



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“Efecto de la carga de Nitrógeno en la HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores NiMo(X)P”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA
LUIS GUILLERMO NÁJERA PÉREZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

VOCAL: ROGELIO CUEVAS GARCIA

SECRETARIO: AÍDA GUTIERREZ ALEJANDRE

1er. SUPLENTE: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2° SUPLENTE: MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNICAT, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTANTE (S):

LUIS GUILLERMO NÁJERA PÉREZ

Agradecimientos

Il vaut mieux tard que mal, et cela en tout genre
Voltaire

Agradezco infinitamente a mi madre por todo el apoyo que siempre me ha brindado y por la paciencia que ha tenido conmigo, por su particular forma de enseñar y su impresionante ejemplo, gracias por ser la madre más maravillosa del mundo. A mi padre por haberme enseñado siempre que yo podría hacer lo que quisiera y llegar hasta donde me lo propusiera y por la libertad que me brindó siempre para tomar mis decisiones y cometer errores. A mi hermana porque siempre ha estado a mi lado para aconsejarme y ayudarme cuando he fallado. A Fernanda por ser la luz de mi vida y una fuente de inspiración infinita desde que la cargué por primera vez.

Agradezco a la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por el gran apoyo que me brindó durante los últimos semestres de mi carrera y el largo periodo del desarrollo de esta tesis, gracias por su paciencia y por todo el conocimiento que me compartió.

Quiero agradecer especialmente a Elvira Núñez por todo el apoyo que me brinda siempre en todo, por ser un maravilloso ser humano y estar siempre para mí, en verdad esta tesis no hubiera salido igual sin su constante edición y su imprescindible asesoría.

Agradezco a Héctor Guillermo Pérez mi compadre, por estar desde siempre conmigo en las buenas y en las malas y por tomarse siempre el tiempo para aconsejarme y leerme, por sus comentarios, opiniones y apoyo incondicional. Agradezco a Rodrigo Camacho, mi hermano, por tener siempre esa facilidad para con pocas palabras decirme lo que necesito escuchar y regresarme a donde debo de estar. A Itzel Vallejo y Misael Martínez, mis hermanos que conocí en primer semestre y sé que estaremos juntos toda la vida, por todas esas inolvidables vivencias que hemos tenido, todo lo que vivimos juntos en la facultad y todo el apoyo que siempre me han brindado. A Rolando Robles y Mónica Enriquez por su amistad y motivación constante para seguir adelante.

Agradezco al UNICAT por haberme permitido la realización de este proyecto de tesis, por todo el apoyo brindado por todo el equipo de doctores y compañeros tesis y estudiantes; a Ivan Puente Lee por el apoyo que me aportó en la elaboración de los ensayos de microscopía de transmisión y barrido y también al Dr. Pablo Torres Mancera por su valiosa colaboración en los ensayos de adsorción de CO. Agradezco también al proyecto DGAPA PAPIIT IN 102709 por el apoyo económico que me otorgó durante la elaboración de esta experimentación.

Así mismo agradezco al proyecto SENER-CONACYT 116003 por el apoyo económico que me otorgó para la conclusión de este proyecto.

Finalmente quiero agradecer a la UNAM y a todos los profesores con quienes tuve la fortuna de tomar clase por todo el cambio integral que operaron en mí para ser la persona que ahora soy.

1. Contenido

2. INTRODUCCIÓN	7
Óxidos de azufre [2]	8
Óxidos de nitrógeno [2]	10
Estándares de Emisiones	14
Petróleo	16
Hidrotratamiento	19
Hidrodesulfuración	19
Catalizador	20
Hidrodesnitrógenación y efecto de inhibición	21
3. MARCO TEÓRICO	22
Reacción Química	23
Rapidez de reacción	25
Selectividad	27
Adsorción	28
Ecuación de Langmuir	30
Teoría BET [11] [12, pp. 455-459]	31
Tamaño y distribución de poros	32
Catálisis	37
Alúmina	39
Hidrodesulfuración	41
Reactividad	41
Catalizador	44
Inhibición por nitrógeno (HDN)	47
Caracterización de catalizadores	48
Adsorción de CO y análisis por infrarrojo	48
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	51
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	51
4. OBJETIVO E HIPÓTESIS	53
Objetivo	54
Hipótesis	54

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
Síntesis de Catalizadores	56
Fisisorción de nitrógeno: Análisis BET	56
Sulfuración de los catalizadores	57
Prueba de actividad catalítica.....	57
Adsorción de CO	58
Análisis Elemental por microscopía electrónica de Barrido.....	59
Morfología de las superficies catalíticas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	59
6. RESULTADOS	60
Análisis de composición de elementos de los catalizadores.....	61
Área específica del soporte y los catalizadores	62
Diámetro y volumen de poro	63
Actividad de los catalizadores no inhibidos	64
Selectividad de HDS en ensayos no inhibidos.....	65
Actividad de los catalizadores inhibidos y grado de inhibición	66
Selectividad de HDS en ensayos inhibidos	68
Efecto de inhibición por carga de nitrógeno.....	70
HDN de carbazol.....	72
Ensayos de adsorción de CO.....	73
Morfología de la superficies catalíticas por HRTEM	79
Sumario de discusión	85
7. CONCLUSIONES	87
8. APÉNDICES	89
APÉNDICE I: Modificación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(4\% \text{p/p})$	90
APÉNDICE II: Preparación de los catalizadores.....	91
APÉNDICE III: Preparación de soluciones de reacción.	93
APÉNDICE IV: Evaluación de la actividad catalítica.....	95
APÉNDICE V: Evaluación de la selectividad.	101
APÉNDICE VI: Deconvoluciones del análisis de adsorción de CO.....	103
9. Referencias bibliográficas	107
10. ÍNDICE DE SIGLAS Y ABREVIATURAS	111

2.INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación ambiental es uno de los más grandes problemas que existen, en especial la contaminación del aire. Ésta proviene de la adición de sustancias emitidas a la atmósfera que causan un desequilibrio en la composición original. El aire contaminado contiene gases, polvos, olores y humos en grandes cantidades que dañan la salud de las personas, animales y plantas. Además deteriora la infraestructura urbana y algunos materiales de uso cotidiano.

Desde 1970 la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha investigado y descrito los efectos de los contaminantes emitidos por fuentes estacionarias y móviles que pueden ser adversos para el ambiente y la salud humana. A partir de estas investigaciones la EPA categorizó a los contaminantes en dos criterios, primarios y secundarios, los contaminantes primarios son aquellos que representan un riesgo directo para la salud, mientras que los secundarios son aquellos que representan un daño para el ambiente y la propiedad. [1] Dentro de los contaminantes más importantes descritos por la EPA se encuentran los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno, estando ambos descritos como 'contaminantes criterio'.

Óxidos de azufre [2]

Los óxidos de azufre (SO_x), de éstos el dióxido de azufre (SO_2) es la molécula más concentrada en la atmósfera. Es un gas incoloro, detectable por aroma y gusto en el rango de 1,000 a 3,000 microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en concentraciones mayores, alrededor de 10,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tiene un olor acre y desagradable. El dióxido de azufre se diluye rápidamente en el agua presente en la atmósfera para formar el ácido sulfuroso (H_2SO_3). Alrededor del 30% del dióxido de azufre en la atmósfera se transforma en aerosoles de sulfato, estos son partículas sólidas de sulfatos disueltas en el aire. El trióxido de azufre (SO_3), el otro óxido de azufre, puede ser emitido directamente a la atmósfera o producirse en ella a partir del dióxido de azufre y se convierte rápidamente en ácido sulfúrico (H_2SO_4).

La mayor parte del dióxido de azufre emitido a la atmósfera se produce por la quema de combustibles que contienen azufre. Las plantas termoeléctricas consumen gas o carbón con alto contenido de azufre siendo estas las principales fuentes de emisiones de dióxido de azufre antropogénicas en el mundo, seguidas de los hervidores industriales y las fundidoras de metales no ferrosos. Las emisiones de la quema doméstica de carbón y de vehículos también contribuyen a la existencia de altas concentraciones locales de dióxido de azufre.

