas 200 micras de espesor. La infiltración de una disolución del precursor inorgánico (tetraortosilicato) y el surfactante (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) produce la formación de sílice con mesoporosidad hexagonal (MCM-41) en los espacios intercelulares. La calcinación del material bioorgánico/ inorgánico produce monolitos de varios milímetros de longitud con macroporos de cientos de nanómetros formados por paredes de sílice mesoporosa tipo MCM-41 [56].

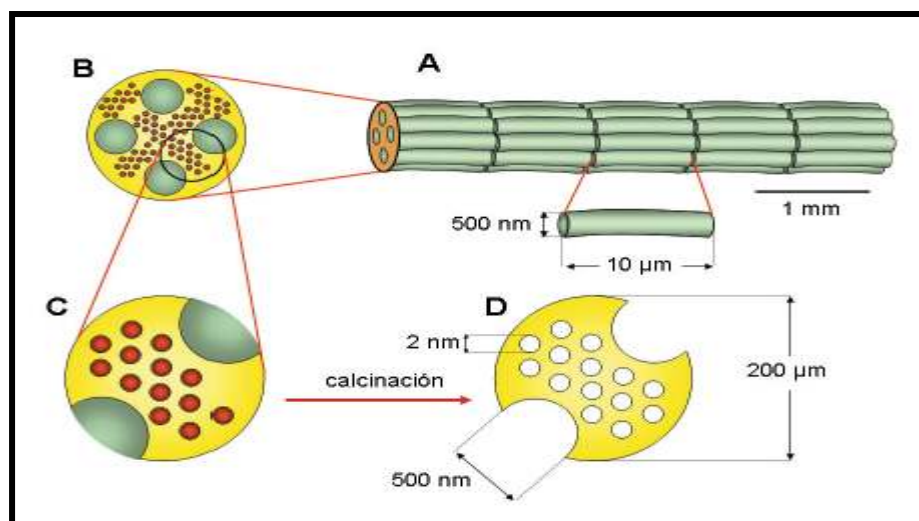


Figura 2.6 Ordenamiento hexagonal de la bacteria *Bacillus Subtilis* [56].

a) Filamento multicelular de la bacteria *Bacillus Subtilis* de varios milímetros de longitud y unas 200 micras de espesor, b) sección transversal del filamento en el que se observa la bacteria utilizada como biomolde (en verde), el espacio intercelular (amarillo) y las micelas de surfactante (en rojo), c) detalle en el que se observan las micelas de surfactante autoensambladas en hexagonal, d) tras la calcinación se obtiene un monolito alargado de varios milímetros de longitud, formado por macroporos de 500 nm de diámetro y mesoporos de 2 nm de diámetro ordenados hexagonalmente (MCM-41). Nota: Las dimensiones no están a escala.

## 2.7 Historia de método Sol-Gel

El método Sol-Gel para la fabricación de materiales cerámicos no es ninguna novedad. De hecho, es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX aunque no se estudio de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 cuando se sintetizaron geles de sales orgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a bajas temperaturas comparado con los métodos tradicionales, más energéticos. Después, el método Sol-Gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula manométrico. Y también permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas entre las cuales se incluyen las ópticas, películas porosas, capas, aislantes de ventanas, dieléctricos, rellenos y catalizadores [57].

El método Sol-Gel se describe a continuación:

El proceso de Sol-Gel, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de 1-1000 nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel (Figura 2.7).

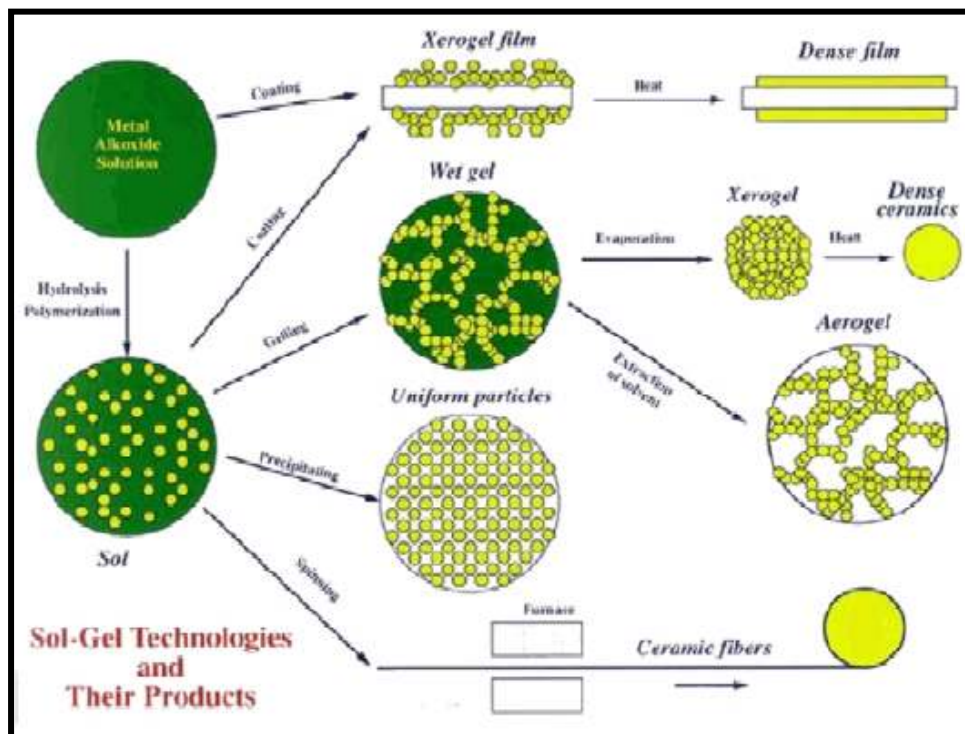


Figura 2.7 Esquema de las diversas vías que engloban el método Sol-Gel [58].

Básicamente existen tres tipos de procesos Sol-Gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final [57]. Estos son:

- Alcóxidos: El ligando es un alcohol deprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que se ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de reacción.
- Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuestos poco volátiles y de difícil descomposición.
- $\beta$ -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polimerizante cuando están coordinados con un metal, pero a su vez se descomponen a temperatura muy baja. Por ello son interesantes para la fabricación de materiales cerámicos por Sol-Gel.

## 2.8 Síntesis de la Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La alúmina es el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, y de esmeril. Ciertas piedras preciosas, como el rubí o el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados (Figura 2.7); se pueden fabricar piedras artificiales por fusión en la llama oxhídrica. La alúmina se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la Bauxita y de la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos).



Figura 2.8 Piedras preciosas como el rubí ( $\text{Cr}^{3+}$ ), el zafiro ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ ) o el topacio ( $\text{Fe}^{3+}$ ) son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados <sup>[59]</sup>.

La alúmina es el material sólido más estudiado en el área de catálisis debido a sus excelentes propiedades químicas superficiales (por ejemplo, la remoción de ácido sulfhídrico de las corrientes de gas), su razonable estabilidad térmica, amplio intervalo de áreas específicas, porosidad desarrollada y bajo costo de producción. Estructuralmente, la alúmina es estable y puede prepararse con una amplia variedad de tamaños de poro que abarcan desde los microporos hasta los mesoporos, los cuales son el resultado del proceso de preparación. Las

alúminas comerciales presentan áreas superficiales en el intervalo de 100 a 600 m<sup>2</sup>/g, aunque también se pueden preparar materiales con áreas específicas más pequeñas del tipo no porosas [60].

Las principales características que la alúmina presenta son las siguientes: elevada actividad, alta área específica, elevada acidez, regenerabilidad, alta resistencia mecánica, estabilidad térmica y buena estabilidad catalítica. Es por este motivo que la alúmina, debido a sus características es uno de los principales candidatos para brindarle la estabilidad que la MCM 41 pura no presenta.

M. L. Guzmán-Castillo y col., llevaron a cabo la síntesis de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por el método hidrotérmico a partir de dos fuentes de aluminio, tales como Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O y AlCl<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de síntesis (Ts = 50, 140 y 180°C). Los resultados de la caracterización por DRX, BET, termodesorción de piridina con espectroscopía de infrarrojo IR(Py), análisis térmicos (DTA, TGA), mostraron que las propiedades fisicoquímicas de las alúminas obtenidas, dependen tanto de la fuente de aluminio utilizada como de la temperatura de síntesis. Se encontró en ambas fuentes, una correlación directa entre la temperatura de síntesis y el tamaño de cristal. No obstante, en las síntesis hechas con sulfato de aluminio, la cristalización fue más lenta, obteniéndose sólidos de menor tamaño de cristal y temperaturas de transición a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayores a las encontradas en las síntesis con cloruro. Por otro lado, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada con sulfato de aluminio, tiene sitios ácidos tanto Bronsted como Lewis, los cuales dependen del tamaño de cristal de la alúmina [61].

Vargas Escudero y col., estudiaron la síntesis de una alúmina gamma utilizando la metodología sol-gel y el secado con CO<sub>2</sub> supercrítico. Los reactivos que manejan son trisecbutóxido de aluminio, ácido clorhídrico y agua, así como etanol como solvente. La reacción de hidrólisis la llevan a cabo a temperatura ambiente, obteniéndose en forma instantánea un gel de consistencia elástica. El tratamiento de secado del gel obtenido lo hacen por evaporación térmica y con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas. Ellos reportan que la combinación de la metodología sol-gel y la técnica de secado supercrítico con CO<sub>2</sub> permite la

obtención de alúmina gamma con propiedades texturales y estabilidad térmica diferentes a las de una alúmina obtenida mediante el secado convencional, ya que las muestras obtenidas con el uso del secado convencional generan alúminas típicamente mesoporosas, con distribución de tamaño de poro muy estrecha y pronunciada en la región que se encuentra por debajo de los 100Å, mientras que las que se obtienen con el secado supercrítico presentan una distribución de tipo bimodal, con predominio de meso y macroporos, en el intervalo de 20 a 1100 Å, propiedades que las pueden hacer atractivas como materiales que puedan sustituir a las alúminas convencionales en aquellos procesos en las que estas últimas presentan desventajas considerables [62].

## **2.9 MCM-41 modificada**

El tamiz molecular MCM-41 puede generar sitios activos mediante la incorporación de heteroátomos como lo son; aluminio, galio, titanio, vanadio, manganeso, hierro y mas recientemente niobio. La sustitución de sílica por otros metales provoca la generación de diversos sitios activos. El aluminio es uno de los heteroátomos que da lugar a la formación de sitios ácidos Brønsted y mejora también la estabilidad hidrotérmica, la cual puede ser tomada como una medida para predecir su comportamiento en la actividad catalítica.

Mokaya, preparó aluminosilicatos MCM-41 con una relación Si/Al de 10 y 50 y su estabilidad hidrotérmica fue investigada en agua hirviendo usando una variedad de técnicas, incluidas DRX, adsorción de nitrógeno y análisis elemental. La incorporación de aluminio mejoró marcadamente la estabilidad hidrotérmica de los aluminosilicatos comparados con sus respectivos análogos puros. Se encontró que el mejoramiento en dicha propiedad dependió del contenido de aluminio. Pequeñas cantidades de aluminio (Si/Al = 40.1) proporcionó una mejor protección a la estructura mesoporosa que cantidades grandes (Si/Al = 8.5). Un material con cantidades intermedias de Al (Si/Al = 23.1) presentaron estabilidad intermedia. La influencia del contenido de aluminio sobre la estabilidad hidrotérmica es explicada con respecto a la posición ocupada por el átomo de Al dentro de la pared de MCM-41 y se cree que la incorporación del Al en la región cerca de la superficie provee la mejor protección [63].

Anunziata A. y col., reportan una nueva ruta de síntesis de Al-MCM-41 y Al-MCM-48 empleando tetra-etoxi-silano (TEOS) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) como fuente de sílice y alúmina respectivamente, evalúan métodos diferentes de remoción de templantes, reportan que la naturaleza del surfactante esta relacionada principalmente con la alta regularidad y estructura mesoporosa. Empleando como templante el bromuro de trimetil amonio (DTMABr), obtienen modelos de difracción bien definidos y su regularidad aumentó con el incremento del tiempo de síntesis [64].

S. T. Kolaczowski y col., han inventado un método en el cual la alúmina puede ser formada dentro de una estructura de capa de hoja fina que tiene un estrechamiento de 0.2-0.8  $\mu\text{m}$ . Esto consiste de un proceso en el cual isopropóxido de aluminio es formado en so-gel y después: congelado (-195 °C), secado frío (-60 °C), y finalmente calcinado (450 °C). Estas condiciones especiales llevan a la formación de una estructura, la cual es denominada: “KK Leaves”. Después de la calcinación a 450 °C, las hojas tienen un área específica de 282  $\text{m}^2/\text{g}$ , un tamaño promedio de poro de 2.8 nm y exhiben una forma curvada. La estructura tiene una apariencia de un empaquetado libre (pero ordenado) colección de hojas rizadas finas con las costillas finas que se asemejan a las venas de la hoja en árboles y plantas. Ellos actuarían rápidamente como soportes para catalizadores, o adsorbentes o actuar como filtros de membrana [65].

R. Silva-Rodrigo y col., desarrollaron catalizadores Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 y los estudiaron por la modificación del soporte MCM-41 incorporando alúmina por el método Sol-Gel. Utilizaron catalizadores con diferentes relaciones Si/Al (10, 50, 100 y 200). Sintetizaron sólidos mesoporosos ordenados con un alta área específica (MCM-41) usando plantillas orgánicas. Para poder mejorar la baja acidez de estos sólidos de sílice, la superficie de la MCM-41 fue modificada mediante la incorporación de la alúmina. La acidez en la superficie de los sólidos se modificó significativamente con la variación del contenido de alúmina en los soportes. Fue usado el método Sol-Gel en la incorporación de la alúmina, el cual no modificó significativamente las características de poro del material durante la preparación del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX) muestran que, tanto la alúmina así como el material MCM-41 están presentes en los soportes sintetizados.



La actividad catalítica de los catalizadores fue probada en la hidrodesulfuración de dibenzotifeno y encontraron que la selectividad estuvo orientada principalmente a la producción de bifenil (BP) y para altas relaciones de Si/Al se orientó principalmente hacia ciclohexilbenzeno (CHB) y mostraron una alta conversión y mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación (CHB) [66].

## 2.9 Fósforo sobre catalizadores de hidrodesulfuración

La mayoría de los estudios hacia el año de 1999 estudiaron el efecto del contenido de fósforo en catalizadores hechos con base de molibdeno, y se probaron con la hidrodesulfuración con tiofeno [67-73], y solo algunos con componentes pesados, tales como, el DBT y el 4,6-DMDBT. Estudios sobre la adición de fósforo en catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indican que la hidrodesulfuración de tiofeno se incrementa, aunque los patrones del mejoramiento son diferentes, dependiendo de los investigadores.

En cuanto al rol que desempeña el fósforo en la catálisis existen varias explicaciones. Por ejemplo, Atanasova y col., concluyó que la actividad de HDS de tiofeno de sus catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con fósforo se incremento debido al mejoramiento de la dispersión de las fases activas como lo confirmó la caracterización XPS [67].

Lewis y Kydd, concluyeron lo mismo para sus catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionados con fósforo, observando cambios en la superficie de los grupos hidroxilos [68]. Por el contrario otros estudios con catalizadores CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportaron que la adición del fósforo no afectó la actividad de HDS de tiofeno[71-72].

Daniel Sajkowski y col., estudiaron catalizadores promovidos y no promovidos con fósforo, en estado calcinado y en estado sulfurado. Los resultados mediante la absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS) arrojaron que el fósforo tiene un pequeño efecto sobre la estructura oxidada o sulfurada de molibdeno sobre la superficie de la alúmina. Con o sin fósforo, EXAFS indica que los cristales del soporte MoS<sub>2</sub> contiene solo 7-8 átomos de molibdeno y tienen

aproximadamente un tamaño de 10 Å. Los resultados de XPS sugieren que al menos para los catalizadores en el estado calcinado, la adición del fósforo provoca la formación de especies de molibdeno que son más fácilmente reducidas con hidrógeno, implicando una diferencia en la naturaleza del enlace entre la superficie oxidada de molibdeno y la alúmina promovida con fósforo. Finalmente la termodesorción programada de amoníaco indicó que el fósforo no altera apreciablemente la fuerza ácida del soporte de alúmina [73].

Chan Kwaka y col., han estudiado la actividad de hidrodesulfuración (HDS) de los catalizadores de CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionando fósforo, usando dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) como reactantes. El fósforo modifica el comportamiento catalítico de dos maneras distintas: incrementando los sitios activos debido a un mejoramiento en la dispersión de los metales e incrementando la acidez Brønsted. Estos efectos provocan una distribución diferente de los productos dependiendo de los reactantes. En la hidrodesulfuración de tiofeno, el fósforo incrementa solo la conversión. En la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, el fósforo mejora la conversión y produce más ciclohexilbenceno (CHB) que bifenil (BP). En la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, la conversión también se incrementa pero produce más dimetilbifenil (DMBP) que metilciclohexiltolueno (MCHT), la tendencia opuesta que la que se observó en DBT HDS. Esto es debido al mejoramiento de la acidez del catalizador, la cual permite la migración de los grupos metilos en 4,6-DMDBT. Se obtuvieron máximas conversiones cuando el contenido de fósforo es más conveniente, 0.5 % en peso en este estudio [74].

D. Ferdous y col., prepararon una serie de catalizadores de Ni-Mo, Ni-Mo-Boro, y Ni-Mo-P por el método de humedad incipiente. El catalizador Ni-Mo-P fue preparado usando 2.7% de fósforo. Todos los catalizadores fueron caracterizados a fondo. El catalizador que contiene 10.6 % de Mo y 2.4% de Ni en la gama alúmina dio un área máxima de 211 m<sup>2</sup>/g. En esos catalizadores, los óxidos de molibdeno estuvieron presentes predominantemente como polimolibdato y de forma tetraédrica. La adición de boro al soporte NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causó un incremento de los centros ácidos débiles, mientras que el fósforo causó la formación de centros ácidos con fuerza intermedia. También la adición del boro causó la formación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

y  $\text{MoO}_3$  cristalino sobre la superficie del catalizador, evidenciado por los análisis DRX y SEM. Mientras que la adición del fósforo causó la formación de partículas de tamaño irregular y aglomeración sobre la superficie del catalizador, evidenciado por los análisis de SEM-EDS. Nuevos sitios ácidos Lewis y Bronsted sobre la superficie del catalizador fueron observados por el análisis de FTIR debido a la adición de boro y fósforo al soporte de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [75].

Can Li y col., prepararon fosfuros binarios y terciarios sobre soporte de sílica,  $\text{MoP}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , y  $\text{NiMoP}/\text{SiO}_2$  y fueron caracterizados por DRX, BET, quimidesorción de  $\text{CO}$ , microscopía de transmisión electrónica (TEM) y FTIR. La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno fue medida y comparada a 593 K y 3.0 MPa para los catalizadores  $\text{MoP}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , y  $\text{NiMoP}/\text{SiO}_2$  con diferente carga de Mo y Ni. Las actividades catalíticas de los fosfuros siguió el siguiente orden  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{NiMoP}/\text{SiO}_2 > \text{MoP}/\text{SiO}_2$ . Los sitios de Ni en el catalizador  $\text{NiMoP}/\text{SiO}_2$  juegan un rol mayor en la conversión de DBT y la actividad de los catalizadores se incrementa con un contenido mayor de níquel. Esto es diferente de los sulfuros, nitruros y carburos debido a que ningún efecto sinérgico es observado entre los fosfuros de los átomos de Ni y Mo. La superficie de estos catalizadores fosforados está parcialmente sulfurada formando una fase fosfo-sulfurada en la superficie mientras que la mayoría de la estructura de los fosfuros está mantenida en las reacciones de HDS [76].

Anjie Wang y col., se prepararon fosfuros de níquel soportados en alúmina con una relación atómica de Ni/P de 3, 2, 1.25, 1, 0.5 y 1/3 por reducción in situ. Una velocidad alta de calentamiento y un programa de multietapas fueron usados para preparar los fosfuros de níquel soportados. El método de reducción in situ demostró ser superior al tradicional método reducción-pasivación-reducción. El retiro oportuno de la humedad local de la superficie durante la reducción es crucial para poder obtener un desempeño alto en la hidrodesulfuración (HDS) con catalizadores fosforados. La formación de fosfuros de níquel puede empezar por la reducción de  $\text{NiO}$  a Ni, y el Ni metal puede asistir a la formación de fosfuros en la reducción de precursores ricos en Ni. Los fosfuros ricos en níquel exhibieron una actividad de hidrodesulfuración mucho más alta que los fosfuros ricos en fósforo. La reducción del precursor con Ni/P = 2 dio lugar a la formación de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{MCM-41}$ , mientras que la reducción

del precursor con  $Ni/P = 1.25$  produjo  $Ni_2P/MCM-41$ . Como en el método de reducción tradicional, un pequeño exceso de fósforo en los precursores es también necesitado para obtener los deseados fosfuros ricos en níquel. El catalizador  $Ni_2P/MCM-41$  fue el de mayor actividad catalítica en la hidrodesulfuración de DBT entre todos los fosfuros de níquel soportados, preparados por el método de reducción in situ [77].

S. K. Maity y col., estudiaron el efecto del fósforo sobre las propiedades físicas de los catalizadores y sobre la actividad de hidrotratamiento del crudo Maya. Los catalizadores fueron preparados por el método de co-impregnación. Un óxido binario de Alúmina-titania fue usado como material de soporte. La presencia de fósforo en los catalizadores decremento el porcentaje de microporos y esto llevó a un decremento también del área superficial. Los datos de termodesorción programada muestran que los fosfatos reducen la interacción metal-soporte. Aun contenido mayor de fósforo, los polimolibdatos pueden estar presentes con  $MoO_3$  casi cristalino. Sin embargo, el experimento de TPR no es lo suficientemente sensitivo como para poder distinguir varias fases presentes en los catalizadores usados por los autores. Un pequeño incremento en la actividad de hidrodismetalización (HDM) es observado. Pero la actividad de hidrodesulfuración (HDS) es menor en los catalizadores que contienen fósforo comparado con el catalizador libre de fósforo. Los cambios de las propiedades físicas de los catalizadores usados son principalmente debido a la formación de residuos de carbono sobre el catalizador [78].

En suma, la característica mas importante que juega el fósforo en reacciones de hidrotratamiento es el de estar adsorbido fuertemente con el soporte y que de esta manera prevenga una interacción fuerte con los metales activos y el promotor con el soporte. Esto daría como consecuencia especies activas muy bien dispersadas y por consiguiente un mejoramiento en la actividad catalítica, pero otros estudios encontraron un efecto de envenenamiento con fósforo en la actividad de HDS. El fósforo puede formar enlaces P-O-Mo en los bordes de  $MoS_2$  y de esta manera perder actividad [79].

## CAPITULO II

### 3. Metodología Experimental

En este trabajo se prepararon una serie de catalizadores de níquel, molibdeno y fósforo soportados en sílicas mesoporosas del tipo MCM-41 modificada con alúmina Sol-Gel (NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41), con una relación de Si/Al de 5, 10, 25 y 50 y una relación atómica de Ni/Ni + Mo = 0.3. Los catalizadores se impregnaron con fosfato de amonio con el propósito de obtener 1 % en peso de fósforo.

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo general de la preparación de los catalizadores. Los reactivos utilizados para la obtención de dichos catalizadores es: como fuente de níquel, se utilizó nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), como fuente de molibdeno se utilizó heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O) y como fuente de fósforo, fosfato de amonio (PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>).

