



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA.**

**INGENIERÍA QUÍMICA**

**INFLUENCIA DE ADITIVO ORGÁNICO EN EL DESEMPEÑO  
CATALÍTICO DE UN CATALIZADOR COMERCIAL CONVENCIONAL  
EN REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN, PARA LA OBTENCIÓN  
DE DIESEL ULTRA BAJO AZUFRE.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO.**

**PRESENTA:**

**ULISES MEDINA CASTAÑEDA.**

**ASESOR:**

**DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO.**



**MÉXICO, D.F. MARZO 2013.**

# *AGRADECIMIENTOS*

## A DIOS

Por darme fe a cada día.

## A MIS PADRES

Pedro Medina Rivera y María del Pilar Castañeda Medrano, les agradezco por todo su cariño, por toda su motivación, por todo su apoyo y confianza, que siempre han depositado en mí para realizar mis proyectos de vida. Quiero también expresar que los quiero mucho y que estoy muy orgulloso de ustedes como padres.

## A MIS HERMANOS

Pedro, Alfredo, Eduardo y Estefanía gracias por todos los momentos que compartimos juntos, deseándoles que todos sus sueños se cumplan, los quiero mucho.

## A MI AMOR

Marydheli Martel Rios, muchas gracias cariño por todo tu amor, motivación y apoyo para alcanzar nuestros sueños. Te amo.

## A MI ASESOR

Dr. José Antonio Toledo Antonio, mi más sincero agradecimiento por darme la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección, compartiendo conmigo su tiempo y amplia experiencia; igualmente le agradezco a la Dra. María Antonia Cortés Jácome, por su orientación para la realización de este trabajo de tesis.

## A MIS SINODALES

A los profesores Rafael Sánchez Dirzo, Esteban Minor Pérez, María Estela de la Torre Gómez Tagle y Marina caballero Díaz, gracias por su tiempo para la revisión de mi trabajo, pero sobre todo por sus comentarios.

## A MIS FAMILIARES Y AMIGOS

Gracias a todos mis familiares que han depositado su confianza mí y mi familia.

También les agradezco a todos mis amigos de la Fes Zaragoza con quienes compartí experiencias que ayudaron en la formación personal y profesional de mi persona. Sin olvidar agradecer a nuevas amistades que hice en el IMP, Dr. Efraín B. R., Dr. Ignacio C. L., Ana W., Gabriela M., Citlalli O., Rosario, Saúl, Miguel P.T.

## A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



---

**ÍNDICE**

	Página
<b>Índice</b> . . . . .	2
<b>Lista de figuras</b> . . . . .	5
<b>Lista de tablas</b> . . . . .	7
<b>Nomenclatura</b> . . . . .	8
<b>Resumen</b> . . . . .	11
<b>Objetivos</b> . . . . .	12
Objetivos generales. . . . .	12
Objetivos particulares . . . . .	12
<b>Capítulo I Introducción</b>	
1.1 Introducción . . . . .	14
<b>Capítulo II Antecedentes</b>	
2.1 Catalizador IMP-DSD-14 . . . . .	20
2.2 Estado del arte en hidrodesulfuración profunda de diesel . . . . .	21
2.3 Reactividad de los compuestos de azufre . . . . .	27
2.4 Mecanismos de reacción . . . . .	34
2.5 Catálisis . . . . .	36
2.6 Clasificación de los catalizadores . . . . .	36
2.6.1 Catálisis heterogénea . . . . .	37
2.6.2 Catálisis homogénea . . . . .	37
2.6.3 Catálisis enzimática . . . . .	38
2.7 Características de los catalizadores . . . . .	38
2.8 Composición del catalizador . . . . .	40
2.8.1 Agente activo . . . . .	40
2.8.2 Promotores . . . . .	40
2.8.3 Aditivos . . . . .	41
2.8.3.1 Aditivo de estabilidad mecánica . . . . .	41

---



2.8.3.2 Aditivo de estabilidad térmica e hidrotérmica . . . . .	41
2.8.4 Soporte . . . . .	42
2.9 Catalizadores de hidrodesulfuración . . . . .	43
2.10 Catalizadores de sulfuro de molibdeno soportados en alúmina	43

### Capítulo III Metodología Experimental

3.1 Preparación de las muestras con aditivo orgánico. . . . .	49
3.2 Activación de las muestras . . . . .	50
3.3 Caracterización de los catalizadores . . . . .	51
3.3.1 Análisis textural . . . . .	52
3.3.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	52
3.3.3 Difracción de rayos X . . . . .	53
3.3.4 Reducción a temperatura programada . . . . .	54
3.4 Evaluación catalítica . . . . .	55
3.4.1 Reacción de HDS en DBT . . . . .	55
3.4.2 Análisis cromatográfico . . . . .	55
3.4.3 Cinética de la reacción de HDS del DBT . . . . .	56
3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier . . . . .	57

### Capítulo IV Resultados y Discusión

4.1 Composición química de los catalizadores . . . . .	59
4.2 Análisis textural . . . . .	60
4.2.1 Isotermas de adsorción y desorción . . . . .	60
4.2.2 Distribución del diámetro de poro en los catalizadores .	61
4.2.3 Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores . . . . .	62
4.3 Difracción de rayos X . . . . .	63
4.4 Microscopia electrónica de transmisión y alta resolución HRTEM	65
4.5 Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) . . . . .	72
4.6 Actividad catalítica . . . . .	75
4.6.1 Cinética de reacción de HDS del DBT . . . . .	75



---

4.7 Identificación de sitios activos por FTIR con adsorción de NO .	82
<b>Capítulo V Conclusiones</b>	
5.1 Conclusiones . . . . .	85
<b>Referencias . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>Apéndice . . . . .</b>	<b>92</b>



**LISTA DE FIGURAS**

Página

Figura 1	Clasificación de la literatura publicada proceso de HDS profunda del diesel.	22
Figura 2	Estructura de la molécula 4-6 DMDBT en su mismo plano (A), con giro espacial en uno de sus anillos aromáticos (B) y con la eliminación de S (C).	31
Figura 3	Compuestos de azufre presentes en petróleo, dificultad de eliminación por HDS.	32
Figura 4	Tipos de adsorción del BDT en catalizadores heterogéneos, adsorción plana (A), o adsorción perpendicular (B).	33
Figura 5	Red de reacciones del HDS del DBT con un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $300^\circ\text{C}$ y 103 atm.	35
Figura 6	Clasificación de los catalizadores.	37
Figura 7	Modelo catalítico CoMoS.	44
Figura 8	Modelo de la estructura "CoMoS-I".	44
Figura 9	Modelo de la estructura "CoMoS-II".	45
Figura 10	Modelo de la fase óxido precursora de la fase "CoMoS-II".	46
Figura 11	Modelo de la fase óxido precursora de la fase "CoMoS-I".	46
Figura 12	Modelo de la fase óxido precursora de la fase orientada de "CoMoS".	47
Figura 13	Rampa de tratamiento térmico para secado de los catalizadores.	50
Figura 14	Rampa de tratamiento térmico para la activación de catalizadores.	50
Figura 15	Esquema del Reactor tubular de vidrio con lecho poroso utilizado en la activación de los catalizadores.	51
Figura 16	Isotermas de Adsorción-Desorción de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75	60
Figura 17	Diámetros de poro de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75	61
Figura 18	Patrones de DRX para las muestras de catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75	64
Figura 19	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2 a 10 nm.	66



Figura 20 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2 a 5 nm. . . . .	67
Figura 21 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.4 a 10 nm. . . . .	68
Figura 22 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.4 a 5 nm. . . . .	69
Figura 23 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.75 a 10 nm. . . . .	70
Figura 24 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.75 a 5 nm. . . . .	71
Figura 25 Asignación de picos TPR. . . . .	73
Figura 26 Reducción a Temperatura Programada (TPR). . . . .	74
Figura 27 Conversión de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG 0.75 . . . . .	75
Figura 28 Selectividades de los diferentes productos de reacción para el catalizador CM2 ORG-0.4 . . . . .	76
Figura 29 Ajuste a la línea recta para obtener la constante de velocidad de los catalizadores CM2 y CM2 ORG-0.4 . . . . .	78
Figura 30 Constantes de actividad de los catalizadores evaluados. . . . .	80
Figura 31 Correlación con contenido de molibdeno. . . . .	81
Figura 32 FTIR de espectro para los catalizadores evaluados en el rango de 1500-2100 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	83

**LISTA DE TABLAS**

	Página
Tabla 1 Reactividad de varios compuestos heterocíclicos. . . . .	29
Tabla 2 Valores de constantes de velocidad para alquildibenzotiofenos. . . . .	30
Tabla 3 Composición química de los catalizadores. . . . .	59
Tabla 4 Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los catalizadores impregnados con aditivo orgánico. . . . .	63
Tabla 5 Relación de selectividades. . . . .	77
Tabla 6 Constantes cinéticas de los catalizadores. . . . .	79



---

**NOMENCLATURA**

4 MDBT	4 metildibenzotiofeno
4,6 DMDBT	4,6 dimetildibenzotiofeno
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de aluminio, alúmina
ATM	atmosferas
BCH	biciclohexano
BET	Brunauer Emmett Teller
BF	bifenilo
BJH	Barret Joyner Halenda
CHB	ciclohexilbenceno
Cl	cloro
Co	cobalto
CO	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	bióxido de carbono
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	sulfuro de cobalto
DBT	dibenzotiofeno
DDS	hidrogenólisis
DRX	difracción de rayos X
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EIA	Energy Information Administration
EPA	Environmental Protection Agency
EUA	Estados Unidos de América
FCC	Desintegración Catalítica
GLP	gas licuado de petróleo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> S	ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico
HDA	hidrodesaromatización
HDM	hidrodesmetalización
HDN	hidrodesnitrogenación



HDO	hidrodesoxigenación
HDS	hidrodesulfuración
HDT	hidrotratamiento
HHDBT	hexahidrodibenzotiofeno
HRTEM	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HYD	hidrogenación
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
LGO	gasóleo ligero
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity (Espacio Velocidad)
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
mg	miligramos
mL	mililitros
Mo	molibdeno
MoO <sub>3</sub>	óxido de molibdeno
MoS <sub>2</sub>	sulfuro de molibdeno
N	nitrógeno
Ni	níquel
nm	nanómetros
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO <sub>x</sub>	óxidos de nitrógeno
O	oxígeno
PEMEX	Petróleos Mexicanos
ppm	partes por millón
PSI	pounds per square inch (libra fuerza por pulgada cuadrada)
RPM	revoluciones por minuto
S	azufre
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEM	Scanning Electron Microscopy
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
SO <sub>x</sub>	óxidos de azufre



TEM	Transmisión Electrón Microscopy
TCD	Thermal Conductivity Detector
THDBT	tetrahidrodibenzotiofeno
TPR	Temperature Programmed Reduction
UE	Unión Europea
V	vanadio
W	tungsteno
$\mu\text{m}$	micrómetros



## RESUMEN

En la presente tesis se caracterizaron y evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), un lote de catalizador comercial convencional IMP-DSD-14, el cual fue modificado con aditivo orgánico a diferentes concentraciones molares. El efecto del aditivo orgánico en los catalizadores CoMo soportados en el material micro-poroso, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), no ha sido estudiado anteriormente de manera sistemática. El agente orgánico se diluyó en soluciones acuosas para la modificación del catalizador variando la relación molar de 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.75, para determinar la influencia de este aditivo orgánico en el catalizador, conociendo las propiedades fisicoquímicas una vez que fueron caracterizados y evaluados en la actividad catalítica. Cabe destacar que la adición del compuesto orgánico al catalizador comercial ya formulado, incrementó su actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT, comparado con el catalizador de referencia, al cual no se le adicionó compuesto orgánico.

Los catalizadores modificados con aditivo orgánico se caracterizaron por diversas técnicas, tales como, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Caracterización por Espectroscopia Foto-Electrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), evaluando también para cada muestra su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), molécula modelo que contiene azufre, principal componente de la fracción de hidrocarburos en el rango del Diesel. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr por lotes, a una temperatura de 320°C y una presión de 1030 Psig. Los resultados obtenidos, sirven como fundamento para proponer alguna de las formulaciones catalíticas viables en la modificación de catalizadores comerciales convencionales, de tal manera que se pueda obtener Diesel de ultra bajo azufre.





## OBJETIVOS

### Objetivo general

- Determinar la influencia de la adición de un componente orgánico al catalizador IMP-DSD-14 y optimizar la concentración del aditivo orgánico en la mejora del desempeño catalítico en la hidrodeshulfuración de diesel.

### Objetivos específicos

- Impregnar el catalizador IMP-DSD-14 con diferentes relaciones molares de aditivo orgánico.
- Caracterizar los catalizadores mediante difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de Nitrógeno (Método BET), reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés).
- Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales en la reacción HDS de DBT.



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN





---

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

### 1.1.-Introducción

Los productos provenientes de la destilación del petróleo crudo suelen agruparse en tres categorías: destilados ligeros (gas licuado de petróleo GLP, naftas), destilados medios (keroseno, diesel), productos pesados y residuos (combustible pesado, aceites lubricantes y asfalto). Estos cortes del petróleo contienen hidrocarburos con átomos en su estructura tales como: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y cloro (Cl), los cuales pueden ser removidos por hidrotratamiento (HDT).

La gran demanda de combustibles fósiles que se tiene hoy en día, ha producido un gran daño al medio ambiente. Particularmente, el diesel es utilizado como combustible de vehículos de transporte personal (coches, autobuses) y por transportes pesados o de trabajo (locomotoras, embarcaciones, equipos agrícolas, equipos de construcción). Los motores a diesel ofrecen entre 25-40% mayor eficiencia comparados con los motores a gasolina. Sin embargo generan gases contaminantes, que se emiten al ambiente durante la combustión y que son nocivos para la salud humana. El azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos de alto peso molecular, son compuestos naturales del petróleo crudo, del cual se derivan las fracciones intermedias que componen al diesel, por lo que una gran cantidad de dichos contaminantes se encuentran presentes en él. Durante la quema del diesel en los motores de combustión se generan gases tóxicos que contienen grandes cantidades de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>x</sub> y partículas de hollín [1,2,3,4,5] que son expulsados al ambiente a través de los escapes formando partículas suspendidas y que corresponden a los principales contribuyentes en la contaminación del aire [6].



Los rastros de azufre presentes en los combustibles diesel también envenenan los catalizadores de oxidación de los convertidores catalíticos, reduciendo su efectividad para la oxidación del monóxido de carbono nocivo, hidrocarburos y materia orgánica volátil [7,8].

Debido a las recientes regulaciones ambientales a nivel mundial, se requiere la reducción de azufre del combustible diesel a niveles muy bajos (<10 ppm), dedicando mayores esfuerzos para desarrollar catalizadores de hidrodesulfuración de alta actividad, para la producción de diesel de ultra bajo azufre a niveles requeridos [9, 10,11]. Estudios realizados [12] han demostrado que se necesitan catalizadores 4 veces más activos, para reducir el contenido de azufre del combustible diesel de 500 a 10 ppm y/o duplicar el volumen de los reactores para poder alcanzar los niveles de azufre requeridos en el diesel de ultra bajo azufre (<10 ppm).

De hecho, las restricciones legales sobre el contenido de azufre en los combustibles son cada vez más estrictas y las refinerías de petróleo requieren reducir el contenido de azufre en sus productos comerciales. Por ejemplo, en EUA, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) implementó un límite de 15 ppm de azufre a partir de junio de 2009. Más aún la Unión Europea (UE) limitó el contenido de azufre en combustibles para uso vehicular a 10 ppm a partir de 2005. En México, la norma oficial que dicta las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005), establece que a partir de septiembre de 2009, en todo el país, el diesel destinado al sector vehicular debe presentar un máximo de 15 ppm de azufre.

Los procesos industriales más eficientes para la remoción de contaminantes de los combustibles fósiles son los procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales se aplican prácticamente a todas las fracciones de petróleo, tales como: gasolinas, diesel, cargas de alimentación a procesos de desintegración catalítica (FCC) y destilados intermedios. En los procesos de hidrotratamiento las fracciones ligeras e intermedias del petróleo son hidrotratadas y/o hidrodesintegradas en presencia de hidrógeno.

---



Los procesos de hidrotratamiento comprenden todas las técnicas en las cuales una fracción de hidrocarburos reacciona con hidrógeno, a temperatura y presión elevada, e incluye métodos tales como: hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodemetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesintegración.

En general el proceso de HDT tiene como finalidad la eliminación de impurezas, que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo, tales como: azufre, nitrógeno, compuestos clorados, aromáticos y metales como el Ni y el V. Dependiendo del contaminante que se desea eliminar, la reacción que se lleva a cabo en el proceso recibe diferentes nombres: para eliminar azufre hidrodesulfuración (HDS), para eliminar nitrógeno hidrodesnitrogenación (HDN), para eliminar oxígeno hidrodesoxigenación (HDO), para níquel o vanadio hidrodesmetalización (HDM), para eliminar aromáticos hidrodesaromatización (HDA).

Los catalizadores que se utilizan comúnmente en los procesos de hidrotratamiento están constituidos por una fase activa compuesta por combinaciones de cobalto (Co) y/o níquel (Ni), y de molibdeno (Mo) y/o tungsteno (W) depositadas en una matriz porosa de alta área específica constituida por óxidos metálicos, tal como alúmina, silica, titanita y/o sus mezclas [13]. Con el objeto de incrementar la eficiencia de los catalizadores en el proceso se incorporan opcionalmente promotores secundarios o aditivos como halógenos, fósforo, boro, etc.

Los catalizadores de Co-Mo son los más utilizados en los procesos para desulfuración de diesel, ya que desarrollan la eliminación de azufre mediante una ruta de abstracción directa del S, de la molécula que lo contiene sin hidrogenar otros componentes; mientras que los catalizadores Ni-Mo se eligen cuando se requiere de una actividad más alta para la saturación mediante hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos (naftaleno, antraceno), o para la remoción simultánea de nitrógeno y compuestos sulfurados [13].



Es por ello que continuamente se sigue buscando la optimización de las condiciones de reacción, la tecnología del reactor y las propiedades del catalizador, para este último buscando nuevos aditivos o materiales.

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones de petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios. Para eliminar el azufre; el combustible es sometido a hidrodesulfuración, esto se lleva a cabo usando hidrógeno en el proceso, donde reacciona con los diferentes componentes en presencia del catalizador. De esta manera se obtiene un combustible limpio. El ácido sulfhídrico disuelto en el combustible se elimina por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión, o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental que se puede utilizar en otro tipo de procesos evitando así que exista contaminación.

La hidrodesulfuración de los compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos son reacciones exotérmicas que no tienen limitaciones termodinámicas bajo las condiciones industriales de reacción. Las constantes de equilibrio disminuyen cuando la temperatura aumenta y tienen valores mayores a uno [14]. Además, los equilibrios químicos de las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos órgano azufrados están en función de la presión parcial del hidrógeno y del  $H_2S$ , además de la temperatura del reactor.

Las constantes de reactividad de los compuestos tiofénicos disminuyen en el orden tiofenos > benzotiofeno > dibenzotiofenos [15]. Parece ser que la reactividad de la hidrodesulfuración depende del tamaño molecular y de la estructura del compuesto órgano azufrado.

Como ya se mencionó se busca mejorar los catalizadores para producir diesel bajo en azufre y cumplir con las normas ambientales, sin cambiar las propiedades del combustible.



Una manera de mejorar este catalizador es mediante la incorporación de aditivos orgánicos, que contribuyan al debilitamiento de la interacción metal-soporte, entre los componentes activos en su fase oxidada y el soporte de alúmina.



# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES





## Capítulo II Antecedentes

### 2.1 Catalizador IMP-DSD-14

El catalizador IMP-DSD-14 fue desarrollado para satisfacer las regulaciones ambientales establecidas en México, para la reducción de azufre en el diesel. El cual se fijó en un máximo de 500 ppm para 1995. En su diseño se combinó molibdeno y cobalto en una relación tal que se aproveche al máximo la sinergia de ambos metales. Lo cual permitió la producción de diesel con menos de 500 ppm de azufre a temperaturas de reacción en inicio de corrida de 335°C. Este catalizador se aplicó en unidades de hidrosulfuración de PEMEX-Refinación, donde sustituyó al 60% de los catalizadores empleados con anterioridad.

El catalizador IMP-DSD-14, como producto se patentó en 1995 y su vigencia como monopolio fue hasta el año 2012. La empresa Criterion, fue el socio tecnológico dedicado a la producción industrial del catalizador, el IMP sólo cobró las regalías por el uso de sus patentes, obteniendo un ingreso de 444,800 dólares, que para 1997 se habían vendido 435 toneladas de catalizador.

Sin embargo, como ya se mencionó en la introducción, las exigencias ambientales son en la actualidad más estrictas y se requiere obtener diesel con contenidos de S menor que 15 ppm, por lo que dicho catalizador tendrá que ser remplazado por otro con mayor actividad, para poder alcanzar los niveles de azufre requeridos. Como una estrategia para aumentar la actividad de dicho catalizador, en este trabajo de tesis se propone incorporar al catalizador convencional (IMP-DSD-14) un aditivo orgánico, que contribuya al debilitamiento de la interacción entre los metales (componentes activos) y el soporte (alúmina); para de esta manera contribuir a la generación de mayor densidad de sitios activos superficiales, que mejoren el desempeño del catalizador en la HDS de diesel y así evitar su sustitución o remplazo en las unidades de hidrosulfuración de PEMEX-Refinación [16].