La exposición al dióxido de azufre en el ambiente se asocia con una reducción en las funciones pulmonares, un aumento en la incidencia de patologías y enfermedades respiratorias, irritación en ojos, nariz y garganta, y mortalidad prematura. Los niños, adultos mayores y personas con afecciones respiratorias, tales como asmáticos, corren especial riesgo. Los efectos de salud atribuidos a los óxidos de azufre son debidos a la exposición del dióxido de azufre, a partículas sólidas de azufre en el aire y al dióxido de azufre disuelto en agua. Por sí solo, el dióxido de azufre se absorbe a través de las membranas del sistema respiratorio y se incorporan al torrente sanguíneo.

Las emisiones de óxidos de azufre causan impactos adversos en la vegetación, incluyendo bosques y cultivos agrícolas. Se ha demostrado que las plantas expuestas a altas concentraciones ambientales de dióxido de azufre pueden perder su follaje, ser menos productivas y morir prematuramente. Las plantas en la vecindad inmediata de las fuentes de emisión son las más vulnerables. Los árboles y otras plantas expuestas a deposiciones de ácido¹ húmedas o secas a cierta distancia de la fuente de emisiones pueden también ser perjudicados. Los cultivos agrícolas también pueden ser afectados por exposición a las deposiciones. Las deposiciones ácidas pueden dañar asimismo ecosistemas en lagos de agua dulce y corrientes acuíferas, por medio de la reducción del pH del agua.

¹ Deposición, Acción y efecto de depositarse un material formando capas superficiales. Deposición ácida: ácidos depositados en la superficie de la tierra desde la atmósfera. [35]

El dióxido de azufre afecta a edificios de piedra y metales férricos y no férricos. El ácido sulfuroso, formado por la reacción de dióxido de azufre con la humedad, acelera la corrosión de hierro, acero y zinc. Los óxidos de azufre reaccionan con cobre para producir la pátina verde del sulfato de cobre en la superficie del cobre. Los ácidos en forma de gases, aerosoles o precipitación erosionan materiales de construcción tales como el mármol, la piedra caliza y la dolomita. Es de particular preocupación la erosión química de los monumentos históricos y obras de arte. Los ácidos sulfuroso y sulfúrico formados por el dióxido y trióxido de azufre cuando reaccionan con la humedad dañan también al papel y la piel.

Óxidos de nitrógeno [2]

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) en el ambiente consisten principalmente de monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Éstas dos formas de óxidos de nitrógeno gaseosos son contaminantes importantes en la atmósfera baja. Otra forma, el óxido nitroso (N_2O), es un gas de invernadero. En los puntos de descarga de las fuentes antropogénicas, el monóxido de nitrógeno, un gas incoloro e insípido, es la forma predominante de los óxidos de nitrógeno. El monóxido de nitrógeno rápidamente se convierte en el más dañino óxido de nitrógeno por medio de una reacción química con el ozono presente en la atmósfera. El dióxido de nitrógeno es un gas amarillo-anaranjado o rojo-café con un olor acre e irritante, y es también un fuerte agente oxidante. Una porción del dióxido de nitrógeno en la atmósfera se transforma en ácido nítrico (HNO_3) y en sales de amonio. El aerosol de nitrato (aerosol ácido) es removido de la atmósfera por procesos de deposición húmedos o secos similares a los que remueven el aerosol de sulfato. Sólo un 10% de las emisiones de todos los NO_x viene de fuentes antropogénicas. El resto es producido naturalmente por los procesos biológicos anaerobios en los suelos y aguas, por descargas electrostáticas (rayos), actividad volcánica y destrucción fotoquímica de compuestos nitrogenados en la atmósfera. Cerca del 50% de las emisiones de fuentes antropogénicas viene del consumo de combustibles fósiles. Otras fuentes incluyen los hervidores

industriales, incineradores y la fabricación de ácido nítrico y otros compuestos químicos de nitrógeno, procesos de soldadura por arco eléctrico, el uso de explosivos en minas y los silos agrícolas.

Mundialmente las emisiones anuales antropogénicas de óxidos de nitrógeno (NO_x) se estiman en 50 millones de toneladas métricas. Las concentraciones promedio de dióxido de nitrógeno (NO_2) anuales en áreas urbanas está en el rango de 20-90 microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Los niveles urbanos de dióxido de nitrógeno varían de acuerdo a la hora del día, estación del año y condiciones meteorológicas. Típicamente, las concentraciones urbanas alcanzan valores máximos durante las horas pico matutinas y vespertinas. Los niveles son también más altos en invierno y en regiones frías, debido al incremento en el uso de combustibles. Finalmente, dado que la conversión de dióxido de nitrógeno a partir de monóxido de nitrógeno depende de la intensidad solar, las concentraciones de dióxido de nitrógeno son mayores en días soleados templados. Los óxidos de nitrógeno decaen rápidamente mientras el aire contaminado se aleja de la fuente, sin embargo, pueden viajar largas distancias en las partes altas de la atmósfera, contribuyendo a los elevados niveles de ozono y deposiciones ácidas lejos de las fuentes de emisión.

La información disponible de experimentos de toxicología animal rara vez ha indicado efectos de la exposición aguda al dióxido de nitrógeno en concentraciones menores a los $1,880 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los asmáticos han sido el grupo más sensible a la exposición de los óxidos de nitrógeno. Se han reportado efectos reversibles en las funciones pulmonares de pacientes asmáticos por 30 minutos de exposición a concentraciones de dióxido de nitrógeno tan bajas como $560 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A niveles superiores a los $3,760 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sujetos normales mostraron substanciales cambios en las funciones pulmonares. Diversos estudios con animales han demostrado que tras varias semanas a meses de exposición a concentraciones de dióxido de nitrógeno menores a $1,880 \mu\text{g}/\text{m}^3$ causa tanto daños reversibles como irreversibles en los pulmones y cambios bioquímicos. Los

animales expuestos a niveles de dióxido de nitrógeno tan bajos como $940 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por 6 meses presentaron destrucción de los cilios, ruptura del tejido alveolar, obstrucción de los bronquios respiratorios y un incremento en la susceptibilidad a infecciones pulmonares. Las ratas y conejos expuestos a niveles más altos experimentaron daños más severos en el tejido pulmonar, similares a los que se presentan con el enfisema. La información disponible sugiere que los efectos fisiológicos del dióxido de nitrógeno en humanos y animales son debidos mayormente a altas concentraciones que a la duración de la exposición o a la dosis total. [1]

El dióxido de nitrógeno en reacción con los tintes textiles puede causar descoloramiento o amarillamiento de las telas. La exposición al dióxido de nitrógeno puede debilitar las telas y reducir su afinidad a ciertos tintes.

Los óxidos de nitrógeno son precursores tanto de lluvia ácida como de la formación de ozono, siendo ambos fenómenos responsables del daño a las plantas. Mientras el ácido nítrico es responsable solo en pequeña parte de las concentraciones del ion hidrógeno (H^+) en deposiciones húmedas y secas, la contribución de las emisiones de óxidos de nitrógeno puede ser mucho más significativa. Es el óxido de nitrógeno el que absorbe la luz solar, iniciando el proceso fotoquímico que produce el ácido nítrico. Aproximadamente 90-95% de los óxidos de nitrógeno emitidos por plantas eléctricas es monóxido de nitrógeno; éste lentamente se convierte en dióxido de nitrógeno en presencia de ozono.

La extensión y severidad de los daños atribuibles a las deposiciones ácidas es difícil de estimar, dado que los impactos varían de acuerdo al tipo de suelo, especies de plantas, condiciones atmosféricas, población de insectos, y otros factores que no son bien entendidos. Los nitratos en la lluvia pueden incrementar el crecimiento de bosques en áreas con suelos deficientes en nitrógeno. Sin embargo, el efecto de los fertilizantes de nitratos (y sulfatos) puede ser equilibrado por la lixiviación de potasio, magnesio, calcio y otros nutrientes de los suelos

forestales. Hay poca evidencia de que las cosechas agrícolas sean dañadas por exposición a los nitratos en la lluvia. La cantidad de nitratos en el agua de lluvia está casi siempre por debajo de los niveles aplicados como fertilizantes.