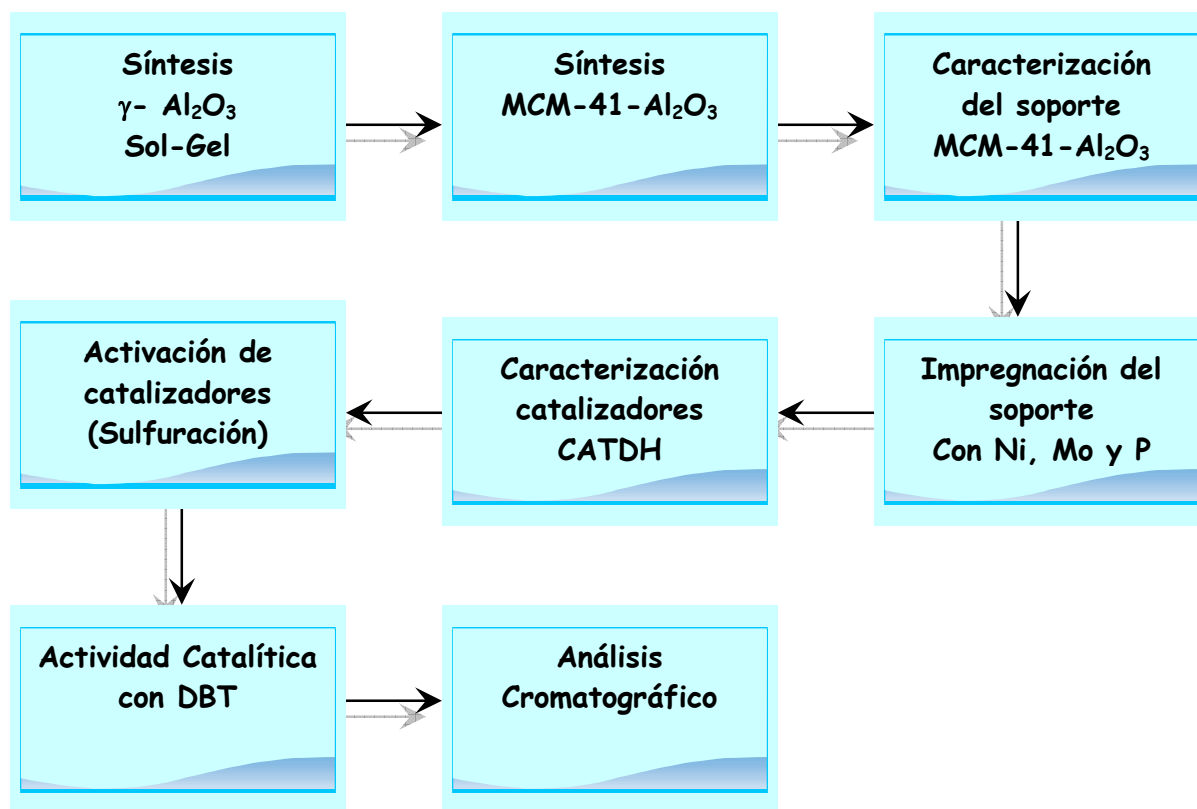


Figura 3.1 Diagrama de bloques de la metodología aplicada en la investigación.

### 3.1 Síntesis $\gamma$ -Alúmina por el método Sol-Gel

La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue sintetizada mediante el método Sol-Gel, el cual, es un método que ha demostrado que puede obtener materiales más homogéneos.

Los materiales empleados para la obtención de este soporte son:

- \* Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)
- \* □ Trisecbutóxido de aluminio [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>Al]
- \* □ Agua desionizada

El procedimiento para la obtención de la  $\gamma$ -alúmina sol-gel fue el siguiente:

1. En una atmósfera libre de oxígeno, un cuarto por ciento del volumen total empleado de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) se adiciona a un matraz volumétrico de 3 bocas.
2. Por otro lado, se prepara una mezcla de trisecbutóxido de aluminio (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>Al y los tres cuartos del volumen restante de etanol y se mantiene en agitación constante.
3. Esta solución se agrega al volumen de etanol existente en el reactor, y se calienta a una temperatura de 70 °C durante 30 minutos.
4. Una vez homogeneizada la mezcla y pasados los treinta minutos se le agrega poco a poco volúmenes parciales de agua desionizada para obtener el gel de consistencia viscosa, el cual se mantendrá en agitación por un tiempo de 3 h.
5. Después se deja reposar a temperatura ambiente por 24 h con el fin de que la estructura de la alúmina se forme correctamente y no se perdiera la homogeneidad de la estructura.
6. Posteriormente se decanta el agua restante y se somete a secado a 80°C.
7. Y finalmente se calcina en una atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> por 3.5 h y en atmósfera de aire por 12 h a 600°C para formar la fase gamma de la alúmina y obtenerla de forma pura (Figura 3.2). Las relaciones molares entre los reactivos fue de (alcohol/alcoxido) = 9 y (agua/alcoxido) = 6 [77].

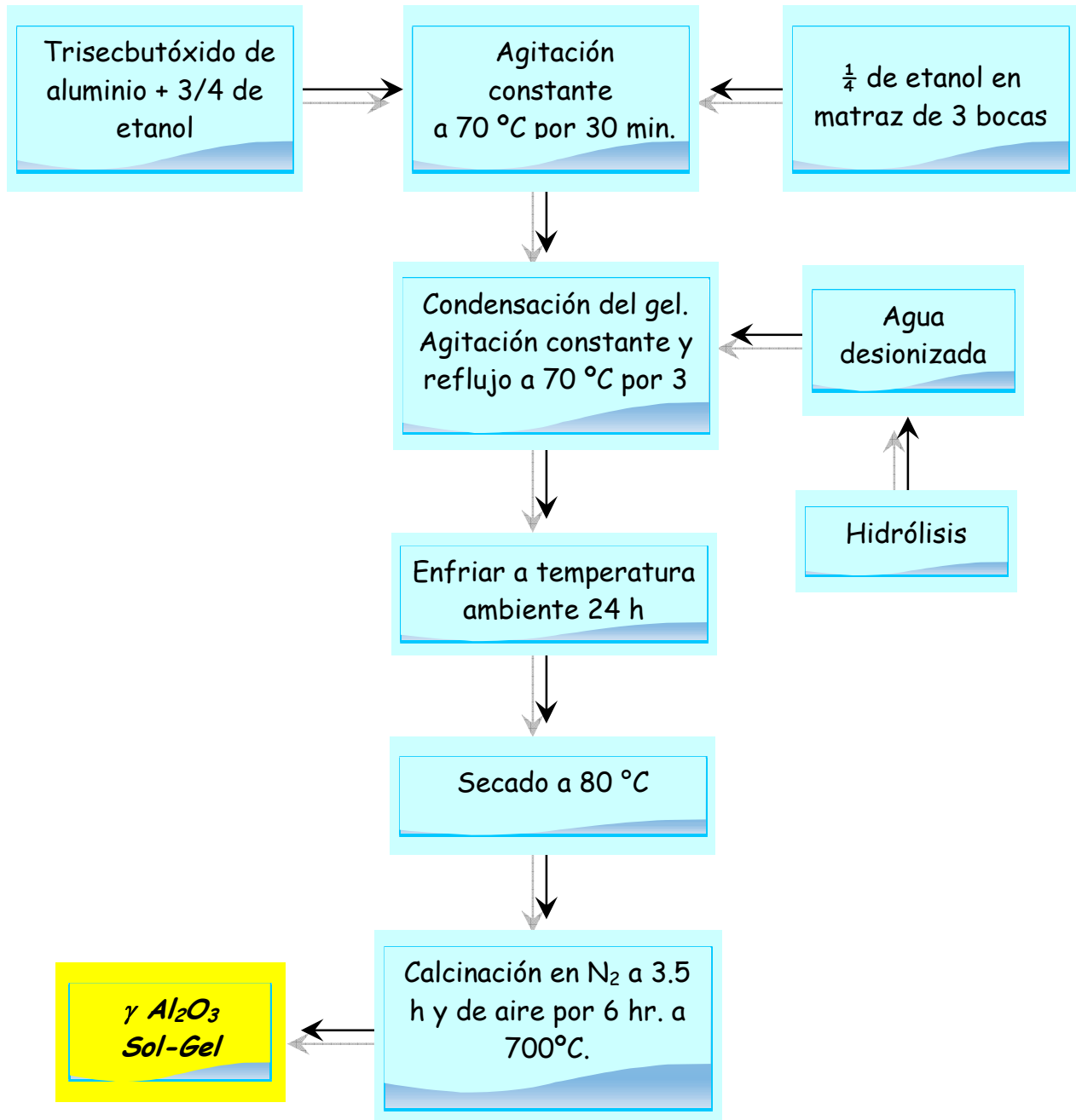


Figura 3.2 Diagrama de bloques para la preparación de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método sol-gel.

### 3.2 Síntesis de los Soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM41

La síntesis de los soportes MCM-41 se realizó por medio de los estudios de Terres y col. [1], la cual, es una metodología mas novedosa en cuanto a obtención de aluminosilicatos se refiere, ya que éstos presentan características mas definidas, como lo son, la alta mesoporosidad y alta área específica.

Los materiales empleados para la obtención de este soporte son:

- \* Como tensoactivo, Bromuro de cetil-trimetil-amonio(CTAB) (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr; Aldrich, 99% de pureza).
- \* Como fuente de silicio, Tetra-etil-orto-silicato (TEOS) (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si; Aldrich 99.9% de pureza).
- \* Hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH; Aldrich, 28% de NH<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O)
- \*  $\gamma$ -alúmina sol-gel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )
- \* Agua desionizada

Las composiciones molares de la síntesis de los soportes estan dadas en la Tabla 3.1 y la descripción de los mismos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Composiciones molares de los soportes

| Soportes        | Si/Al | Composición Molar |                    |       |                   |
|-----------------|-------|-------------------|--------------------|-------|-------------------|
|                 |       | CTAB              | NH <sub>4</sub> OH | TEOS  | $\gamma$ -Alúmina |
| <i>AMSGDH5</i>  | 5     | 0.2               | 0.92               | 0.049 | 12.30             |
| <i>AMSGDH10</i> | 10    | 0.2               | 0.92               | 0.049 | 6.15              |
| <i>AMSGDH25</i> | 25    | 0.2               | 0.92               | 0.049 | 2.46              |
| <i>AMSGDH50</i> | 50    | 0.2               | 0.92               | 0.049 | 1.23              |



Tabla 3.2 Nomenclatura y descripción de los soportes.

| <i>SopORTE</i> | <i>Si/Al</i> | <i>Descripción</i>   |
|----------------|--------------|--|
| <i>Alúmina</i> |              | $\gamma$ -Alúmina por el método sol. Gel   |
| <i>AMSGDH</i>  | 5            | Aluminosilicato MCM-41 con $\gamma$ -Alúmina sol-gel diluida en HNO <sub>3</sub> 1% Vol. |
| <i>AMSGDH</i>  | 10           | Aluminosilicato MCM-41 con $\gamma$ -Alúmina sol-gel diluida en HNO <sub>3</sub> 1% Vol. |
| <i>AMSGDH</i>  | 25           | Aluminosilicato MCM-41 con $\gamma$ -Alúmina sol-gel diluida en HNO <sub>3</sub> 1% Vol. |
| <i>AMSGDH</i>  | 50           | Aluminosilicato MCM-41 con $\gamma$ -Alúmina sol-gel diluida en HNO <sub>3</sub> 1% Vol. |

A=alúmina M=MCM-41 SG= sol-gel

El procedimiento empleado para la síntesis de la MCM-41 es el siguiente:

1. Pesar la cantidad de CTAB necesaria (18g) y adicionarla a un volumen medido de agua desionizada (375 ml), esto, con el fin de formar una solución homogénea (cristalina) y de esta manera formar las micelas del compuesto orgánico. Se debe tener cuidado de que no se formen grumos.
2. Por otro lado se debe preparar una dilución de la alúmina sol-gel con ácido nítrico HNO<sub>3</sub> al 1% (Relación 1 gr. de alúmina por 10 ml de ácido) [81], para de esta manera, formar una suspensión. Inmediatamente después esta suspensión se añade a la solución de CTAB y agua desionizada.
3. Una vez obtenida esta nueva solución, se dejó un determinado tiempo en agitación constante. Posteriormente se agregó una cantidad de 90 ml de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) y se continuó con la agitación durante 15 min.

4. Después de los 15 min se agregó inmediatamente la fuente de silicio (TEOS 27.5 ml), 1 gota cada 3 seg. La adición debe de ser poco a poco ya que una adición en mayor concentración provocaría una deformación en la estructura final del material, una mala simetría y se dañarían las características morfológicas finales.
5. Una vez que se consumió el TEOS se obtuvo una solución lechosa y se dejó agitar durante 1 ½ h, para que le de el tiempo suficiente de que las micelas lleven a cabo la interacción con el silicato y se forme la MCM-41.
6. Esta solución se filtró a vacío con papel # 40 con el propósito de remover el surfactante en exceso y recuperar toda la masa precipitada. Después de realizada esta acción se secó en una estufa a 55-60 °C con el fin de eliminar el agente estructurante y el agua en exceso.
7. Por ultimo, se procedió a calcinar en un horno de calcinación con control automático de temperatura, a 540 °C en una atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> durante 3 h y en aire durante 6 h.

Las rampas de calcinación de este soporte con N<sub>2</sub> son:

- a) Temperatura ambiente (30 °C)– hasta temperatura de 100 °C durante 30 min con rampa de 3 °C/min. Para eliminar el exceso de humedad que el agua provee.
- b) Temperatura de 100 °C – hasta temperatura de 300 °C durante 60 min con rampa de 3 °C/min. Para que el surfactante en exceso se queme y se desprenda fácilmente.
- c) Temperatura de 300 °C – hasta temperatura de 540 °C durante 120 min con rampa de 3 °C/min. Para que el CTAB (estructurante orgánico) se desaloje de los poros por la acción de arrastre de los gases carburantes.

Inmediatamente después se hace el cambio a tanque de aire

- d) Temperatura de 540 °C– hasta temperatura de 540 °C durante 360 min con rampa de 3 °C/min.

Finalmente se obtienen los soportes mesoporosos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41, llamados AMSGDH, con una relación de Si/Al de 5, 10, 25 y 50.

La Figura 3.3 muestra el diagrama de bloques de la síntesis de estos soportes.

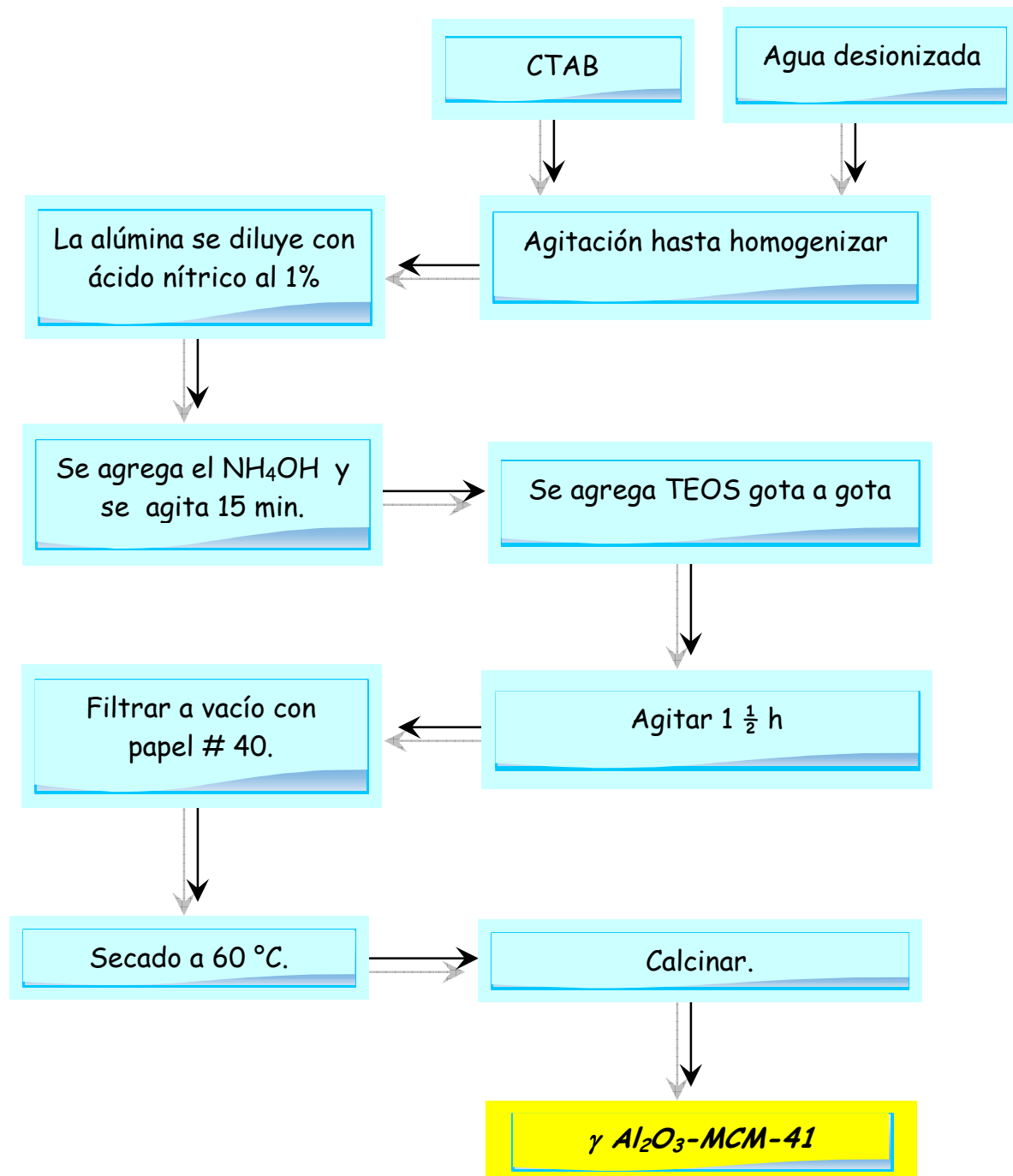


Figura 3.3 Diagrama de bloques para la preparación de los soportes  $Al_2O_3$ -MCM-41.

### 3.3 Impregnación de los Soportes

Los metales se impregnaron por el método de impregnación simultánea. La impregnación consiste en depositar y dispersar una cantidad determinada de los metales sobre la superficie del soporte, se le llama simultánea por el hecho de que se incorporan al mismo tiempo los metales Mo, Ni y P (como heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel y fosfato de amonio, respectivamente), como sales diluidas en una misma solución, se mantuvo una relación atómica de  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.3$ .

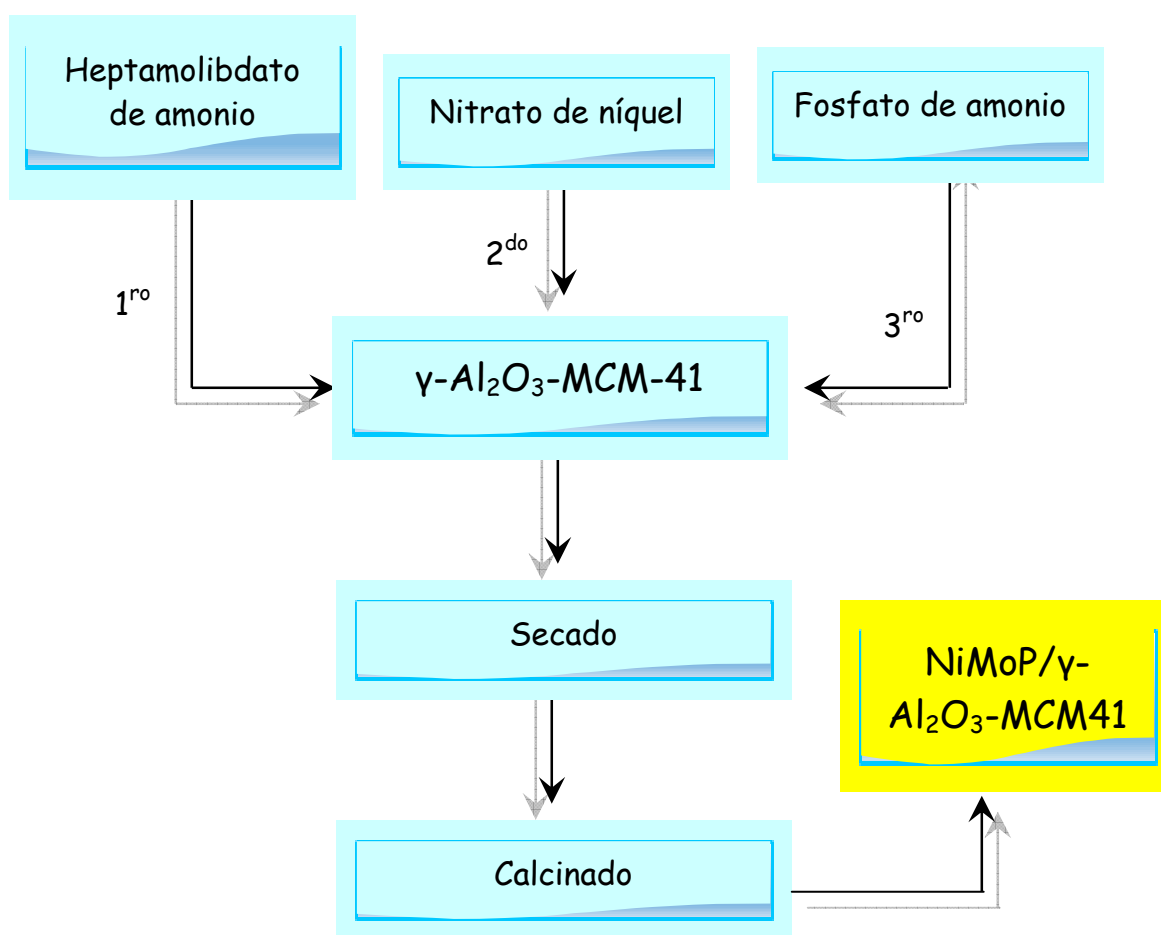


Figura 3.4 Diagrama de Bloques para la preparación de los catalizadores.

### 3.4 Caracterización Físicoquímica

Es importante destacar que para la manufactura y el diseño de los catalizadores a escala industrial así como para la optimización de los procesos catalíticos en cualquier proceso industrial, la caracterización industrial de las propiedades de estos catalizadores juega un papel muy importante, esencialmente para el área de catálisis heterogénea, ya que la finalidad principal, es la de poder entender la relación entre la actividad y la selectividad del material con cada una de sus propiedades tanto físicas como químicas.

Las técnicas de caracterización que se utilizarán en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Técnicas de caracterización empleadas.

|                      |  |
|----------------------|--|
| <i>Soportes</i>      | Difracción de rayos X (DRX)                                  |
|                      | Fisorción de N <sub>2</sub> (BET)                            |
|                      | Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) |
|                      | Espectroscopia Raman   |
|                      | UV-vis   |
| <i>Catalizadores</i> | Difracción de rayos X (DRX)                                  |
|                      | Fisorción de N <sub>2</sub> (BET)                            |
|                      | Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) |
|                      | Espectroscopía de absorción atómica                          |
|                      | Espectroscopia Raman   |
|                      | UV-vis   |
|                      | Actividad Catalítica (HDS de DBT).                           |

#### 3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite determinar la cristalinidad de los materiales, así como también su composición de las fases cristalinas, su tamaño de partícula y el estado de

agregación de una sustancia dentro de una mezcla en fase sólida; esta técnica determina también la homogeneidad de la fase cristalina y el diámetro promedio de los cristales a lo largo de las direcciones h, k, l. [82]. Es una técnica cualitativa y cuantitativa ya que permite determinar si en la muestra, está presente el material de interés y también permite evaluar la proporción de estos materiales.

Una vez obtenidos experimentalmente los patrones de difracción, fueron comparados con un programa de tarjetas clasificadas por la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), que es un archivo que contiene patrones de difracción de rayos X clasificados y ordenados, para de esta manera poder constatar la fase obtenida.

Se empleó el método de polvos, reduciendo así el tamaño del material mediante molienda, una vez terminado este proceso, fue colocado la cantidad necesaria de material (aprox. 0.3 g) en un portamuestra para ser expuestos al haz de rayos X, este método permite identificar las fases cristalinas que están presentes en el material.