## 2.2 Estado del arte en hidrodesulfuración profunda de diesel

Con el objetivo de disminuir la concentración de los compuestos de azufre presentes en el diesel, en tal cantidad que permita alcanzar las especificaciones establecidas por las nuevas regulaciones ambientales, se ha acelerado la investigación para el desarrollo de procesos alternativos de hidrodesulfuración profunda entre los que se encuentran:

- Desarrollo de nuevos catalizadores con mejor actividad y selectividad con respecto a los que se emplean en el proceso de hidrodesulfuración convencional
- Modificación de las condiciones de operación del proceso para aumentar su eficiencia, especialmente mediante el incremento de la presión de hidrógeno
- Proceso de hidrodesulfuración profunda en dos etapas; en donde el proceso convencional se complementa con una segunda etapa que debe ser operada en condiciones más severas de presión y temperatura
- Implementación de nuevas combinaciones de catalizadores y sinergias con procesos no catalíticos, fundamentadas en un mayor conocimiento de las reacciones químicas que se verifican en el proceso

## Clasificación de la literatura publicada Proceso de HDS profunda del diesel

Modificaciones al Proceso Convencional	Procesos Complementarios	Procesos Alternativos
<b>Catalizador</b>	<b>Proceso en dos etapas</b>	<b>Procesos Alternativos</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>•Desarrollo de catalizadores convencionales o no, con mayor actividad/selectividad</li><li>•Desarrollo de estructuras de catalizador para su empleo en procesos a contracorriente</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•Proceso HDT convencional seguido por una segunda etapa a muy alta presión, con mayor pureza y presión parcial de hidrógeno</li><li>•Proceso HDT convencional complementado por un proceso en vías de desarrollo llamado Biodesulfuración, el cual requiere varios procesos auxiliares que no se emplean en la refinación actual del petróleo</li><li>•Proceso HDS convencional seguido por un innovador proceso de Oxidación del Azufre que actúa de manera preferencial sobre el DBT, y no funciona de la misma forma con destilado directo</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•Adsorción de azufre, proceso en el que el azufre se adsorbe en el catalizador, requiriendo regeneración continua</li><li>•Empleo del proceso Fischer-Tropsch, para la producción de un diesel sintético libre de azufre a partir de gas natural</li><li>•Producción de Biodiesel, a partir de metanol y aceites vegetales o grasas animales, para la obtención de glicerina y ésteres de metilo (biodiesel)</li><li>•Proceso a contracorriente de HDS profunda del diesel con retiro in situ de ácido sulfhídrico</li><li>•Proceso que aplica conceptos de destilación reactiva para HDS profunda del diesel</li></ul>
<b>Proceso</b>		
<ul style="list-style-type: none"><li>•Incremento de la presión de hidrógeno y/o disminución de la velocidad espacial</li><li>•Control estricto sobre la calidad de crudo alimentado al proceso de HDT</li></ul>		

**Figura 1** Clasificación de la literatura publicada proceso de HDS profunda del diesel. [56]

En el trabajo reportado por Knudsen y col. [12], se establece que existen dos caminos alternativos para optimizar el proceso de hidrosulfuración convencional, con el objetivo de alcanzar las nuevas especificaciones: el primero mediante el incremento de la actividad del catalizador y el segundo a través del mejoramiento en la operación de las unidades de refinación.



Por otra parte, en una serie de trabajos se inclinan por sustituir el proceso convencional por otro proceso más eficiente o complementarlo mediante un proceso consecutivo de HDS profunda [9,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31].

En términos del desarrollo de nuevos catalizadores para hidrodesulfuración profunda del diesel, se han dedicado enormes esfuerzos para establecer relaciones entre la estructura del catalizador y su reactividad hacia las diferentes moléculas azufradas más refractarias presentes en el sistema [32].

Con respecto al mejoramiento en la operación de la unidad, en el mismo trabajo de Knudsen y col. [12], así como el Song [9], se ha discutido de manera muy extensa la influencia de variables tales como la cantidad de catalizador, la presión parcial de hidrógeno, la relación de recirculación gas/hidrocarburo con la distribución de líquido y gas al interior del reactor. A partir de la revisión de estos trabajos existe la posibilidad, al menos aparentemente, de obtener un diesel con bajo contenido de azufre a través del incremento en la presión parcial de hidrógeno y la reducción de la concentración de ácido sulfhídrico en el seno del líquido.

La Administración para Información de Energía (EIA, 2001), adscrita al Departamento de Energía de EUA, ha reportado una amplia investigación acerca de tecnologías para hidrodesulfuración profunda de diesel. Esta revisión indica que los actuales procesos convencionales son susceptibles de modificación para producir diesel con menos de 10 ppm de azufre y que existen algunas refinerías donde se produce actualmente diesel con esta calidad, sin embargo, su producción es muy limitada; por lo que es muy importante considerar que la existencia de esta tecnología no se puede traducir en su disponibilidad inmediata para todas las refinerías, sino que la extensión de los procesos de desulfuración profunda de diesel exigirá a muchas refinerías invertir en su reconversión en la construcción de unidades nuevas, de acuerdo a su tamaño, complejidad, y calidad del crudo que procesan.



Algunas refinerías pueden tener capacidad para reducir el contenido de azufre en el diesel, hasta un cierto nivel, alternando la calidad (contenido de azufre) del crudo tratado; sin embargo, el empleo de este recurso no garantiza una reducción de azufre suficiente para satisfacer las nuevas especificaciones.

Por ejemplo, en Inglaterra se encuentra en operación una refinería capaz de producir diesel que contiene de 10 a 15 ppm de azufre y que consiste en una unidad diseñada originalmente para producir diesel con 500 ppm, cuyo reactor de hidrotratamiento que tiene dos cámaras catalíticas y opera a una presión manométrica de aproximadamente 65 atmósferas (955.24 psi); se modifica su operación mediante la reducción de espacio velocidad (LHSV) y el empleo de un nuevo catalizador con mayor actividad catalítica.

Su carga consiste en gasóleo ligero (LGO) con un contenido de azufre de aproximadamente 1,800 ppm, obtenido a partir de crudo de bajo azufre y se observó que todo incremento en el contenido de azufre de la carga repercute en una notable disminución en la rapidez de hidrodesulfuración del catalizador.

Suecia fue el primer país que impuso especificaciones de calidad muy estrictas para el diesel, en donde se establecieron los requisitos de número de cetano mínimo de 50, máximo de 10 ppm de azufre y máximo 5 por ciento en volumen de aromáticos. Con el objetivo de alcanzar estas especificaciones se instaló una planta de hidrotratamiento basada en un sistema integrado de reactores en dos etapas, con retiro intermedio de gas a alta presión, que procesa gasóleo ligero (LGO) para producir diesel con menos de 1 ppm de azufre y 2.4% en volumen de aromáticos, Van der Linde y col. [33]. Esta instalación es altamente selectiva en calidad del crudo alimentado, lo que permite alcanzar las especificaciones establecidas, de manera que no puede generalizarse a la mayoría de las refinerías.

El informe de la Administración para Información de Energía EIA (2000) reportó que se encontraban en etapa experimental algunas nuevas tecnologías



que podrían reducir el costo de desulfuración del diesel, entre las que se encontraban:

Adsorción de azufre. Empleada en los centros de distribución, esta tecnología fue desarrollada por Phillips Petroleum para la desulfuración de gasolina, cuya diferencia con el hidrot ratamiento (HDT) convencional es que el azufre presente en los compuestos azufrados se adsorbe sobre el catalizador después de que la mezcla de alimentación y el hidrógeno interactúan con el mismo, de tal manera que el catalizador debe ser regenerado frecuentemente.

Biodesulfuración. Tecnología que emplea bacterias como enzimas para eliminar el azufre. En este proceso, un compuesto como el DBT y/o sus derivados alquilados, se oxida con microorganismos genéticamente diseñados y el azufre se elimina mediante la formación de una sal sulfatada soluble en agua. Su aplicación está limitada por el requerimiento de nuevos procesos auxiliares a la refinación del petróleo, que incluyen un fermentador del biocatalizador para regenerar los microorganismos, su sensibilidad a las condiciones ambientales (esterilización, temperatura, tiempo de residencia del biocatalizador) y la exigencia de que el reactor de HDT continúe operando para suministrar una alimentación baja en azufre a la unidad de biodesulfuración.

Oxidación de azufre. En este proceso se forma una emulsión agua-aceite en la que los compuestos azufrados reaccionen con  $H_2O_2$  u otro oxidante para formar sulfonas, que son separadas de los hidrocarburos para un procesamiento posterior, mientras que la mayoría del peróxido puede recuperarse y reciclarse. Las ventajas que ofrece esta nueva tecnología incluyen bajo costo, menor presión y temperatura en el reactor, tiempo de residencia corto, ninguna emisión y ningún requerimiento de hidrógeno.

Estas alternativas contaron con estímulos de organismos gubernamentales como la EPA pero probablemente no puedan alcanzar los objetivos en la producción de diesel con bajo contenido de azufre antes del año 2012.



Adicionalmente se reporta el desarrollo de otros métodos para producir diesel a partir de gas natural y grasas orgánicas, pero éstos resultan muy costosos. Por ejemplo, el proceso Fischer-Tropsch se emplea en la planta Mossgas, en Sudáfrica como una alternativa para disponer comercialmente de diesel con muy bajo contenido de azufre sin pasar por un proceso de desulfuración.

Otros esfuerzos que se han concentrado en torno a la investigación de procesos de hidrodesulfuración profunda de diesel involucran alternativas bastante atractivas en términos de diseño, así se establece que la operación a contracorriente de un reactor de lecho de goteo conduce a una mayor reducción del contenido de azufre en el diesel, con respecto a la operación convencional a corriente paralela, así mismo demostraron que las limitaciones de inundación del reactor pueden ser superadas empleando una estructura monolítica para sostener al catalizador. Sin embargo Song y Ma., [34] previenen acerca de las posibles dificultades que implica el diseño de un reactor a contracorriente para hidrotratamiento, referidas estrictamente al contacto líquido-vapor así como a la formación de puntos calientes en el interior del reactor.

Ojeda y Krishna [29], desarrollaron una serie de consideraciones acerca del diseño de reactores para hidrodesulfuración de diesel a contracorriente con retiro *in situ* de ácido sulfhídrico y establecen, mediante estudios de simulación, que este proceso beneficia la cinética de hidrodesulfuración por el retiro del ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) de la fase reactiva, lo que repercute en un menor rendimiento de catalizador (de alrededor de 20%) comparado con el de contacto a corriente paralela. Adicionalmente la ausencia de ácido sulfhídrico en el líquido permite que la velocidad de reacción del dibenzotiofeno (DBT) sea muy alta en zonas cercanas a la base del lecho catalítico, lo que permite reducir el contenido de azufre a menos de 50 ppm.



Ma. y col. [35], desarrollaron el concepto de un esquema de reactor en tres etapas para hidrodesulfuración de gasóleo, que combina las características de baja concentración de ácido sulfhídrico en la etapa final, operación a contracorriente y destilación reactiva. Este reactor consta de tres camas catalíticas que operan a diferentes temperaturas, las dos camas inferiores se cargan con catalizador de níquel-molibdeno (Ni-Mo) y la superior con cobalto-molibdeno (Co-Mo); el hidrógeno se alimenta desde el fondo y el gasóleo se alimenta entre la cama superior con catalizador Co-Mo y la intermedia con catalizador Ni-Mo.

Los compuestos azufrados más ligeros son desulfurados en la cama superior mientras que los compuestos más refractarios se desulfuran en condiciones más severas sobre el catalizador Ni-Mo en la parte baja del reactor, donde además de que la concentración de ácido sulfhídrico es muy baja no afecta la cinética de la reacción.

Posteriormente Choi y col. [27], llevaron a la práctica este concepto a través del desarrollo experimental de un proceso para hidrodesulfuración profunda de gasóleo, por medio de un reactor catalítico en dos etapas para obtener cantidades de azufre menores de 15 ppm. En este reactor las especies de azufre más reactivas que abundan en el gasóleo se desulfuran en la primera etapa, produciendo ácido sulfhídrico que se retira o diluye en  $H_2$ , entre la primera y segunda etapas, para facilitar la HDS profunda en etapa posterior.

### **2.3 Reactividad de los compuestos de azufre**

En la hidrodesulfuración del diesel, el proceso es remover azufre de las moléculas, haciendo reaccionar las moléculas azufradas utilizando hidrógeno bajo presión con la finalidad de saturarlas y al mismo tiempo remover al heteroátomo mediante el rompimiento de enlaces C-S, obteniendo como productos hidrocarburos desulfurados y  $H_2S$ , sin alterar de manera significativa el peso molecular promedio de la carga.



La reacción de hidrodesulfuración, se basa en la hidrogenación del enlace C-S en los compuestos de este tipo, ya sea de cadena abierta (sulfuros y tioles) o de heterociclos (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno principalmente) en presencia de un catalizador heterogéneo.

La hidrodesulfuración de los compuestos tiofenicos y dibenzotifenicos, presentan reacciones exotérmicas y no tienen limitaciones termodinámicas bajo las condiciones industriales de reacción. Las constantes de equilibrio disminuyen cuando la temperatura aumenta y tienen valores mayores a uno [14].

Además el equilibrio químico de las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados, están en función de la presión parcial del hidrógeno y del  $H_2S$ , además de la temperatura del reactor.

Los principales propósitos de la hidrodesulfuración son:

- Evitar el envenenamiento de catalizadores de los diferentes procesos de refinación
- Cumplir con las restricciones ambientales en términos de la calidad de productos
- Reducción de corrosión durante la refinación

El tiofeno y el dibenzotiofeno son las moléculas de prueba más utilizadas por los investigadores, debido a la facilidad con la que se lleva a cabo la reacción de HDS y el análisis de los productos. Por ser la molécula más sencilla el tiofeno se usa para estudios preliminares de discriminación de prototipos catalíticos.

El azufre presente en el diesel consiste en un amplio rango de compuestos que pueden ser categorizados como: tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, dibenzotiofenos dialquil substituidos en posiciones 4,6, y especies de pesos moleculares mayores.



De la variedad de moléculas que contienen azufre en los cortes del petróleo los tiofenos son los más fáciles de eliminar, mientras que los compuestos como el dibenzotiofeno y sus derivados son más difíciles de remover, particularmente el 4,6 dialquil dibenzotiofeno debido al impedimento estérico espacial que presenta la molécula, lo que hace difícil la interacción del S con los sitios activos del catalizador.

Las constantes de reactividad de los compuestos tiofénicos disminuyen en el orden tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos > dibenzotiofenos dialquil substituidos en posición 4,6 [36]. La hidrodesulfuración depende del tamaño de la molécula y de la estructura del compuesto.

La reactividad de diferentes compuestos orgánicos con azufre, reportada como constantes de velocidad de pseudo primer orden a 300°C y 71 atm (1043.41 Lb/in<sup>2</sup>) se presentan en la Tabla 1; los experimentos fueron hechos en un reactor batch con catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando *n*-hexadecano como disolvente.

El estudio de la cinética de esta reacción es complicado, por las diferencias estructurales entre moléculas que contienen azufre, lo que no permite tener una expresión sencilla aplicable para todas las reacciones de HDS.

No así para las moléculas modelo, es decir compuestos puros como el tiofeno entre otros, para las cuales se ha reportado típicamente un comportamiento de pseudo primer orden [37].

**Tabla 1** Reactividad de varios compuestos heterocíclicos.

Reactivo	Constante de velocidad de pseudo primer orden (L/g <sub>cat</sub> s)
Tiofeno	$1.38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno	$8.11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno	$6.11 \times 10^{-5}$

Condiciones de reacción: reactor bach usando *n*-hexadecano como disolvente (0.25mol % concentración de reactivo), 300°C, 71 atm, catalizador CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cada reactivo en reacción individual.



Los datos de la tabla anterior, corresponden a los reactivos en fase líquida, y probablemente son más representativos de las condiciones industriales.

El efecto de sustituyentes metilo en la reactividad de alquil dibenzotiofenos en HDS ha sido investigado por Houlla y col. [38], Tabla 2, quién determinó los valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden.

Los metilos en las posiciones 3 y 7 ó 2 y 8 de dibenzotiofeno disminuyen ligeramente la reactividad. Mientras que el DBT con grupos metilos en posiciones 4,6 disminuyen la reactividad por más de un orden de magnitud, lo que hace más difícil su desulfuración. Generalmente, en la fracción del diesel con temperatura final de ebullición de 370°C, se encuentran entre 300 a 500 ppm de este tipo de compuestos, lo que hace que los catalizadores convencionales, no puedan alcanzar niveles de ultra bajo azufre y únicamente alcanzan entre 300 y 500 ppm en el diesel como producto, debido a que no tienen la capacidad para eliminar este tipo de compuestos, principalmente presentan muy poca capacidad hidrogenante, y la desulfuración la realizan por la vía de hidrogenólisis (DDS).

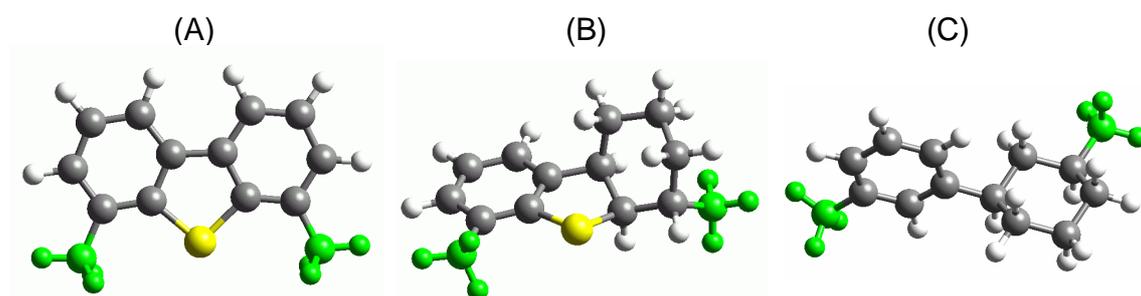
**Tabla 2** Valores de constantes de velocidad para alquildibenzotiofenos.

Reactivo	Constante de velocidad de pseudo primer orden (L/g <sub>cat</sub> s)
Dibenzotiofeno	$7.38 \times 10^{-5}$
2,8-Dimetildibenzotiofeno	$6.72 \times 10^{-5}$
3,7-Dimetildibenzotiofeno	$3.53 \times 10^{-5}$
4,6-Dimetildibenzotiofeno	$4.92 \times 10^{-6}$

\*Condiciones de reacción: reactor de flujo, n-hexadecano como disolvente, cada reacción se hizo individualmente a 300°C, 102 atm con catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La causa de la baja reactividad que presenta la molécula de 4,6-DMDBT es porque todos los átomos que la conforman están distribuidos en el mismo plano, por lo cual no se puede distorsionar la cadena y en consecuencia, no hay forma de atacarla por medio de hidrogenólisis.

Mediante la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula de 4,6 dimetildibenzotiofeno, se hace girar espacialmente uno de los anillos aromáticos con su respectivo grupo alquilo, y se elimina el impedimento estérico de dicha molécula lo que incrementa su reactividad, como puede apreciarse en la Figura 2.



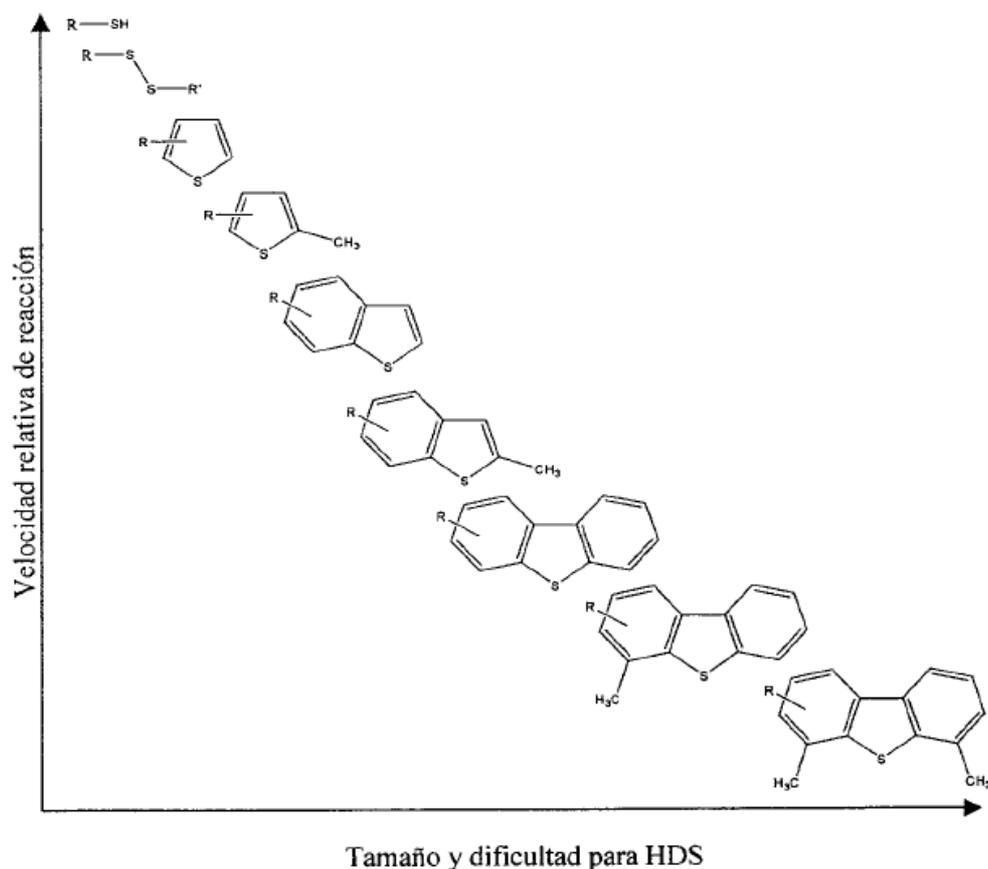
**Figura 2** Estructura de la molécula 4,6 DMDBT en su mismo plano (A), con giro espacial en uno de sus anillos aromáticos (B) y con la eliminación de S (C).