Los daños más evidentes de las deposiciones ácidas son al agua potable de lagos y corrientes. Las deposiciones ácidas pueden disminuir el pH del agua, con potenciales consecuencias serias para la vida de peces, otros animales, y plantas. Los lagos en áreas con suelos que contienen sólo pequeñas cantidades de carbonatos de calcio o magnesio que podrían ayudar a neutralizar la lluvia ácida están especialmente en riesgo. Son pocas las especies de peces que pueden sobrevivir a cambios súbitos en el pH (y el efecto de sustancias en solución) resultado de las deposiciones atmosféricas y el recorrido de aguas contaminadas; los lagos afectados pueden verse totalmente despoblados de peces. La acidificación también disminuye la variedad de especies y la abundancia de otras formas de vida de plantas y animales. Las deposiciones de óxidos de nitrógeno es una substancial fuente de nutrientes que daña los estuarios por el crecimiento de algas en condiciones anóxicas (en ausencia de oxígeno).

Las emisiones de óxidos de nitrógeno son un precursor del ozono a nivel de suelo, lo que potencialmente es un serio problema. Se ha relacionado al ozono en la tropósfera con el 90% de los daños a la vegetación. El ozono puede viajar grandes distancias desde la fuente y puede contribuir con elevadas concentraciones incluso en zonas rurales. Dado que las condiciones meteorológicas y climáticas que favorecen la producción de ozono (abundante luz solar) son también propicias para la agricultura, el ozono tiene el potencial de causar grandes pérdidas económicas debido a la reducción en la producción de cosechas.

Asimismo el dióxido de nitrógeno afecta la visibilidad absorbiendo luz azul de longitudes de onda pequeñas. Dado que sólo las longitudes de onda altas de la luz son visibles para el ojo, el dióxido de nitrógeno tiene un color amarillo o rojo-café. Los óxidos de nitrógenos pueden combinarse con oxidantes fotoquímicos para formar smog o neblumo.

Estándares de Emisiones

Debido a que una parte importante de los SO_x y NO_x se producen a partir del consumo de combustibles, y a los efectos que tienen sobre el ambiente, se han establecido límites de concentración en los combustibles buscando controlar la emisión de estos contaminantes posterior al consumo del combustible.

Los combustibles orgánicos contienen una compleja mezcla de hidrocarburos de diferentes pesos moleculares y diferentes puntos de ebullición, se componen principalmente de parafinas y aromáticos junto con pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno. Durante la combustión en los motores de diesel y gasolina, los compuestos de azufre se queman para formar los óxidos de azufre (SO_x). Los compuestos de nitrógeno se oxidan para formar los óxidos de nitrógeno (NO_x). Las emisiones quemadas contienen SO_x, NO_x, CO, CO₂, partículas sólidas e hidrocarburos no quemados. Varios estudios han mostrado que la cantidad de emisiones de SO_x es directamente proporcional a la cantidad de azufre contenido en el combustible [3].

La relación lineal observada entre el nivel de azufre en el combustible y los contaminantes en las emisiones son la principal razón para dirigir las especificaciones hacia una reducción cada vez mayor en el contenido de azufre en diesel y gasolinas a nivel mundial.

En Estados Unidos los niveles de azufre en diesel fueron reducidos desde 2000 a 500ppm por el Acta de Aire Limpio (CAA por sus siglas en inglés) en los noventa, después hasta 350ppm, 50ppm y 15ppm, en los años 2000, 2005 y 2006 respectivamente. En Europa, Alemania introdujo el límite de 10ppm de azufre para diesel en enero de 2003. Otros países de la Unión Europea y Japón introdujeron al mercado diesel con 10ppm de azufre desde el año 2008. Especificaciones similares han sido promovidas por muchos otros países alrededor del mundo. (Tabla 2.1)

Tabla 2.1 Estándares para el azufre en diesel en otros países [32].

Región	País	Azufre (ppmw)	Año de implementación
Sur y Centro América	Argentina	50	2008 ^a
	Brasil	500	2008 ^a
		50	2009 ^a
	Chile	350	2007
		50	2010
	México	500	2005
		15	2009 ^a
	Perú	50	2010 ^a
	Uruguay	50	2009 ^a
Asia pacífico	China	2000	2000
		500	2005 ^a
		50	2012 ^b
	Hong Kong	50	2007
	India	350	2005 ^a
		350	2010 ^b
		50	2010 ^a
	Singapur	50	2005
	Taiwán	50	2007
	Australia	500	2002
		10	2009
Medio Este	Kuwait	2000	2008
		50	2010 ^b
	Arabia Saudita	800	2008 ^a
		50	2013 ^b
	Baréin, Líbano, Omán, Catar,		
	EAU	50	2008
	Catar, EAU	10	2010
	Baréin	10	2013
	Irán	50	2008 ^a
	Jordania	10000	2008
		350	2012
Rusia	500	2008 ^a	
	50	2010 ^b	
Unión Europea	Alemania, Francia, Dinamarca, Suecia	<10	2005/2006

^a Mayoría de las ciudades (Ciudades seleccionadas)

^b Límite esperado (nacional)

En México existen leyes y normas para la protección atmosférica desde la década de los cuarenta, aunque no tenían un enfoque sanitario y de protección de las relaciones de vecindad. A partir de 1971 la ley empieza a considerar a la atmósfera como un elemento esencial para la existencia y desarrollo de los seres vivos. Desde 1988 una ley ambiental, que conceptualiza la protección ambiental

de una manera integral; siendo desde este año obligatoria la Evaluación de impacto ambiental (EIA) [3]. El objetivo general de la ley es lograr que el aire tenga una calidad satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico. La ley establece que las emisiones de contaminantes deben ser reducidas y controladas. Sin embargo no fue sino hasta 1994 que México adoptó metas específicas de control y reducción de emisiones de contaminantes aéreos con la NOM-086-SEMARNAT-1994. En 2006 entra en vigor la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país. En esta norma se establece que el límite de azufre en gasolinas para octubre de 2006 debe ser un promedio de 30ppm y un máximo de 80ppm; en el caso de diesel el máximo debe ser de 15ppm para septiembre de 2009 en todo el territorio nacional. [4] Sin embargo, para 2011 aún México no lograba cumplir con las especificaciones esperadas. (Tabla 2.2)

Petróleo

El petróleo es una compleja mezcla de hidrocarburos (compuestos de hidrógeno y carbón) de varios pesos moleculares y otros compuestos orgánicos líquidos. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

En los hidrocarburos las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Además hay hidrocarburos con

presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión.

Tabla 2.2 : Contenido de azufre en los combustibles de las refinerías de Madero, Salina Cruz y Tula. [33]

Refinería	Combustibles	Contenido de azufre (ppm)	Contenido de azufre en ppm de acuerdo a la NOM-086
Madero	Gasolina Magna	578	300 ppm prom/500 ppm max
	Gasolina Premium	13	30 ppm prom/80 ppm max
	Gasolina de coque	5830	
	Pemex diesel	317	500 ppm máximo
	Diesel primario	13317	Diesel industrial 5000 ppm máximo
	Turbosina	44.8	3000 ppm máximo
Salina Cruz	Gasolina Magna	581	300ppm prom/500 ppm max
	Gasolina Premium	31	30 ppm prom/80 ppm max
	Pemex diesel	362	500 ppm máximo
	Turbosina	121	3000 ppm máximo
Tula	Pemex Magna oxigenada	371	300ppm prom/500 ppm max
	Pemex Magna	552	300ppm prom/500 ppm max
	Pemex Premium	223	30 ppm prom/80 ppm max
	Pemex diesel 500ppm	422	500 ppm máximo
	Pemex diesel 300ppm	250	500 ppm máximo
	Gasolina Base Magna	731	300ppm prom/500 ppm max
	Gasolina estabilizadora	361	300ppm prom/500 ppm max
	Gas licuado	10	140ppm máximo
	Turbosina	150	3000 ppm máximo
	Gasóleos ligeros primarios	9138	Gasóleo domestico 500 ppm máximo
Gasóleos de vacío	13050	Gasóleo domestico 500 ppm máximo	

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API

(parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Así como varía la composición de cada tipo de petróleo, también varía el contenido de elementos tales como azufre y nitrógeno dentro de la mezcla, yendo las concentraciones de azufre desde un 0.05 hasta un 6.0% en peso en la mezcla y de nitrógeno de 0.1 a 1.5% en peso.

Tabla 2.4: Tipos de Petróleo de acuerdo a su densidad. [34]

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Los compuestos de azufre presentes en el crudo son de una gran variedad, como son el sulfuro de hidrógeno (H₂S), mercaptanos (R-S-H), sulfuros (R-S-R'), sulfuros cíclicos, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y demás.