Para la interpretación obtenida se utiliza la ley de Bragg, la cual se encuentra representada y se muestra en la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 3.1$$

La ecuación 1 permite conocer el ángulo de difracción  $\theta_{hkl}$  en términos de la longitud de onda y la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de la familia de los planos hkl. Esta técnica de caracterización, consiste en bañar la muestra con un haz de rayos X obteniéndose un pico de difracción característico de cada componente, es decir, que para cada análisis, se tendría un conjunto de picos característicos y correspondientes a cada compuesto cristalino.

A partir de una fuente de excitación de Rayos-X de Cu  $K\alpha_1$  (1.5406 Å) obtenida a 35 KV y 25 mA, se hace incidir un haz de Rayos-X sobre la muestra con un intervalo de 4.5 segundos y una velocidad de barrido de  $0.03^\circ$  por minuto en la escala de  $\theta$ .

El equipo que se utilizó para esta técnica fue un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8000 ADVANCE, con un contador de centello y un monocromatizador de haz incidente. Las muestras se analizaron entre 0.5-10 y 10-70 grados en la escala de  $2\theta$ .

### 3.4.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para estas mediciones está basada en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller o método BET, para el cálculo del área específica.[55]

La teoría BET se basa en suposiciones idénticas a la teoría de Langmuir, pero suponiendo que el tratamiento para una capa monomolecular puede extenderse a varias capas de la manera siguiente:

1. Cada especie adsorbida en la primera capa sirve como sitio de adsorción para la segunda capa y cada especie de la segunda capa sirve de sitio para la tercera y así sucesivamente.
2. También supone que no hay interacciones laterales y que existe una superficie homogénea.

Escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogeneizando en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de monocapa, obteniendo finalmente la siguiente transformada lineal de la isoterma de adsorción:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CVm} + \frac{C-1}{CVm} \times \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (3.2)$$

Donde:

$P$  = Presión de equilibrio

$C$  = Constante característica del adsorbato

$P_0$  = Presión de saturación

$V_m$  = Volumen de la monocapa

En la mayoría de los casos la cantidad de gas adsorbido se incrementa cuando la presión parcial es incrementada, llegando a un punto equivalente a la monocapa, pero después se incrementa a la multicapa, la cual eventualmente se denota como dentro de una fase condensada a una presión relativa  $P/P_0$  cercana a la unidad.

El cuerpo de la isoterma depende de la textura porosa del sólido, de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) pueden ser distinguidos 6 tipos de isotermas aunque solamente 4 son usualmente encontradas en la caracterización de catalizadores, la figura 3.4 presenta los tipos de isotermas de adsorción.

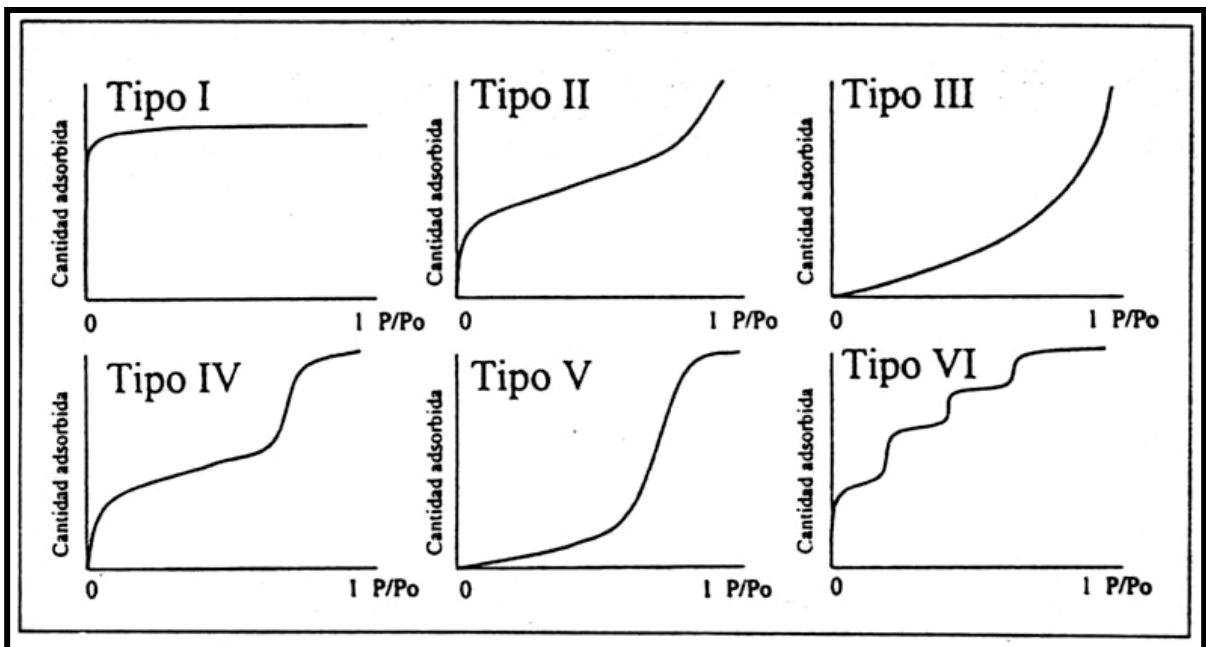


Figura 3.5 Tipos de isotermas de adsorción [83].



La isoterma tipo I corresponde a sólidos no porosos o microporosos y resulta de la adsorción que tiene lugar en poros delgados (por ejemplo el llenado de microporos) en los que la cantidad está controlada por el volumen de poro, la parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) del gas adsorbido. Esta isoterma es característica de los materiales microporosos como las zeolitas, carbones activados y otros.

La isoterma reversible tipo II es atribuida a sólidos macroporosos y se caracteriza por una adsorción monocapa-multicapa o sobre sólidos no porosos o macroporosos. A bajas presiones relativas la formación de una monocapa es el proceso predominante, mientras que a altas presiones relativas la adsorción de una multicapa toma lugar, el delgado adsorbato rápidamente se incrementa hasta que la presión de condensación ha sido alcanzada. Los procesos de monocapas y multicapas siempre se sobreponen.

El tipo III es una isoterma convexa con respecto a  $P/P_0$  en todo el intervalo y no exhibe histéresis. Esto es relativamente raro y es típico de un sistema en el cual las fuerzas de adsorción son muy débiles. Por ejemplo, la adsorción del vapor de agua sobre superficies de grafito o materiales polares.

La isoterma del tipo IV es característica de materiales mesoporosos. A bajos valores de  $P/P_0$  la isoterma es muy similar al tipo II, y cuando se incrementa marcadamente la adsorción a valores de  $P/P_0$ , se obtiene una condensación capilar de poros y con esta condensación de poro se observa un efecto de histéresis. Isotermas de adsorción de este tipo son encontradas en catalizadores industriales, y la condensación capilar podría ser utilizada para determinar la distribución del tamaño de poro.

La isoterma del tipo V no es muy común y es difíciles de interpretar, es muy similar a la del tipo III, en las cual la interacción adsorbato-adsorbente es débil pero la condensación en el llenado de los poros a altos valores de  $P/P_0$ . Puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad [62].

La isoterma tipo VI ha sido relacionada con sólidos ultramicroporosos ( $<0.7$  nm). La presión a la cual la adsorción toma lugar depende de la interacción superficie-adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso en general sucede a presiones bien definidas. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios uniformemente energéticos, un paso isotérmico debe ser esperado, cada paso corresponde a la adsorción de un grupo de sitios. La desorción del adsorbato es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos usualmente tiene lugar a presiones más bajas que la condensación capilar dando lugar a la formación de la histéresis, que esta íntimamente relacionada con la forma de los poros, según la IUPAC existen 4 tipo (figura 3.5)

Tipos H1 y H2. Estas tipos de histéresis son característicos de sólidos que consisten de partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos, los poros pueden ser de tamaño y forma uniforme (H1) o de forma y tamaño no uniforme (H2).

La histéresis es usualmente atribuida a un tamaño diferente de la entrada del poro, cuerpo del poro (como en el caso de los poros en forma de cuello de botella) o a un comportamiento distinto en adsorción y desorción en poros casi cilíndricos.

Tipos H3 y H4. Estas histéresis son usualmente encontradas en sólidos consistentes de partículas de agregados o aglomerados formando poros de forma de rendija (partículas tipo platos o láminas como cubos) con tamaño y/o forma uniformes (H3) o no uniformes (H4) [83].

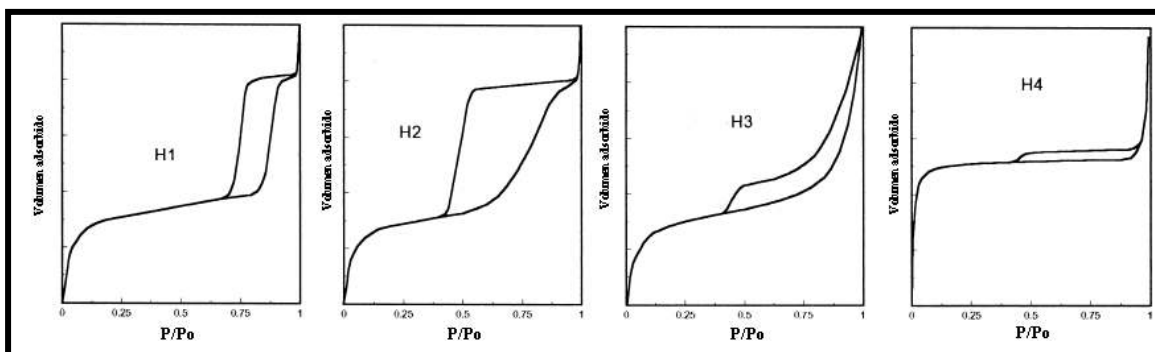


Figura 3.6 Tipos de Histéresis de las isothermas de adsorción [83].

Las isotermas se obtuvieron tanto para la rama de adsorción como desorción. Las áreas superficiales se determinaron por el método BET. El equipo que se utilizó es marca Quantachrome modelo Autosorb-1.

El procedimiento que se utilizó para esta técnica fue el siguiente:

Se pesan 200 mg de muestra y se coloca en la estación de desgasificación posteriormente se someten a un pretratamiento con temperatura a 300 °C y vacío con la finalidad de eliminar humedad e impurezas retenidas físicamente en la superficie del sólido. Una vez pasada la prueba de desgasificación, la celda se remueve y coloca en la sección de análisis para proceder a la fisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

### 3.4.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR es usada principalmente para análisis cuantitativos y cualitativos de compuestos orgánicos, y también para determinar la estructura química de muchos inorgánicos. Esta técnica mide la absorción de varias longitudes de onda de luz infrarroja del material de interés. Estas bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares específicas [84].

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación por una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) mediante el paso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), o viceversa (emisión), cuando es ubicado ante un campo electromagnético.

Generalmente para señalar posiciones en un espectro se utiliza el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$  y definido por la ecuación 3:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.3)$$

En la región del infrarrojo ( $5000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula de estudio.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el intervalo IR, se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra. [63]

Un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) consta de tres componentes básicos: Una fuente, un interferómetro de Michelson y un detector.

Básicamente, el principio de funcionamiento es el siguiente:

- Un barrido en FTIR es un desplazamiento mecánico completo (ida y vuelta) de un espejo móvil de velocidad constante. La fuente de infrarrojo, de banda ancha (entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  en número de onda), emite radiación sobre el interferómetro.
- El haz emitido se divide en dos ramas de igual intensidad, una a través de un espejo fijo y otra a través del móvil.
- Luego se recombinan para incidir sobre la muestra y de allí al detector, en el caso en que la muestra se interponga al detector.

El espejo móvil varía el camino óptico de la radiación y, para ciertas diferencias de camino, aparecen interferencias constructivas o destructivas en la recombinación de los rayos, dando un interferograma o espectro en el tiempo (donde el tiempo está referido a la posición del espejo). En el caso de no interponer una muestra, el interferograma da la intensidad de la radiación emitida en función del tiempo para todo el intervalo de frecuencias de la radiación. Cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ella se transmite, parte se absorbe y parte se refleja [85].

Para poder interpretar los espectros es necesario:

1. El primer paso es mirar el espectro su conjunto, y señalar los picos que mas resaltan para poder determinar los grupos funcionales característicos.
2. Ya determinados los espectros relevantes es importante determinar en que regiones se encuentran y clasificarlos en débil, mediano y fuerte según la intensidad en el plano.
3. Por último descartar los picos correspondientes al agua molecular que aparecen alrededor de  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1660-1640\text{ cm}^{-1}$ , para así poder encontrar los picos importantes que nos darán los grupos funcionales característicos de nuestra sustancia.

El equipo empleado fue marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con transformada de Fourier. Para poder llevar a cabo el análisis se necesita que la muestra posea forma de pastillas auxiliándose del bromuro de potasio como agente aglutinante. La espectroscopia infrarrojo se realizó en la región comprendida entre los  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Previamente se colocaron en una estufa las muestras a analizar y el bromuro de potasio con el propósito de eliminar la humedad presente en los soportes. Se pesan  $2\text{ mg}$  de soporte y  $200\text{ mg}$  de bromuro de potasio se colocaron en un mortero de ágata (el cual se limpio con acetona) y se procedió a triturarlos hasta obtener un polvo fino. La muestra homogénea se vació en un dado metálico para realizar la pastilla y se sometió a cierta presión ( $5000-7000\text{ kg/cm}^2$ ) obteniendo un disco transparente. Por último la pastilla se colocó en el portamuestras del equipo infrarrojo y se llevó a cabo el análisis.

#### **3.4.4 Espectroscopia Raman**

El análisis de espectroscopía Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destrucciona.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Los catalizadores en el estado oxidado fueron caracterizados por espectroscopía Raman.

El espectro Raman fue medido con un equipo Perkin-Elmer GX Raman FT-IR equipado con un láser Nd:YAG (1064 nm) y un detector Ingaes. Para cada espectro fue necesario, un promedio de scans entre 10 y 20, una potencia del láser de 40-300 mW en el rango de 1500-100  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución entre 8-4  $\text{cm}^{-1}$ . En general, es una técnica relacionada con cambios de energía vibratoria. Resulta cuando un haz de luz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra, cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibratorios.

### **3.4.5 Espectroscopia de absorción atómica**

La espectroscopia de absorción atómica, se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado.

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado de mayor excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector.

La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de las diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado [86].

Los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica son los siguientes: una lámpara de cátodo hueco, un mechero con atomizador, un monocromador, un detector fotoeléctrico, un amplificador de corriente continua, y un aparato lector y registrador

El análisis cuantitativo para determinar la cantidad de platino en cada uno de los catalizadores preparados, se realizó mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica empleando el equipo de la marca GBC 932AA. [87].

El procedimiento es el siguiente:

Como primer paso se pesaron 0.3 g del catalizador y se colocaron en el reactor al cual se le añadió 30 ml de ácido clorhídrico 6N posteriormente se sometió a calentamiento en el baño de aceite durante 6 h a 90 °C. Se dejó enfriar y se filtró la solución, al finalizar la filtración se lavó con agua desionizada caliente el papel filtro para sustraer posibles residuos del metal, después se colocó en un matraz volumétrico de 100 ml.

Por otro lado el papel filtro se colocó en un vaso de precipitado y se puso en la estufa con el fin de eliminar humedad, después se incineró en una mufla a 400 °C hasta obtener cenizas completamente blancas para posteriormente redigerirlo, es decir dentro de una campana de extracción se colocó una parrilla de agitación y se fue agregando poco a poco 1 ml de agua regia y 2 ml de ácido clorhídrico 6N dentro del vaso de precipitado conteniendo las cenizas del papel filtro. El agua regia se preparó de la siguiente manera: Se mezclaron 3 ml de ácido clorhídrico y 1 ml de ácido nítrico en un vaso de precipitado. Por último, la solución se filtró y se añadió a lo filtrado anteriormente en el matraz de 100 ml después se lavó el papel filtro con agua desionizada y se aforó el matraz.

Para poder realizar la determinación del metal con el equipo de absorción atómica, es necesario tener los estándares a utilizar. El estándar es una sustancia que se prepara dependiendo el metal a determinar pero éste debe tener la concentración exacta en partes por millón (ppm)[88].

### 3.4.6 Espectroscopía de absorbanza UV-vis

El estudio de los espectros electrónicos, además de permitir explicar los colores de las sustancias, también proporciona importante información sobre los estados excitados de las moléculas. La distribución electrónica de una molécula determina las propiedades físicas y químicas de esta, de esta manera, puede ocurrir que reacciones que se producen fotoquímicamente (estado excitado), no lo hagan térmicamente (estado fundamental), ya que son el resultado de una distribución electrónica diferente en la molécula producto de la excitación.

Resolviendo la ecuación de ondas se podría conocer el valor de esta energía, sin embargo, en la práctica, esto es imposible y es necesario recurrir a aproximaciones. Si se supone que los núcleos y electrones son masas puntuales y despreciamos las interacciones spin-orbita y otras interacciones relativistas, mediante la aproximación de Born-Oppenheimer podemos separar la función de onda molecular como un producto de funciones de onda electrónica y nuclear. Esta aproximación se basa en que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos y es una buena aproximación considerar a los núcleos fijos mientras los electrones realizan sus movimientos. De esta manera, podemos separar la función de onda molecular en un producto de funciones de onda electrónica y nuclear. Por otro lado, un tratamiento similar para la función de onda del movimiento nuclear demuestra que esta puede separarse en funciones de onda rotacional, vibracional. Esta separación se basa en que la vibración molecular es mucho más rápida que la rotación molecular, por lo que podemos usar una separación internuclear media para calcular el momento rotacional de inercia.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elect}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trasl}} \quad (3.4)$$

Las energías implicadas en los cambios de las distribuciones electrónicas de las moléculas son del orden de varios electron-voltios (1eV equivale a unos 8000 cm<sup>-1</sup>) por tanto los espectros electrónicos aparecen en las regiones del visible y ultravioleta del espectro electromagnético que se extienden desde unos 14000 cm<sup>-1</sup> para la luz roja hasta 21000 cm<sup>-1</sup> para la luz azul y unos 50000 cm<sup>-1</sup> para la ultravioleta. Las transiciones vibracionales corresponden a



absorciones en la región del infrarrojo (sobre  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Las transiciones rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas (sobre  $0.03\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Así, la separación entre los niveles de energía electrónicos es mucho mayor que la separación entre niveles vibracionales, y esta, a su vez es mucho mayor que la separación entre niveles rotacionales.

En el espectro de U.V. normalmente sólo se aprecian 2–3 grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la máxima. El U.V. se utiliza como sistema de detección de compuestos orgánicos en procesos cromatográficos. Para ello se pasa por el espectrómetro de U.V. la disolución que sale del cromatógrafo, en el momento que sale producto se detecta la absorción que éste produce. Los espectros de UV-vis se obtuvieron con la ayuda de un espectrómetro Perkin- Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diametro.

### **3.5 Actividad Catalítica (HDS de DBT)**

#### **3.5.1 Activación del Catalizador**

La activación (reducción) de los catalizadores se realizó in situ en un microreactor marca Swagelok de acero inoxidable a presión atmosférica, con una masa de 0.15 g de catalizador, bajo una corriente de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  de 4 l/h de 10% v/v mol a una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h con una rampa de temperatura como lo muestra la Figura 3.6.

La reducción de los catalizadores se realiza con el propósito de remover la capa de oxígeno que se quedó depositada durante la pasivación de los materiales, lo anterior para dejar libre los sitios activos y poder de esta manera llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración.

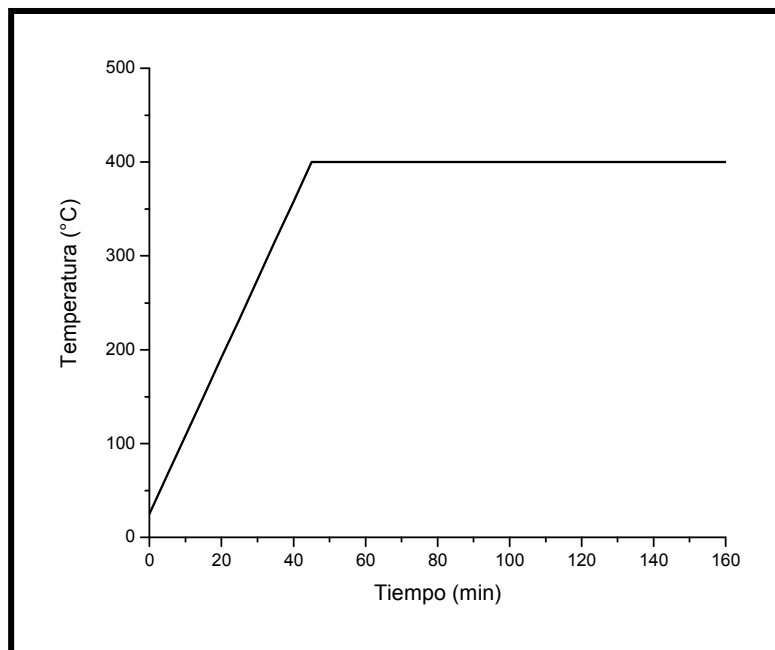


Figura 3.7 Rampa de activación de los catalizadores.

### 3.5.2 Condiciones de la reacción

Las condiciones a las cuales se llevó a cabo la reacción son:

- \* Temperatura de operación 300° C
- \* Presión de operación 30 bar
- \* Masa del catalizador 0.05 g
- \* Flujo de H<sub>2</sub> 35 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>
- \* Concentración del reactivo 500 ppm de DBT Solvente *n* heptano
- \* Flujo de alimentación 0.12 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de DBT en *n*- heptano y *n*-dodecano
- \* Tiempo de reacción 8 h

Las condiciones experimentales de la actividad catalítica son las mismas para todos los catalizadores. Fue utilizado un microreactor marca Swagelok de lecho fijo empacado de acero inoxidable de 120 mm de longitud y 6 mm de diámetro. El catalizador fue situado entre 2 capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inerte) y alimentado con una solución de DBT, *n*-heptano y *n*-dodecano, mediante una bomba. La temperatura y presión se controlan automáticamente. Con el fin de

realizar una comparación de la actividad de los catalizadores, un catalizador industrial de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue evaluado en la reacción de HDS de DBT.

### 3.5.3 Procedimiento de operación

El proceso de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

1. *Preparar solución de 500 ppm de S.* Se necesitó una solución de 200 g de *n*-heptano, 0.59 g de DBT y 0.543 g de *n*-dodecano y se mantuvo en agitación constante para obtener las 500 ppm de S, el equipo que se encargaba de alimentar esta solución al reactor tubular era una bomba con un flujo de 0.12 cm<sup>3</sup>/min de DBT en *n*-heptano y *n*-dodecano.
2. *Empacar reactor.* Se introdujo en el reactor tubular de flujo continuo 0.05 g de catalizador previamente sulfurado, este reactor fue llenado con alúmina inerte de tal manera que el catalizador se situaba en medio del reactor y por consecuencia, estuviera entre dos capas de alúmina. Inmediatamente después de empacar el reactor se colocó en un horno de calentamiento el cual está acoplado a la línea de la planta. En ese momento se abría el tanque de hidrógeno y se mantenía el flujo de este en 35 cm<sup>3</sup>/min.
3. *Control de Temperatura.* En este punto se realizaba la programación del controlador automático de temperatura, con una rampa de 6 °C/min durante 45 min para alcanzar el set point de temperatura de 300 °C durante 8h.
4. *Control de Presión.* La presión del controlador era de 30 bar, una vez que se alcanzaba dicha presión, se verificaba si existía alguna fuga en la línea o en el reactor.
5. *Checar fugas.* Si no existían fugas, se ponía en marcha el controlador de temperatura y la bomba de alimentación. La muestra cero se tomaba cuando el controlador de temperatura llegaba a los 300 °C (45 min después de poner en marcha el controlador), después a cada hora de la reacción se muestreaba hasta obtener las nueve muestras.
6. *Conclusión de reacción.* Cuando la reacción llegaba a su fin, el reactor era enfriado y se procedía a descargarlo.
7. Analizar en el cromatógrafo de gases las muestras.

### 3.5.4 Análisis cromatográfico

Este análisis se realizó mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna HP ULTRA 2, con una longitud de 25 mm, 0.32 mm de diámetro interno y 0.52  $\mu\text{m}$  de espesor de la fase estacionaria. Este análisis requiere conocer los tiempos de retención de los reactivos, solvente y productos, para poder obtener las áreas de cada uno de ellos.