La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter aromático de las moléculas orgánicas azufradas. La reactividad en HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía dependiendo de los grupos sustituyentes. De acuerdo a la dificultad, los compuestos de azufre pueden ser clasificados en tres grupos:

1. Benzotiofenos alquilados
2. Dibenzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6
3. Dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6

La llave para la hidrodesulfuración profunda es la eliminación de compuestos de azufre refractarios.

Para mejorar la actividad catalítica en la HDS profunda y remover dibenzotiofeno (DBT), así como 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), se deben modificar las formulaciones catalíticas actuales siguiendo algunas de las estrategias: como la modificación de la fase activa con aditivos (promotores), uso de metales nobles y modificación de los soportes.

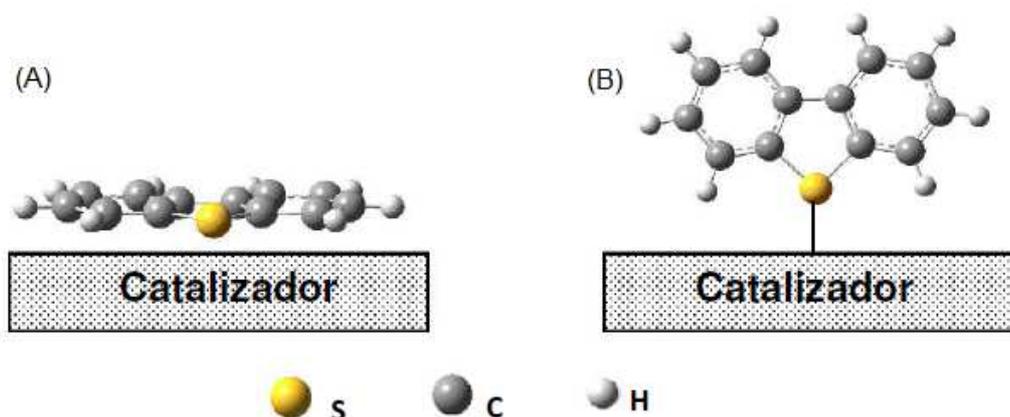


**Figura 3** Compuestos de azufre presentes en petróleo, dificultad de eliminación por HDS.

Los compuestos poliaromáticos que se encuentran en los combustibles fósiles principalmente en el diesel, tal como el dibenzotiofeno (DBT), que es una molécula difícil de desulfurar y aun más sus análogos alquil-sustituidos como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), este último compuesto es difícil de desulfurar debido a diversas razones tales como:

- Existe impedimento estérico por la presencia de los grupos metilos adyacentes al átomo de azufre situados en la posiciones 4 y 6 que dificultan su remoción por la vía de desulfuración directa.
- Sólo se tiene un átomo de hidrógeno disponible en las posiciones de los metilos.
- Efecto de los grupos metilos en la acidez de los átomos de hidrogeno anteriores.

Bajo esta temática para alcanzar los límites en cuanto al contenido de contaminantes, se requiere de catalizadores más activos y selectivos, que demandan la incorporación de nuevas funcionalidades como acidez superficial y mayor capacidad hidrogenante que favorezcan la eliminación de los compuestos más resistentes a la hidrodesulfuración, como son los dibenzotiofenos alquilados como puede verse en la Figura 4, los cuales presentan inhibición para el rompimiento del enlace entre los átomos de azufre y carbono, durante la etapa de adsorción de estas moléculas sobre los sitios activos del catalizador en las diferentes reacciones de hidrotratamiento.



**Figura 4** Tipos de adsorción del BDT en catalizadores heterogéneos, adsorción plana (A), o adsorción perpendicular (B).



En los últimos años se han incrementado los estudios en cuanto a nuevos soportes, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos. Esto se debe a que en general, la mayoría de los catalizadores con el paso del tiempo pierden eficacia, debido a los cambios físicos y químicos ocurridos durante el proceso de refinación.

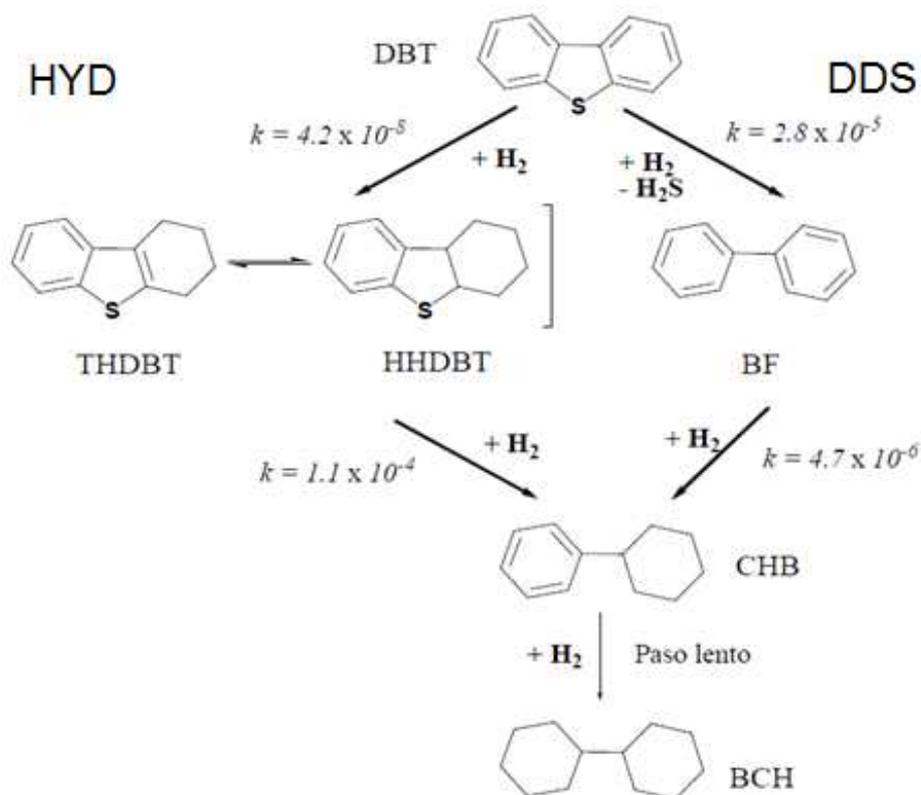
## 2.4 Mecanismos de reacción

En la Figura 5, se muestra una red de reacción para la HDS de DBT propuesta por Houlla y col. [38], donde detallaron las vías de reacción utilizando un catalizador  $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $300^\circ\text{C}$  y 102 atm. Esta red de reacción se lleva a cabo por dos vías, las cuales se conocen como hidrogenólisis ó desulfuración directa, DDS, e hidrogenación HYD. La desulfuración directa es la vía que aporta un 80% de la velocidad global de la HDS, además de que es tres veces más rápida que la vía de hidrogenación, como han confirmado muchos autores en las últimas décadas [15, 38, 39, 40, 41, 42, 43].

Como producto final se obtiene el bifenilo (BF), que se hidrogena lentamente para producir el ciclohexilbenceno (CHB). En la ruta de hidrogenación, el DBT conserva su heteroátomo de azufre, pero se hidrogena en uno de los anillos aromáticos para producir el tetrahidrodibenzotiofeno, (THDBT), y el hexahidrodibenzotiofeno, (HHDBT), los cuales se encuentran en equilibrio en las condiciones de HDS. Estos compuestos se hidrogenan rápidamente, llevándose a cabo la ruptura del enlace C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir ciclohexilbenceno (CHB) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Por último, el biciclohexano, (BCH), es el producto totalmente hidrogenado del ciclohexilbenceno (CHB), pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás.

Por otra parte, se ha demostrado que la relación entre la velocidad de reacción, de la vía de desulfuración directa e hidrogenación puede cambiar dependiendo del catalizador empleado.

Son-Ki Ihm y col. [44] y Houlla y col. [38] demostraron que la vía de hidrogenación es más rápida que la desulfuración directa si se emplea un catalizador NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mismas condiciones de temperatura y presión que con un catalizador CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por lo tanto, concluyeron que la ruta de reacción dependerá en gran medida del catalizador que se utilice en la reacción de hidrodesulfuración.



**Figura 5** Red de la reacción de HDS de DBT utilizando CoMoS soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300°C y 103 atm. Las constantes de velocidad de reacción,  $k$ , están en  $\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{cat}\text{s}^{-1}$  [15, 38].



## 2.5 Catálisis

La catálisis es un proceso físico-químico sumamente complejo, en el cual se lleva a cabo la modificación (cambio) de la velocidad de la reacción permitida por la termodinámica bajo la acción de cierta sustancia (catalizador) capaz de dirigir el curso del proceso en una determinada dirección y no interviene en la reacción, por lo que permanece químicamente inalterable al finalizar el proceso.

El término catálisis fue introducido en 1836 por Berzelius para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Asumió que la catálisis posee poderes especiales que pueden influir en la afinidad de las sustancias químicas.

Una definición que sigue siendo válida hasta hoy es la que dio Ostwald (1895) *“Un catalizador acelera una reacción química sin afectar la posición del equilibrio.”* Ostwald reconoció a la catálisis como un fenómeno omnipresente que llegó a ser explicado en términos de las leyes de la fisicoquímica.

## 2.6 Clasificación de los catalizadores

Los numerosos catalizadores conocidos actualmente pueden ser clasificados de acuerdo a varios criterios: de acuerdo a su estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. Aquí vamos a clasificar a los catalizadores de acuerdo al estado de agregación en el cual actúan. En la Figura 6, se presentan dos grandes grupos: los catalizadores heterogéneos (catalizadores en estado sólido) y catalizadores homogéneos (ácidos/bases). Hay además formas intermedias tales como catalizadores homogéneos unidos a sólidos (catalizadores soportados), también conocidos como catalizadores inmovilizados.

Un catalizador soportado tiene una sustancia catalíticamente activa que se deposita sobre un soporte o material con una alta área superficial, usualmente

porosa. Hoy en día los catalizadores más importantes son los catalizadores heterogéneos.

### 2.6.1 Catálisis Heterogénea

Las sustancias reaccionantes y el catalizador se encuentran en distinto estado de agregación. Las reacciones catalíticas heterogéneas que con mayor frecuencia se encuentran en la práctica, son aquellas en las cuales el catalizador es un sólido y las sustancias reaccionantes un líquido o gas.

Este proceso se caracteriza por la formación en la superficie del catalizador de compuestos químicos intermedios de composición no estequiométrica unidos a la superficie con distintas energías de enlace. La velocidad del proceso catalítico heterogéneo no depende de la cantidad (concentración del catalizador), sino de la selectividad catalítica de la superficie.

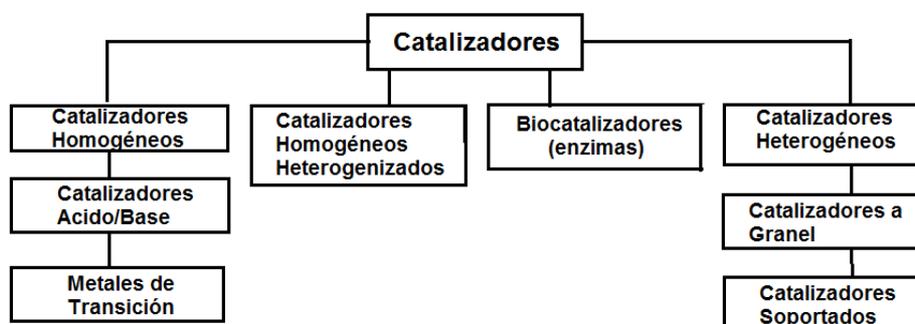


Figura 6 Clasificación de los catalizadores.

### 2.6.2 Catálisis homogénea

Los procesos catalíticos que tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida son clasificados como catálisis homogénea debido a que el catalizador se utiliza en la misma fase que los reactivos



### 2.6.3 Catálisis enzimática

Los llamados biocatalizadores (enzimas) adquieren cada vez mayor importancia. Las enzimas son moléculas proteínicas de tamaño coloidal [poli (amino ácido)]. Algunos de ellos actúan en forma disuelta en las células, mientras que otros son químicamente enlazados a membranas celulares o sobre superficies.

### 2.7 Características de los catalizadores

Un buen catalizador debe reunir varias características para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la presentada sin catalizador, con las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo reducido una cantidad importante de productos por unidad de catalizador.

Naturalmente la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

Mucho más importante y fundamental, para fines prácticos, es la propiedad del catalizador de dirigir el proceso en una determinada dirección. Esta propiedad del catalizador de escoger sólo un camino termodinámicamente posible, se llama selectividad. El efecto de selectividad del catalizador es de gran importancia, especialmente en la catálisis de sustancias orgánicas, las cuales en ausencia del catalizador y en las mismas condiciones reaccionan en distintas direcciones formándose una serie de sustancias como productos.



Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica.

Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficiencia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción.

La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador se debe de mantener inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción).

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

- a) **Envejecimiento:** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la re-cristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.
- b) **Ensuciamiento:** Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones del cracking (craqueo) y reforming (reformación). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.
- c) **Envenenamiento:** Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre ( $H_2S$ ), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula al catalizador y este debe reemplazarse [45].



## 2.8 Composición del catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes entre los cuales los más importantes son:

### 2.8.1 Agente activo

Este componente proporciona la actividad catalítica de mayor efecto y que produce la aceleración de la reacción química.

En el caso particular de estudio el agente activo más importante es el molibdeno (Mo), el cual provee los sitios para la desulfuración.

### 2.8.2 Promotores

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo [45]. Los promotores principales son: níquel, cobalto, fosforó y sílice. Las funciones del promotor son las siguientes:

- 1.-Incrementar la dispersión del metal activo
- 2.-Incrementar la reducción del óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) para su posterior sulfuración.
- 3.-Control de la actividad mediante la interconexión con las estructuras del sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )
- 4.-Disminución de la velocidad de desactivación del catalizador



En catalizadores de HDS, los promotores más usados son el Ni y el Co, que cuando se posicionan en los bordes de las láminas de sulfuro de Molibdeno, forman estructuras de sitios activos denominados CoMoS o NiMoS, que son los sitios activos más importantes en reacciones de HDS. El Molibdeno sulfurado por sí solo muestra muy baja actividad, mientras que el Co o Ni sulfurado presenta actividad nula en la reacción HDS de DBT, pero la coexistencia de los dos componentes formando las estructuras NiMoS o CoMoS genera catalizadores con actividad de varios órdenes de magnitud mayor que el puro MoS<sub>2</sub>.

### **2.8.3 Aditivos**

Los aditivos son compuestos que brindan estabilidad al catalizador, se clasifican en aditivos de estabilidad mecánica y de estabilidad térmica.

#### **2.8.3.1 Aditivo de estabilidad mecánica**

Mediante su interacción con la estructura del soporte de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), permiten controlar las propiedades texturales como: el área superficial, volumen de poro y la densidad, permitiendo controlar la resistencia a la fractura y atrición. Teniendo como ejemplos al boro, titanio, grafito y zirconio.

#### **2.8.3.2 Aditivo de estabilidad térmica e hidrotérmica**

Participan directamente sobre el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como almacenadores de iones oxígeno permitiendo que las estructuras cristalinas de la red de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanezcan estables, aún a temperaturas superiores, efecto que permite que el catalizador pueda ser expuesto a temperaturas superiores a las convencionales, como aditivos de este tipo se pueden mencionar al lantano y cerio.



### 2.8.4 Soporte

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie específica activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

1. Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión de las partículas activas por efecto de la alta temperatura.
2. Facilita la transferencia de calor en reacciones altamente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de las pastillas porosas lo que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
3. Mejora las características mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las partículas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la desintegración de las partículas y asegurando así una mayor vida útil. Siendo de uso más común las alúminas activas en especial la gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

El entorno de las partículas dispersas en el soporte, tiene influencia en varios factores, primero la cantidad relativa de material activo presente, segundo la naturaleza del soporte y tercero la magnitud de las interacciones del soporte con las partículas de catalizador. Los catalizadores metálicos generalmente están compuestos de pequeños agregados de partículas altamente dispersas en la superficie del soporte, tienen baja concentración de metales y alta dispersión lo que implica un buen desempeño catalítico. Conforme se aumenta la carga metálica la distancia entre las partículas metálicas va disminuyendo, por lo que el tamaño de dichas partículas aumenta. Obviamente cuanto mayor es el tamaño, el grado de sinterización de las partículas es más alto.



La fuerte interacción entre los metales y el soporte puede ayudar a controlar el tamaño de las partículas metálicas evitando la sinterización de las mismas.

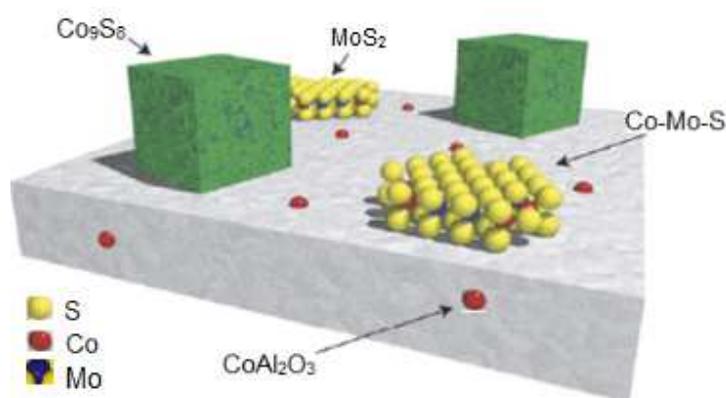
Una variedad de formas y de tamaños de partículas del soporte, así como propiedades texturales diversas son combinadas para lograr un mayor aprovechamiento de los metales activos al disponer de elevadas áreas de contacto con el hidrocarburo.

## 2.9 Catalizadores de hidrodesulfuración

Los catalizadores para HDS, consisten esencialmente en una mezcla de óxido de cobalto u óxido de níquel y óxido de molibdeno soportados en alúmina de alta área superficial. El óxido de Molibdeno y el óxido de cobalto o níquel deben estar en estrecha interacción, de tal manera que al ser sulfurados generen una mayor densidad de fase activa o de sitios activos CoMoS o NiMoS. El catalizador activo contiene sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) como fase activa, promovida por Co o Ni no reducible.

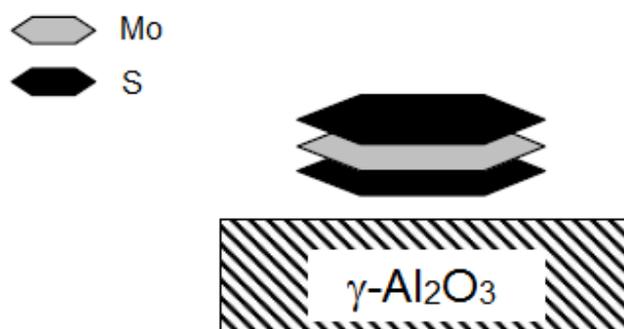
## 2.10 Catalizadores de sulfuro de molibdeno soportados en alúmina

Topsoe y col. [32] mencionan que la actividad de los catalizadores CoMo y NiMo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dependen de al menos dos estructuras activas llamadas "CoMoS-I" y "CoMoS-II". Estructuras de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) que consisten de láminas en forma de hexágonos, donde el Co o Ni ocupa posiblemente posiciones entre las láminas o en las esquinas de estas. El Co con su efecto promotor aumenta la actividad del catalizador. Los autores reportan que durante la síntesis del catalizador el Co y Ni pueden incrustarse en el soporte, o bien sulfurarse como sulfuro de cobalto ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) sin llegar a formar la fase CoMoS, que se muestra en la Figura 7.



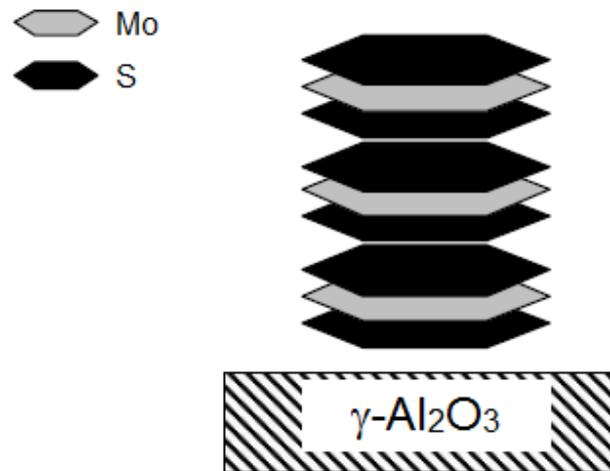
**Figura 7** Modelo catalítico CoMoS [3].