Los principales compuestos nitrogenados en el crudo son pirroles, indol, carbazol, benzocarbazol, piridina, quinolina, indolina, benzoquinolina, entre otros. La naturaleza de los compuestos nitrogenados en una mezcla es de suma importancia para el proceso de remoción como se verá más adelante.

Tabla 2.5: Características de los crudos mexicanos. [34]

Propiedades	Olmecca	Istmo	Maya
Peso específico a 20/4°C	0.8261	0.8535	0.9199
Grado API	39.16	33.74	21.85
Factor de caracterización K	12	11.85	11.63
Azufre total %peso	0.81	1.45	3.7
Carbon %peso	1.62	3.92	10.57
Cenizas % peso	0.006	0.007	0.074
Insolubles en nC ₅ , %peso	<1	3	15.3
Insolubles en nC ₇ , %peso	<1	2.09	11.2
Aceites, % peso	89.2	89.2	72
Parafinas %Peso	13.4	8.1	3.6
Aceite desparafinado, % peso	75.8	81.1	68.4
Resinas % peso	10.8	7.8	12.7

México produce tres tipos de crudo: Maya pesado, que constituye casi la mitad del total de la producción; Istmo, ligero, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción; y Olmeca, extra ligero, aproximadamente la quinta parte del total de la producción. Las características de los diferentes tipos de petróleos mexicanos se enlistan en la [Tabla 2.5](#).

Como se observa, los crudos mexicanos poseen un importante porcentaje de azufre en su composición, mismo que es necesario remover para poder cumplir con la normatividad antes citada.

Hidrotratamiento

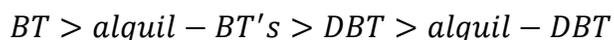
El hidrotratamiento es el proceso mediante el cual se remueven impurezas de una carga de combustible, poniéndolo en contacto con hidrógeno gaseoso (H_2) bajo condiciones de operación que van de los 50 a los 200 bar de presión y de 300 a 400°C de temperatura. El principal propósito del hidrotratamiento es mejorar la calidad de los combustibles; los procesos que lo componen son la hidrogenación de hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) para tener hidrocarburos saturados (parafinas); la hidrodeshulfuración encaminada a la remoción de azufre de los compuestos en la mezcla y la desnitrógenación que remueve nitrógeno.

Hidrodeshulfuración

La hidrodeshulfuración (HDS) es el proceso mediante el cual se lleva a cabo la remoción de azufre de las fracciones de petróleo, convirtiendo el azufre asociado a los compuestos orgánicos presentes en el petróleo en H_2S para su posterior separación de la mezcla, a partir del H_2S se puede recuperar azufre elemental. Se lleva a cabo mediante la siguiente reacción química:



El principal objetivo de las investigaciones actuales es encontrar mecanismos para mejorar la remoción de los compuestos azufrados más refractarios, y por ello menos reactantes, que son de dos clases principalmente: benzotiofenos (BT's) y dibenzotiofenos (DBT's) siendo los últimos los menos reactantes de ambos. La reactividad relativa de los diferentes compuestos azufrados tiofénicos varía significativamente entre uno y otro, creciendo como se muestra a continuación [5]:



Catalizador

En el hidrotratamiento tradicionalmente se utilizan catalizadores consistentes en molibdeno (Mo) soportados en alúmina ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) y promovidos con cobalto (Co) o níquel (Ni). El papel del catalizador es promover la remoción de azufre, nitrógeno, y otros contaminantes indeseables presentes en las corrientes de refinación, promoviendo las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), e hidrogenación (HYD). Sin embargo, los catalizadores convencionales CoMo y NiMo, no presentan la suficiente actividad para remover el azufre de las corrientes hasta los niveles ultra bajos que se requieren bajo condiciones de operación normales. De manera que para mejorar la remoción son necesarias condiciones de operación más severas, tales como altas temperaturas, baja velocidad espacial y altas presiones parciales de hidrógeno (H_2). Tales condiciones de proceso llevan a la rápida desactivación de los catalizadores, bajas duraciones de ciclos y una producción reducida. Es por ello que el desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y estables es una de las principales opciones deseables para reducir el contenido de azufre en las corrientes de refinación. El desarrollo de tales catalizadores ha sido posible a partir de un claro entendimiento de las propiedades clave de los catalizadores, como son la naturaleza de los sitios activos, su estructura, los efectos del soporte y sus características texturales, entre otros.

Hidrodesnitrogenación y efecto de inhibición

Los compuestos nitrogenados presentes en la mezcla de petróleo inhiben la HDS debido a su gran fuerza de adsorción. El grado de inhibición depende del tipo y concentración de los compuestos orgánicos nitrogenados. Los contenidos típicos de nitrógeno en las mezclas van entre las 100 y 300ppm, aunque los destilados craqueados pueden llegar hasta 7500ppm. [6]

Existen cuatro tipos principales de compuestos nitrogenados presentes en las alimentaciones de diesel: no-heterocíclicos, generalmente anilinas y aminas alifáticas que rápidamente se transforman en olefinas por hidrodesnitrogenación (HDN); heterocíclicos con anillos de 6 miembros, que son compuestos básicos como la quinolina y la acridina; y heterocíclicos con anillos de 5 miembros, especies de pirroles como carbazol o indol.

Generalmente se ha sugerido que el principal mecanismo de inhibición de los compuestos azufrados por los compuestos nitrogenados se debe a la adsorción competitiva entre los compuestos nitrogenados y los compuestos sulfurados en los sitios activos del catalizador. Es por ello que el desarrollo de catalizadores que favorezcan la HDS sobre la HDN es necesario para alcanzar las especificaciones de niveles ultra bajos de azufre.

3.MARCO TEÓRICO

Reacción Química

Las reacciones químicas son procesos en los cuales una o más sustancias (reactantes) se transforman en una o más sustancias nuevas (productos). Existen varios factores encargados de afectar el curso de las reacciones químicas, entre los más importantes se encuentran la temperatura, la presión y la cantidad presente de los reactantes, entre otros.

Para representar los cambios químicos se utilizan las ecuaciones químicas. Una ecuación química es el método abreviado que describe una transformación química. Comúnmente se escribe en dos términos, separados por el símbolo de reacción; en el primer término de la ecuación se escriben los reactantes y en el segundo los productos. El siguiente es un ejemplo de ecuación química:



Las letras mayúsculas representan a los diferentes compuestos que están presentes en la reacción, mientras que las letras minúsculas indican la proporción en la cual cada reactante se consumirá y cada producto se generará; también llamados coeficientes estequiométricos.

Las reacciones químicas también se acompañan, ya sea por una transferencia de calor o por variaciones de temperatura durante el transcurso de las mismas, y en algunos casos de ambas. Estos efectos son manifestaciones de las diferencias en la energía de los productos y los reactantes [6]. Dichos cambios en la energía son específicos para cada reacción y están dados para un estado del sistema², es decir que independientemente de la forma en que se llegue a dicho estado el valor será el mismo y están relacionados con la diferencia entre los niveles de energía

² El estado de un sistema queda determinado por los valores de las propiedades de estado como son la temperatura, presión ejercida por el mismo, volumen que ocupa y su composición [12, pp. 107-108]

del sistema, o más precisamente diferencias en la entalpía³ del sistema, comúnmente representadas por ΔH . Cuando la diferencia entre las entalpías de un sistema es positiva éste ha absorbido energía del entorno y se le llama endotérmico, por el contrario, si la diferencia entre las entalpías es negativa el sistema ha cedido energía al entorno y se le llama exotérmico. Sin embargo la entalpía de reacción no es en sí la cantidad necesaria de energía que se requiere para que se lleve a cabo la reacción, sino el cambio total en la energía una vez que ésta ya se ha llevado a cabo.

La energía necesaria para que una reacción química ocurra se define como energía de activación. Es la mínima energía que requieren los reactantes para superar una barrera energética llamada barrera potencial. Es en el nivel energético máximo de la barrera potencial que los reactantes alcanzan un estado de transición meta-estable del que rápidamente pasan a ser productos (o éstos últimos reactantes). En la [Figura 3.1](#) se observa la diferencia entre la energía de activación y el cambio en la entalpía de reacción.