Los tiempos de retención se obtuvieron mediante soluciones patrones y están reportados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Tiempo de retención de soluciones patrones.

| <i>Compuestos</i>                                | <i>Tiempo de retención (min)</i> |
|--|----------------------------------|
| Dibenzotiofeno (DBT)                             | 28.9                             |
| <i>n</i> - heptano ( <i>n</i> -C <sub>7</sub> )  | 2.5                              |
| <i>n</i> -dodecano ( <i>n</i> -C <sub>12</sub> ) | 9.5                              |
| Bifenilo (BP)                                    | 16.0                             |
| Biciclohexil (BCH)                               | 13.2                             |
| Ciclohexilbenceno (CHB)                          | 13.8                             |

Después de haber obtenido el cromatograma y a su vez haber obtenido las áreas para cada uno de los productos y reactivos, se calcula la conversión y la selectividad de los productos y así de esta manera, poder determinar la constante de velocidad de reacción para cada uno de los catalizadores que se sometieron a la reacción de hidrosulfuración.

Para obtener la selectividad de los catalizadores fue empleada la ecuación (3.5):

$$S_{\text{Producto}} = \frac{A_{\text{Producto}}}{\sum A_{\text{Producto}}} = \frac{A_{\text{Producto}}}{A_{\text{BF}} + A_{\text{CHB}} + A_{\text{BCH}}} \quad (3.5)$$

Donde:

S = Selectividad.

A = Área bajo la curva del cromatógrafo.

BF = Bifenilo.

CHB = Ciclohexilbenceno.

BCH = Biciclohexil.

La velocidad de reacción se obtuvo mediante la ecuación 3.6:

$$r_{\text{DBT}} = \frac{(F_{0\text{DBT}})(X_{\text{DBT}})}{m} \quad (3.6)$$

Donde:

$r_{\text{DBT}}$  = Velocidad de reacción del DBT (mol/g-s).

$F_{0\text{DBT}}$  = Flujo molar de DBT inicial (mol/s).

$X_{\text{DBT}}$  = Conversion de DBT.

m = Masa del catalizador (g).

## CAPITULO III

### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 Caracterización de los soportes

La caracterización de soportes es muy importante ya que de ellas se obtienen las principales propiedades de los materiales. El objetivo primordial de la caracterización es obtener bases para establecer correlaciones entre la actividad y selectividad de un catalizador.

##### 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.1 se observa el difractograma del material puro MCM-41. Se pueden observar los patrones de difracción en los planos  $d$  [1,0,0],  $d$  [1,10],  $d$  [2,0,0] y  $d$  [2,1,0] los cuales representan el espacio basal, la simetría del material y la periodicidad en la estructura del mesoporo. El plano de reflexión mas intenso en  $d$  [100] indica que este material posee alta simetría, es decir, que corresponde a un material cristalino característico de materiales mesoporosos, este plano se localiza a los  $2.4^\circ$  en la escala  $2\theta$ . El plano de reflexión en  $d$  [110] está indicando que a este material le pertenece un arreglo hexagonal en su estructura con un ordenamiento de poro 2-D/3-D y se ubica a los  $4^\circ$  en la escala  $2\theta$ . El plano de reflexión en  $d$  [2,0,0] informa que este material posee cierta periodicidad en su estructura de mesoporos y se presenta a los  $4.6^\circ$  en  $2\theta$ . En suma, este difractograma presenta un material cristalino de alta simetría, con un arreglo hexagonal y una periodicidad en su estructura mesoporosa, es decir, que es un difractograma característico de materiales de silicio típico de la MCM-41.

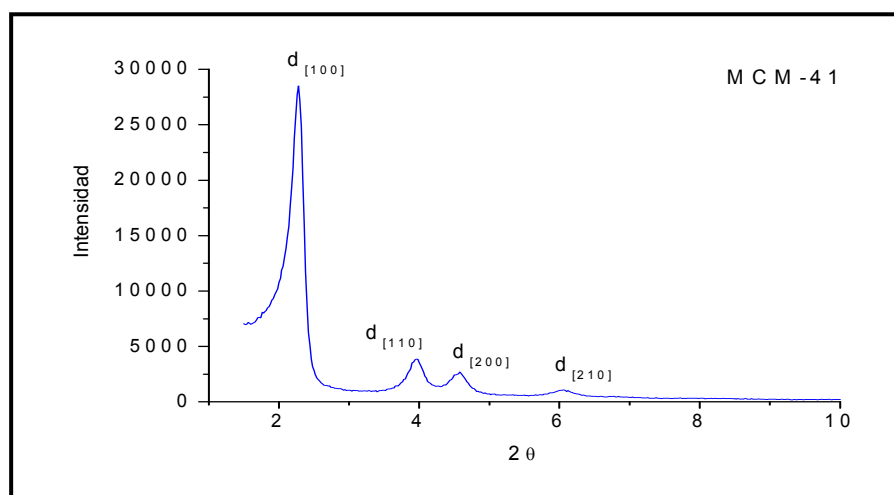


Figura 4.1 Difractograma del soporte MCM41 de 0 a  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ .

De acuerdo con la tarjeta ASTM10-0425 correspondiente al óxido de aluminio los picos característicos de la fase gamma de la alúmina se encuentran en 22, 33, 37, 39, 46, 62 y 67° en la escala  $2\theta$ . En la figura 4.2 se observa el difractograma de la  $\gamma$ -alúmina preparada mediante el método sol-gel, en él se puede apreciar que posee poca intensidad y ensanchamiento de las bandas de reflexión de los picos característicos de la fase gamma de la alúmina, atribuido a un excedente del agente estructurante que durante la gelación no logro gelatinizarse adecuadamente y provocó la formación de un precipitado lechoso [89], por lo que se puede interpretar que este material solo posee cierta cristalinidad o baja cristalinidad.

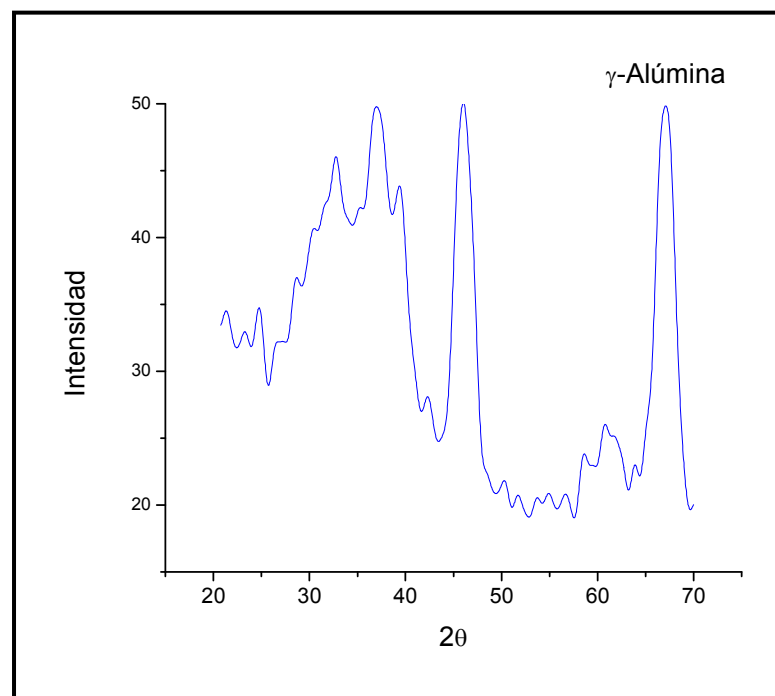


Figura 4.2. Difractograma del soporte  $\gamma$ -alúmina mediante el método sol-gel de 20 a 70° en la escala  $2\theta$ .

En la Figura 4.3 se aprecian los patrones de difracción en la escala  $2\theta$  de los soportes AMSGDH, los cuales son MCM-41 modificados con cantidades variables de  $\gamma$ -alúmina sol-gel de acuerdo a las relaciones molares de Si/Al de 5, 10, 25 y 50.

En el difractograma se observa que no todos los patrones de difracción ( $d$  [1,0,0],  $d$  [1,10],  $d$  [2,0,0]) están bien definidos para todos los soportes, en comparación con el difractograma de

la MCM-41 pura. Los soportes AMSGDH 5 y 10 presentan muy poca cristalinidad de acuerdo a su intensidad en los planos  $d$  [1,0,0] y  $d$  [1,1,0] y también presentan un ordenamiento en su estructura muy deficiente, debido a la ausencia de un pico característico a los  $6^\circ$  en la escala  $2\theta$ , en el plano  $d$  [2,0,0]. Por el contrario en los soportes AMSGDH 25 y 50 se observa una cristalinidad mucho mayor que sus análogos de menor relación de Si/Al (5 y 10) debido a que a  $2.3$  y  $4^\circ$  aproximadamente en la escala de  $2\theta$ , presentan una reflexión mas intensa en los planos  $d$  [1,0,0] y  $d$  [1,1,0], y a su vez presentan también un ordenamiento hexagonal de poros mucho mejor.

Todo esto indica que, con la adición de una menor cantidad de alúmina, es decir, conforme se va incrementando la relación de Si/Al, se obtienen materiales con una mayor definición en sus planos característicos y por consecuencia materiales con mas cristalinidad y un mejor ordenamiento en su estructura.

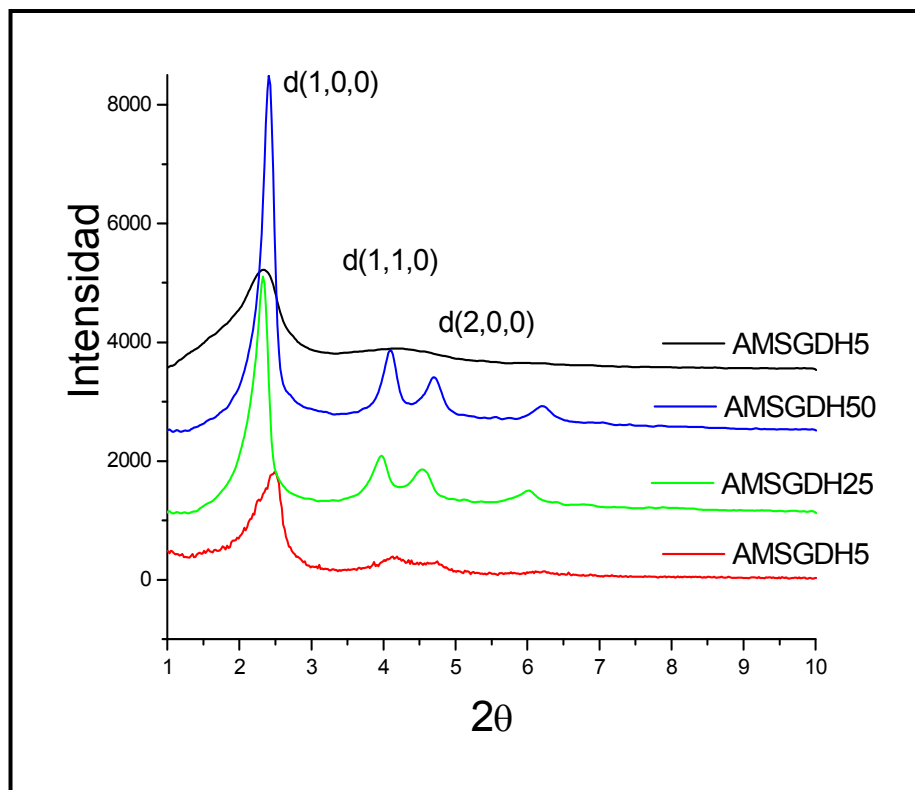


Figura 4.3 Difractogramas de los soportes AMSGDH de 0 a 10 en la escala  $2\theta$ .



En la figura 4.4 se presentan los difractogramas de los soportes AMSGDH desde los 35 hasta los 70° en  $2\theta$ . Se observa que en dichos patrones de difracción aparecen bandas de reflexión intensas bien definidas en todos los soportes a los 33, 39 y 46° en  $2\theta$ , mientras que para los soportes AMSGDH25 y AMSGDH50 además aparecen bandas menos intensas a los 65° atribuidos principalmente a la presencia de una pequeña parte de aglomerados de aluminio.

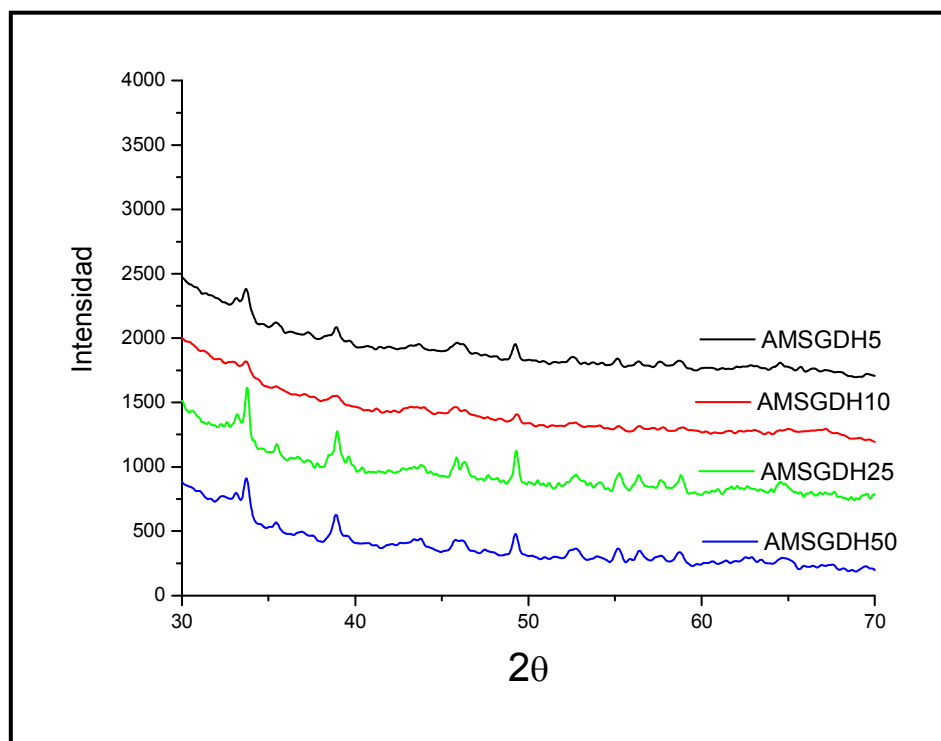


Figura 4.4 Difractogramas de los soportes AMSGDH de 35 a 70 en la escala  $2\theta$ .

Es importante destacar que la cristalinidad y periodicidad del material mesoporoso MCM-41 puede variar modificando las condiciones de síntesis, es decir, su temperatura, su tiempo de agitación, su tiempo de calcinación, su pH y probablemente la más importante, la concentración del surfactante con lo cual, es posible preparar sólidos mesoporosos ordenados y así obtener distintas estructuras (hexagonal, cúbica o laminar).

Conforme a los patrones de difracción de los materiales mesoporosos AMSGDH, los soportes que presentan una mayor cristalinidad y un alto ordenamiento estructural, fueron aquellos a los que se les adicionó una menor cantidad de alúmina (AMSGDH 25 y AMSGDH50) lo que

sugiere que esta cantidad de alúmina se incorporó de manera adecuada a la red de MCM-41 y de esta manera ayudó a mejorar su geometría.

#### 4.1.2 Propiedades texturales

Dubinín [90], presentó una clasificación de los poros en relación con su tamaño (el diámetro o la altura), hoy en día esta clasificación es reconocida oficialmente por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

Dicha clasificación es:

- \* Microporos.- Poros con diámetros medios inferiores a 2 nm ó 20 Å.
- \* Mesoporos.- Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 nm o entre 20 y 500 Å.
- \* Macroporos.- Poros con diámetros medios superiores a 50 nm ó 500 Å.

En la Tabla 4.1 se puede apreciar los resultados obtenidos de las propiedades texturales de los soportes AMSGDH y la alúmina y MCM-41.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los soportes.

| <i>Soporte</i>   | <i>Si/Al</i> | <i>As</i><br>( $m^2/g$ ) | <i>Vp</i><br>( $cm^3/g$ ) | <i>Dp</i><br>( $\text{Å}$ ) |
|--|--------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| <i>MCM41</i>   | ---          | 997                      | 1.30                      | 53                          |
| <i><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | ---          | 215                      | 1.40                      | 259                         |
| <i>AMSGDH5</i>   | 5            | 863                      | 1.14                      | 39                          |
| <i>AMSGDH10</i>  | 10           | 1027                     | 1.15                      | 45                          |
| <i>AMSGDH25</i>  | 25           | 1065                     | 1.04                      | 39                          |
| <i>AMSGDH50</i>  | 50           | 1148                     | 1.12                      | 39                          |

As = Área Específica; Vp = Volumen Total de Poro; Dp = Diámetro Promedio de Poro.

De acuerdo con la clasificación ofrecida por la IUPAC, todos los materiales sintetizados y los sólidos puros corresponden a la categoría de mesoporos ya que el intervalo de los diámetros de poro ( $D_p$ ) es de 20-500 Å. Los diámetros de poros de los materiales varían entre 39 a 259 Å, siendo la alúmina pura la que presenta un  $D_p$  mayor con 259 Å, seguida del material puro MCM-41 con 53 Å y por último los soportes AMSGDH. De estos materiales sintetizados el mejor exponente en cuanto a  $D_p$  se refiere fue el soporte AMSGDH10 con 45 Å.

El área específica ( $A_s$ ) del material MCM-41 puro fue de 997 m<sup>2</sup>/g [91], mientras que el de la  $\gamma$ -alúmina fue de 215 m<sup>2</sup>/g [92]. Al momento de ser combinados estos dos materiales para formar los soportes AMSGDH se logra la obtención de áreas específicas mayores (1148 m<sup>2</sup>/g) que la del material puro MCM-41, es decir, se obtiene un 15 % más que este material y en comparación con la alúmina pura se obtiene un 530 % más.

El área específica de los soportes va desde los 259 hasta los 1148 m<sup>2</sup>/g. Los soportes preparados obtuvieron una mejor  $A_s$  que el material MCM-41 puro a excepción del soporte AMSGDH5 que solo presentó un  $A_s$  de 863 m<sup>2</sup>/g. Es interesante notar que, conforme se va incrementando la relación Si/Al de los materiales AMSGDH el área específica de éstos se incrementa también. Quedando en el siguiente orden :

$$\text{AMSGDH50} > \text{AMSGDH25} > \text{AMSGDH10} > \text{AMSGDH5}$$

En general, los soportes AMSGDH no mostraron diferencias muy significantes si se compara con la MCM-41, pero si se puede asegurar que sufrió muchas y de considerable interés si se compara con la  $\gamma$ -alúmina.

#### **4.1.2.1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro**

En la figura 4.5 se observa la isoterma de adsorción-desorción y su distribución de diámetro de poro del soporte MCM-41; en él se puede apreciar que este material presenta una estructura homogénea, atribuido a la distribución del diámetro de poro que posee, el cual presenta un

solo tipo de poro (carácter monomodal), y se encuentra en el rango de los 25 Å indicando que también posee mesoporosidad y estructura definida.

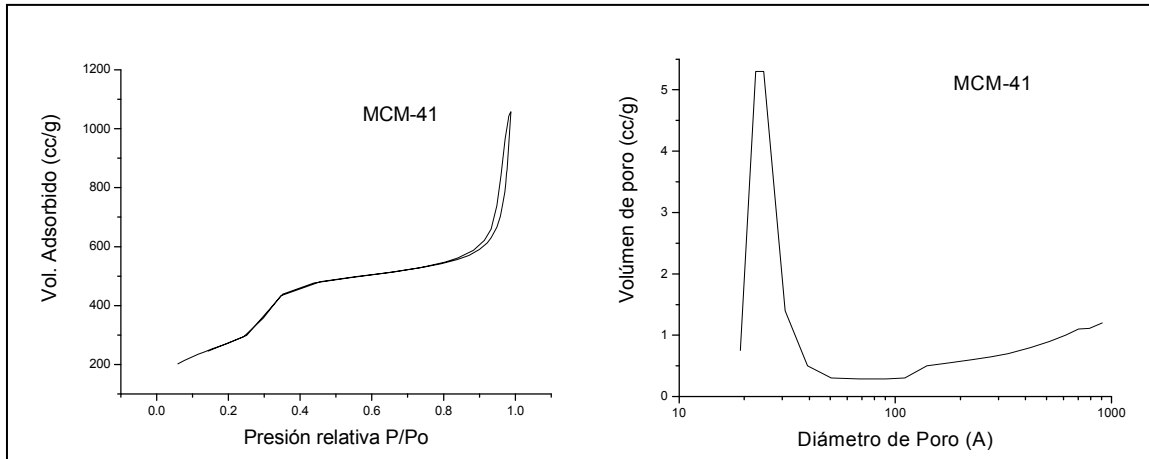


Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro del material MCM-41 puro.

De acuerdo a la clasificación de Brunauer-Emmett y Teller [93], la isoterma de este material de silicio corresponde al de tipo IV y además presenta un comportamiento característico de histéresis tipo H3.

El tipo de isoterma IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, mientras que la histéresis tipo H3 es característico de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños, es decir, de una manera no uniforme, esto se atribuye a que presenta un comportamiento diferente en el trayecto de adsorción y desorción.

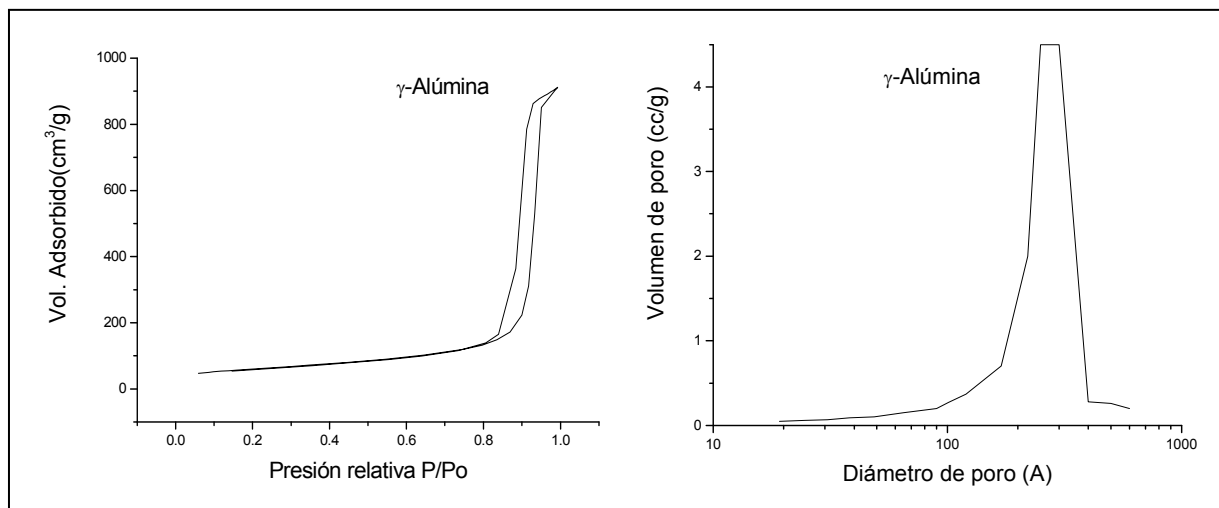


Figura 4.6 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del soporte  $\gamma$ -alúmina.

La  $\gamma$ -alúmina sol-gel presenta la isoterma de adsorción-desorción correspondiente al tipo V y la histéresis que presenta este material es del tipo H1 (Figura 4.6). Este material presenta un comportamiento monomodal, afirmando la presencia de un solo tipo de poro de gran tamaño por lo que podemos decir que su distribución de diámetro de poro es uniforme. Esto se logró mediante el método sol-gel ya que contribuye a la obtención de materiales más homogéneos.