La estructura “CoMoS-I” está formada por una aglomeración de láminas simples de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), unidas al soporte por su plano basal mediante enlaces Mo-O-Al Figura 8. Este tipo de estructura tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte, por lo que su actividad es menor que en la estructura “CoMoS-II”.



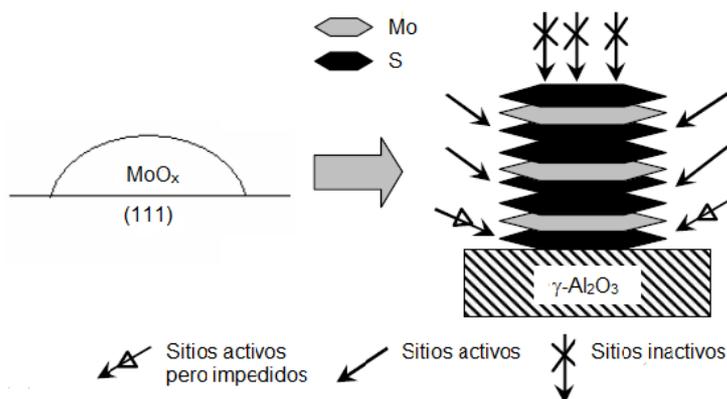
**Figura 8** Modelo de la estructura “CoMoS-I”.

La estructura “CoMoS-II”, Figura 9, se encuentra formada por una aglomeración de multi-láminas de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y está unida al soporte por su plano basal inferior, lo que le permite una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la “CoMoS-I”.



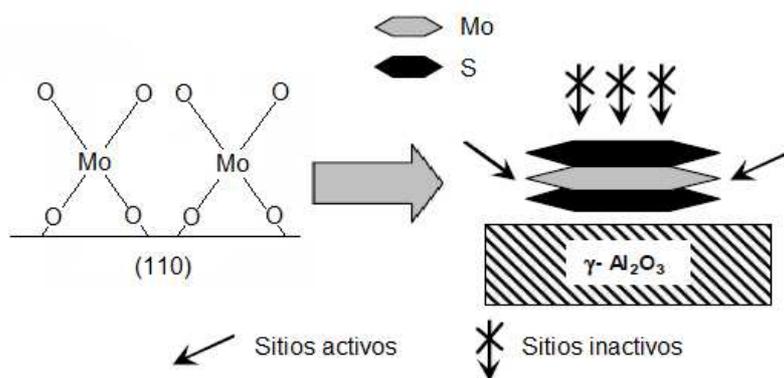
**Figura 9** Modelo de la estructura “CoMoS-II”.

Un estudio, realizado por Sakashita [46], reportó que además de las estructuras “CoMoS-I” y CoMoS-II”, una estructura orientada permite alcanzar el máximo de dispersión de los sitios catalíticos activos. La Figura 10 presenta un modelo de aglomeraciones de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ). En este tipo de estructura se representan filas de átomos de oxígeno superficiales y en los huecos de estos se encuentran átomos de molibdeno (IV) octaédrico formando especies de aglomeraciones con modos de vibración Mo-O-Mo, esto se debe a que las micro estructuras de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ) soportados en alúmina se presentan en forma de monoláminas, por la alta interacción que hay entre los átomos de oxígeno del soporte y del molibdeno [47,48]. Después de la sulfuración, Stockman y col. [49], reportan que las laminas de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), tienen una interacción con el plano basal del soporte, pero hay una sulfuración deficiente, debido a una incompleta sustitución de oxígeno por sulfuro. Esto conduce a la estructura CoMoS-II.



**Figura 10** Modelo de la fase óxido precursora de la fase “CoMoS-II”.

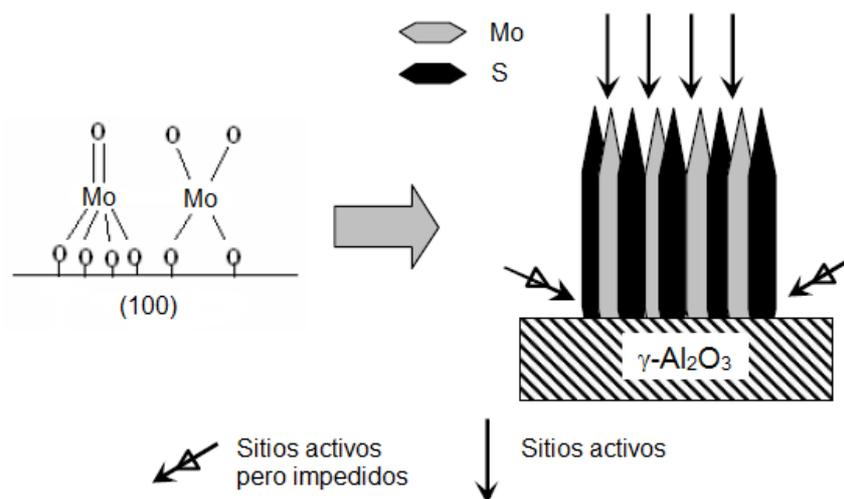
En la Figura 11 se muestra un modelo de óxido de Mo (IV) tetraédrico, estos átomos forman especies monoméricas del tipo Mo-O-Al y presentan modos de vibración de enlaces dobles Mo=O. Después de la saturación, los átomos de Molibdeno son fáciles de sulfurar, y hay una migración relativamente larga en la superficie de la molécula, provocando un desorden formando un cristal amorfo y delgado de sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) en el plano basal. No hay enlaces esquinados formados en este plano [50], esta estructura la asocian a la estructura “CoMoS-I”.



**Figura 11** Modelo de la fase óxido precursora de la fase “CoMoS-I”.

En la Figura 12 se muestran aglomeraciones de estructuras de óxidos de Molibdeno. Ambas estructuras poseen modos de vibración de enlaces dobles terminales Mo=O y de enlaces Mo-O-Mo en la superficie y un posible enlace largo

entre O-Mo opuesto al enlace doble. Algunos átomos de Molibdeno se pueden localizar con puentes entre dos oxígenos con el soporte, como en el caso de los átomos de Molibdeno que tienen dos o cuatro enlaces Mo-O-Al [51]. Después de la sulfuración de estos óxidos de Molibdeno se originan láminas de sulfuro de Molibdeno orientadas perpendicularmente al plano. Esto sucede debido a que los átomos de Mo migran hacia la división de los enlaces Mo-O-Al, mientras que otros no migran, por lo cual se forman láminas perpendiculares a la superficie del soporte. Sin embargo, una sulfuración a alta temperatura puede regresar las láminas a un enlace con el plano basal, debido a las divisiones de Mo-O-Al como es reportado por Dumesic [52].



**Figura 12** Modelo de la fase óxido precursora de la fase orientada de “CoMoS”.

La estructura CoMoS puede ser más eficiente cuando las aglomeraciones de multilaminas de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) están unidas a la superficie del soporte por sus esquinas, es decir, cuando los planos basales de las aglomeraciones de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) están perpendicularmente a la superficie del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sin embargo a altas temperaturas de sulfuración estas aglomeraciones pasan a aglomeraciones multilaminas, unidas por su plano basal inferior al soporte. La estabilidad de esta fase puede ser controlada por el efecto que le confiere el soporte.



# CAPITULO III

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



## CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 Preparación de las muestras con aditivo orgánico

Se realizaron los cálculos necesarios, para conocer la cantidad de aditivo orgánico, que se debía adicionar al agua destilada y preparar las soluciones de impregnación de cada muestra de catalizador, considerando las relaciones molares de 0.2, 0.4, 0.5 y 0.75. Para los cálculos se tomó en cuenta el contenido de metales, Co + Mo determinado por espectroscopía de difracción de rayos X en el catalizador comercial IMP-DSD-14, ver apéndice 1.

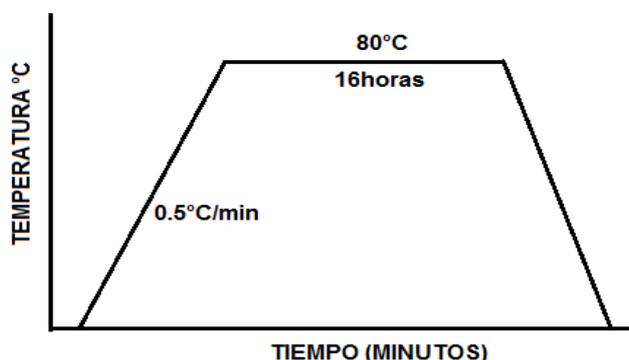
Donde se pesaron 10 gr de catalizador IMP-DSD-14, para cada muestra, posteriormente se secaron por 2 horas a 120°C para retirar humedad.

Se prepararon las soluciones de impregnación midiendo la cantidad de agua destilada necesaria, la cual fue colocada en vasos de precipitado y; con una jeringa Hamilton que permite medir volúmenes de microlitros, se agregó el aditivo orgánico al agua destilada, para cada una de las soluciones que se requirieron a diferentes concentraciones.

Después de secar por 2 horas los catalizadores fueron impregnados, por el método de humedad incipiente, donde los catalizadores requieren del volumen de solución que puede adsorber en sus poros y utilizando una pipeta Pasteur 230 mm se dejó caer gota por gota sobre los catalizadores, para que la impregnación fuese de forma uniforme.

Después de la impregnación los catalizadores se taparon con una película plástica adherible, para dejar madurar los catalizadores por 24 hrs y absorbieran la mayor cantidad de solución.

Posteriormente las muestras fueron secadas nuevamente en un horno tubular, desde temperatura ambiente con una rampa de 0.5°C hasta 80°C por 16 hrs como se muestra en la Figura 13.

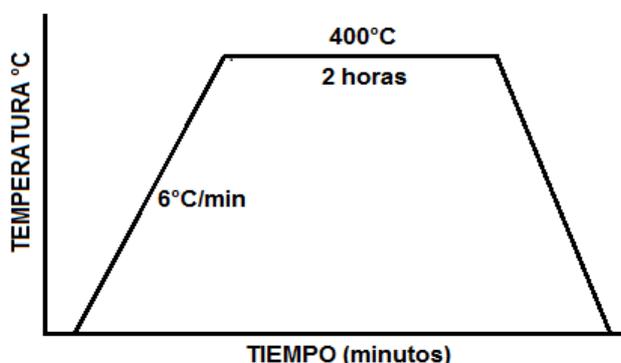


**Figura 13** Rampa de tratamiento térmico para secado de los catalizadores.

El catalizador comercial sin aditivo orgánico se denominó CM2 y los catalizadores modificados mediante la adición del orgánico a diferente relación se denominaron CM2-ORG 0.X, donde 0.X indica la relación molar orgánico/(Co + Mo).

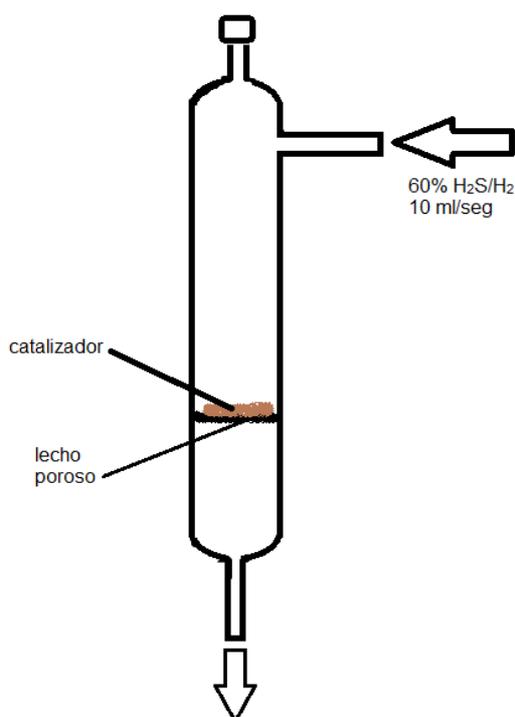
### 3.2 Activación de las muestras

Se tamizaron las muestras, con mallas Tyler 80/100, las cuales tienen tamaños de partícula entre 173 a 147  $\mu\text{m}$ , hasta obtener 0.3 gr. Se colocaron en un reactor tubular de vidrio con lecho poroso por separado una a una, para su activación figura 15. Las muestras de catalizadores se sometieron a tratamiento de sulfuración con flujo de 90  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 10%, con una rampa de calentamiento de 6°C/min, hasta 400°C por 2 horas como puede verse en la Figura 14.



**Figura 14** Rampa de tratamiento térmico para la activación de catalizadores.

Una vez que fueron sulfuradas las muestras de catalizadores se procedió a recuperarlos en una atmósfera inerte ( $N_2$ ), para evitar el contacto con el aire, donde las especies formadas durante la activación sulfuros de molibdeno ( $MoS_2$ ), pudiesen ser oxidadas [37]. Se recuperaron en 15 mL de n-hexadecano (99% Aldrich) como disolvente cada una de las muestras de catalizadores con un peso aproximado de 0.2 gr.



**Figura 15** Esquema del Reactor tubular de vidrio con lecho poroso utilizado en la activación de los catalizadores.

### 3.3 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores es un factor importante para determinar el efecto que puede tener la impregnación de un aditivo orgánico en el debilitamiento de la interacción de los componentes metálicos (Co, Mo) con el soporte, por lo que las muestras de catalizadores preparadas se caracterizaron por diferentes técnicas estructurales y espectroscópicas.



La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información importante:

- Composición y estructura química
- Textura y propiedades mecánicas
- Actividad catalítica

Un aspecto que es necesario enfatizar es que para una caracterización adecuada de los catalizadores, siempre se requiere del uso en conjunto de varias técnicas complementarias, si se requiere tener una apreciación más completa de sus características.

### 3.3.1 Análisis textural

Las propiedades texturales se determinaron en un analizador ASAP-2405 de Micromeritics. El área superficial específica para los catalizadores fue calculada utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de fisisorción de  $N_2$  a  $25.6^\circ C$  (78 K), con un rango de presión relativa de 0.05 a 0.99. La cual permite determinar la superficie del sólido basándose en la adsorción de  $N_2$ , conociendo la cantidad de gas adsorbido necesario para generar una monocapa donde el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, permite estimar el área total del sólido. La distribución del diámetro de poro y volumen de poro fueron determinados con los datos de la curva de desorción de las isotermas por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.3.2 Microscopia electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie. El cual permite la observación y caracterización superficial de las muestras.



El microscopio electrónico de barrido cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y poder realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos químicos. Una de las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1nm).

### 3.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con las muestras analizadas. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X proporcionando un patrón característico por parte de las partículas cristalinas contenidas en los sólidos.

Cuando los rayos se dispersan por el medio ordenado de un cristal, se presenta interferencia entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

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

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) en las muestras, fueron registrados a temperatura ambiente con radiación Cu  $K_{\alpha}$ , con  $K_{\alpha} = 1.5406$  en un difractómetro Bruker Advance D-8 teniendo una configuración theta-theta y un monocromador de grafito con luz secundaria. La intensidad de difracción fue medida en el intervalo entre 15 y 110 °C,  $2\theta$ , con un paso de 0.02 en  $2\theta$  de 8 s por punto.



### 3.3.4 Reducción a Temperatura Programada

En la técnica de TPR el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por la muestra. El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor. Esta técnica presenta alta sensibilidad, además de que no depende de las propiedades físicas de las muestras, sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir de la reducibilidad de la especie a medida que aumenta linealmente la temperatura.

La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

- La interacción del metal-soporte
- El efecto del pretratamiento sobre la reducibilidad de las muestras
- El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad

La reducción a temperatura programada, nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X. Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en atmosfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir del compuesto que éste está formando. La reducción de las especies presentes en el sólido se favorece con la temperatura.

El análisis de las muestras fue realizado en un equipo ICID modelo SRyC-2 con detector de conductividad térmica (TDC). Los análisis se realizaron con un flujo de 20 ml/min de una mezcla al 10% de hidrógeno y nitrógeno.



### 3.4 Evaluación catalítica

#### 3.4.1 Reacción de HDS en DBT

Después de la sulfuración realizada a cada una de las muestras de catalizadores y de haber sido recuperadas en la cámara de guantes bajo una atmosfera inerte, en n-hexadecano se realizaron las reacciones de HDS en DBT.

La evaluación catalítica de las muestras fue realizada en la reacción de HDS de BDT. Las pruebas se realizaron en un reactor por lotes de la marca Parr, 4523, el cual está equipado con un controlador de temperatura, presión y agitación. Este equipo se encuentra acoplado con líneas de servicio para la carga y descarga de  $N_2$  e  $H_2$ . La carga del reactor consistió en 200mg de catalizador (recuperado) como se mencionó previamente, además se adicionaron 300mg de DBT (~500 ppm S) y 100 mL de n-hexadecano. Se menciona que a cada muestra de catalizadores correspondió una reacción de HDS en DBT realizada bajo las mismas características y condiciones.

Las condiciones de operación fueron de 320°C y 1030 psi (72.42 kgf/cm<sup>2</sup>) de presión, con agitación de 1300 RPM durante el tiempo de reacción el cual fue de 2 horas.

Durante el desarrollo experimental de las reacciones se tomaron muestras de 1.5 mL cada 10 minutos por el tiempo de reacción, con la finalidad de identificar y cuantificar la aparición de los productos, además de conocer la cinética de reacción, la conversión total ( $X_{DBT}$ ), selectividad ( $S_x$ ) y rendimiento ( $R_x$ ).

#### 3.4.2 Análisis cromatográfico

Las muestras obtenidas de la reacción fueron analizadas por cromatografía de gases, en un equipo Agilent Instruments 7890 A, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar; para obtener los tiempos de retención de los productos de interés, donde previamente se inyectaron muestras

de Bifenil (99.5%, Aldrich), Ciclohexilfenil (98%, Aldrich) y Biciclohexil (99%, Aldrich) como patrones de medida.

De acuerdo a las áreas cromatográficas de las señales de los productos de reacción, la conversión del DBT ( $X_{DBT}$ ) se calcula con la siguiente ecuación:

$$X_{DBT} = \frac{\sum \text{Areas productos}}{\sum \text{Areas productos} + \text{Area DBT}}$$

y la selectividad ( $S_x$ ) se determina con la ecuación:

$$S_x = \frac{\text{Areaproducto}(x)}{\sum \text{Areas productos}}$$

Finalmente, el rendimiento a cada producto ( $R_x$ ) fue calculado multiplicando la  $X_{DBT}$  por la  $S_x$ .

### 3.4.3 Cinética de la reacción de HDS del DBT

El modelo cinético tiene un comportamiento de pseudo primer orden con respecto al DBT, debido a que el  $H_2$  se alimenta en exceso. La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor por lotes con volumen de reacción constante es:

$$-r_{DBT} = kC_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt}$$

Donde:

$r_{DBT}$  = velocidad de reacción del DBT (mol/(L\*s))

$k$  = constante de velocidad de pseudo primer orden ( $s^{-1}$ )

$C_{DBT}$  = concentración del DBT en un instante determinado (mol/L)

$t$  = tiempo (h)

En términos de la conversión del DBT ( $X_{DBT}$ ) queda como:

$$-r_{DBT} = kC_0(1 - X_{DBT}) = -C_0 \frac{d(1 - X_{DBT})}{dt}$$



Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene:

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

En la ecuación anterior se puede calcular la constante de velocidad  $k$  por regresión lineal del parámetro  $-\ln(1 - X_{DBT})$  vs  $t$ .

Posteriormente estos datos son graficados, para ajustar la línea recta al origen y se determina la pendiente ( $m$ ) de acuerdo a la ecuación de la línea recta ( $y=mx+b$ ), donde la pendiente ( $m$ ) representa la constante cinética ( $k$  ( $h^{-1}$ ))

$$k = \frac{k(h^{-1}) \times Vol.reaccion(L)}{t(s) \times m_{cat.}(g)}$$

### 3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo proporciona información cualitativa sobre la composición y estructura de los compuestos superficiales, la naturaleza de los enlaces formados entre las moléculas adsorbidas y la superficie de la muestra, los tipos de compuestos superficiales y los centros activos que existen, también proporciona información cuantitativa acerca de la cantidad de moléculas adsorbidas.

La molécula sonda empleada en el análisis de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.2, CM2 ORG-0.4, CM2 ORG-0.5 y CM2 ORG-0.75 fue óxido nítrico (NO), ya que como se sabe esta molécula se adsorbe selectivamente sobre las vacantes aniónicas de los átomos de borde de los cristales de  $MoS_2$ .

Infrarrojo es una técnica de caracterización que nos permite distinguir entre las contribuciones de los sitios de adsorción de NO sobre el Mo y Co sulfurados, ya que estos dan bandas de infrarrojo distintas, y la medición de su intensidad es proporcional al número de moléculas adsorbidas y por lo tanto a los átomos superficiales que hay de cada tipo. El análisis de las muestras se realizó en un Espectrofotómetro FTIR Nicolet Protege 460.



# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Composición química de los catalizadores

La composición química del catalizador comercial convencional IMP-DSD-14, denominado como CM2 y de las muestras de catalizadores impregnados con orgánico de acuerdo a su relación molar ORG/Me, se encuentran reportados en la Tabla 3. Los resultados muestran una disminución gradual de Al a medida que aumenta la cantidad de orgánico adicionado, es decir, a medida que aumenta la relación ORG/Me., mientras que la concentración de Mo aumenta, presentando un máximo para una relación ORG/Me de 0.4, a relaciones mayores el contenido de Mo tiende a disminuir. Con respecto al Co, se observa que prácticamente no hay variación, ya que una disminución de 0.05 % cae en el error experimental. Y el contenido de P también incrementa de 1.55 a 1.8, con excepción de la muestra CM2 ORG-0.5.

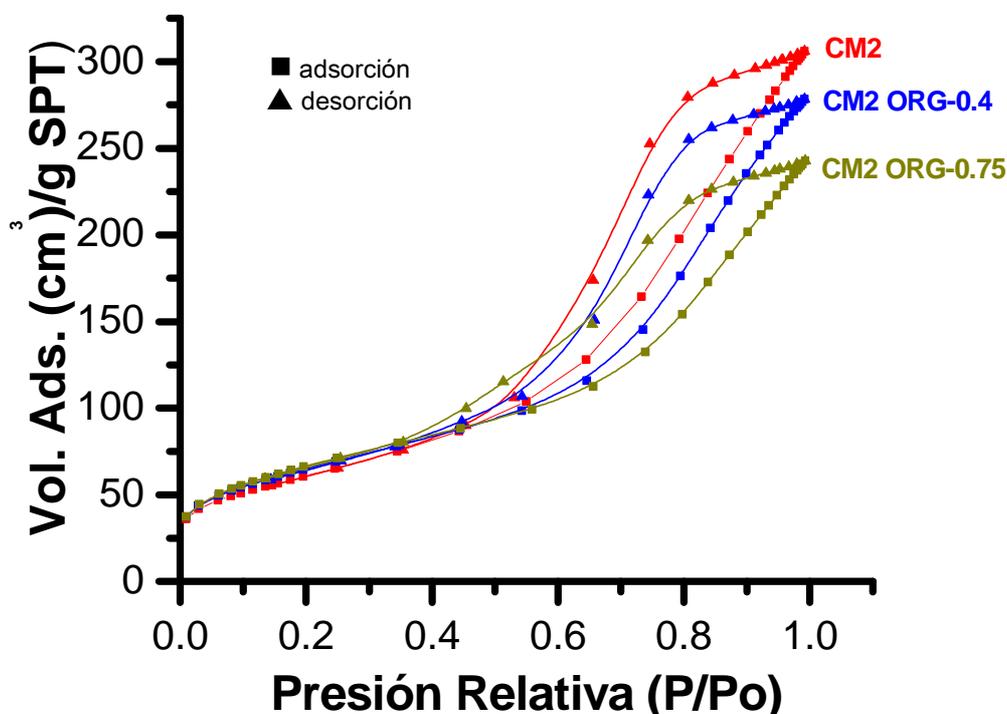
Dado que el aditivo orgánico contiene azufre, se observa que el contenido de S en el sólido incrementa a medida que aumenta la relación molar ORG/Me. Sin embargo, es interesante notar que la adición de S, no diluye la concentración de todos los componentes como se esperaría, solo el contenido de Al disminuye, lo que indica que la modificación con el componente orgánico podría estar extrayendo o debilitando la interacción que se establece entre el Mo y el soporte. Por lo tanto, con la adición del orgánico el Mo migra hacia la superficie del extruido y una mayor concentración de Mo se detecta en el análisis EDX que abarca una profundidad de 1-3 micrómetros.

**Tabla 3** Composición química de los catalizadores.

CATALIZADOR	COMPOSICION QUIMICA (% peso)				
	Al	P	Mo	Co	S
CM2	40.47	1.55	12.91	3.93	0
CM2 ORG-0.2	37.50	1.87	12.99	3.80	1.76
CM2 ORG-0.4	37.22	1.83	13.54	3.89	2.35
CM2 ORG-0.5	36.66	1.73	13.13	3.88	3.01
CM2 ORG-0.75	35.61	1.85	13.25	3.88	4.73

## 4.2 Análisis Textural

### 4.2.1 Isotermas de adsorción y desorción



**Figura 16** Isotermas de Adsorción-Desorción de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75

Las isotermas de adsorción-desorción representativas de las muestras con y sin compuesto orgánico están mostradas en la Figura 16. Todos los catalizadores mostraron isotermas del tipo IV según la clasificación de BET (Brunauer, Emmet y Teller), característica de sólidos mesoporosos (2-50 nm), en cuya histeresis indica que se presenta la condensación capilar, en poros tipo cuello de botella. En la Tabla 4 se puede verificar que el tamaño promedio de los poros de las muestras caen dentro del rango de sólidos mesoporosos, puesto que los valores de diámetro de poro están entre 6.1 y 8.5 nm.

En la Figura 16 también se observa un mayor volumen adsorbido de  $N_2$  en la muestra CM2 debido probablemente a que la gran mayoría de los poros están libres. Mientras que en las muestras que han sido modificados por el aditivo orgánico, este se adsorbe fuertemente ocupando cierto espacio en los poros, por lo que disminuye el volumen de adsorción. Y a medida que aumenta la relación ORG/Me en el catalizador disminuye de manera gradual el volumen de poro.

#### 4.2.2 Distribución del diámetro de poro en los catalizadores

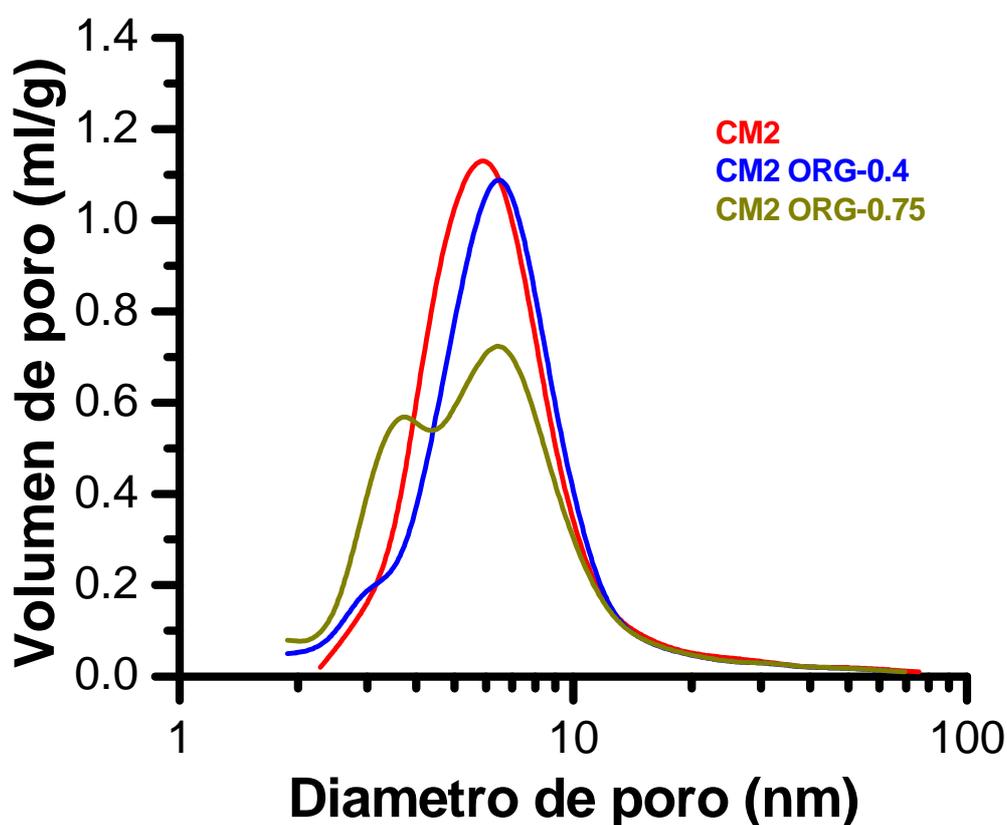


Figura 17 Diámetros de poro de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75



En la Figura 17 se observa la distribución de poro para los catalizadores, los cuales fueron estimados mediante el análisis numérico de los datos obtenidos en la desorción de nitrógeno, empleando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). El catalizador CM2 presenta una distribución de poros unimodal centrada en 6 nm, sin embargo los catalizadores con orgánico presentan la aparición de un hombro, a un diámetro de poro de alrededor de 3 nm, cuya intensidad incrementa a medida que aumenta la concentración de orgánico, y a una relación molar ORG/Me = 0.75, es apreciable una distribución porosa bimodal con máximos centrados en 3.7 nm y 6.4 nm, ver Figura 17. El diámetro promedio de poro tiene una disminución paulatina de 8.5 a 6.1 nm, debido a la aparición de poros de menor tamaño, posiblemente causado por la adición de orgánico, y que pudiera generar cambios en las propiedades texturales de los catalizadores, desarrollando poros de menor tamaño. O que el orgánico fuertemente adsorbido en los poros disminuye el tamaño de los mismos.

#### 4.2.3 Área específica, volumen y diámetro de poro de los catalizadores

Mediante fisisorción de nitrógeno se determinaron algunas de las principales propiedades texturales de los catalizadores como son el área específica, volumen de poro y diámetro de poro los cuales se presentan en la Tabla 4. En los resultados se observa que a medida que se incrementa la concentración de aditivo orgánico, también se incrementa el área con respecto del catalizador de referencia CM2, con valor de 221 m<sup>2</sup>/g, obteniendo un máximo valor de área para el catalizador con mayor aditivo orgánico CM2 ORG-0.75 el cual es de 243 m<sup>2</sup>/g, lo que representa un incremento en área de 10%.

Para el volumen de poro de los catalizadores etiquetados como CM2, CM2 ORG-0.2, CM2 ORG-0.4 Y CM2 ORG-0.5 presentan una diferencia mínima de 0.05 cm<sup>3</sup>/g, solo el catalizador CM2 ORG-0.75 con mas aditivo orgánico tiene una variación de 0.10 cm<sup>3</sup>/g reduciendo el volumen de poro a 0.37 cm<sup>3</sup>/g en comparación con el catalizador CM2 que tienen un valor de 0.47 cm<sup>3</sup>/g.



Para el diámetro de poro el catalizador etiquetado como CM2 que no contiene aditivo orgánico presenta un valor máximo de 8.5 nm, mientras que el aditivo orgánico presente en las muestras CM2 ORG-0.2, CM2 ORG-0.4, CM2-ORG-0.5 y CM2 ORG-0.75, provoca una disminución gradual en el diámetro de poro hasta un mínimo de 6.1 nm, que como ya se mencionó, al aditivo orgánico adsorbido disminuye el diámetro promedio de poro.

Por lo tanto el área específica aumenta, conforme la relación molar de aditivo orgánico es mayor en cada muestra de catalizador, para el volumen de poro y el diámetro de poro se observa una disminución en los valores obtenidos que corresponde a la presencia de aditivo orgánico en las diferentes muestras de catalizador.

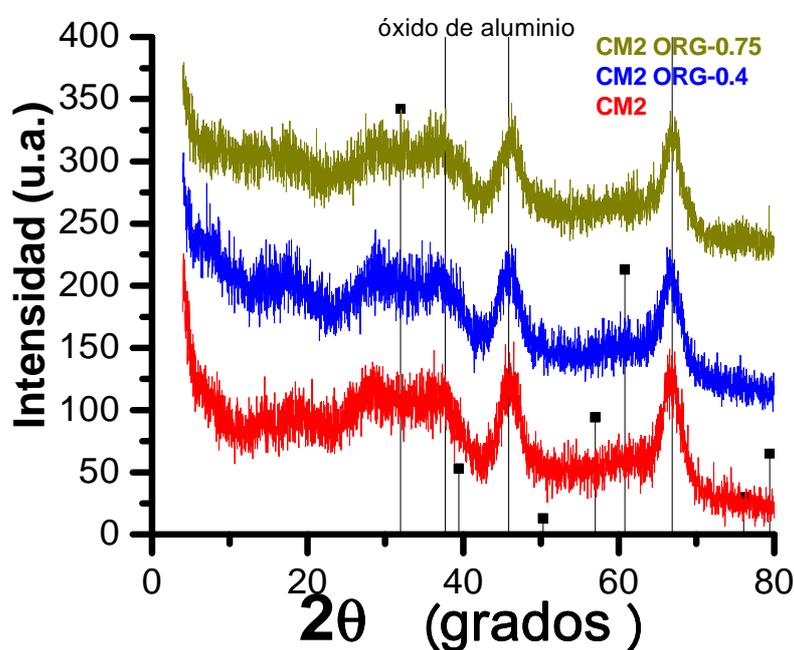
**Tabla 4** Área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los catalizadores impregnados con aditivo orgánico.

CATALIZADOR	AREA ESPECIFICA (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE PORO (cm <sup>3</sup> /g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (nm)
CM2	221	0.47	8.5
CM2 ORG-0.2	229	0.44	7.7
CM2 ORG-0.4	237	0.42	7.2
CM2 ORG-0.5	239	0.42	7.0
CM2 ORG-0.75	243	0.37	6.1

#### 4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en una muestra policristalina, permite la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico). Los patrones de difracción de los catalizadores analizados se presentan en la Figura 18. Para su identificación se utilizó una base de datos especializada en el cual se encuentran reportados los patrones de difracción de las estructuras de materiales conocidos hasta el año 2001 denominada PCPDFWIN por la International Centre for Diffraction Data.

Los picos principales observados coinciden con la tarjeta JCPDS 80-0955 para el óxido de aluminio en su fase gamma, proveniente del soporte del catalizador, los principales picos concuerdan con los planes (311), (400) y (440) de dicha tarjeta. En el fondo de los patrones de difracción se sugiere presencia de cierta cantidad de microcristales, pero debido a la intensidad del ruido no fue posible identificar alguna estructura. Lo que indica que los componentes de Co y Mo impregnados se encuentran homogéneamente dispersos en cristales muy pequeños en el soporte.



**Figura 18** Patrones de DRX para las muestras de catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75

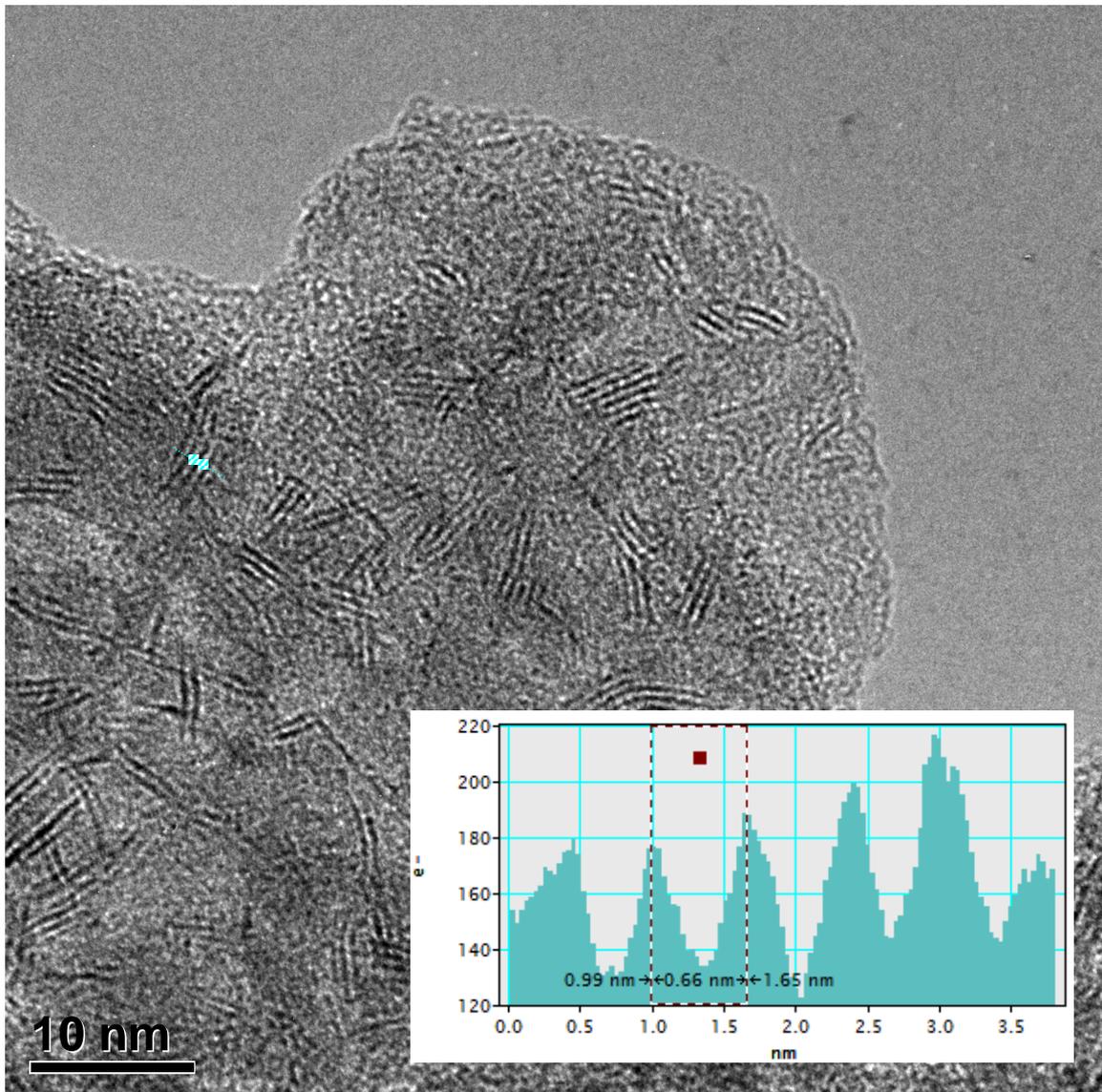


#### 4.4 Microscopía electrónica de transmisión y alta resolución HRTEM

La relevancia de la caracterización por Microscopía Electrónica de transmisión (MET) radica en su capacidad de determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y atómico (hasta 0.85 Å), para posteriormente correlacionarla con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas, catalíticas y electrónicas en el nivel macroscópico.

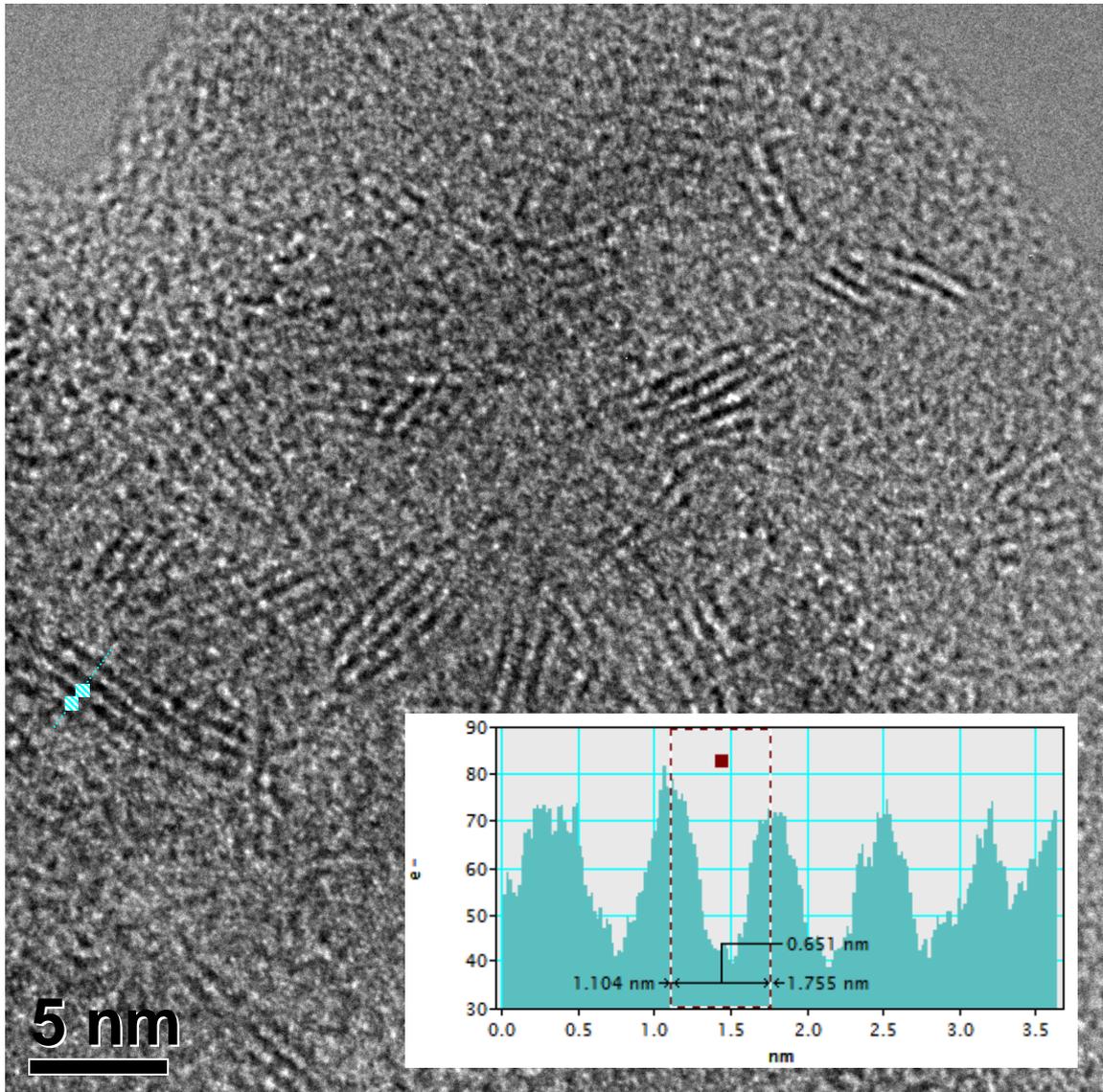
Con TEM (Transmission Electron Microscopy) puede realizarse análisis químico en diferentes niveles y obtener la distribución de la composición química en la muestra desde un nivel micro hasta nanométrico.