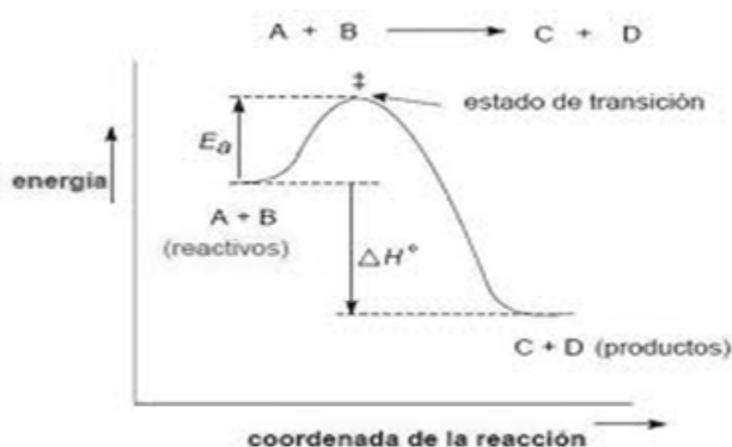


Figura 3.1 Energía Potencial vs. Coordenada de reacción.

E_a es la energía de activación, es el cambio energético entre el estado estable de los reactivos y el estado de transición. ΔH es el cambio total de energía, en este caso se ejemplifica una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$).

³ La entalpía es una medida de la energía total de un sistema termodinámico. Considera a la energía interna y la energía necesaria para aumentar su tamaño estableciendo la presión y el volumen. ($H = U + PV$)

Un concepto muy importante en las reacciones químicas es el de reactante limitante, el cual limitará la reacción debido a que en base a las relaciones estequiométricas (proporción en que se consumen los reactantes y generan los productos) es el que está en menor cantidad, por lo que su desaparición limitará el avance de la reacción, es decir, llegado el punto en que se agote, aun cuando todavía existan en el sistema cantidades de los demás reactantes involucrados, no se podrán formar más productos. Es importante identificar siempre cuál es el reactante limitante, ya que es el que permite tener una base de cálculo para la reacción.

Existen muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En ingeniería el método más útil es dividir las según el número y tipo de fases implicadas, de donde resultan dos grandes grupos: sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Una reacción es homogénea si se realiza en una sola fase y es heterogénea si para que se efectúe se requiere la existencia de al menos dos fases.

Rapidez de reacción

La rapidez de reacción es una relación que indica que tan rápido se está consumiendo un reactante para formar un producto. Estrictamente la rapidez de reacción del componente i se define como el número de moles de la especie i que desaparecen (o se forman si es producto) por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Matemáticamente se puede expresar como el cambio diferencial en el número de moles de la especie i con respecto al tiempo en un volumen dado:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad 3.2$$

Si el volumen permanece constante, la rapidez de reacción puede expresarse como el cambio en la concentración (mol/V) de la especie i con respecto al tiempo [7]:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad 3.3$$

Para cada reacción existe una relación entre la rapidez de reacción de cada una de las especies presentes, misma que toma en consideración el coeficiente estequiométrico de dicha especie, por convención se dice que la rapidez de reacción de reactantes será negativa (desaparición) y la de productos positiva (generación), siendo esta relación para la $aA+bB \rightarrow cC+dD$ 3.1 como sigue [1]

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_b}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad 3.4$$

Es común que la rapidez de reacción se defina en términos de alguna otra variable extensiva, como es el caso de los sistemas heterogéneos sólido-fluido, en que se le relaciona en base no al volumen de reacción, sino a la masa del sólido, generalmente un catalizador, presente en el sistema.

Se ha demostrado que en la rapidez de reacción influyen la composición y la energía de los compuestos, generalmente los reactantes y para el caso de reacciones reversibles también los productos. La forma más sencilla de la ecuación de rapidez está dada para reacciones elementales, y es de la siguiente forma:

$$-r_A = \underbrace{k}_{\text{Energía}} \underbrace{C_A^a C_B^b}_{\text{Composición}} \quad 3.5$$

A menudo pueden encontrarse reacciones químicas cuya ecuación de rapidez pueda escribirse como la Ecuación 2.5, sin que necesariamente los exponentes a y b coincidan con los coeficientes estequiométricos, en estos casos estos exponentes a los que se elevan las concentraciones se les conoce como órdenes de reacción, siendo a el orden de reacción con respecto a la especie A, b el orden de reacción para la especie B y n (la sumatoria de los órdenes de reacción de cada especie involucrada) el orden de reacción global. Ya que el orden se refiere a expresiones de velocidad determinadas experimentalmente, puede tener un valor fraccionario y no tiene porqué ser un número entero, sin embargo, la

molecularidad de una reacción es un número entero ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse únicamente a una reacción elemental. [8]

El coeficiente cinético de reacción k es meramente un término independiente de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción. Es fuertemente dependiente de la temperatura, también depende de si en la reacción hay un catalizador presente, y para reacciones en fase gaseosa puede depender de la presión total del sistema. En sistemas líquidos también puede ser una función de otros parámetros como la fuerza iónica o el solvente en cuestión. Estas otras variables normalmente muestran efectos menores a aquellos de la temperatura. Arrhenius sugirió que la dependencia de la temperatura de la constante de rapidez, podía correlacionarse con la Ecuación 2.6 [7, pp. 4-8]:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.6$$

Donde:

A: es un factor preexponencial, también llamado factor de frecuencia.

E_a : es la energía de activación asociada a la reacción química.

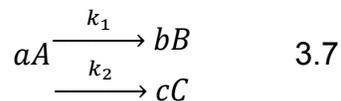
R: es la constante universal de los gases.

T: es la temperatura absoluta del sistema.

La Ecuación 2.6 se conoce como la ecuación de Arrhenius y ha sido verificada empíricamente para demostrar el comportamiento de la mayoría de las constantes de reacción con gran exactitud experimental en grandes intervalos de temperatura.

Selectividad

Cuando a partir de un mismo reactante existen más de una reacciones posibles cuyos productos son diferentes, se tiene un sistema de reacciones en paralelo, como se muestra en la siguiente reacción:



Dado que las reacciones son diferentes cada una tiene una rapidez de reacción asociada y por ello habrá una diferencia en la cantidad de productos que se generen por cada una de las reacciones; muchas veces es importante saber qué tanto se está formando por cada una de las reacciones, o más precisamente de cada uno de los productos. La selectividad es la medida de comparación entre los productos de ambas reacciones, y se define como sigue [8]:

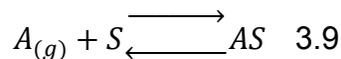
$$\text{Selectividad} = \frac{\text{moles formados por la reacción 1 } (k_1)}{\text{moles formados por la reacción 2 } (k_2)} \quad 3.8$$

Adsorción

La adsorción es un fenómeno en el que átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto son adheridos a una superficie. El proceso ocurre cuando se crea una película del adsorbato (sustancia que se adsorbe) en el adsorbente (superficie sobre la que se forma la capa).

Este fenómeno es una consecuencia de la energía superficial. En un material másico, adsorbente, todos los átomos están enlazados a otros, por enlaces iónicos, covalentes o metálicos; sin embargo, los átomos en la superficie no están totalmente rodeados por otros átomos de adsorbente y por ello pueden atraer átomos del adsorbato. El tipo de adsorción depende de las especies involucradas y el tipo de enlace que presentan, es generalmente llamado fisisorción cuando son fuerzas de van der Waals las causantes del enlace, mientras que es quimisorción cuando existen enlaces covalentes entre el adsorbato y el adsorbente [10].

El proceso de adsorción puede representarse por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un gas podemos expresar el equilibrio como:



Donde A es el adsorbato gaseoso, S es un sitio desocupado en la superficie y AS representa una molécula de A adsorbida, o un sitio ocupado en la superficie.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de cada una de ellas.