Las Figuras 4.7 y 4.8 presentan las isotermas de adsorción-desorción así como también la distribución del tamaño de poro para los soportes AMSGDH5, AMSGDH10 y AMSGDH25 y AMSGDH50 respectivamente.

En estas figuras se puede observar que todos los soportes de la serie AMSGDH presentan una distribución de tamaño de poro uniforme, debido al carácter monomodal. El tamaño de diámetro de poro para estos soportes oscila entre 39 y 45 Å. Es interesante observar que conforme se va incrementando la relación Si/Al no afecta de manera significativa a la distribución de  $D_p$  ya que, tres de los cuatro soportes presentan un diámetro de poro igual (39 Å) y solo el soporte AMSGDH10 se sale un poco de este rango (45 Å).

El ordenamiento de mayor a menor queda de la siguiente manera:

$$\text{AMSGDH10} > \text{AMSGDH50} > \text{AMSGDH 25} > \text{AMSGDH 5.}$$

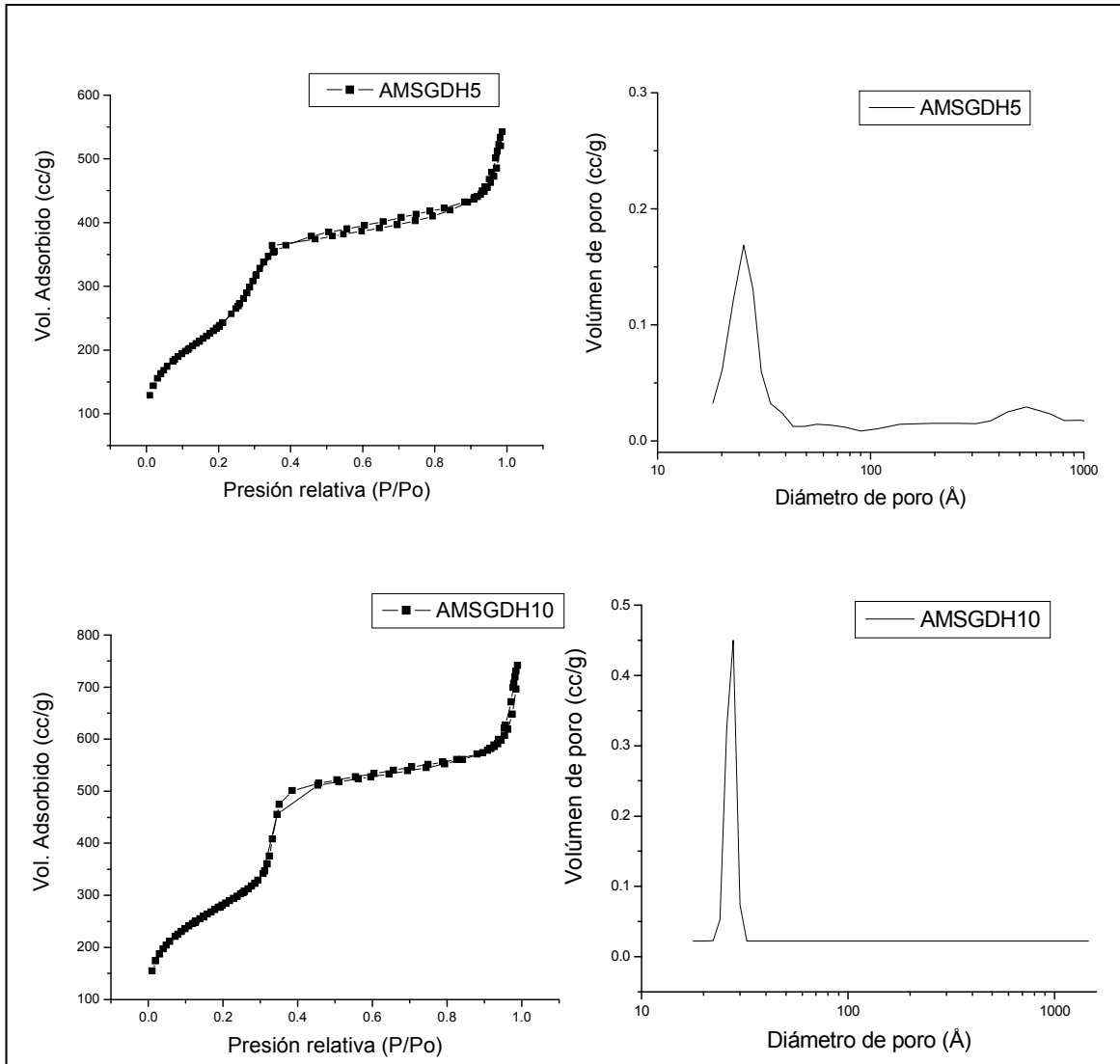


Figura 4.7 Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los soportes: AMSGDH5 y AMSGDH10.

Las isothermas de adsorción-desorción de las figuras 4.7 y 4.8 son del tipo IV el cual, como ya se había mencionado con anterioridad, es característico de sólidos mesoporosos del tipo MCM-41. En cuanto a su histéresis estos materiales presentan una dualidad ya que además de

presentar la de tipo H3, presentan una histéresis del tipo H1. Robert Mokaya [63] ya ha reportado esta dualidad de histéresis en aluminosilicatos lo que según él es debido a la incorporación del aluminio a la red de la MCM-41.

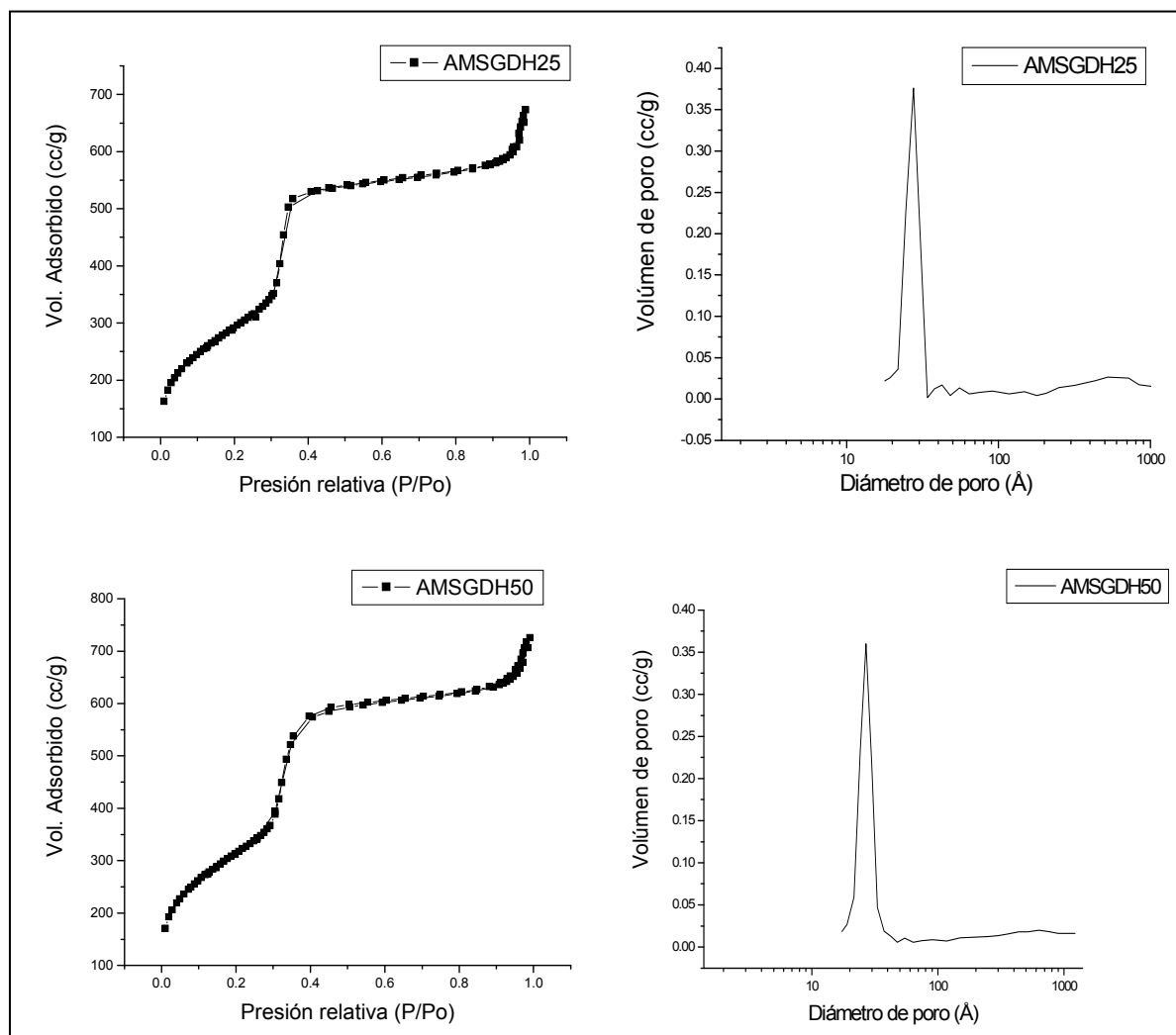


Figura 4.8 Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los soportes: AMSGDH25 y AMSGDH50.

La histéresis del tipo H1 son características de sólidos de partículas entrecruzadas por canales cilíndricos cercanos, hechos por agregados consolidados o agregados no consolidados de partículas esféricas, en ambos casos los poros presentan un tamaño y forma uniforme. Las

histéresis del tipo H3 son característicos de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.

#### 4.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 4.9 presenta los espectros calcinados y sin calcinar de los soportes AMSGDH. Las bandas características de los materiales de aluminio-silicio del tipo MCM-41 están presentes en los intervalos 2320, 1220-1010, 800 y 460  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que se localizan en la región de 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$ , se le atribuyen al agente moldeante que se desprende con la calcinación.

Los cambios de posición de las bandas están relacionados con la contracción reticular y la estabilización de la estructura que redefinen al material bajo la calcinación. La banda que se localiza en el rango de los 980  $\text{cm}^{-1}$  le pertenece a un enlace Al-O-Al, el cual indica que la fuente de efectivamente fue incorporado durante la síntesis. La banda ancha que se localiza en la región entre los 1245-1100  $\text{cm}^{-1}$  y el pico bien definido ubicado en la zona de los 800  $\text{cm}^{-1}$  son correspondencia de un estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si. La banda más intensa que aparece en todos los espectros infrarrojos de los soportes AMSGDH se encuentra en la región 3250-3600  $\text{cm}^{-1}$  y es originada por alargamientos de hidroxilos del agua líquida (enlace H-OH).

La alúmina se incorporó dentro del material de tipo aluminio-silicio formando parte de su estructura, esto se confirma debido a la presencia de una banda característica del enlace Al-O-Si a los 570  $\text{cm}^{-1}$ [94]. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si-O-Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.



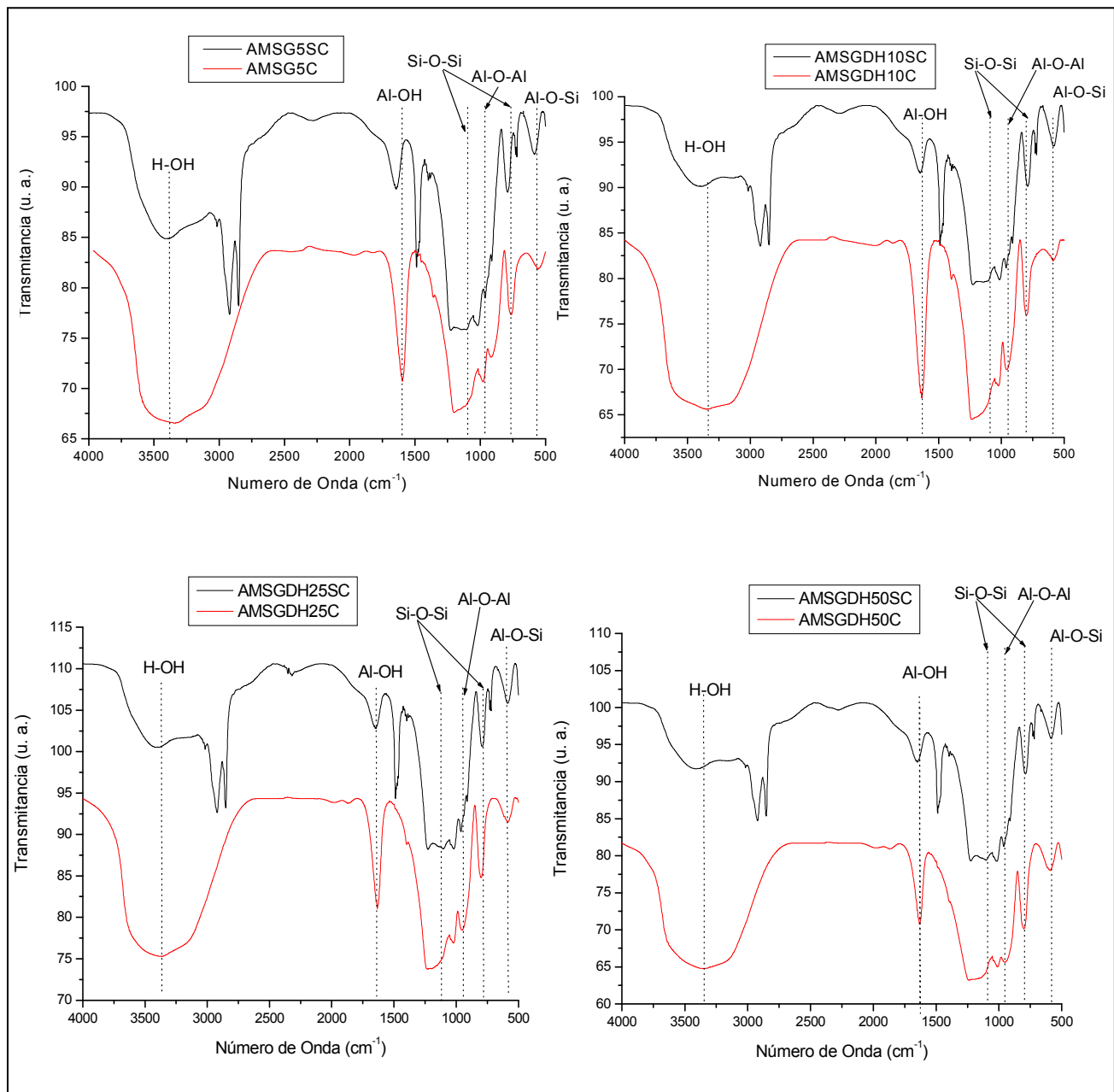


Figura 4.9 Espectros IR de los soportes sintetizados, sin calcinar y calcinados.

## 4.2 Caracterización de los catalizadores

Una vez que se hubo terminado la etapa de impregnación de las especies metálicas Ni, Mo y P en los soportes se produce la serie de catalizadores llamados CATDH y una vez más el número al final de cada catalizador lo determina la relación Si/Al del soporte que lo conformó.

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La tabla 4.2 contiene la nueva nomenclatura para los catalizadores y la composición en % peso de las especies metálicas que fueron impregnadas.

Tabla 4.2 Nomenclatura y composición de los catalizadores.

| <i>* Catalizadores</i> | <i>Composición % peso</i> |           |           |          |
|------------------------|---------------------------|-----------|-----------|----------|
|                        | <i>Si/Al</i>              | <i>Ni</i> | <i>Mo</i> | <i>P</i> |
| <i>CATDH5</i>          | 5                         | 3         | 12        | 1        |
| <i>CATDH10</i>         | 10                        | 3         | 12        | 1        |
| <i>CATDH25</i>         | 25                        | 3         | 12        | 1        |
| <i>CATDH50</i>         | 50                        | 3         | 12        | 1        |

\*Ni/(Ni + Mo)= 0.33;

La Figura 4.10 presenta los difractogramas de los catalizadores de la serie CATDH de 0 a 10 en  $2\theta$ , en ellos se puede apreciar que los catalizadores con una menor relación Si/Al no presentan muy buena cristalinidad, esto ocasionado por la poca intensidad en el plano de reflexión d [1,0,0] y también presentan un ordenamiento deficiente en su estructura porosa, debido a la ausencia de un pico característico a los  $6^\circ$  en la escala  $2\theta$ , en el plano d [2,0,0].

En suma la impregnación con las especies metálicas de estos dos catalizadores no fue la adecuada ya que provocó una alteración de sus propiedades cristalográficas y un taponamiento de los poros, lo que sin duda causaría una disminución en su área específica.

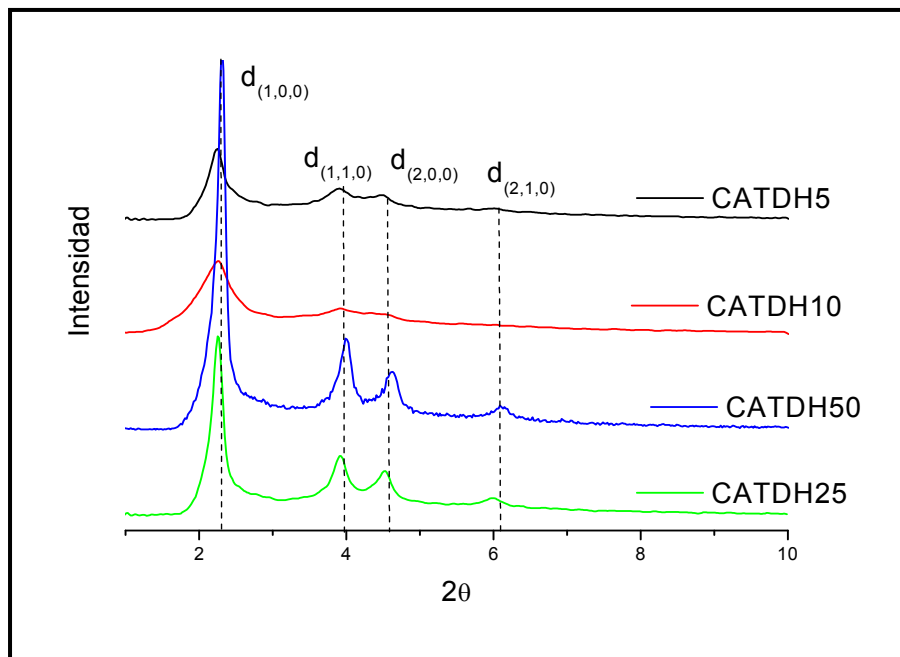


Figura 4.10 Difractogramas de los catalizadores CATDH (NiMoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41) de  $0$  a  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ .

La Figura 4.11 presenta los difractogramas de los catalizadores de la serie AMSGDH desde los  $10$  hasta los  $70^\circ$  en la escala de  $2\theta$ . Los catalizadores que presentaron una intensidad menor fueron los de menor relación Si/Al (CATDH5 y 10) mientras que el catalizador CATDH25 fue el que presentó un definición mucho mejor en sus picos seguido del CATDH50.

En esta figura se pueden apreciar los picos de la fase gamma de la alúmina, los cuales se presentan en el rango de  $37$ ,  $46$  y  $65^\circ$  en la escala  $2\theta$ . El óxido de níquel se aprecia a los  $13^\circ$  en la escala de  $2\theta$ . A los  $50^\circ$  en  $2\theta$  se observa el dióxido de molibdeno. Santillán V. [95], reportó un comportamiento similar de estos difractogramas.

También se registraron cristales de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  el cual presenta su pico principal  $2\theta$  en los  $23.3^\circ$ . A los  $37^\circ$  se presenta el pico característico de la fase MoP reportado también por L. R. Elliard P. y col. [96].

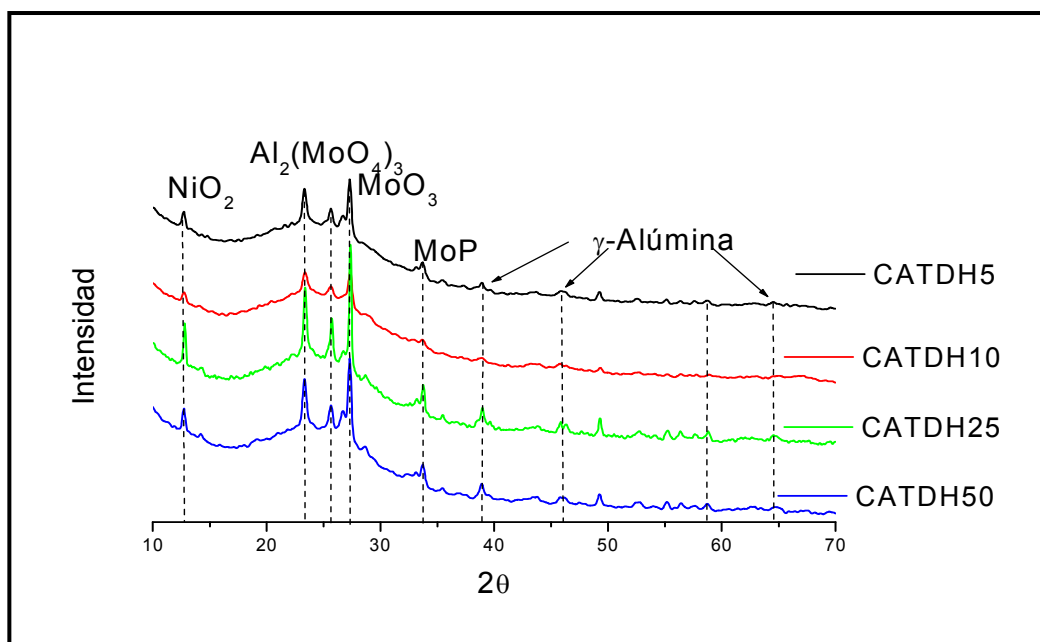


Figura 4.11 Difractogramas de los catalizadores CATDH de 10 a 70° en la escala 2θ.

#### 4.2.2 Propiedades Texturales

Después de la impregnación de las especies metálicas se les determinó su área específica (As), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp).

La Tabla 4.3 presenta estas propiedades texturales de los catalizadores, además de presentar también las de los soportes. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante esta técnica se puede apreciar que después de la incorporación de los metales al soporte, las propiedades texturales presentan una disminución. Silva-Rodrigo y col. (2008) [66], reportaron que tuvieron una disminución mucho muy importante con la incorporación de dos especies metálicas (Ni y Mo) en un soporte similar. Esta disminución que ellos observaron era de, en el mejor de los casos, 66 % del valor inicial (1058 m<sup>2</sup>/g), sin embargo, el promedio de reducción de área en sus materiales fue de 77.2 %.

Como habíamos mencionado con anterioridad, este trabajo también presenta una disminución de sus áreas específicas, debido primordialmente a que la deposición de las fases activas provoca el taponamiento en algunos poros. Lo interesante de este trabajo fue que la reducción del área en el mejor de los casos fue de 20 % del valor inicial, mientras que el promedio de pérdida de área específica en estos materiales fue de 34 %.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los catalizadores CATDH.

| <i>Soporte</i>                                | <i>Si/Al</i> | <i>As</i><br>( $m^2/g$ ) | <i>V<sub>p</sub></i><br>( $cm^3/g$ ) | <i>D<sub>p</sub></i><br>( <i>A</i> ) |
|---|--------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>MCM41</i>                                  | ---          | 997                      | 1.30                                 | 53                                   |
| $\gamma$ - <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | ---          | 215                      | 1.40                                 | 259                                  |
| <i>AMSGDH5</i>                                | 5            | 863                      | 1.14                                 | 39                                   |
| <i>AMSGDH10</i>                               | 10           | 1027                     | 1.15                                 | 45                                   |
| <i>AMSGDH25</i>                               | 25           | 1065                     | 1.04                                 | 39                                   |
| <i>AMSGDH50</i>                               | 50           | 1148                     | 1.12                                 | 39                                   |
| <i>Catalizador</i>                            |              |                          |                                      |                                      |
| <i>CATDH5</i>                                 | 5            | 690                      | 0.76                                 | 44                                   |
| <i>CATDH10</i>                                | 10           | 662                      | 0.69                                 | 42                                   |
| <i>CATDH25</i>                                | 25           | 640                      | 0.50                                 | 31                                   |
| <i>CATDH50</i>                                | 50           | 710                      | 0.61                                 | 35                                   |

As = Área Específica; V<sub>p</sub> = Volumen Total de Poro; D<sub>p</sub> = Diámetro Promedio de Poro.