En la micrografía de la Figura 19 se realizó la medición de la longitud y el número de apilamientos por medio del programa GATAN. El análisis del catalizador CM2 al cual no se le adicionó orgánico presenta una estructura cristalina con 5 apilamientos, con una distancia interplanar de 0.66 nm y con una longitud de 3.39 nm, considerando que el espaciamiento reportado para una estructura normal de MoS<sub>2</sub> es de 0.62 nm, se puede decir que las estructuras formadas presentan deformaciones estructurales, debido a la incorporación del promotor de Co, probablemente.



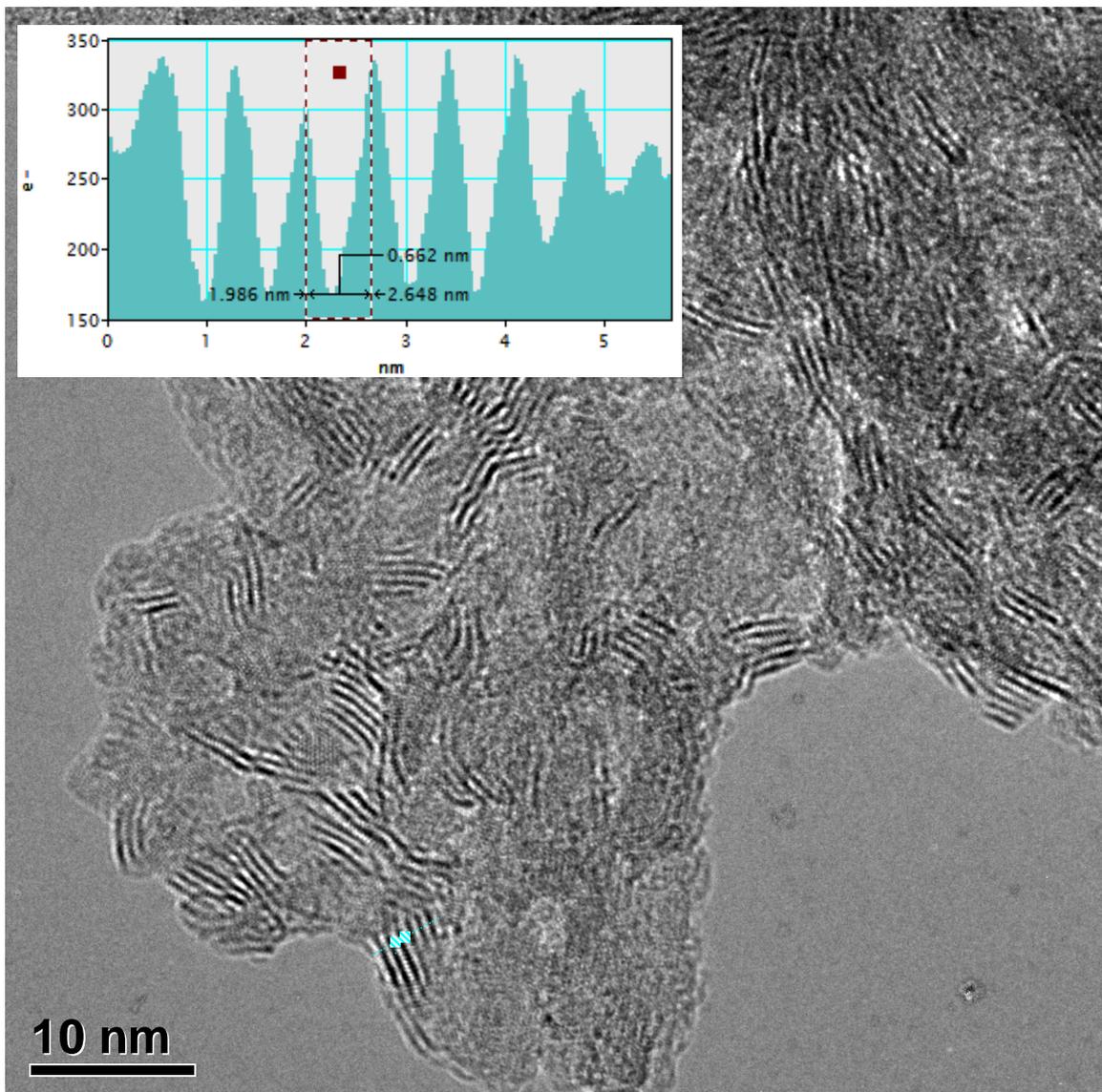
**Figura 19** Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2 a 10 nm.

La micrografía de la Figura 20 muestra la imagen del catalizador CM2 con una mayor resolución en la cual se puede observar en su estructura cristalina de 5 apilamientos con espaciamentos de 0.66 nm, con una longitud 3.39 nm.



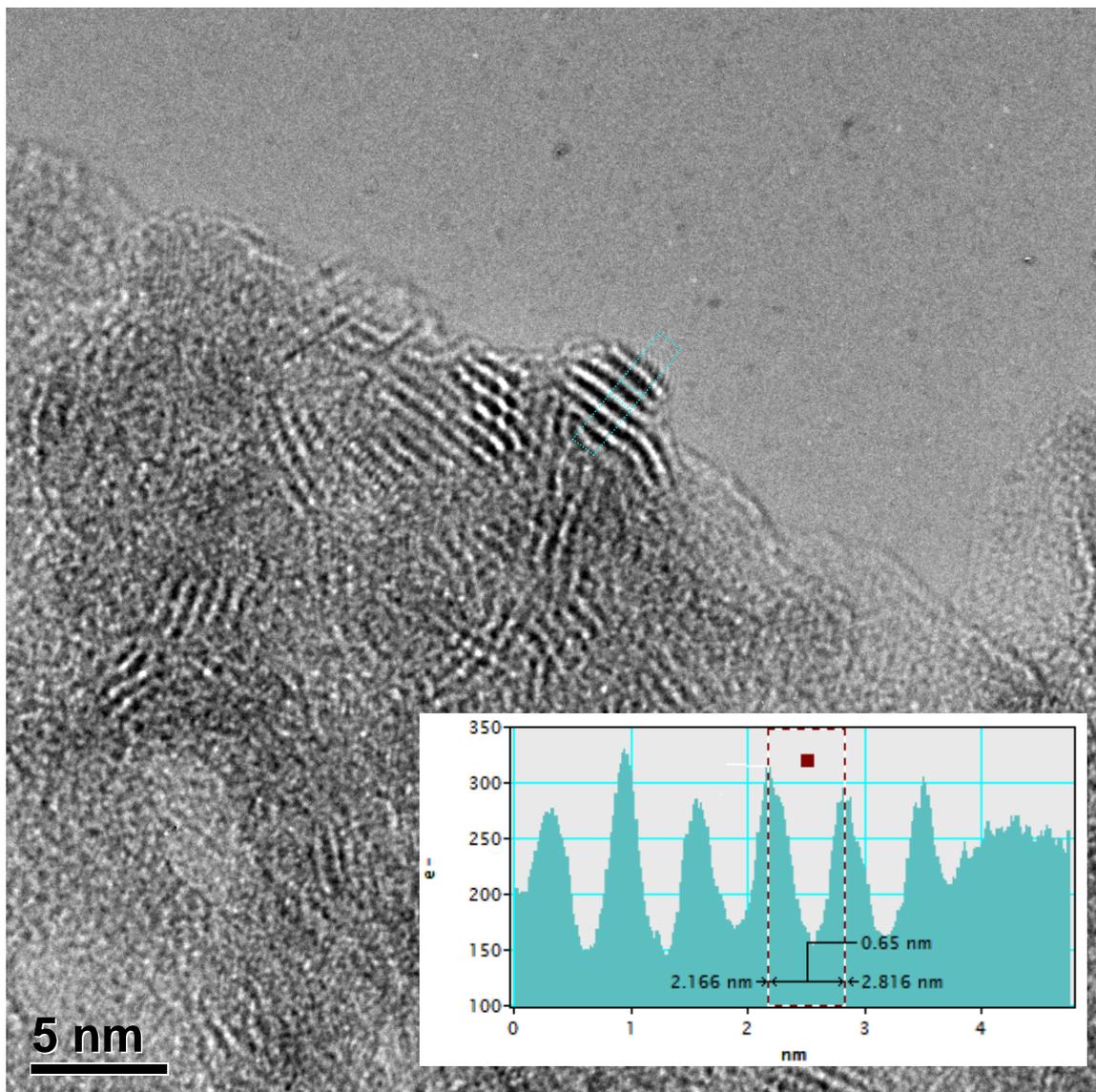
**Figura 20** Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2 a 5 nm.

En la micrografía de la Figura 21 se presenta la imagen de microscopía electrónica de transmisión para el catalizador CM2 ORG-0.4 en la cual se pueden observar estructuras cristalinas con 6 apilamientos con espaciamentos de 0.66 nm, con una longitud de 3.8 nm. Al parecer, la adición del compuesto orgánico incrementa el nivel de apilamiento de las láminas de sulfuro, probablemente debido al debilitamiento de la interacción Metal soporte que se obtiene mediante la modificación con el componente orgánico.



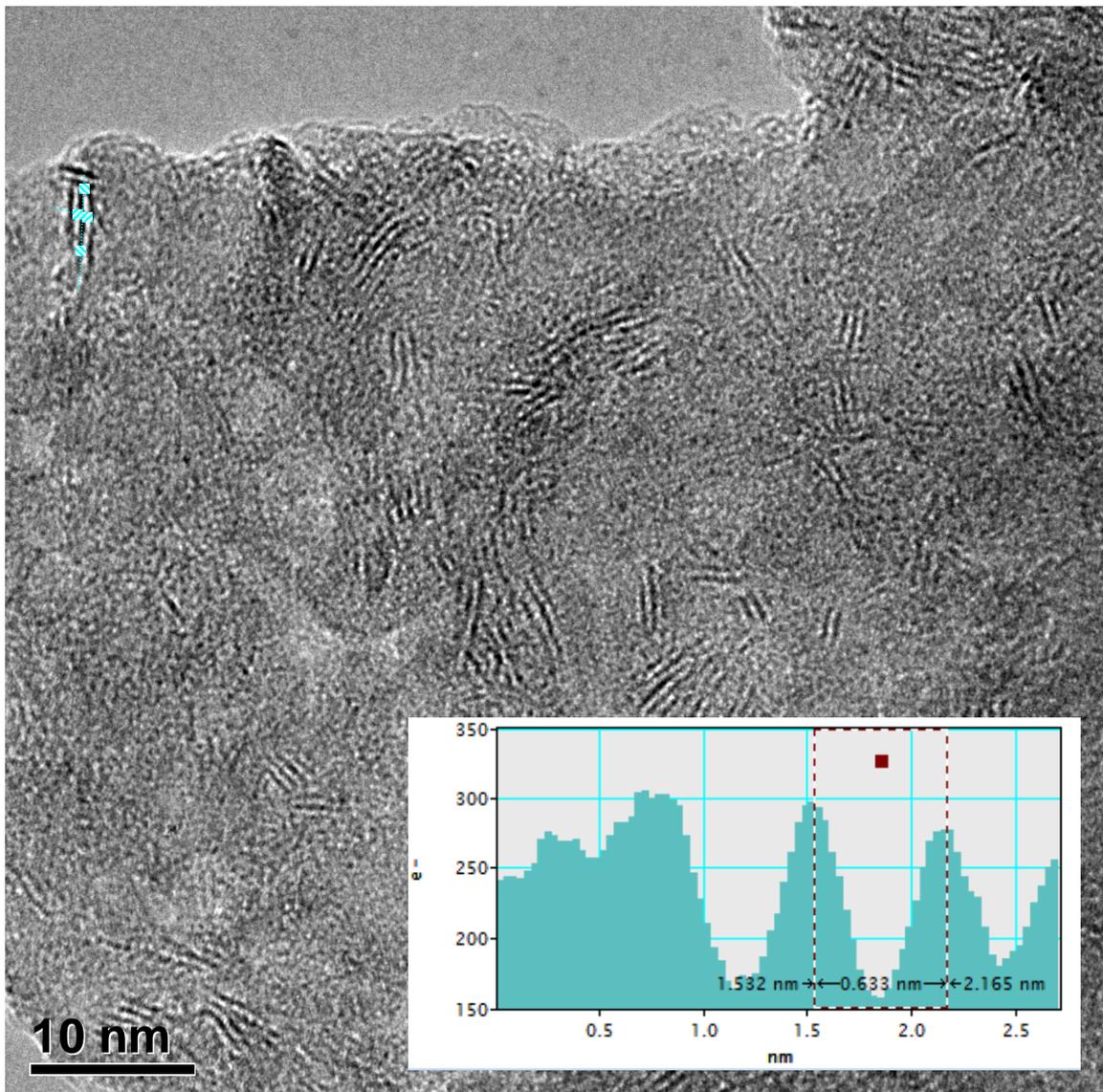
**Figura 21** Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.4 a 10 nm.

La micrografía de la Figura 22 muestra al catalizador CM2 ORG-0.4 con alta resolución observándose 6 apilamientos de 0.65 nm, con longitud de 3.29 nm.



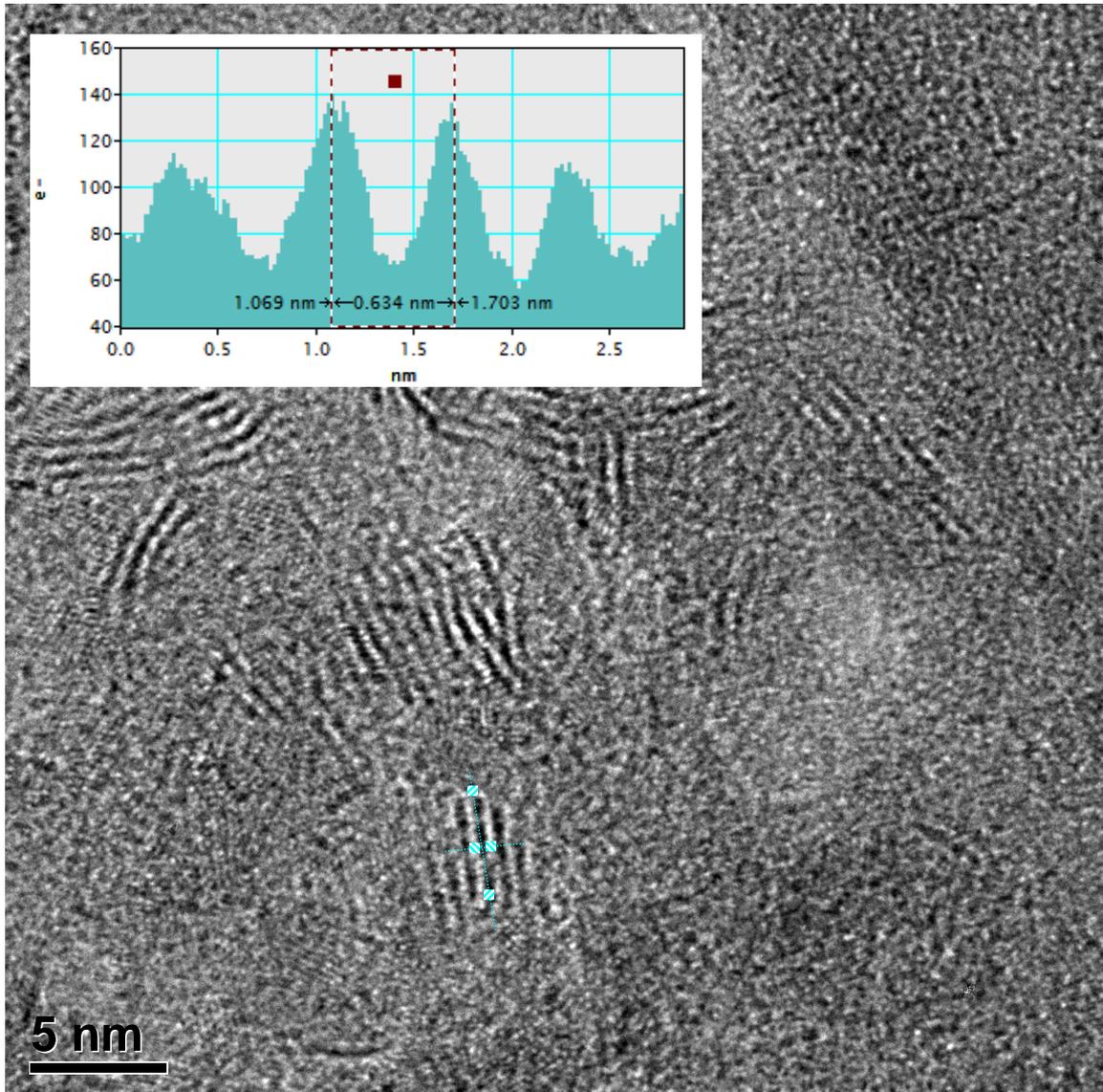
**Figura 22** Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.4 a 5 nm.

En la micrografía de la Figura 23 se presenta la imagen correspondiente a catalizador CM2 ORG-0.75 donde se observan apilamientos menores a 4 entre 0.63 nm, con longitud de 3.89 nm. En este caso, el soporte se observa más despoblado de estructuras sulfuradas, lo que indica que el exceso de componente orgánico ha extraído gran parte de los metales y los ha segregado como fases separadas del soporte.



**Figura 23** Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.75 a 10 nm.

En la microscopía de la Figura 24 se observa un nivel de apilamientos menor a 4 con una distancia entre capas de 0.63 nm con una longitud aproximada de 3.93 nm.



**Figura 24** Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador CM2-ORG-0.75 a 5 nm.



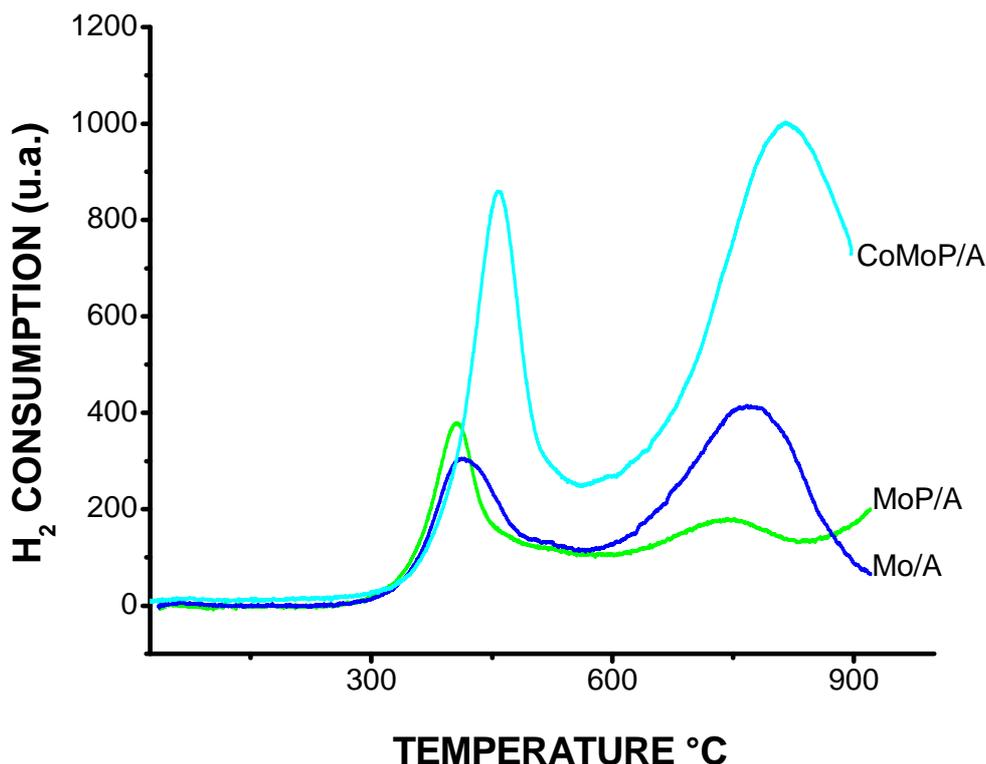
#### 4.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

En la Figura 25, se muestran los perfiles de reducción de tres diferentes catalizadores los cuales muestran dos picos intensos. El primer pico corresponde a la reducción del molibdeno superficial, en el caso del catalizador MoP/A aparece en 405°C temperatura más baja, comparada con el catalizador Mo/A que aparece en 415°C y el catalizador CoMoP/A que aparece en 457°C.

A 768°C aparece el segundo pico del catalizador Mo/A que corresponde a la fuerte interacción del Mo con el soporte de alúmina. El segundo pico del catalizador MoP/A aparece en 740°C, que también corresponde a la interacción del Mo con el soporte alúmina, pero con una menor intensidad, indicando una disminución de la cantidad de molibdeno que está en fuerte interacción con el soporte. De hecho, se ha reportado que la adición de fósforo en la preparación del catalizador, modifica la superficie de la alúmina e inhibe la fuerte interacción del Mo con el soporte [53]. Esto se observa claramente mediante la disminución de la intensidad de las especies que se reducen a alta temperatura mediante la comparación de los termogramas de los catalizadores de Mo con y sin fósforo, ver Figura 25.