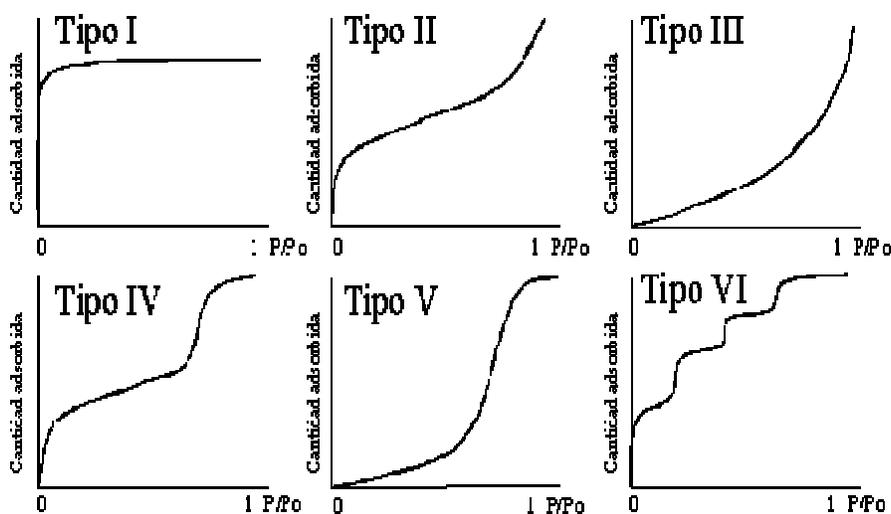


Figura 3.2 Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un

mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme

La forma de las isotermas proporciona alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, entre otras. Cabe mencionar que la γ -alúmina es un material poroso que presenta isotermas tipo IV, por lo que es un material mesoporoso.

Ecuación de Langmuir

La ecuación de Langmuir es una expresión que relaciona la adsorción de las moléculas gaseosas de adsorbato con su presión o concentración en el medio sobre la superficie a una temperatura constante. La forma de la ecuación es la siguiente:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad 3.10$$

Donde:

θ : fracción de sitios cubiertos

K: constante de equilibrio de adsorción

p : presión del gas sobre la superficie.

La hipótesis de Langmuir en esta ecuación es que se forma una monocapa de gas sobre la superficie del adsorbente.

Teoría BET [11] [12, pp. 455-459]

La Teoría BET es otro modelo para explicar la adsorción de moléculas gaseosas en una superficie sólida, y ha servido como base para una importante técnica de análisis para la medición del área específica de la superficie de materiales. El concepto es una extensión de la Ecuación de Langmuir de la monocapa, a una multicapa en base a las siguientes hipótesis:

- I. Las moléculas gaseosas se adsorben físicamente en el sólido en capas de forma infinita.
- II. No hay interacción entre cada capa adsorbida
- III. La Teoría de Langmuir puede aplicarse a cada capa.

El resultado es la ecuación BET que se expresa como sigue:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad 3.11$$

Donde:

p : presión de equilibrio del gas.

p_0 : presión de saturación del gas

v : volumen adsorbido de gas

v_m : volumen de una monocapa de gas

c : constante de BET

De acuerdo con la teoría la constante c es una relación entre la energía de adsorción de una monocapa y la siguiente, y se expresa como sigue:

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad 3.12$$

E_1 es la energía de adsorción de la primer monocapa y E_L la energía de la siguiente, que es igual al calor de licuefacción del gas.

Si se grafican $\frac{p}{v(p_0-p)}$ contra $\frac{p}{p_0}$ se pueden calcular de la recta resultante la constante de BET, c , y el volumen de monocapa v_m y a partir de este último dato calcularse el área específica del adsorbente como sigue:

$$S = \frac{v_m N s}{V a} \quad 3.13$$

Donde:

S : área específica de la superficie (ej. m^2/g)

N : número de Avogadro

s : área de una molécula adsorbida

V : volumen molar de la especie adsorbida

a : masa de la muestra de adsorbente

Tamaño y distribución de poros

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente regular, generalmente por la forma de la partícula, o la naturaleza del sólido existen espacios vacíos sobre la superficie y dentro del material, dichos espacios se conocen como poros, y a la distribución de ellos sobre el sólido se le conoce como porosidad.

Es importante conocer el tamaño de los poros y su distribución, ya que la superficie de los poros contribuye al área superficial del sólido, sin embargo, dependiendo de la forma y tamaño del poro es posible que las moléculas que se adsorben sobre la superficie no puedan acceder a la superficie del poro o que durante la adsorción sobre la entrada del poro se obstruya y se pierda toda el área interna del poro.

Los mesoporos se definen generalmente como aquellos cuyo tamaño se encuentra comprendido entre 20 y 500 Å (2-50 nm) y macroporos, todos aquellos de tamaño superior a 50 nm. Este criterio de clasificación se basa en que los

mesoporos se llenan mediante condensación capilar a presiones relativas por debajo de la presión de saturación del gas adsorbido utilizado. El estudio de los sólidos mesoporosos está íntimamente unido al concepto de condensación capilar y su expresión matemática mediante la ecuación de Kelvin $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \cos(\varphi)$ 3.14).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \cos(\varphi) \quad 3.14$$

Donde:

P : presión del adsorbato

P_0 : presión de saturación del adsorbato

V : volumen molar del adsorbato

γ : tensión superficial del adsorbato

r : tamaño de poro del adsorbente

R : constante universal de los gases

T : temperatura del adsorbato.

ϕ : ángulo de contacto entre el adsorbato y la superficie, generalmente se supone igual a cero.

La ecuación de Kelvin (2.17) permite una interpretación clásica de las isotermas de adsorción ofreciendo una correlación entre la presión relativa y la curvatura del menisco del líquido condensado en el poro. Al principio de la isoterma, la adsorción se limita a una fina capa en las paredes de las partículas accesibles. En el punto en el que se inicia el ciclo de histéresis comienza la condensación capilar en los poros más pequeños. A medida que la presión aumenta progresivamente se van llenando poros de mayor tamaño. Cuando se alcanza la presión de saturación el sistema entero está lleno de líquido condensado.

La teoría de la condensación capilar se basa en los principios termodinámicos establecidos de Lord Kelvin. Según esta teoría, la presión de vapor de equilibrio en un menisco cóncavo de líquido debe ser menos que la presión de vapor de

saturación a la misma temperatura. Esto implica que el vapor es capaz de condensarse en líquido en los poros de un sólido incluso cuando la presión relativa es menor de la unidad.

La formación de fase líquida a partir de la fase vapor en condiciones de presión por debajo de la presión de saturación no puede producirse en ausencia de una superficie sólida que sirva para nuclear el proceso. Dentro del poro, la capa adsorbida actúa como núcleo sobre la que se puede producir la condensación. Por el contrario, en el proceso inverso de evaporación, el problema de nucleación no existe. La fase líquida se evapora en fase sólida espontáneamente desde el momento en que la presión existente es inferior a la presión de saturación. La histéresis existe debido a que el fenómeno de la evaporación no es exactamente la inversa del fenómeno de la condensación. La forma exacta del ciclo varía de un sistema de adsorción a otro pero la cantidad adsorbida en condiciones de una presión relativa dada es siempre mayor en la rama de desorción que en la rama de adsorción.

Es posible deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. Asumiendo las siguientes premisas:

- Los poros son rígidos y de morfología regular, como cilíndrica o en forma de rendija
- El menisco formado es hemisférico, con un ángulo de contacto igual a cero
- No existe microporosidad
- La Ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas

La distribución de tamaño de poros no se extiende continuando por encima del máximo tamaño de poro susceptible de ser detectado y medido mediante esta técnica, lo que implica que al llegar a la máxima presión relativa todos los

poros analizados se encuentran llenos. De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieran por primera vez [13]. Este método se resume en los siguientes pasos:

- Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.
- Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:
 - La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin.
 - El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros, que previamente han sido vaciados del condensado capilar.
- Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

Un poro pierde adsorbato condensado en estado líquido, conocido como el núcleo del poro [Figura 3.3](#), cuando se alcanza una determinada presión relativa relacionada con el tamaño del núcleo del poro mediante la ecuación de Kelvin. Una vez el núcleo del poro se ha evaporado, la capa-multicapa de moléculas adsorbidas continúa en las paredes del poro. El espesor de esta capa varía en función de la

presión relativa existente y se calcula en cada momento mediante la ecuación del espesor. Esta capa se va adelgazando a medida que la presión disminuye de manera que la cantidad de gas desorbido detectado en un determinado escalón de presión resulta ser la suma de dos cantidades: el líquido evaporado del núcleo del poro más las moléculas desorbidas de las paredes de los poros que previamente han sido vaciados por evaporación de su núcleo en escalones de presión anteriores. Por lo tanto, un poro lleno con nitrógeno líquido condensado presenta tres partes bien diferenciadas:

- El núcleo: que se vacía por evaporación del líquido una vez se alcanza la presión relativa crítica correspondiente al tamaño del mismo mediante la ecuación de Kelvin.
- La capa adsorbida: Compuesta de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie de las paredes del poro. Las moléculas que lo componen van siendo desorbidas a medida que la presión disminuye, comenzando por las más externas, de manera que la capa es sucesivamente más y más fina. La relación entre el espesor de la capa adsorbida y la presión relativa se define como la ecuación del espesor de capa.
- Las paredes del poro: El diámetro de un poro vacío es el dato a partir del cual se calculan el volumen de poro y el área de poro.