Si se observan los resultados de diámetro de poro para los catalizadores se puede apreciar que tres de estos catalizadores presentan una disminución que oscila entre los 3-8 Å con respecto al soporte con su misma relación Si/Al. Siendo el catalizador CATDH5 el único que presenta un aumento de 5 Å. Este aumento se ha reportado con anterioridad [97-98] y es debido a las condiciones de impregnación que provocaron que las sales no se dispersaran adecuadamente en el soporte.

#### 4.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro

La Figura 4.12 presenta las isotermas de adsorción-desorción, así como también la distribución de diámetro de poro de los catalizadores CATDH5 y CATDH10. Estos dos catalizadores presentan características muy similares ya que en ambos se observa una distribución de tamaño de poro no uniforme, debido a que en sus respectivas graficas, estos catalizadores presentan un comportamiento bimodal. Este comportamiento bimodal de los catalizadores se debe a que las especies metálicas depositadas en éstos no lograron incorporarse de la mejor manera en su interior, lo que provocó una alteración de los poros uniformes del soporte y como resultado de esta situación también se vio afectada su área específica.

En cuanto al tipo de isotermas que presentaron estos dos catalizadores podemos decir que es del tipo IV y que en ellos se observa la dualidad de histéresis tipo H1 y H3 presentada también por los soportes.

La Figura 4.13 presenta las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores CATDH25 y CATDH50 y además presentan la distribución de diámetro de poro. El tipo de isotermas que en estos dos catalizadores se observa es del tipo IV, el cual, como ya se ha mencionado con anterioridad, es característico de sólidos mesoporosos.

Los catalizadores CATDH25 y CATDH50 no ofrecen un cambio muy significativo a sus respectivos soportes en cuanto al tipo de histéresis que ellos presentan, es decir, que presentan también la dualidad de histéresis H1 y H3. Por otro lado, la distribución de diámetro de poro que ofrece el catalizador CATDH25 tiene una ligera tendencia a ser bimodal, así que es muy probable que el tipo de poros que lo conforman no sean uniformes. Para el catalizador CATDH50, la distribución de diámetro de poro que presenta es monomodal, lo que indica que este catalizador está conformado por un único tipo de poros, es decir, presenta una distribución uniforme.

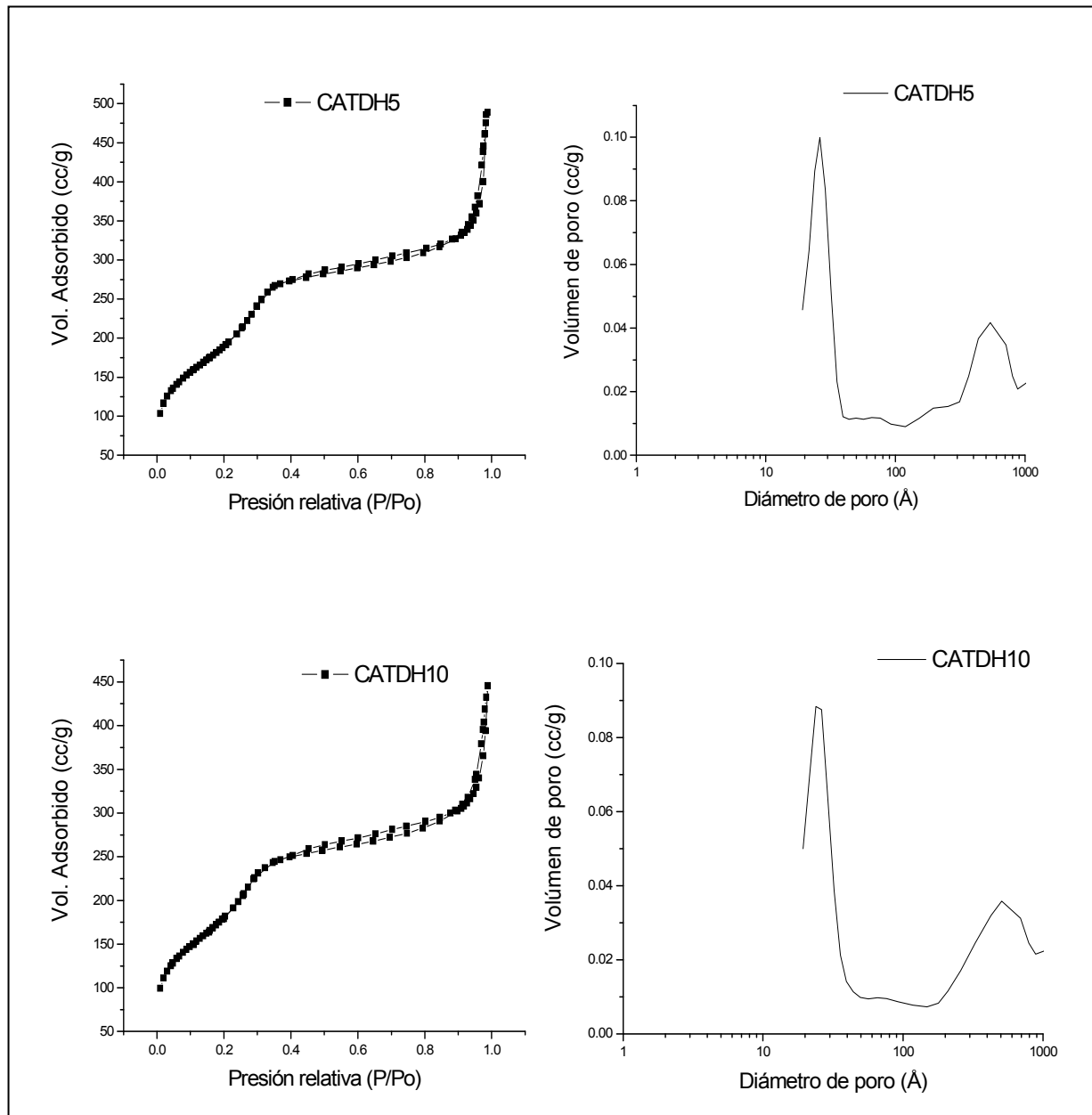


Figura 4.12 Isothermas de adsorción-desorción y distribución de poro de los catalizadores CATDH5 y CATDH10.

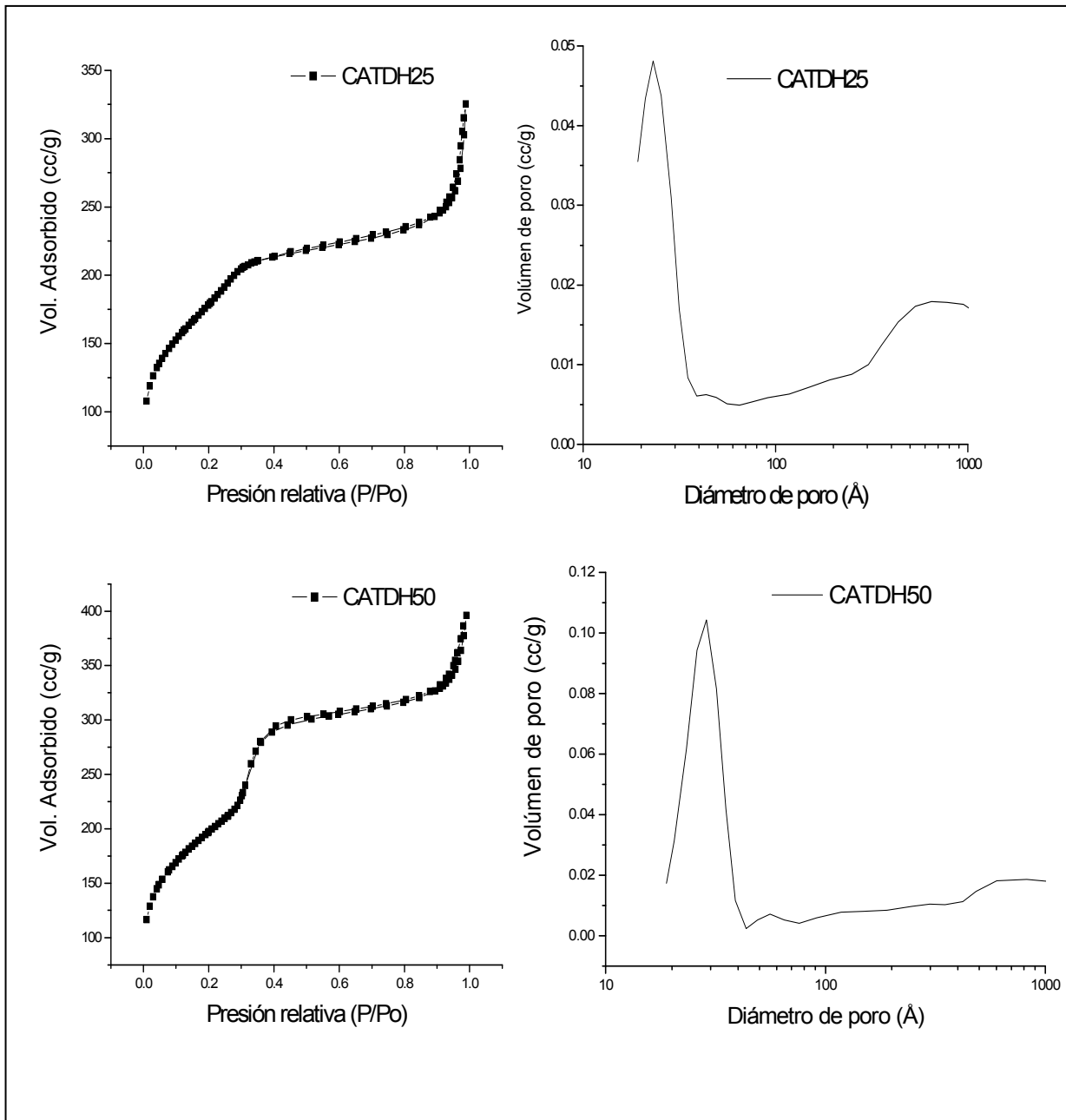


Figura 4.13 Isothermas de adsorción-desorción y distribución de poro de los catalizadores CATDH25 y CATDH50.



### 4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan los espectros IR de los catalizadores junto con su soporte calcinado. En ellos es posible observar que los catalizadores adquirieron un ligero incremento en su intensidad en el rango de los  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Ferdous y col., atribuyen este efecto a la presencia del enlace Ni-O [75].

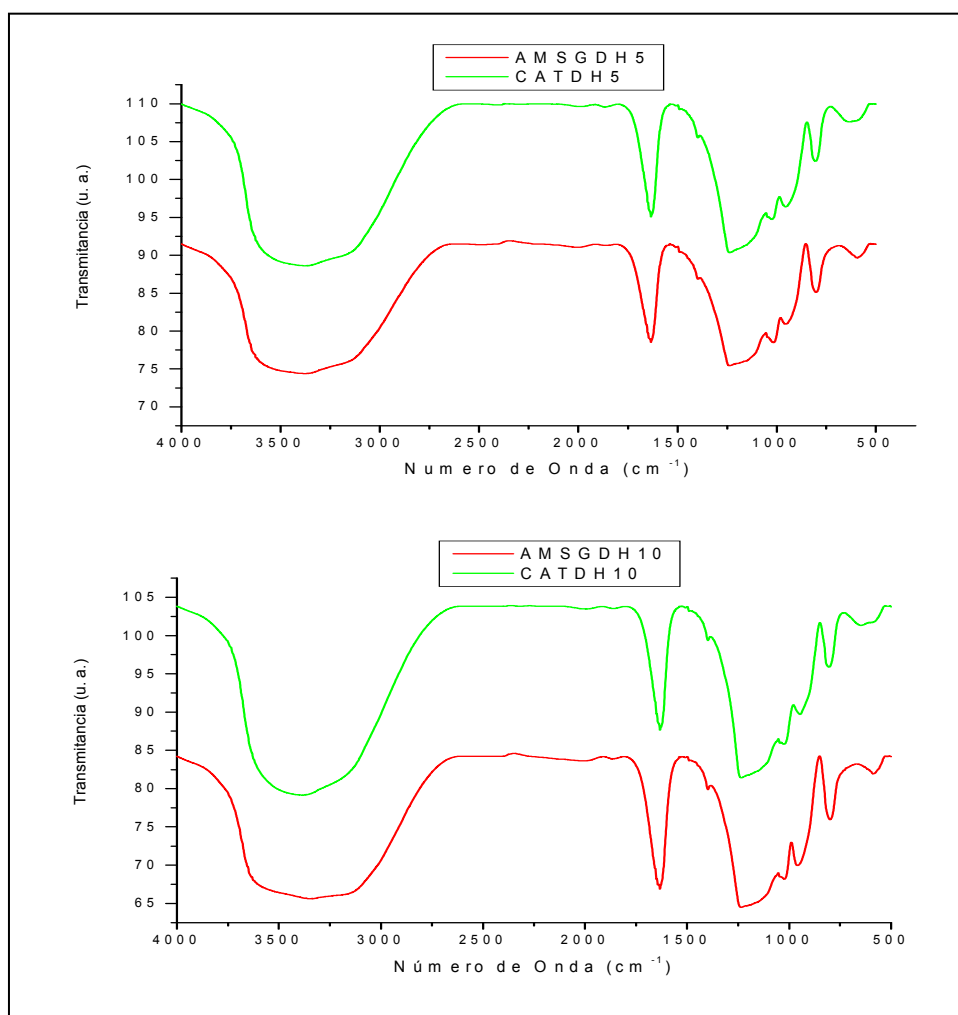


Figura 4.14 Espectros IR de los catalizadores y soportes CATDH5 y CATDH10 y los soportes AMSGDH5 y AMSGDH10.

El aumento en la intensidad de la banda que se localiza alrededor de los  $955\text{ cm}^{-1}$  es correspondiente al enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ , según Mai Huong Tran y col., [99], el único catalizador que presentó este aumento de intensidad fue el catalizador CATDH25.

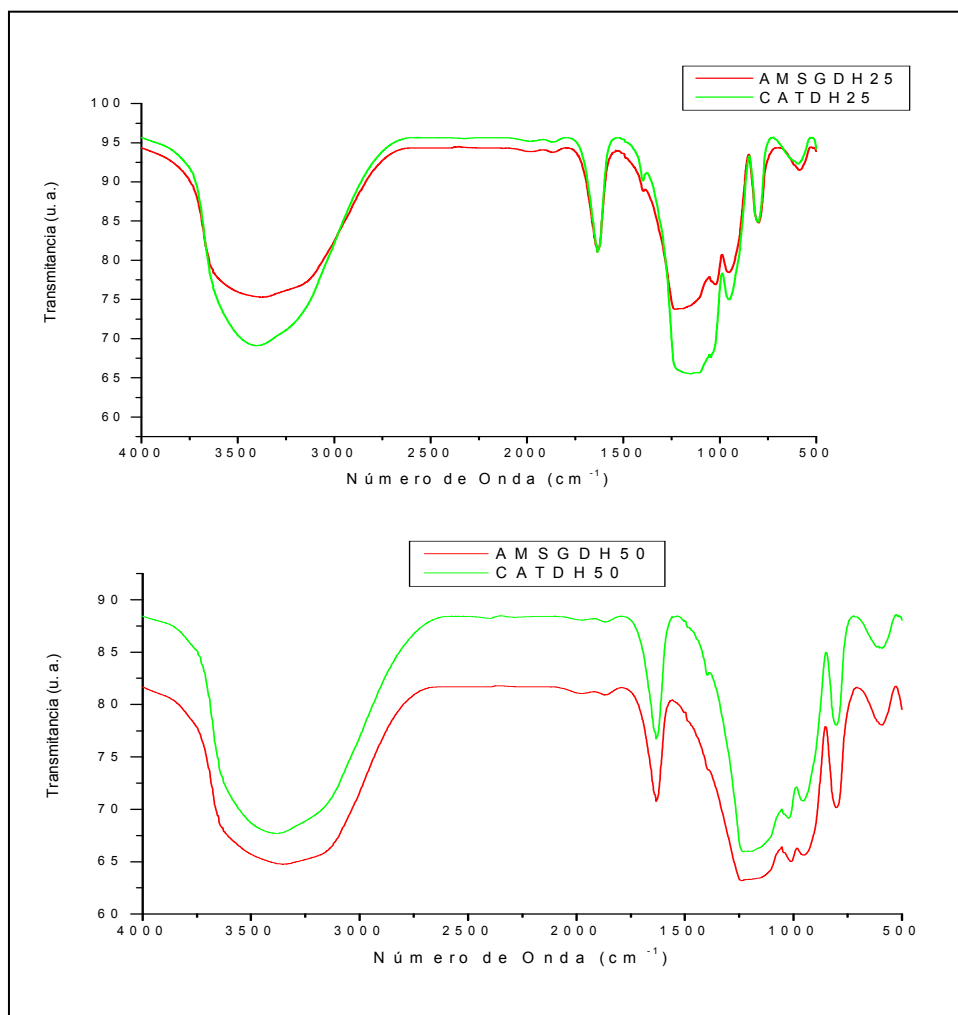


Figura 4.15 Espectros IR de los catalizadores y soportes CATDH25 y CATDH50 y los soportes AMSGDH25 y AMSGDH50.

#### 4.2.4 Espectroscopía Raman

La Figura 4.16 presenta los espectros raman de los catalizadores y sus respectivos soportes. Todos los catalizadores muestran bandas en el rango de  $990\text{ cm}^{-1}$  (excepto CATDH50), esta banda es característica de un estiramiento de un enlace terminal Mo=O de las especies de óxido de molibdeno asignado al trióxido de molibdeno cristalino  $\text{MoO}_3$  [100-101]. Todos los catalizadores presentan bandas a  $818\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a cristales de trióxido de molibdeno másico [101-102] Solo el catalizador CATDH25 presenta una ligera banda a los  $960\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la fase  $\text{NiMoO}_4$  [103-104].

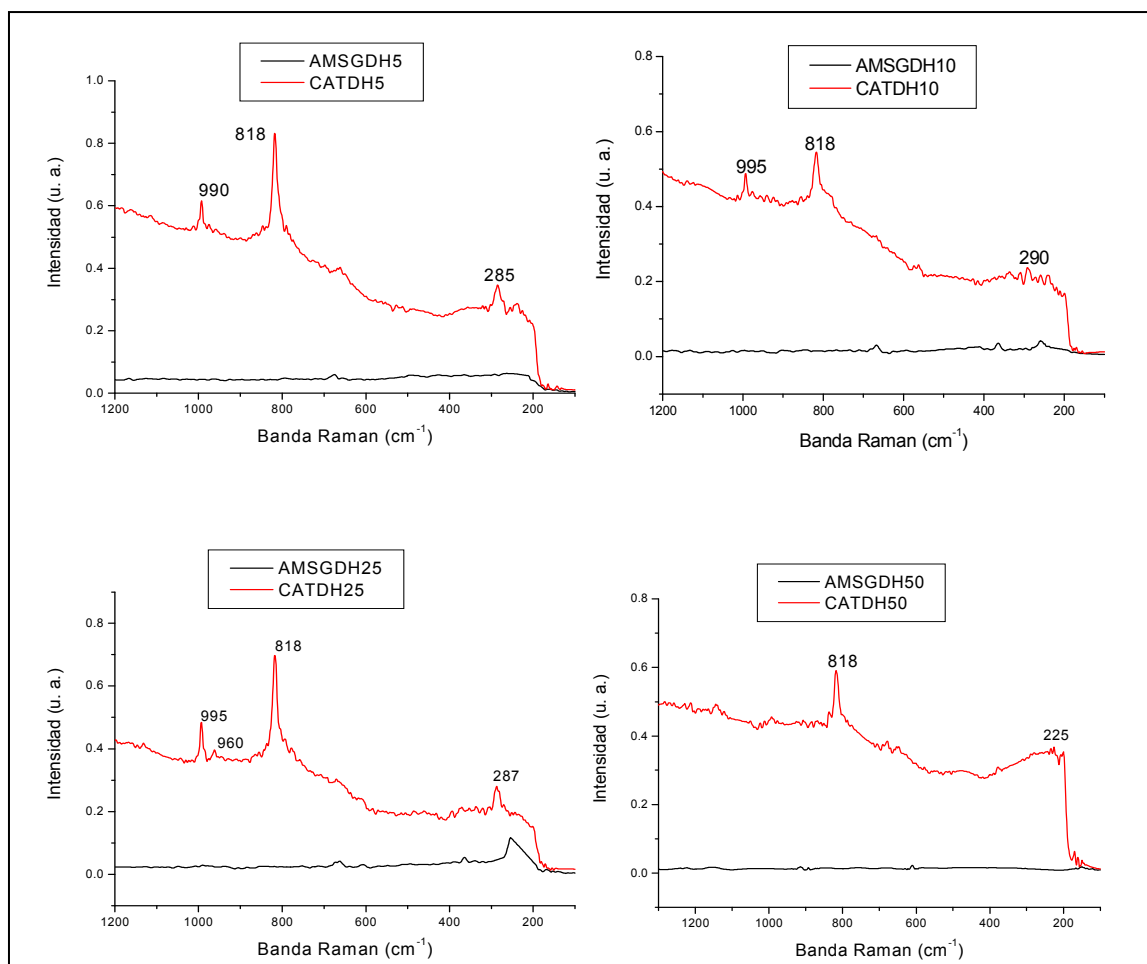


Figura 4.16 Espectros Raman de los catalizadores y sus respectivos soportes.

#### 4.2.5 Espectroscopía Ultra Violeta visible (UV-vis)

La figura 4.17 presenta los espectros de absorbancia UV-vis de la serie de catalizadores CATDH con sus respectivos soportes. En solo dos espectros los cuales fueron CATDH5 y CATDH50 se puede apreciar una banda intensa, debido a la forma, a la posición e intensidad de ésta, se puede determinar que estamos en presencia de especies de  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>. La fase  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> la conforman solo níquel y molibdeno octaédrico (Ni(O<sub>h</sub>) y Mo(O<sub>h</sub>)), presentando una banda de absorción muy fuerte cerca de los 330 nm.[105].

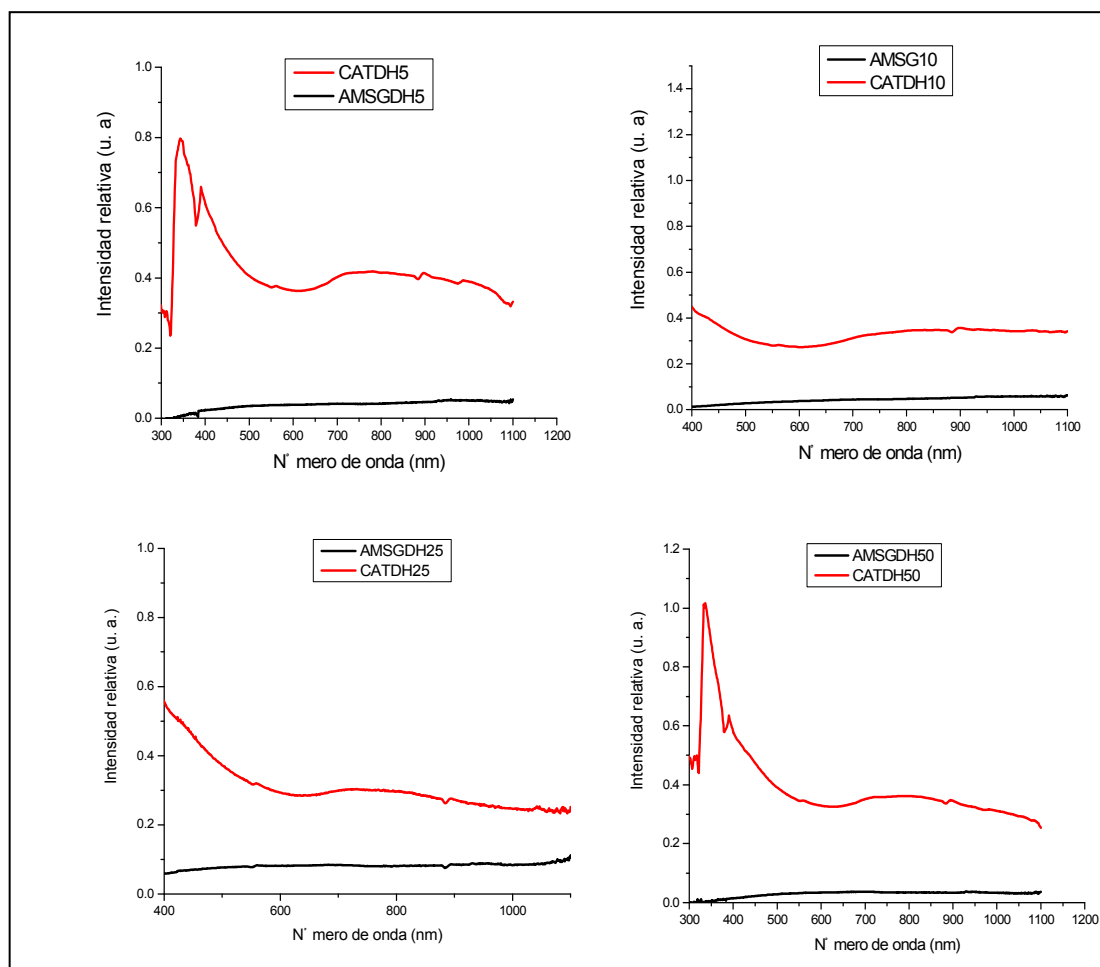


Figura 4.17 Espectros de absorbancia UV-vis de los catalizadores CATDH y los soportes AMSGDH.