Cuando se incorpora el promotor, Co, (catalizador CoMoP/A), se observa que la temperatura de reducción de las especies incrementa de 405 a 457°C y de 740 a 815°C, lo que indica que tanto las especies superficiales como las que están en fuerte interacción con el soporte se vuelven más difíciles de reducir con la incorporación de Co, probablemente la formación de óxidos mixtos Co-Mo-O (CoMoO<sub>4</sub>) se reducen con mayor dificultad que las especies dispersas de Mo. Por otra parte, la intensidad de los picos de reducción, indican un incremento de especies reducibles, tanto superficiales a 457°C, como aquellas que están en fuerte interacción con el soporte que se reducen a 815°C.

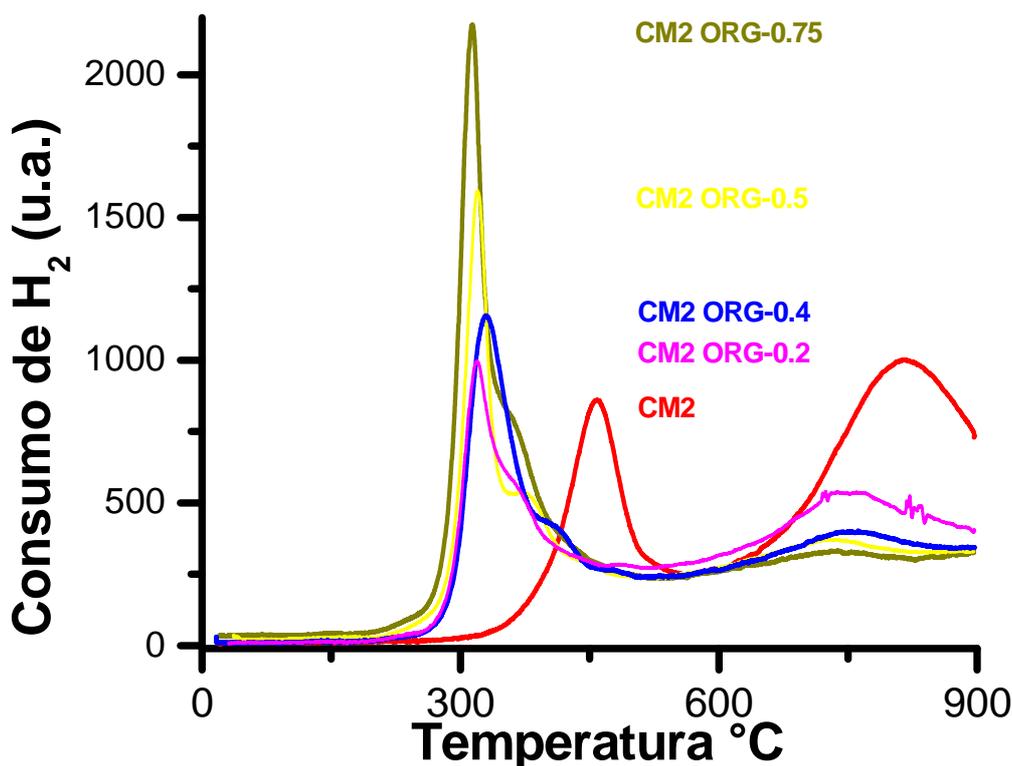
Aparentemente, mientras que la adición de fósforo disminuye la cantidad de especies de Mo que están en fuerte interacción con el soporte, la incorporación del promotor, aumentó la densidad de dichas especies, por lo que se requiere la incorporación de un segundo aditivo modificador superficial.



**Figura 25** Asignación de picos TPR.

Con el objeto de disminuir la cantidad de especies reducibles que están en fuerte interacción con el soporte, se adicionó un compuesto orgánico al catalizador comercial CM2. En la Figura 26, se presentan los termogramas de reducción, para los catalizadores modificados con diferente concentración de compuesto orgánico. Se observa claramente que al incrementar la relación ORG/Me disminuye de manera proporcional la intensidad del pico de reducción que se presenta a temperaturas de 750 a 815°C, mientras que el pico de reducción correspondiente a las especies superficiales disminuye su temperatura de reducción en 127°C,

se corre de 457°C para el catalizador que no contiene orgánico (CM2) a 330°C para los catalizadores que contienen el aditivo orgánico. También se puede observar un incremento de la cantidad de especies que se reducen a baja temperatura (315-330°C) mediante el aumento en la intensidad del pico de reducción.



**Figura 26.** Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La incorporación de un compuesto orgánico al catalizador CoMoP/A, contribuye al debilitamiento de las interacciones que se establecen entre los metales Co-Mo y el soporte, es decir, disminuye la cantidad de especies de Co-Mo-O que interactúan fuertemente con el soporte, manteniéndolos como especies superficiales reducibles a baja temperatura (< 350°C). Al ser las especies reducibles a baja temperatura, deben de ser fácilmente sulfurables, dado que durante el proceso de sulfuración se lleva a cabo la reducción y sulfuración del Co y del Mo para formar las especies activas, por lo que se espera la generación de

una mayor cantidad de sitios activos tipo CoMoS durante la sulfuración de los catalizadores que contienen compuesto orgánico.

## 4.6 Actividad catalítica

### 4.6.1 Cinética de la reacción de HDS del DBT

En la Figura 27 se presentan las curvas de conversión en la reacción HDS de DBT, para algunos de los catalizadores preparados, con y sin aditivo orgánico. Se observa que los catalizadores que contienen compuesto orgánico desarrollan la reacción de HDS de DBT con mayor conversión que el catalizador que no contiene orgánico. Sin embargo, la incorporación de mayor cantidad de orgánico no necesariamente favorece la HDS de DBT, ya que el catalizador CM2-ORG-0.4 presentó mayor conversión que el catalizador CM2-ORG-0.75, lo que indica que debe existir una cantidad óptima de incorporación de compuesto orgánico para promover la HDS de DBT

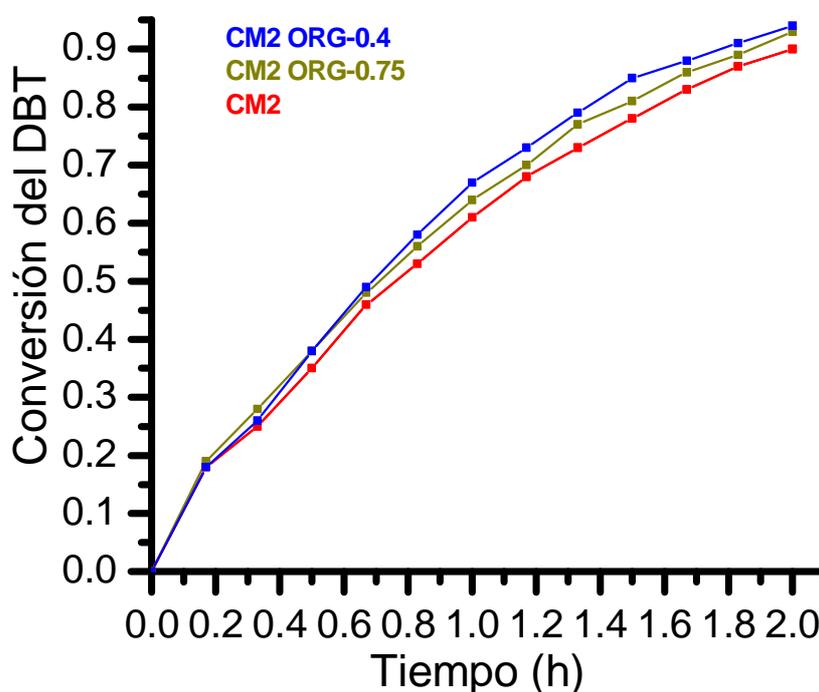
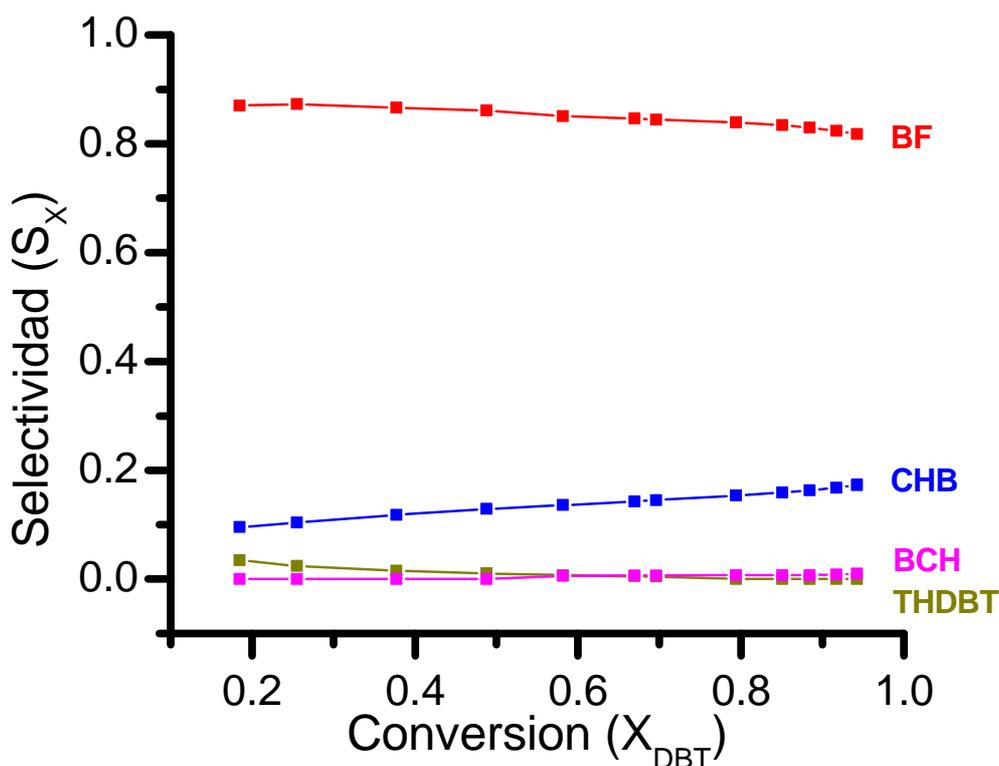


Figura 27 Conversión de los catalizadores CM2, CM2 ORG-0.4 y CM2 ORG-0.75

En la Figura 28, se muestran los resultados obtenidos a partir de la evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT del catalizador CM2 ORG-0.4, donde se observa la formación (vía desulfuración directa del DBT) de bifenil (BF) como producto principal, con una selectividad superior al 80%. Se observa además entre 15 y 20% de ciclohexilbenceno (CHB) que proviene de la vía indirecta de hidrogenación, lo que se confirma por la formación de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) como intermediario de la formación del CHB. Finalmente, la formación de biciclohexil (BCH) es residual y proviene de la hidrogenación del CHB, como se observa en la Figura 5.



**Figura 28.** Selectividades de los diferentes productos de reacción para el catalizador CM2 ORG-0.4

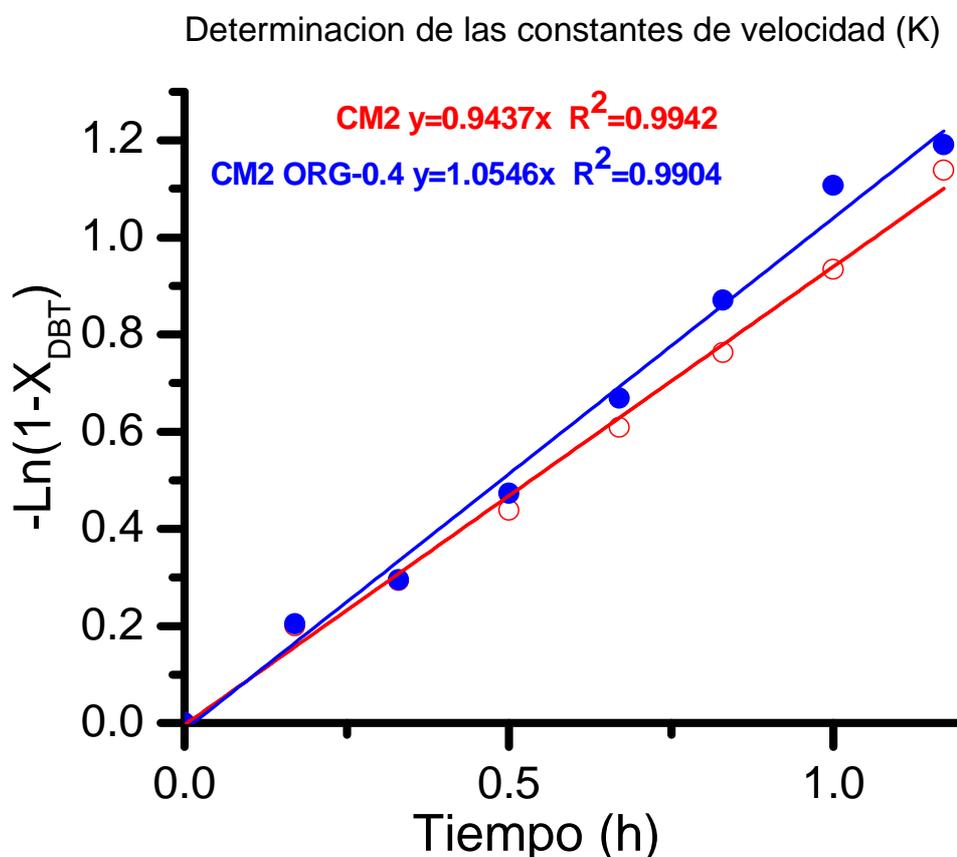


En la Tabla 5 se presenta la relación de selectividades de los productos hacia bifenil (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) donde se puede ver la relación (CHB+BCH)/BF, es prácticamente constante, alrededor de 0.16 y 0.18 a excepción del catalizador CM2 ORG-0.2 que tiene 0.25, a conversiones alrededor de 0.55, lo que indica que la reacción se desarrolla por la vía de la desulfuración directa en todos catalizadores evaluados, independientemente de la adición del compuesto orgánico.

**Tabla 5** Relación de selectividades.

MUESTRA	CONVERSION	RELACION (CHB+BCH)/BF
CM2	0.53	0.16
CM2 ORG-0.2	0.56	0.25
CM2 ORG-0.4	0.58	0.17
CM2 ORG-0.5	0.53	0.18
CM2 ORG-0.75	0.55	0.17

En la Figura 29 se presentan las constantes de velocidad de reacción, representadas por las pendientes de los catalizadores CM2 y CM2 ORG-0.4, donde se observa un aumento en la pendiente, debido a la incorporación de orgánico el cual influye en los resultados que se obtienen aumentando la velocidad de reacción.



**Figura 29.** Ajuste a la línea recta para obtener la constante de velocidad de los catalizadores CM2 y CM2 ORG-0.4.

En la tabla 6 se presentan las constantes de velocidad de reacción en  $h^{-1}$  y velocidad de reacción en  $L/g.s$  para los catalizadores evaluados, se observa que la adición del compuesto orgánico a una relación ORG/Me de 0.2 no favorece el desempeño catalítico ya que da una velocidad de reacción inferior al catalizador original CM2 que no contiene orgánico, sin embargo la adición de orgánico en mayor proporción a relaciones ORG/Me de 0.4, 0.5 y 0.75 la constante de velocidad de reacción y la velocidad de reacción incrementan en comparación con el catalizador CM2 y presenta un máximo a una relación ORG/Me de 0.4, como puede observarse en la Figura 30.



Este comportamiento azaroso de la velocidad de reacción de HDS puede correlacionarse con el contenido de Mo determinado por EDX, tal como se observa en la Figura 31. La adición de orgánico modifica la composición química, diluyendo más el aluminio e incrementando el Mo hasta una concentración de ORG/Me de 0.4, posteriormente disminuye. En la Figura 31, se observa que la velocidad de reacción es linealmente dependiente de la concentración de Mo determinada en el catalizador.

**Tabla 6.** Constantes cinéticas de los catalizadores

CATALIZADOR	$m = k(h^{-1})$	Velocidad de reacción (L/g.s)
CM2	0.9709	$1.29 \times 10^{-4}$
CM2 ORG-0.2	0.8572	$1.15 \times 10^{-4}$
CM2ORG-0.4	1.1367	$1.65 \times 10^{-4}$
CM2 ORG-0.5	0.9869	$1.40 \times 10^{-4}$
CM2 ORG-0.75	1.0579	$1.54 \times 10^{-4}$

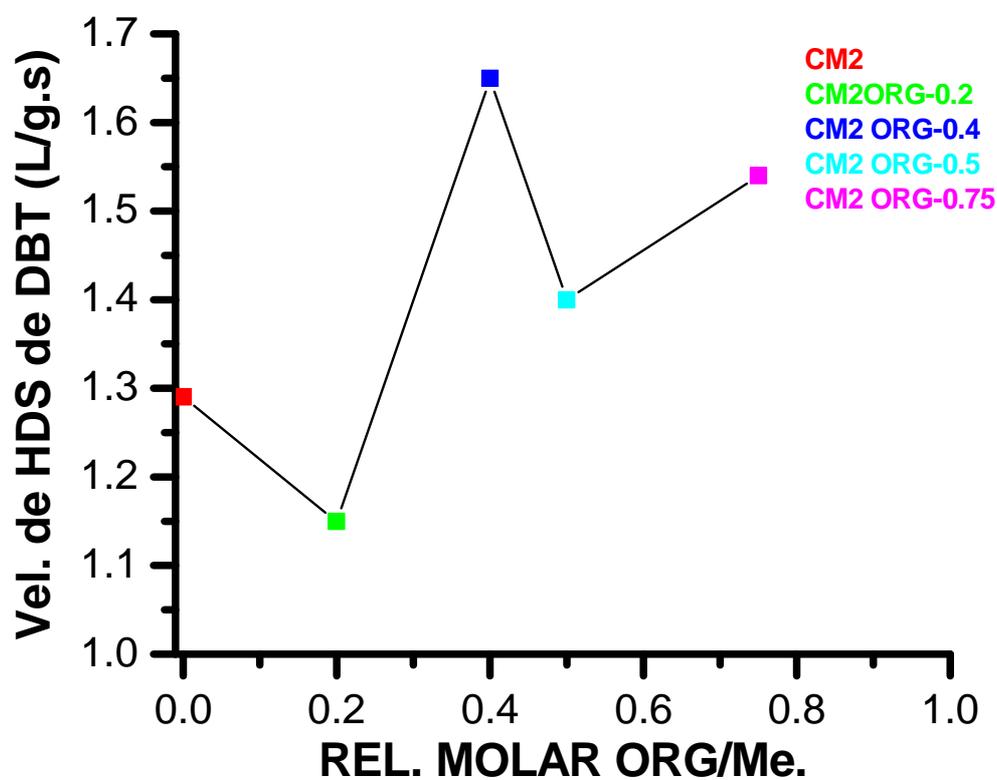


Figura 30 Velocidades de reacción de los catalizadores evaluados.