Figura 3.3 Partes de un poro. [13]

Catálisis

La rapidez de un gran número de reacciones es afectada por la presencia de materiales que no son ni reactantes originales ni productos de la reacción. Estas sustancias, llamadas *catalizadores*, pueden acelerar la rapidez. La función general de un catalizador consiste en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactantes pueden transformarse en productos. Este mecanismo alternativo tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada es más rápida.

(Figura 3.4)

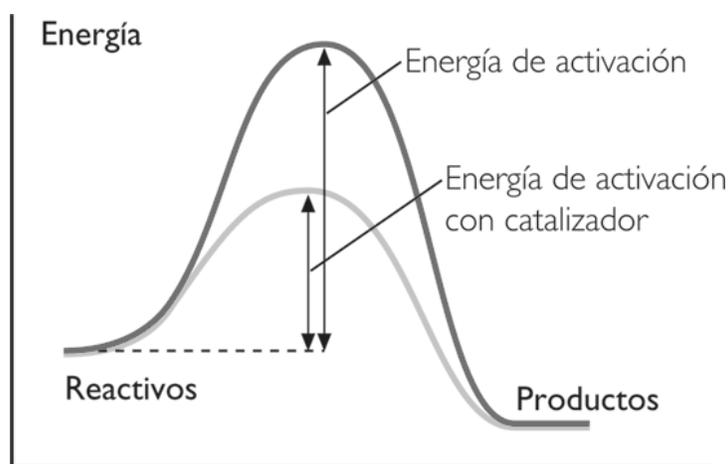


Figura 3.4 Energía de activación para una reacción en condiciones normales y una reacción en presencia de un catalizador.

Aunque un catalizador fácilmente puede acelerar la rapidez de las reacciones en miles de veces, cuando se encuentra una gran cantidad de reacciones simultáneas, la característica más importante de un catalizador es su *selectividad*. Esto significa que el catalizador sólo cambie la rapidez de ciertas reacciones, muchas veces la de una sola reacción, sin afectar a las demás.

Generalmente no se conoce bien el modo en que un catalizador promueve una reacción específica; por lo tanto se requieren una gran serie de pruebas para tener

un catalizador satisfactorio. Se ha observado también que la actividad de un catalizador sólido viene dada por su composición química y por su estructura física o cristalina; por lo que al calentar un catalizador por encima de una temperatura crítica podría perder su actividad, a menudo permanentemente. Así, la investigación de los catalizadores se centra en gran medida en la estructura de la superficie de los sólidos.

Ya que la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, es deseable que los catalizadores sean materiales fáciles de manejar y que tengan una gran superficie fácilmente accesible.

Dado que el uso de un catalizador sólido en un sistema fluido (gas o líquido) lleva a que el sistema sea heterogéneo es necesario considerar que la rapidez de reacción para un componente podría también depender de lo que ocurre en las superficies, interna y externa, del sólido, como la adsorción de los reactantes, que se lleve a cabo la reacción sobre la superficie y también la desorción de los productos. La resistencia a la difusión en los poros del sólido causaría una baja dispersión del reactante. Los gradientes de temperatura dentro de la partícula y sobre la superficie como consecuencia de posibles problemas de transferencia de energía, o incluso a la misma liberación de energía durante la reacción sobre la superficie; así como la resistencia a la difusión a través del fluido que rodea a las partículas del sólido.

Para poder elaborar una ecuación de rapidez de reacción de un sistema existe una teoría útil que bajo la suposición de que la reacción ocurre en un sitio activo de la superficie del catalizador propone que se lleva a cabo en tres etapas:

- I. La adsorción de una molécula de reactante ligada a un sitio activo.
- II. La molécula reacciona con otra molécula localizada en un sitio adyacente (mecanismo de dos sitios), o con una molécula procedente de la corriente principal del fluido, o bien sólo se descompone mientras está ligada al sitio (mecanismos de un sitio).

III. Los productos se desorben de la superficie liberando al sitio activo.

Además se hace la suposición de que todas las especies están en equilibrio, reactantes y productos no adsorbidos. De manera que las diferentes ecuaciones de rapidez serán de la forma [8]:

$$-r_A = \frac{k(\text{fuerza impulsora o desplazamiento del equilibrio})}{(\text{término de resistencia})}$$

Es necesario que la ecuación de rapidez propuesta concuerde con los datos observados, de manera que es en base a la experimentación que se evalúa el paso limitante (I, II o III) y así mismo la forma de la ecuación.

Alúmina

La alúmina [14], también llamada óxido de aluminio, es el único óxido sólido de aluminio y tiene la fórmula química Al_2O_3 . Se ha descubierto que la alúmina existe en una variedad de estructuras de transición que son reproducibles a temperatura ambiente; el término "transición", opuesto al "metaestable", se aplica ya que la transición de fase entre las estructuras es irreversible y ocurre sólo con incrementos de temperatura. La naturaleza de estas transformaciones de fases ha sido estudiada por muchos años, estas transformaciones de fase son de fundamental importancia en el diseño de materiales cerámicos.

En una clasificación inicial el prefijo γ se utilizó para designar a un compuesto de alúmina no descrito. Este prefijo subsecuentemente ha sido utilizado para todas las alúminas nuevas que se encuentran, se encontró que todas ellas se forman a bajas temperaturas de calcinación en el tratamiento térmico de hidróxidos de aluminio. Al identificarse las nuevas formas se les asignaron letras griegas únicas como prefijos. Desde entonces el prefijo γ se ha restringido para nombrar a la estructura obtenida de la secuencia de deshidratación de bohemita desde 400°C . Muchas otras transiciones se han identificado y se esquematizan en la [Figura 3.5](#).

La importancia industrial de las alúminas de transición se ha incrementado mientras más se ha conocido de ellas. Este grupo de materiales tiene una variedad de aplicaciones determinadas. La κ -alúmina, por ejemplo se utiliza como herramientas de corte de carburo cimentado y componentes con alta resistencia al desgaste. La δ -alúmina ha sido incorporada como compuesto de sustitución en cemento reemplazando el uso de la α -alúmina. La θ -alúmina ha sido utilizada como precursor en la producción de α -alúmina de ultra alta pureza con reducción en la aglomeración de partículas. Todas las alúminas de transición tienen también funciones químicas, incluyendo su uso como adsorbente, desecante y ligante. También son ampliamente utilizadas en catálisis heterogénea, tanto como catalizadores, así como material de soporte para catalizadores de monocapa.