En la región de los 390 nm se puede localizar en éstos dos catalizadores una banda menos intensa, la cual puede ser atribuida a los iones  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación octaédrica,  $\text{Ni}(\text{O}_h)$  [106]. Para todos los catalizadores se presentó una débil banda de absorción entre los 600 y 800 nm, la cual también puede ser asignada a la presencia de níquel octaédrico  $\text{Ni}(\text{O}_h)$ . Sin embargo no se encontró evidencia de un doblete alrededor de los 600-640 nm característico de especies de níquel en simetría tetraédrica  $\text{Ni}(\text{O}_d)$ .

#### 4.2.6 Espectroscopía de absorción atómica

Mediante la absorción atómica se determinó el contenido de los metales en los sólidos catalíticos es importante mencionar que los soportes fueron impregnados con una relación de  $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}=0.3$ . La tabla 4.4 muestra las concentraciones del níquel y molibdeno obtenidos en el análisis en los cuales podemos observar que el contenido real de los metales en porcentaje peso es muy aproximado al planteado teóricamente por lo que se considera que la impregnación de estas especies metálicas se realizó adecuadamente.

Tabla 4.4 Resultados de absorción atómica, cantidad de Ni y Mo real de los catalizadores.

| <i>Muestra</i>                           | <i>Peso<br/>(mg)</i> | <i>Contenido<br/>Teórico<br/>Ni (%peso)</i> | <i>Contenido<br/>Teórico<br/>Mo(%peso)</i> | <i>Contenido<br/>Real<br/>Ni (%peso)</i> | <i>Contenido<br/>Real<br/>Mo(%peso)</i> |
|--|----------------------|---|--|--|---|
| <i>CATDH5</i>                            | 301                  | 3   | 12   | 2.3                                      | 10.94                                   |
| <i>CATDH10</i>                           | 305                  | 3   | 12   | 2.2                                      | 9.2                                     |
| <i>CATDH25</i>                           | 301                  | 3   | 12   | 2.3                                      | 11.97                                   |
| <i>CATDH50</i>                           | 295.7                | 3   | 12   | 2.1                                      | 11.0                                    |
| <i>NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 271.3                | 3   | 12   | 2.4                                      | 12.01                                   |

#### 4.2.7 Actividad catalítica (hidrodesulfuración de dibenzotiofeno)

Como ya se había mencionado con anterioridad en la sección 2.2 la remoción de azufre en procesos de HDS se realiza a través de dos trayectorias de reacción paralelas. La primera de ellas se le conoce como hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), como su nombre lo indica, en esta reacción primero se remueve el azufre de manera directa debido al rompimiento del enlace del azufre y el átomo de carbono (C-S) conservando los anillos aromáticos, produciendo de esta manera bifenilo (BP). La reacción de producción de BF adicionada a una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos produce ciclohexilbenceno (CHB).

La segunda reacción se ha designado como hidrogenación (HYD), debido a que los anillos de la molécula conteniendo el azufre son primero hidrogenados para posteriormente eliminar el azufre vía desulfuración directa (DDS). También reacciones laterales ocurren durante el hidrotratamiento, la hidrodesintegración e hidrogenación de compuestos insaturados, siendo estas responsables del incremento en el consumo del hidrógeno

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de HDS de DBT. La figura 4.18 muestra la tendencia de la conversión y los productos de la selectividad del catalizador CATDH5. Este material catalítico presentó una conversión del 36 %, mostró una selectividad hacia bifenilo (BP) del 86.5 %, una selectividad de hacia ciclohexilbenceno (CHB) del 13.5 % y no presentó orientación ninguna hacia biciclohexil (BCH). Como no hubo presencia de hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) ni de (THDBT), la reacción se llevó a cabo por la trayectoria de hidrodesulfuración directa (DDS) y por consecuencia el producto de selectividad de esta trayectoria es bifenilo, como lo demostraron todos los catalizadores.

La figura 4.19 presenta el comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador con relación Si/Al de 5. En esta figura se observa una ligera desactivación del catalizador para las primeras cinco horas de la reacción, después de la sexta hora no se presentó una variación importante.

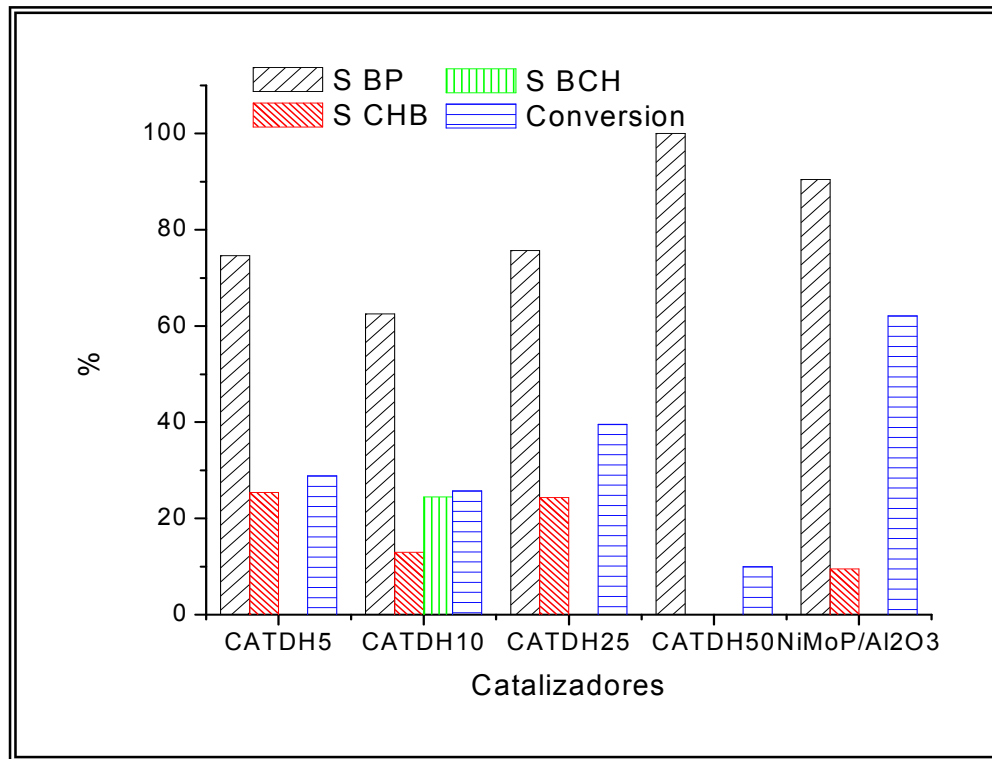


Figura 4.18 Conversión de dibenzotiofeno y selectividad de productos con catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41.

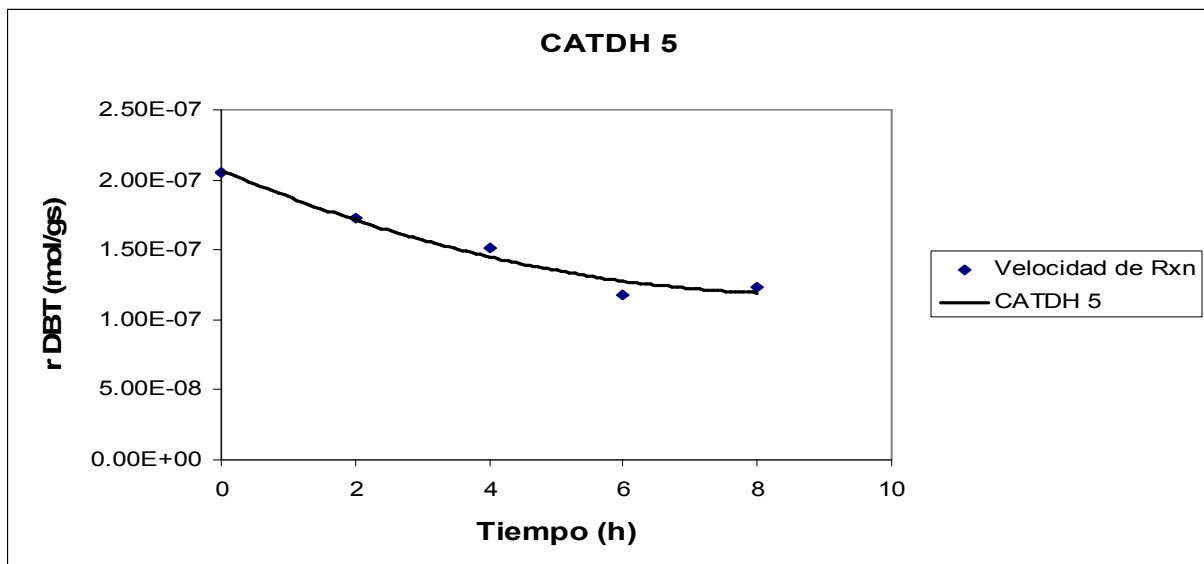


Figura 4.19 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH5.

En la figura 4.18 también se muestra la variación de la conversión y los productos de la selectividad del catalizador CATDH10. Este sólido catalítico presentó una conversión del 25.2 %. En cuanto a su selectividad, la mayor parte lo transformó a bifenilo (BP) con un porcentaje de 90 %, mientras que las selectividades que mostró para ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) fueron de 6 y 4 % respectivamente. Este fue el único catalizador que, aunque fue poca, presentó una selectividad hacia biciclohexil.

La figura 4.20 presenta el comportamiento de la velocidad de reacción del sólido catalítico CATDH10 con respecto al tiempo de reacción. La variación de la velocidad que en este material se observó fue un poco similar al de su antecesor, la diferencia fue que la ligera desactivación del CATDH10 solo duró las primeras 4 horas, después se observa una estabilización hasta la sexta hora y después se nota un incremento en la velocidad de reacción.

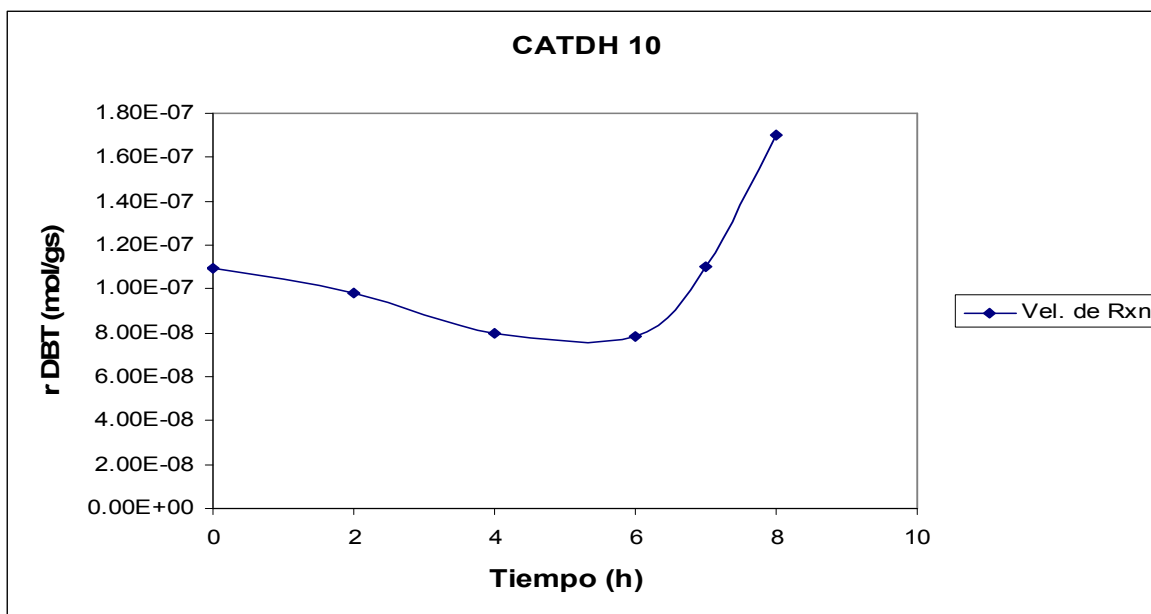


Figura 4.20 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH10.



En la figura 4.21 podemos observar la tendencia que sigue la velocidad de reacción del catalizador CATDH25 con respecto al tiempo en horas. Este material catalítico presentó un comportamiento diferente del establecido por sus antecesores, se puede observar el incremento en la velocidad de reacción durante las primeras cuatro horas, entre la cuarta y quinta hora se observó una ligera desactivación para posteriormente mantenerse sin variaciones significativas durante las últimas tres horas de reacción. La conversión y los productos de la selectividad del material catalítico CATDH25 se observa en la figura 4.18. Este catalizador presentó una conversión del 40 %. El porcentaje de selectividad que presentó fue de 80 % hacia bifenilo (BP) y de 20 % hacia (CHB), no mostrando selectividad alguna hacia biciclohexil (BCH). Es importante mencionar que este sólido fue el que presentó la mejor conversión comparado con todos los integrantes de la serie CATDH.

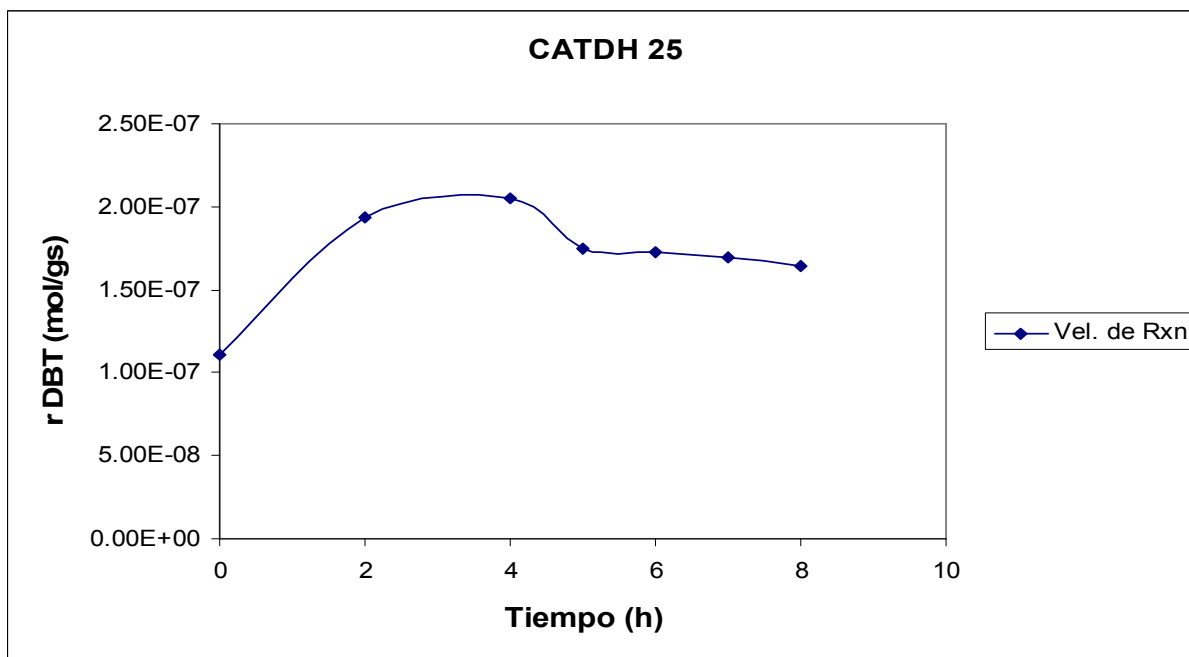


Figura 4.21 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo, del catalizador CATDH25.

La variación de la velocidad de reacción para el catalizador CATDH50 se puede observar en la figura 4.22, este sólido presentó un comportamiento un tanto distinto del que mostraron sus predecesores, mientras que en los materiales CATDH5 y CATDH10 se nota una ligera desactivación, el material CATDH25 presentó un incremento en su velocidad, en cambio, CATDH50 mostró una desactivación desde el inicio de la reacción hasta que ésta finalizó. La figura 4.18 presenta la selectividad del catalizador CATDH50, la cual, mostró una mayor selectividad hacia bifenilo (BP), con un 94 %, como la presentaron todos los catalizadores de la serie CATDH, mientras que su selectividad hacia ciclohexilbenceno (CHB) fue de apenas 6 %, e igual que los catalizadores CATDH5 y 25 no presentaron orientación alguna hacia biciclohexil (BCH). La conversión de este catalizador fue de apenas 18 %.

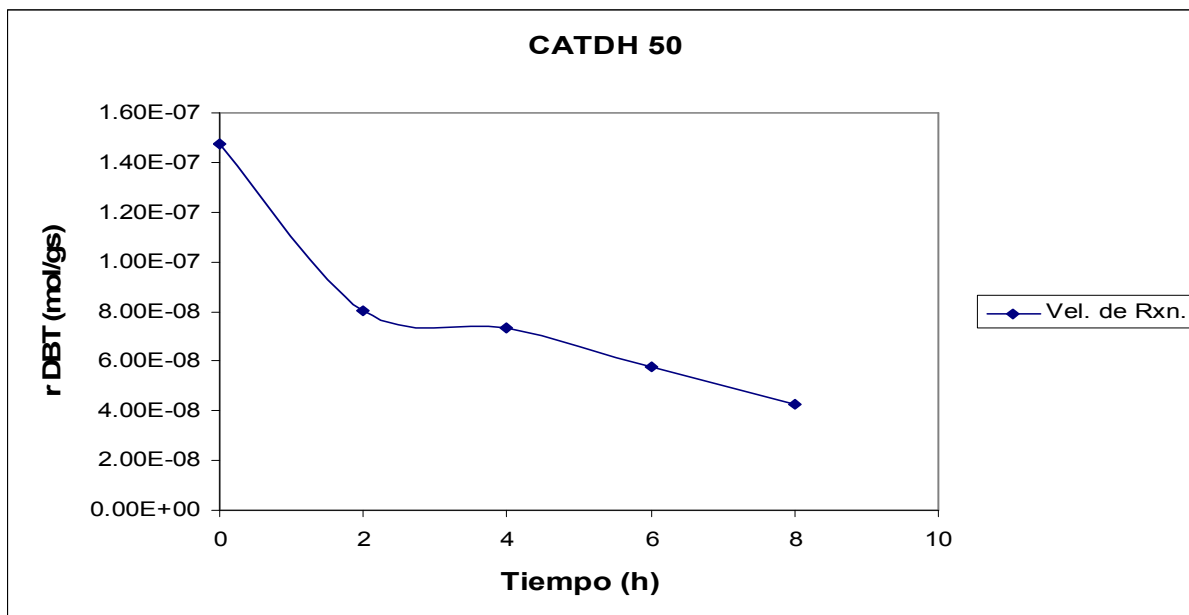


Figura 4.22 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo del catalizador CATDH50.

La figura 4.23 presenta la variación de la velocidad de reacción para el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en ella se puede apreciar que se presenta un incremento en su velocidad durante las primeras dos horas de reacción y después se mantiene sin ninguna variación significativa durante las últimas 6 horas de reacción.

La conversión del catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 62 %, esta conversión fue la que presentó una mejor actividad de todos los catalizadores reportados en este trabajo. La selectividad de este material fue de 90 % hacia bifenilo (BP) y de 10 % hacia CHB, sin presentar selectividad hacia ciclohexilbenceno, como la mayoría de los catalizadores CATDH.

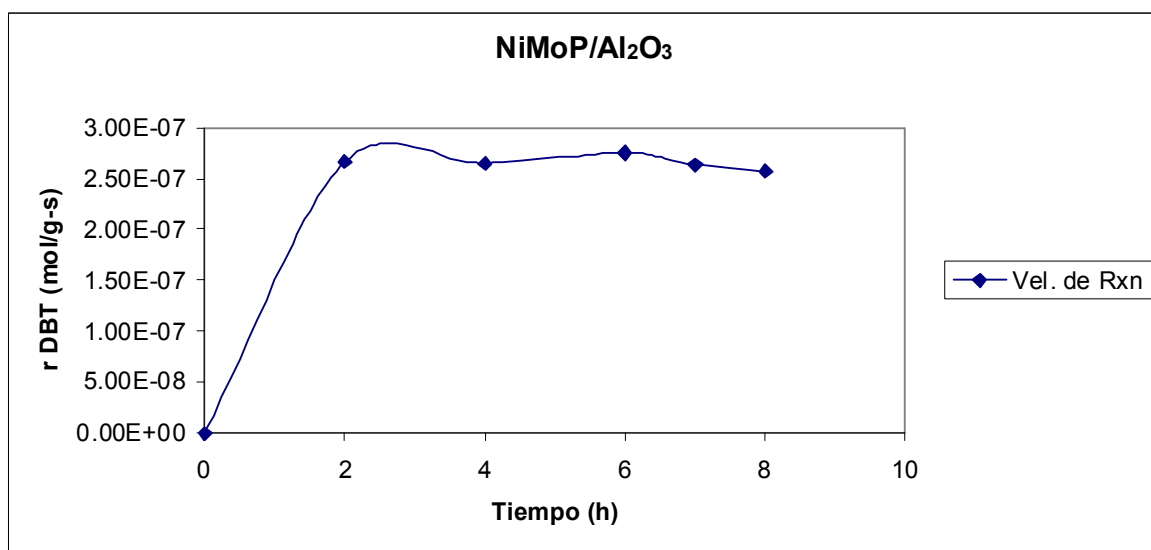


Figura 4.23 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo, del catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la figura 4.24 podemos observar el desempeño de la velocidad de reacción para todos los catalizadores de la serie CATDH y un catalizador con alúmina sol-gel NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en esta figura se observa la desactivación del catalizador CATDH50, mientras que el catalizador más activo de la serie fue CATDH25, pero ni este material catalítico logró superar al catalizador con alúmina sol-gel.