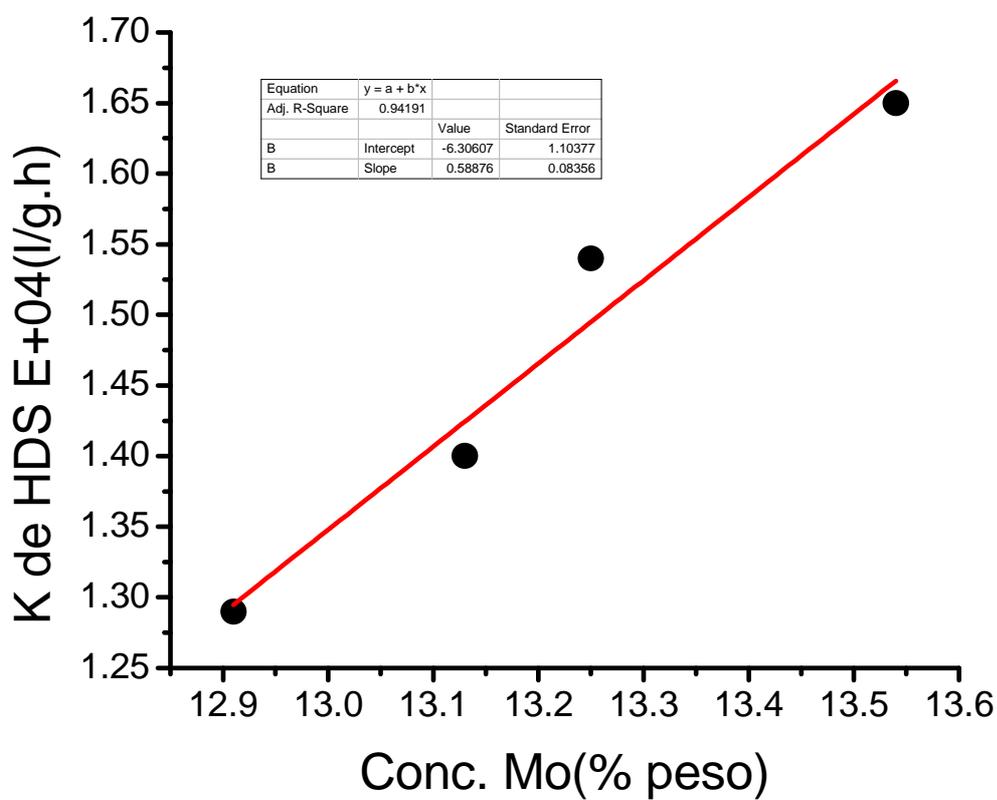
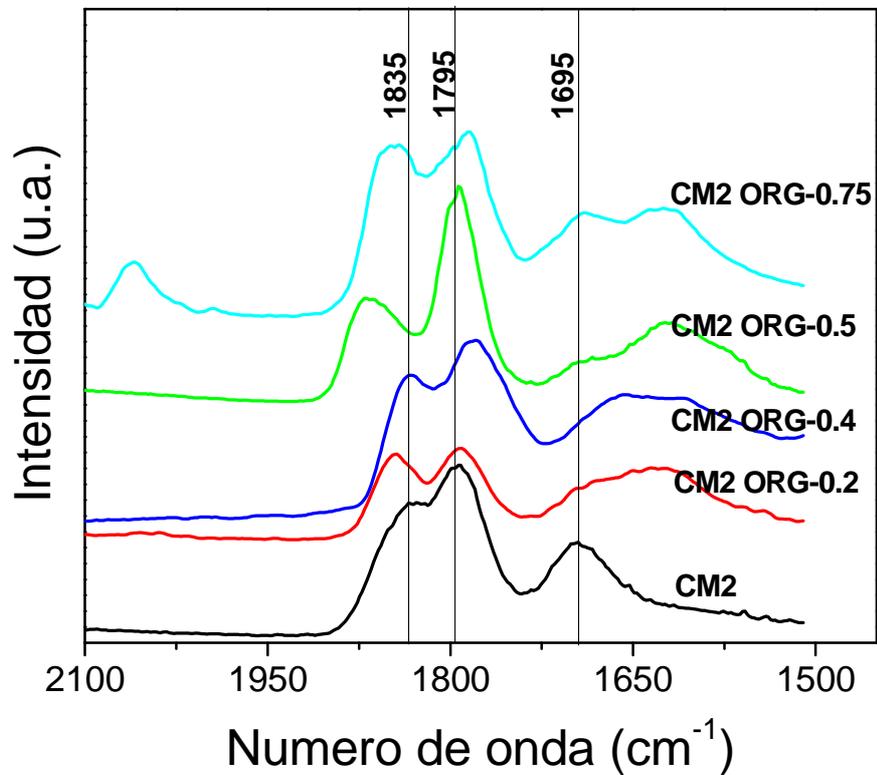


Figura 31 Correlación con contenido de molibdeno.



#### 4.7 Identificación de sitios activos por FTIR con adsorción de NO.

En la Figura 32, se muestran los espectros de NO adsorbidos en los catalizadores modificados con diferente contenido de compuesto orgánico y sulfurados. En el catalizador que no contiene orgánico, CM2, se observan tres picos característicos de la adsorción de NO en fases sulfuradas de Co y Mo. De acuerdo a la literatura, [54] el NO adsorbido en sulfuro de cobalto debe presentar bandas de vibración en 1850 y 1790  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en sulfuro de molibdeno sin promover, presenta bandas en 1690 y 1795  $\text{cm}^{-1}$ . En estos catalizadores, la banda de vibración correspondiente al Co, aparece en 1835  $\text{cm}^{-1}$ , para los catalizadores CM2 y CM2 ORG-0.4, mientras que para los otros catalizadores esta banda se desvía de 1846, 1850 y 1865  $\text{cm}^{-1}$  para los catalizadores CM2 ORG-0.2, CM2 ORG-0.75 y CM2 ORG-0.5 respectivamente, lo que podría indicar que la adsorción ocurre en Co altamente disperso pero que no está promoviendo al Mo. A partir de los espectros se puede observar que en el catalizador modificado con relación ORG/Me de 0.2 disminuye considerablemente la densidad de sitios expuestos, lo concuerda con la velocidad de reacción observada, mientras que la modificación con relación ORG/Me de 0.4, la densidad de sitios aumenta ligeramente en comparación con el catalizador CM2, que no contiene orgánico, manteniendo la misma naturaleza de los sitios ya que la frecuencias de vibración del NO se mantienen. Finalmente en los catalizadores CM2 ORG-0.5 y CM2 ORG-0.75, presentaron una densidad mayor de sitios, pero con cambios en la posición de los picos de adsorción en sitios de Co sulfurado, lo que indica probablemente sitios no muy bien promovidos, como en el caso de los catalizadores CM2 y/o CM ORG-0.4. Esto explicaría las diferencias en comportamiento catalítico observado.



**Figura 32** FTIR de espectro para los catalizadores evaluados en el rango de 1500-2100  $\text{cm}^{-1}$ .



# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES





---

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

### 5.1 Conclusiones

El estudio realizado en el catalizador IMP-DSD-14 (CM2) y en los diferentes catalizadores modificados con aditivo orgánico, tuvo la finalidad de conocer que influencia genera la adición de un compuesto orgánico en el desempeño catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de DBT, molécula modelo representativa de los compuestos de azufre presentes en el diesel.

La impregnación del catalizador CM2 con aditivo orgánico a diferentes relaciones molares mostró que la relación óptima de orgánico ORG/Me fue de 0.4, mostrando una velocidad de reacción alrededor de 28 % mayor que el catalizador que no contiene compuesto orgánico.

El uso de un aditivo orgánico modificó las propiedades texturales incrementando de manera gradual el área específica a medida que se incremento la concentración de orgánico y presentando una disminución mínima en el volumen y diámetro de poro en los catalizadores, generada posiblemente por la adición de este.

Con la incorporación de aditivo orgánico se contribuye al debilitamiento de las interacciones que existen entre los metales Co-Mo y el soporte, generando especies superficiales reducibles a baja temperatura ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ) especies que deben ser fácilmente sulfurables, por lo que se genera una mayor cantidad de sitios activos lo que explica la mayor actividad catalítica.

El uso de un aditivo orgánico modificó las propiedades catalíticas de los nuevos catalizadores en los cuales la alta actividad catalítica que presenta el catalizador CM2 ORG-0.4 en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno es observada en la conversión de la molécula modelo (DBT) la cual tiene una fuerte selectividad a formar bifenil (BF) como principal producto de la ruta de desulfuración directa, cabe mencionar que todos los catalizadores presentaron



una conversión similar, no obstante los catalizadores con mayor contenido de aditivo orgánico generaron una menor actividad catalítica.



## REFERENCIAS

- [1] J. Zhang, K. He., Y. Ge., and X. Shi, "Influence of fuel sulfur on the characterization of PM<sub>10</sub> from a diesel engine". *Fuel*, 88 (2009), p. 504.
- [2] B. Zielinska, J Sagebiel, J.D. McDonald and W.K. Lawson, "Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles". *J. Air Waste Manage Assoc.*, 54 (2004), p. 1138.
- [3] M. M. Mariq, R.E. Chase, N. Xu and P.M. Laing, "The effects of the catalytic converter and fuel sulfur level on motor vehicle particulate matter emissions light duty dies el vehicles". *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002), p. 283.
- [4] S.D. Shah, D.R. Cocker, W.J. Miller and J.M. Norbeck, "Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines". *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), p. 2544.
- [5] S. Phirun, M. Lu, K. Tim, F. Liang and K.S. Jai, "The effect of diesel fuel sulfur content on particulate matter emission for a non-road diesel generator". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55 (2005), p. 993.
- [6] A. A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors, T. Sandstrom and S-E. Dahlen, "Health effects of diesel exhaust emissions". *Eur. Respir. J.*, 17 (2001), p. 733.
- [7] Diesel Emissions Control-Sulfur Effects (DECSE) Program, Final Report: Diesel Oxidation Catalysts and Lean-NO<sub>x</sub> Catalysts, 2001, The US Department of Energy, Engine Manufactures Association., Phase Interim Data Report No. 3, Diesel Fuel Effects on Particulate Matter Emissions, November 1999.
- [8] G. Corro, "Sulfur impact on diesel emissions control-a review". *React. Kinet Catal. Lett*, 75 (2002), p. 89.
- [9] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". *Catal. Today* 86 (2003), p. 211-263.
- [10] Fujikawa, T.; Kimura, H.; Kiriyama, K.; Hagiwara, K. "Development of ultra – deep HDS catalyst for production of clean diesel fuel". *Catal. Today* 111 (2006), p. 188-193.
- [11] Absi-Halabi, M.; Stanislaus, A. "Latest development in hydrotreating catalyst: Meeting forthcoming sulfur specifications for transportation fuels"; *Oil and Arab Cooperation*; (winter) Vol. 31 issue 112 (2005) p. 25-46.



- [12] Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsoe, H. "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". Appl. Catal., 189 (1999), p. 205-215.
- [13] Granados Aguilar A. S., "Análisis de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de diesel". Tesis de Doctorado en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. México D.F. (2008).
- [14] Vinart, M.L. Appl. Catal. 6. (1983), p. 137.
- [15] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., "Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation" Ed. Kodansha and Wiley-VCH Tokyo, Japón (1999).
- [16] Figueroa Ramírez, B. S. "Gestión en los procesos de Innovación en Catalizadores de hidrotreatmento del Instituto Mexicano del Petróleo". Tesis de Maestría en economía y gestión del cambio tecnológico. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco, México D.F. (2003).
- [17] Sakanishi K., Ando, M., Abe S. and Mochida I., "Extensive hydrodesulfurization of diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment", J. Jpn. Pet. Ins. 34 (1991) p.553.
- [18] Sakanishi K., Ando, M., Abe S. and Mochida I., "Extensive hydrodesulfurization of diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment. Part2. Influence of reaction pressure on desulfurization and reactivities of refractory sulfur compounds", J. Jpn. Pet .Ins. 35 (1992) p.403.
- [19] Takatsuka T., Inoue S. and Wada Y., "Deep hydrodesulfurization process for diesel oil", Catal. Today 39 (1997) p. 69-75.
- [20] Van Looij F., Van Der Laan P., Stork W. H.J., Di Camilo D.J. and Swain J., "key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel", Appl. Catal. A. 170 (1998) p.1-12.
- [21] CD Tech Company (ABB-Lummus), <http://www.abb.se/2000>
- [22] Energy Information Administration (EIA), Office of Integrated Analysis and Forecasting, "The transition to ultra-low-sulfur diesel fuel: Effects on prices and supply", U.S. Department of Energy, Washington D.C. 20585, (2001), p.13-22.
- [23] Podrebarac G.G., Gildert G.R. and Groten W. A. Catalytic Destillation Technologies (CD Tech) US Patent No. 6,303,020 B1 (2001).



- [24] Perez-Cisneros E.S., Granados-Aguilar, A.S., Huitzil-Melendez, P. and Viveros García, T., "Design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production", in: Proceedings of escape-12 vol. 10 (2002) p.301-306.
- [25] Groten W.A and Loescher M.E., Catalytic Distillation Technologies (CD Tech) US Patent No. 6,416659 B1, July 9, (2002).
- [26] Breyse M. Djéga-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet, C., Vrinat M., Pérot M. and Lemaire M., "Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges", Catal. Today 84, (2003) p.129-138.
- [27] Choi K. H., Kunisada N., Korai Y., Mochida I., and Nakano K., "Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or layer catalyst bed", Catal. Today, 86, (2003) p.277-286.
- [28] Choi K. H., Kunisada N., Korai Y., Mochida I., "An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil", Appl. Catal B: Environmental, 53 (2004) p. 275-283.
- [29] Ojeda-Nava J.A., and Krishna R., "In-situ stripping of H<sub>2</sub>S in gasoil hydrodesulphurization". Reactor design considerations, Trans IChemE. Part A. Chem. Eng. Res & Des. 82(A2), (2004) p.208-214.
- [30] Cheng Z.M., Fang X. C., Zeng R. H., Han B.P., Huang L. and Yuan W. K., "Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors", Chem. Eng. Sci. 59 (2004) p. 5465-5472.
- [31] Viveros-Garcia, T., Ochoa-Tapia J. A., Lobo-Oehmichen R., de los Reyes-Heredia J. A. and Pérez-Cisneros E. S., "Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production", Chem. Eng. J. 106 (2005) p.119-131.
- [32] Topsoe H., Hinnemann B., Norskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P. L., Hytoft G., Egerberg R. G., and Knudsen K. G., "The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts", Catal. Today 107-108 (2005) p.12-22.
- [33] Van der Linde, B., Menon, R., Dave, D., and S. Gustas, "Syn Technology: An Attractive Solution for Meeting Future Diesel Specifications", Presented at the Asian Refining Technology Conference, ARTC (1999).



- [34] Song C., and Ma X., "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization", *Appl. Catal. B: Environmental*, 41, (2003) p. 207-238:
- [35] Ma X. L., Sakaniski K. and Mochida I., "Three-stage deep hydrodesulfuriation and decolorization of diesel fuel with CoMo and NiMo catalysts at relatively low-pressure", *Fuel* 73, (1994) pp. 1667-1671.
- [36] Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates, B. C. *J. Catal.* vol. 57. (1979) pp.510.
- [37] H. Topsøe B.S., Clausen, F.E., Massoth; J. R. Anderson M. Boudart (Eds) "Hydrotreating catalysis science and technology", Springer, New York, 11 (1996) p. 10-150.
- [38] Houlla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates, B. C. *AIChE J.* vol. 24 No. 6 (1978) pp. 1015.
- [39] Bröderick, D. H., Gates, B. C. *AIChE J.* Vol. 27 (1981). pp. 663.
- [40] Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinart, M., *J. Catal.* Vol. 170 (1997), p. 29-36.
- [41] Kabe, T. Ishihara, A., Zhang, Q. *Appl. Catal. A: General.* Vol. 97, (1993), p. L1-L9.
- [42] Ji, Y., Afanasiev, P., Vrinart, M., Wenzhao, L., Can, L. *Appl. Catal. A: General.* Vol. 257, (2004), pp. 157.
- [43] Egorova, M., Prins, R., *J. Catal.* Vol. 225 (2004). pp.417.
- [44] Ihm, S. K., Moon, S. J., Choi, H. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* Vol. 29 (1990), p. 1147.
- [45] Droguett Sergio E., *Elementos de catálisis heterogénea*, p. 30-50.
- [46] Sakashita, Y. *Surface Science* 489, (2001), p. 45-58.
- [47] Netzer, F.P., Bertel, E., Goldman, A. *Surf. Science* 201, (1988), p. 257.
- [48] Gui, J.Y., Stern, D.A., Lu, F., Hubbard, A. T., *J. Electroanal. Chem.* 305. (1991).
- [49] Stockman, R.M., Zandbergen, H.W., Van Langeveld, A.D., J. A. Moulijn, J. *Mol. Appl. Catal. A General* Vol. 102, (1995), p.147.



- [50] Hiromichi, S., *Catal. Today* 86, (2003).
- [51] Desikan, A.D., Huang, L., Oyama, S.T. *J. Chem., Soc; Faraday Trans.* 88, (1992).
- [52] Dumesic, J.A., Hayden, T.F., *J. Catal.* 103. (1987).
- [53] Kwak C., Kim M.Y., Choi K., Moon S.H. *Appl. Catal. A: General* Vol. 185 (1999) p. 19-27.
- [54] Topsoe N.Y., Tuxen A., Hinnemann B., Lauritsen J.V., Knudsen K.G., Besenbacher F., Topsoe H., *J. Catal.* Vol. 279 (2011) p. 337-351.
- [55] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- [56] Granados Aguilar, A. S. "Análisis de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel". Tesis de Doctor en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. México, D.F. 2008.



## APÉNDICE 1

Con los cálculos obtenidos se realizó la preparación de la solución de aditivo orgánico para las diferentes concentraciones:

Para 0.2% se agregaron 5.72ml de agua destilada, con 0.28ml de aditivo orgánico.

Para 0.4% se agregaron 5.44ml de agua destilada, con 0.56ml de aditivo orgánico.

Para 0.5% se agregaron 5.3ml de agua destilada, con 0.70ml de aditivo orgánico.

Para 0.75% se agregaron 4.95ml de agua destilada, con 1.05ml de aditivo orgánico.

### Cálculos

Para un gramo de catalizador a 0.2

$$Mo \rightarrow 12.9$$

$$Co \rightarrow 3.93$$

$$Mo \rightarrow 12.9 / 100 \Rightarrow 0.129 \text{ gr}$$

$$Co \rightarrow 3.93 / 100 \Rightarrow 0.0393 \text{ gr}$$

$$[Mo] = \frac{1 \text{ mol}}{95.94 \text{ gr}} \times 0.129 \text{ gr} = 1.3445 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Co] = \frac{1 \text{ mol}}{58.9332 \text{ gr}} \times 0.0393 \text{ gr} = 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{A.O.}{[Mo] + [Co]} = [0.2]$$

$$[A.O.] = [0.2] [1.3445 \times 10^{-3} \text{ M} + 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}]$$

$$[A.O.] = 4.0227 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{grA.O.} = \frac{92.11 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times 4.0227 \times 10^{-4} \text{ M} = 0.037 \text{ gr}$$

$$\text{mlA.O.} = 0.037 \text{ gr} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.32 \text{ gr}} = 0.028 \text{ ml} \approx 28 \text{ microlitros}$$

Para diez gramos de catalizador

$$\text{mlA.O.} = 0.028 \text{ ml} \times 10 \text{ gr} = 0.28 \text{ ml}$$





Para un gramo de catalizador a 0.4

$$Mo \rightarrow 12.9$$

$$Co \rightarrow 3.93$$

$$Mo \rightarrow 12.9 / 100 \Rightarrow 0.129 \text{ gr}$$

$$Co \rightarrow 3.93 / 100 \Rightarrow 0.0393 \text{ gr}$$

$$[Mo] = \frac{1 \text{ mol}}{95.94 \text{ gr}} \times 0.129 \text{ gr} = 1.3445 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Co] = \frac{1 \text{ mol}}{58.9332 \text{ gr}} \times 0.0393 \text{ gr} = 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{A.O.}{[Mo] + [Co]} = [0.4]$$

$$[A.O.] = [0.4] [1.3445 \times 10^{-3} \text{ M} + 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}]$$

$$[A.O.] = 8.045 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{grA.O.} = \frac{92.11 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times 8.045 \times 10^{-4} \text{ M} = 0.074 \text{ gr}$$

$$\text{mlA.O.} = 0.074 \text{ gr} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.32 \text{ gr}} = 0.056 \text{ ml} \approx 56 \text{ microlitros}$$

Para diez gramos de catalizador

$$\text{mlA.O.} = 0.056 \text{ ml} \times 10 \text{ gr} = 0.56 \text{ ml}$$



Para un gramo de catalizador a 0.5

$$Mo \rightarrow 12.9$$

$$Co \rightarrow 3.93$$

$$Mo \rightarrow 12.9/100 \Rightarrow 0.129 \text{ gr}$$

$$Co \rightarrow 3.93/100 \Rightarrow 0.0393 \text{ gr}$$

$$[Mo] = \frac{1 \text{ mol}}{95.94 \text{ gr}} \times 0.129 \text{ gr} = 1.3445 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Co] = \frac{1 \text{ mol}}{58.9332 \text{ gr}} \times 0.0393 \text{ gr} = 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{A.O.}{[Mo] + [Co]} = [0.5]$$

$$[A.O.] = [0.5] [1.3445 \times 10^{-3} \text{ M} + 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}]$$

$$[A.O.] = 1.00525 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{gr A.O.} = \frac{92.11 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times 1.00525 \times 10^{-3} \text{ M} = 0.09259 \text{ gr}$$

$$\text{ml A.O.} = 0.09259 \text{ gr} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.32 \text{ gr}} = 0.07004 \text{ ml} \approx 70 \text{ microlitros}$$

Para diez gramos de catalizador

$$\text{ml A.O.} = 0.070 \text{ ml} \times 10 \text{ gr} = 0.70 \text{ ml}$$



Para un gramo de catalizador a 0.75

$$Mo \rightarrow 12.9$$

$$Co \rightarrow 3.93$$

$$Mo \rightarrow 12.9 / 100 \Rightarrow 0.129 \text{ gr}$$

$$Co \rightarrow 3.93 / 100 \Rightarrow 0.0393 \text{ gr}$$

$$[Mo] = \frac{1 \text{ mol}}{95.94 \text{ gr}} \times 0.129 \text{ gr} = 1.3445 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Co] = \frac{1 \text{ mol}}{58.9332 \text{ gr}} \times 0.0393 \text{ gr} = 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{A.O.}{[Mo] + [Co]} = [0.75]$$

$$[A.O.] = [0.75] [1.3445 \times 10^{-3} \text{ M} + 6.6685 \times 10^{-4} \text{ M}]$$

$$[A.O.] = 1.508 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{grA.O.} = \frac{92.11 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times 1.508 \times 10^{-4} \text{ M} = 0.138 \text{ gr}$$

$$\text{mlA.O.} = 0.138 \text{ gr} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.32 \text{ gr}} = 0.104 \text{ ml} \approx 104 \text{ microlitros}$$

Para diez gramos de catalizador

$$\text{mlA.O.} = 0.104 \text{ ml} \times 10 \text{ gr} = 1.04 \text{ ml}$$