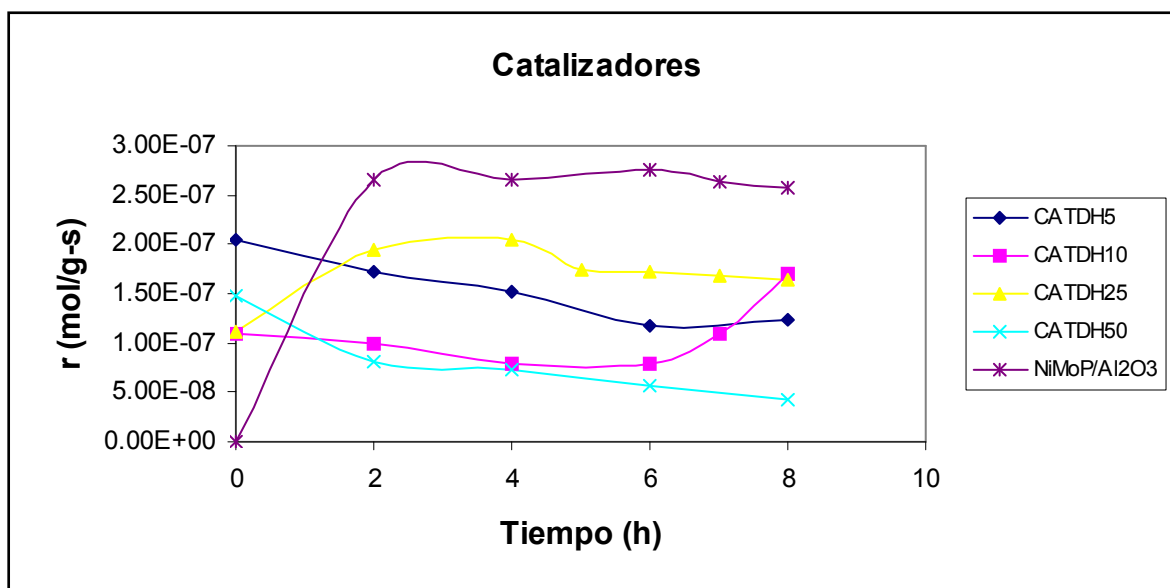


Figura 4.24 Evolución de la velocidad de reacción con respecto al tiempo de los catalizadores CATDH y el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en HDS de DBT a 300°C y 30 bar.

## 5. Conclusiones

En este trabajo sintetizaron soportes conformados por el material tipo MCM-41 y alúmina sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) llamados AMSGDH, estos materiales alcanzaron un área específica mayor que el área específica que poseen individualmente los materiales que lo conforman, además la incorporación de la alúmina sol-gel dentro de la estructura de la MCM-41 le proporcionó las propiedades térmicas y mecánicas que éste material solo no presenta y que tanto se requieren para las reacciones de hidrodesulfuración.

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes AMSGDH son del tipo IV el cual, es característico de sólidos mesoporosos del tipo MCM-41, además todos los soportes presentaron una inflexión muy definida localizada entre 0.3 y 0.5 en el intervalo  $P/P_0$ , característico de aluminosilicatos cristalinos MCM-41. Los soportes presentaron una distribución de diámetro de poro monomodal, lo que indica que el material posee un arreglo uniforme en su interior. La  $\gamma$ -alúmina sol-gel presentó una isoterma del tipo V y también una inflexión en  $P/P_0$  entre 0.8 y 1.0 debido a que el método sol-gel le permitió mostrar un carácter mesoporoso.

La técnica de difracción de rayos X indicó que en los soportes puros se aprecian los planos característicos del material MCM-41 en  $2.3$ ,  $4.0$  y  $4.6^\circ$  en la escala  $2\theta$  ( $d [1,0,0]$ ,  $d [1,1,0]$  y  $d [2,0,0]$  respectivamente) y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $37$ ,  $46$  y  $65^\circ$  en la escala  $2\theta$ . Los soportes de la serie AMSGDH presentan los planos característicos de los materiales puros, sin embargo los materiales que presentaron una mejor cristalinidad debido a una mejor definición y mayor intensidad en sus planos fueron los soportes AMSGDH25 y AMSGDH50 respectivamente.

Se obtuvieron catalizadores adicionando especies metálicas al soporte AMSGDH, estos metales fueron níquel, molibdeno y fósforo (3, 12 y 1 % en peso respectivamente), estos materiales se denominaron CATDH. El área específica de estos sólidos catalíticos estuvo en el rango de los 640 hasta los 710  $\text{m}^2/\text{g}$ , superando el área obtenida en trabajos anteriores impregnados con dos especies metálicas (Ni, Mo).

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores no presentan ninguna variación comparados con sus respectivos soportes, es decir, que son del tipo IV (sólidos mesoporosos). En cuanto a la distribución de diámetro de poro, estos catalizadores presentan un comportamiento bimodal, indicando que son diferentes los tipos de poros que lo conforman, excepto el catalizador CATDH50 que si presenta una distribución uniforme.

Los resultados de DRX indicaron que, la introducción de las fases activas (Ni, Mo, P) sobre el soporte AMSGDH no representó un colapso en la estructura de la MCM-41 debido a que los planos característicos de este último material están presentes. De 0 a 10° en la escala 2θ se comprobó que la pérdida de la periodicidad y simetría de estos materiales aumenta con una relación menor de Si/Al. Con esta técnica se pudo verificar la formación de óxidos metálicos de 10 a 70° en la escala 2θ como Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a los 23°, MoO<sub>3</sub> a los 27°, MoP a los 34° y MoO<sub>2</sub> a los 49° en 2θ, y los catalizadores que presentaron una mejor definición e intensidad fueron los catalizadores con una mayor relación Si/Al (el material CATDH25 presentó una mayor intensidad en sus planos que el material CATDH50).

Los espectros IR de los materiales sintetizados presentan los grupos característicos de los materiales que lo conforman además se observa que la alúmina se introdujo en la estructura de la MCM-41 debido a la presencia del enlace Al-O-Si.

La técnica de espectroscopia Raman determinó la presencia de especies de MoO<sub>3</sub> cristalino en todos los sólidos catalíticos a los 818 cm<sup>-1</sup>. Los catalizadores CATDH5 y CATDH25 presentaron de una forma más intensa esta banda. El catalizador CATDH25 fue el único de toda la serie de catalizadores que presentó la especie NiMoO<sub>4</sub>, (960 cm<sup>-1</sup>).

Los espectros de absorbancia visible determinaron la presencia de níquel con simetría octaédrica entre los 600 y 800 nm, esta banda débil la presentaron todos los catalizadores. También se determinó la presencia de la fase α-NiMoO<sub>4</sub>, esta fase la conforman solo el níquel y el molibdeno octaédrico, la cual la presentaron solo los catalizadores CATDH5 y CATDH50.

La espectroscopia por absorción atómica nos permitió determinar que el porcentaje en peso real de los metales Ni y Mo es muy cercano al teórico lo que indica que el método de impregnación es adecuado. De los catalizadores de la serie CATDH, el catalizador que presentó un porcentaje mayor de metales impregnados fue el catalizador CATDH25 y le sigue después el CATDH5.

En cuanto a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, el mejor exponente de la serie de sólidos catalíticos CATDH, fue el que tuvo una relación Si/Al de 25 (CATDH25), este material presentó una conversión del 40 % con una selectividad hacia bifenilo (BP) de 80 %, presentó también una selectividad hacia ciclohexilbenceno (CHB) de 20 % y no presentó selectividad alguna hacia biclohexil (BCH). Sin embargo el catalizador de referencia que utilizó como soporte solo la alúmina sol-gel, presentó una actividad catalítica que ningún catalizador de la serie CATDH mostró, con una conversión de 60 %, una selectividad de 90 % hacia bifenilo (BP), 10 % hacia ciclohexilbenceno (CHB) y tampoco este catalizador presentó una orientación hacia biciclohexil (BCH). Este comportamiento en la reacción, indica que el mecanismo que siguen estos catalizadores es el de hidrogenólisis o desulfuración directa. (DDS).

La mayor actividad que presenta el catalizador de referencia es debido probablemente a que en la serie de catalizadores CATDH la adición del fósforo interactúa con el soporte de silicio (MCM-41) y le proporciona la suficiente acidez para que éste reaccione con las demás especies metálicas (Ni, Mo) desactivando los sitios activos, en cambio, en el catalizador de referencia la adición del fósforo provocó una buena dispersión de las especies metálicas (Ni, Mo), como lo muestra los resultados de absorción atómica.

**Bibliografía**

1. Domínguez J.; Terrés E.; Vázquez A.; “High Throughput study on the induction of radial distribution of nanotubes and spherical morphology in silica particles by short-chain polar co-solvents”. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003. 341-348.
2. <http://www.semarnat.gob.mx/NORM2006.htm>.
3. A. Spojakina, S. Damyanova, L. Petrov, *Appl. Catal.* 56 (1989) 163.
4. P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov, T. Halachev, A. Lopez Agudo, *Appl. Catal. A.* 161 (1997) 105.
5. S.I. Kim, S.I. Woo, *J. Catal.* 133 (1992) 124.
6. Instituto Mexicano del Petróleo <http://www.imp.mx>.
7. <http://www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/>
8. G. Marroquín, Reducción de aromáticos en combustible diesel mediante hidrotratamiento catalítico, Tesis de Maestría, ESIQIE-IPN, México, D.F. 1999.
9. R. del Rosal, “Estudio de factibilidad técnico-económico de la ampliación del Sistema Nacional de Refinación” Investigación tecnológica, publicación de la Academia de Ingeniería, A.C. (2002). [http://www.ai.org.mx/revista/numero\\_seis/Ing\\_rodolfo\\_del\\_rosal\\_diaz.html](http://www.ai.org.mx/revista/numero_seis/Ing_rodolfo_del_rosal_diaz.html).
10. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquín, A. M. Perez, S. K. Maity, Ma. T. Cortez, R. del Rio, “An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating”, *Energy Fuels*, 15 (2001) 120-127.
11. Cerillo, E. Hidrotratamiento de residuos de vacío de petróleo tipo Maya. Tesis profesional para obtener el grado de licenciatura. Universidad de las Americas-Puebla. Verano, 2003.
12. <http://imiq.org/leon99/memorias/trabajos/Jt8/jt8-2.html>.
13. R.J. Hengstebeck, “Petroleum Processing” (McGraw-Hill Book Company, New York, 1959), pp. 272-279.
14. D.C. McCulloch, *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 1. Academic Press. Inc. (1983), 69.



15. Gary, James H., "Refino del Petróleo- Tecnología y Economía", Editorial Reverté, S. a., 1ª Edición, 1980.
16. Sanchezllanes Machuca Maria Teresa, et al., "Estado del Arte, Evolución y Tendencias de la Tecnología de Hidrodesulfuración de Naftas de Destilados Intermedios", Instituto Mexicano del Petróleo/PEMEX-Refinación, Presentado en el XXXVI Convención Nacional del IMIQ, 1996.
17. Froment G. F., Depauw Guy A. and Vanrysselberghe V., "Kinetic Modeling and Reactor simulation in Hydrodesulfurization of Oil fractions", Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2975-2988
18. Whitehurst D. D., Isoda T. and Mochida I., "Present state of the art and future Callenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds., Adv. In Catal., 42, (1998) 345-467.
19. Wiwel P., Knudsen, K., Zeuthen P. and Whitehurst D., "Assessing Cpmpositional changes of Nitrogen Compounds Turing Hydrotrating of typical S Diesel Range Gas Oils Using a Novel Preconcentration Technique Coupled with Gas Chromatography and Atomic Emission Detection", Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2000) 533-540.
20. Van Parijs I. (a). A. Hosten L. H. and FromentG. F., "Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst": 2. "Kinetics of the hydrogenolysis of Thiophene", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 431.
21. Van Parijs I. (b) A. Hosten L. H. and FromentG. F., "Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst": 2. "Kinetics of the hydrogenolysis of Benzothiophene", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 437.
22. Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. and Gates B. C., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>": Reaction Kinetics., AICHE J., 24 (1978) 6, 1015.
23. Shafti R. and Hutchings J. G., "Hydrodesulfurization of hindred dibenzothiophenes: an overview", Cat. Today, 59 (2000) 423-442.

24. Broderick D. H. & Gates B. C., "Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ": Reaction Kinetics., *AICHE J.*, 27 (1981) 663.
25. Vanrysselberghe V. & Fromet G. F., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  Catalyst": reaction Network and Kinetics., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, (1996) 3311-3318.
26. Bataille F., Lemberon J. L., Michaud Phillippe, Pérot G., Vrinart M., Lemarie M., Shulz E. Breysse M., Kasztelan S., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *J. Catal.*, 191 (2000) 409-422.
27. Mijoin J. Pérot G., Bataille F., Lemberon J. L., Breysse M., Kasztelan S., "Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulphide catalysts", *Catal. Letters*, 71 (2001) 3-4, 139-145.
28. Broderick D. H., "High-pressure reaction chemistry and kinetics Studies of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", Ph D Thesis of University of Delaware, may, 1980.
29. W. A. Gruse y D. R: Stevens, "Chemical Technology of Petroleum", 3ra ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1960), pp. 117-121, 306-309.
30. *Oil Gas J.* 66 (12), 114-120 (1968).
31. E. Fumirsky, "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177-206.
32. S. Inoue, T. Takatsuka, Y. Wada, S. Nakata, T. Ono, "A new concept for catalysts of asphaltene conversion", *Catalysis Today*, 43 (1998) 225-227.
33. S. Inoue, S. Asaoka, M Nakamura, "Recent trends of industrial catalyst for resid hydroprocessing in Japan" *Catalysis Surveys from Japan*, 2 (1998) 87-97. 46R.
- Rosal, F. V. Diez, H. Sastre, "Catalizadores de hidrotratamiento (1) Estructura y Propiedades", *Ingeniería Química*, mayo, (1993) 152-153.
34. L. I. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo, "Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts  $\text{NM-Mo/g-Al}_2\text{O}_3$  (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions", *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 62-67.

35. S. Blashka, G. Bond, D. Ward, "New presulfurized catalyst reduces exotherm potential in hydrocrackers", *Oil & Gas Journal*, Jan. 5 (1998) 36-38.
36. G. Marroquín, J. Ancheyta, J. A. I. Díaz, "On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst", *Catalysis Today*, 98 (2004) 75-81.
37. Kresge, C.T.; Leonowicz, M; Roth, W.; Vartulli J.; Beck J. S.; Ordered Mesoporous molecular sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 359, 710, 1999.
38. Beck J. S.; Method for Synthetizing Mesoporous Material. U.S. patent 5, 057, 296. 1991.
39. C.Kresge, M.Leonowicz, W.Roth, J.Vartuli, J.Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
40. J.Beck, J.Vartuli, W.Roth, M.Leonowicz, C.Kresge, K.Schmitt, C.Chu, D.Olson, E.Sheppard, S.McCullen, J.Higgins, J.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
41. A.Monnier, F.Schuth, Q.Huo, D.Kumar, D.Margolese, R.Maxwell, G.Stucky, M.Krishnamurty, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.Chmelka, *Science*, 261 (1993) 1299.
42. A.Corma, V.Fornes, M.Navarro, J.Perez Pariente, *J.Catal.*, 148 (1994) 569. 8. P.Tanev, M.Chibwe, T. Pinnavaia, *Nature*, 368 (1994) 321. 9 R.Schmidt, D.Akporiaye, M.Stocker, O.Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,(1994) 1493.
43. G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093-4138. <http://www.iza-online.org>. Web de la International Zeolite Association.
44. M. Rozwadowski, M. Lezanska, J. Wloch, K. Erdmann, R. Golembiewski, J. Kornatowski, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1609.
45. Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2950.
46. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. "Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680,1993.
47. Inagaki, S.; Kuroda, K. Shynthesis of Higly Ordered Mesoporous Materials from layered Polysilicate, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993.
48. X.S. Zhao, G.Q. Lu, X. Hu, "Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material" *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (2000) 37-47.

49. D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K.K. “MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization” Unger Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187–188 (2001) 109–116.
50. Anna Lind, Cedric du Fresne von Hohenesche, Jan-Henrik Smått, Mika Lindén, Klaus K. Unger, “Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres”, Microporous and Mesoporous Materials 66 (2003) 219–227.
51. Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa, J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 853-858.
52. C. W. P. Foo, J. Huang, D. L. Kaplan, “Trends Biotechnol”. 2004, 22, 577-585.
53. R. R. Naik, L. Brott, S. J. Clarson, M. O. Stone, J, “Nanosci. Nanotechnol”. 2002, 2, 95-100.
54. R. R. Naik et al. Chem. Commun. 2003, 2, 238-239.
55. S. Che, Z. Liu, T. Oshuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, “Nature” 2004, 429, 281-284.
56. S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, “Nature” 1997, 385, 420-423.
57. C.L. Oscar, “Síntesis y caracterización de laminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  obtenidas por M.O.D.”, Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Química, (2004)
58. Ulrich D. R. J. Non Cryst. Solids, 100 (1998) 176.
59. [http://www.google.com.mx/search?sourceid=navclient&hl=es&ie=UTF8&rlz=1T4SKPB\\_esMX303MX303&q=tipos+de+alumina](http://www.google.com.mx/search?sourceid=navclient&hl=es&ie=UTF8&rlz=1T4SKPB_esMX303MX303&q=tipos+de+alumina)
60. Benesi H.A., Winquist B.H. “Advances in Catalysis” Academic Press Inc., (1976).
61. M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J. J. Fripiat, A. Rodríguez-Hernández, R. García de León, J. Navarrete-Bolaños, A. Tobón-Cervantes y X. Bokhimi. “Propiedades fisicoquímicas de alúminas preparadas a partir de diferentes fuentes de aluminio”. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México 950.
62. Alfredo Vargas Escudero, Carlos Maldonado Mendoza, Ascensión Montoya de la Fuente, Rafael Eustaquio Rincón, “Síntesis de alúmina gamma utilizando el secado

- supercrítico con CO<sub>2</sub>” XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, 2004.
63. Robert Mokaya Al Content Dependent Hydrothermal Stability of Directly Synthesized Aluminosilicate MCM-41 *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8279-8286.
  64. Griselda A. Eimer , Liliana B. Pierella , Gustavo A. Monti , and Oscar A. Anunziata, “Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials”, *Catalysis Letters* Vol. 78, Nos. 1–4, 2002.
  65. S. T. Kolaczkowski, S. Kim, “Novel alumina ‘KK Leaf Structures’ as catalyst supports”, *Catalysis Today* 117 (2006) 554–558.
  66. R. Silva-Rodrigo, F. Hernández-López, K. Martínez-Juarez, A. Castillo-Mares, J.A. Melo Banda, A. Olivas-Sarabia, J. Ancheyta, M.S. Rana, “Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization *Catalysis Today* 130 (2008) 309–319.
  67. P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl, M. Kraus, *Appl. Catal.* 38 (1988) 235.
  68. J.M. Lewis, R. Kydd, *J. Catal.* 136 (1992) 478. 26 C. Kwak et al. / *Applied Catalysis A: General* 185 (1999) 19-27.
  69. J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, N. Esquivel, R. Lopez Cordero, *Appl. Catal.* 48 (1989) 353.
  70. C.W. Fitz Jr., H.F. Rase, *I and EC Res.* 22 (1983) 40.
  71. G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
  72. S.M.A.M. Bouwens, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* 128 (1991) 559.
  73. Daniel J. Sajkowski, Jeffrey T. Miller and Gerry W. Zajac, Timothy I. Morrison, Huaiyu Chen and David R. Fazzini, “Phosphorus Promotion of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts”, *Applied Catalysis*, 62 (1990) 205-220.
  74. Chan Kwaka, Mi Young Kima, Kyungil Choib, Sang Heup Moon, “Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene” *Applied Catalysis A: General* 185 (1999) 19-27.

75. D. Ferdous , A.K. Dalai, J. Adjaye, “A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization”. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 137–151.
76. Fuxia Sun, Weicheng Wu, Zili Wu, Jun Guo, Zhaobin Wei, Yongxing Yang, Zongxuan Jiang, Fuping Tian, Can Li, “Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni<sub>2</sub>P, and Ni–Mo–P catalysts”, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 298–310.
77. Anjie Wang, Lifeng Ruan, Yang Teng, Xiang Li, Mohong Lu, Jing Ren, Yao Wang, Yongkang Hu, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 314–321.
78. S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana, P. Rayo, “Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude”, *Catalysis Today* 109 (2005) 42–48.
79. J.P.R. Vissers, S.M.A.M. Bouwens, V.H.J. de Beer, R. Prins, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* 31 (1986) 227.
80. Jiménez Ponce Jeremías, tesis de maestría “Hidrodesulfuración de un gasoleo pesado de vacío empleando como catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> preparado vía sol-gel”, ITCM, 2000.
81. Castillo Mares A., Tesis de Maestría, “Hidrorefinación e Hidrodesulfuración de fracciones de petróleo y líquido derivado del carbón utilizando catalizadores en base Mo”, ITCM (Centro de Graduados e Investigación), 1985.
82. Smith J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Ed. C. E. C. S. A., 351-362, 1998.
83. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Catálisis Today*, 41, 207-219, (1998).
84. Ciesla, U. Schüth, F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 131-149, 1999.
85. M.L. Hair; “*Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*”; Marcel Dekker, Inc. New York, 1967.
86. Richard D. Beaty, “Conceptos, Instrumentación y Técnicas de espectroscopia por absorción atómica”, Editorial Perkin-Elmer 21 GBC, Curso de absorción atómica, GBC instrumentacion Mexico, D.F.
87. Furcola Nicolet C., Gutman E. L., Kauffman S. L., Kramer J. G., Leinweber C. M., Mayer V. A., McGee P. A., Sandler T. J., Sikora M. J., Willhelm R. F., “*Anual*

- Book of ASTM Standards, Petroleum Products and Lubricants (III), 04642-92; Catalysts, Editorial Staff, seccion 5, volumen 05.03 (1994), 722-725.
88. David M. Himmelblau, "Principios y cálculos básicos de ingeniería química", Editorial Continental de México, México D.F. (2004) 37-38.
89. Jiménez Ponce Jeremías, tesis de maestría "Hidrodesulfuración de un gasoleo pesado de vació empleando como catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> preparado vía sol-gel", ITCM, 2000.
90. Dubinin, M.M. Chem. Rev.1960, 60, 235-238.
91. 64 C.F. Cheng, D. H. Park and J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 193, 1997.
92. 65 Guzmán-Castillo, Hernández-Beltrán, J. Flipiat, Propiedades fisicoquímicas de alúminas sintetizadas con diferentes fuentes de aluminio, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1680-1685, 2004.
93. Calderón Salas C., tesis de doctorado "La síntesis y caracterización de catalizadores de NiMo, NiW soportados en TiMCM-41: estudio catalítico en hidrotatamiento", ITCM, 2005.
94. Ng Eng Poh, Hadi Nur, Mohd Nazlan, Mohd Muhid, Halimaton Hamdad, Cat. Today 114 (2006) 257-262.
95. Santillán Vallejo Laura, tesis de maestría "Carburos y nitruros bimetálicos de Ni-Mo y Co-Mo dopados con fósforo para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, ITCM, 2005.
96. L. R. Elliard P., J. G. Sandoval R., J. M. Domínguez E., R. García A., J. A. Melo B., J. Ancheyta., " Hidrodesulfuracion de uma carga real (GPV) com fosfuros bimetálicos soportados em sílica", Revista Mexicana de Ingenieria Química, Dic, año/vol. 5 numero 003, 2006, 237-244.
97. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, J. Catal. 110, 275,1988. 77 Y. Yue, Y.Sun, Z. Gao, Catal. Lett, 47,167,1997.
98. J. Cui, Y.H.Yue, Y. Sun, Z. Gao, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 ,678,1997.
99. M. Huong T., H. Ohkita, T. Mizushima, N. Kakuta, "Hydrothermal synthesis of molibdenum oxide catalyst Heteropoly acids encoged in US-Y", Applied Catalysis A: General 287 (2005) 129-134.

100. S. A. Holmes, J. Al-Saedi, V. V. Guliants, P. Boolchand, D. Georgiev, U. Hackler, E. Sobkow, *Catal. Today* 67 (2001) 03.
101. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008.
102. Mestl, G., and Srinivasan, T. K. K., *Catal. Rev. Sci. Eng* 40, 451 (1998).
103. P. Dufresne, E. Payen, G. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2344.
104. J.Grimblot, E. Payen, J. P. Bonnelle, in : H. F. Barry, P. C. H. Mitchell (Eds), "Proceeding of the climaz fourth International conference and the chemistry and the uses of molibdenum", Climax Molibdenum Company Co., Ann Harbor, Michigan, 1982, p. 261.
105. F.J. Gil Llambías, S. Mendioroz, A. López Agudo, *Bull. Soc. Chim.Belg.* 90 (1981) 1331.
106. M. Houalla, B. Delmon, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2194.