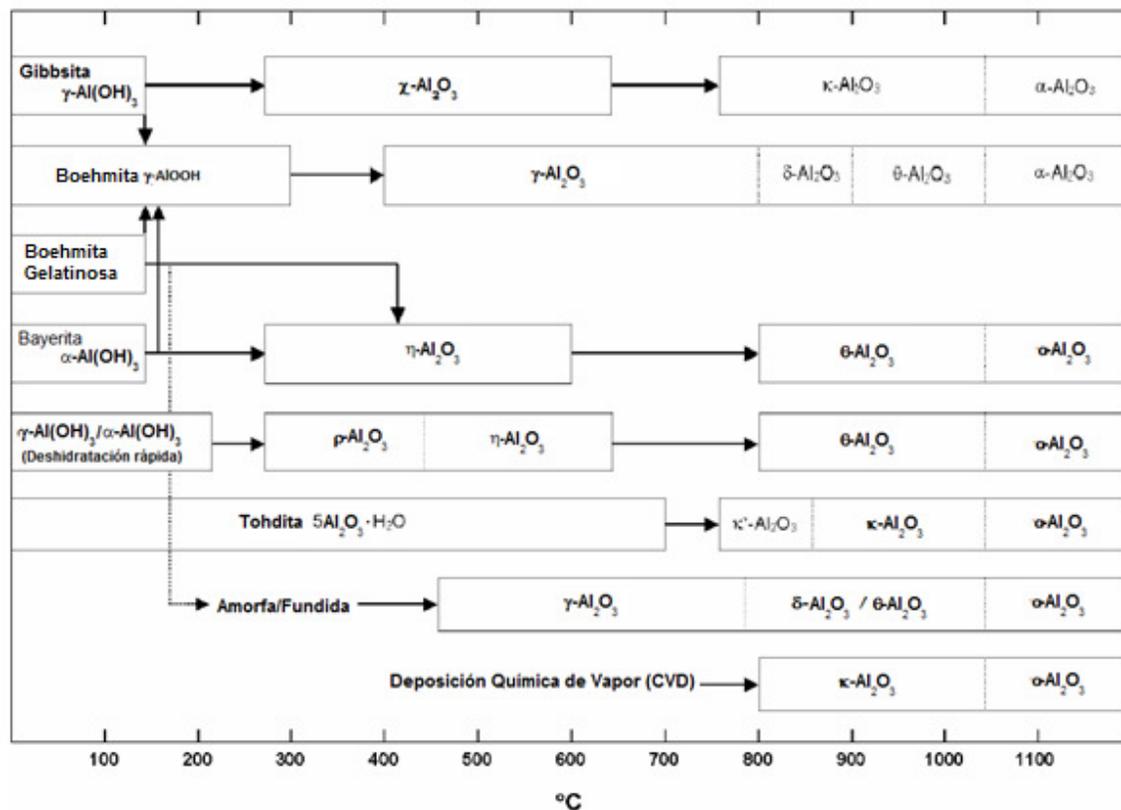


Figura 3.5 Secuencias de las estructuras de transición de las alúminas en función de la temperatura. [14]

La γ -alúmina es un material de inmensa importancia industrial y es objeto de muchas investigaciones. Se utiliza tanto como soporte para catalizadores como catalizador por sí misma. Los catalizadores soportados generalmente están hechos por impregnación de un material poroso con una solución acuosa de una sal catalítica seguida de calcinación. La porosidad es la propiedad que hace a la γ -alúmina un material atractivo para ser utilizado como soporte. También, la porosidad (y por eso mismo alta área superficial), combinada con la remoción de agua y /o ligantes hidroxilo en la superficie, resultan en la exposición de iones Al^{3+} , que es por lo que puede utilizarse directamente como catalizador.

Hidrodesulfuración

Reactividad

Existe una gran diferencia entre las reactividades relativas de los distintos compuestos de azufre presentes en el crudo, es decir, existen compuestos que presentan una mayor dificultad para la remoción de azufre, principalmente debido a la estructura de la molécula (Figura 3.6).

La reactividad característica de HDS muestra que, para la mayoría de los combustibles con altas cargas de azufre, a altas conversiones todos los compuestos azufrados, excepto los tiofenos, han sido removidos virtualmente por completo. De manera similar, en etapas posteriores de HDS profunda (0.05% peso de S en los productos) los compuestos más reactantes se han convertido casi totalmente, siendo en estas etapas el compuesto predominante el 4,6-DMDBT. Así, las predicciones de la remoción total de azufre deben tener en cuenta la remoción de este componente clave.

En la HDS profunda, los compuestos clave, relativamente no reactivos, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-DMDBT, deben ser sustancialmente

convertidos y los demás compuestos azufrados deben ser casi totalmente convertidos. Sin caer en la sobre simplificación, se puede decir que el reto para la HDS profunda se puede enfocar en encontrar catalizadores más activos para la HDS de 4-MDBT y 4,6-DMDBT. De manera que los cambios en las conversiones de estos compuestos clave durante la operación puede ser una útil medida para los cambios que va sufriendo el catalizador por envejecimiento. Más aún, es factible determinar modelos de proceso, tales que la predicción de la pérdida de actividad de los catalizadores en HDS pueda hacerse en términos de la actividad catalítica de los componentes clave. [15]

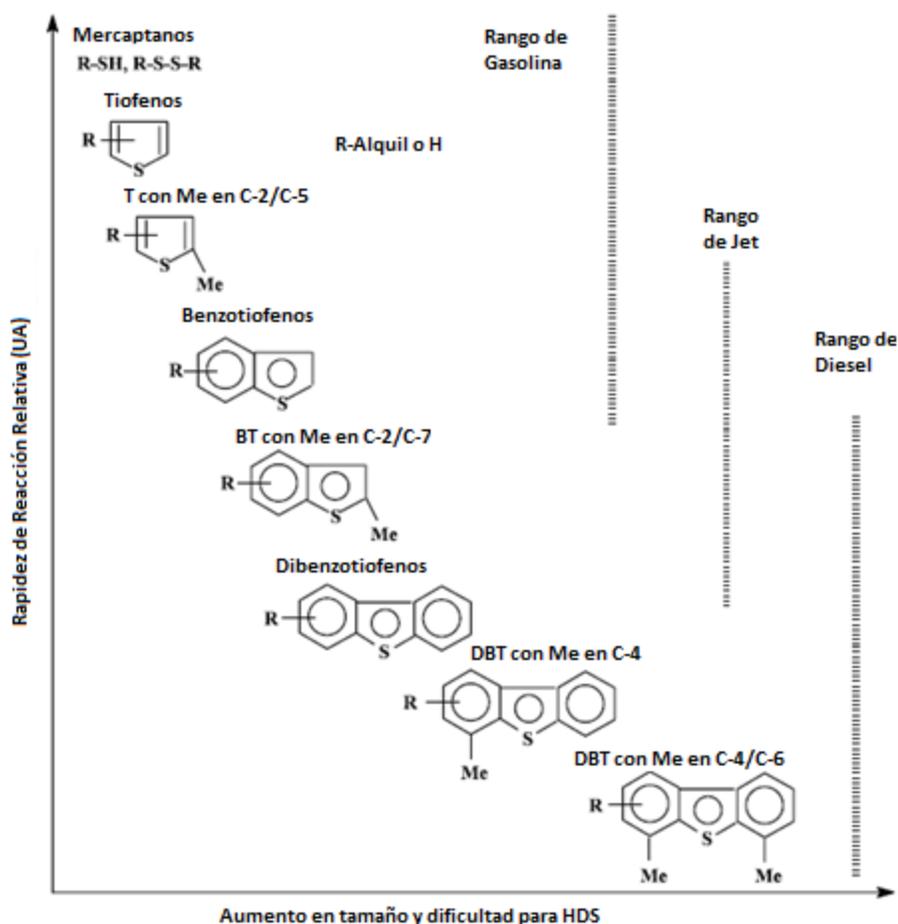


Figura 3.6 Reactividad de varios compuestos orgánicos sulfurados en la HDS vs el tamaño del anillo y las posiciones de los sustituyentes alquilo en el anillo. [17]

Se ha sugerido que el decremento en la reactividad de estos compuestos es debido a un impedimento estérico, dado que por la presencia de los sustituyentes la adsorción no se lleva a cabo por medio de un enlace σ entre el sitio activo y el átomo de azufre en la molécula, sino que la adsorción debe ser plana por medio de un enlace π entre el sitio activo del catalizador y uno de los anillos aromáticos de la molécula. Es la remoción de estos compuestos de suma importancia dentro del proceso de HDS, ya que a pesar de estar presentes en la mezcla sólo en bajas concentraciones, son los principales compuestos sulfurados en concentraciones menores a 20ppm, lo que los convierte en un objetivo principal para cumplir con las regulaciones actuales (~15ppm). [5]

Actualmente está bien establecido que la HDS del 4,6-DMDBT procede principalmente por dos rutas paralelas (Fig. 2.7). La primera ruta involucra la desulfuración directa (DDS) llevando a la formación de 3,3'-dimetilbifenilo mientras que la segunda ruta involucra la hidrogenación (HYD) de uno de los anillos bencénicos de la molécula produciendo 4,6-hexahidrodimetilbenzotiofeno (THDMDBT) en el primer paso que posteriormente se desulfura para formar metilciclohexiltolueno (MCHT).

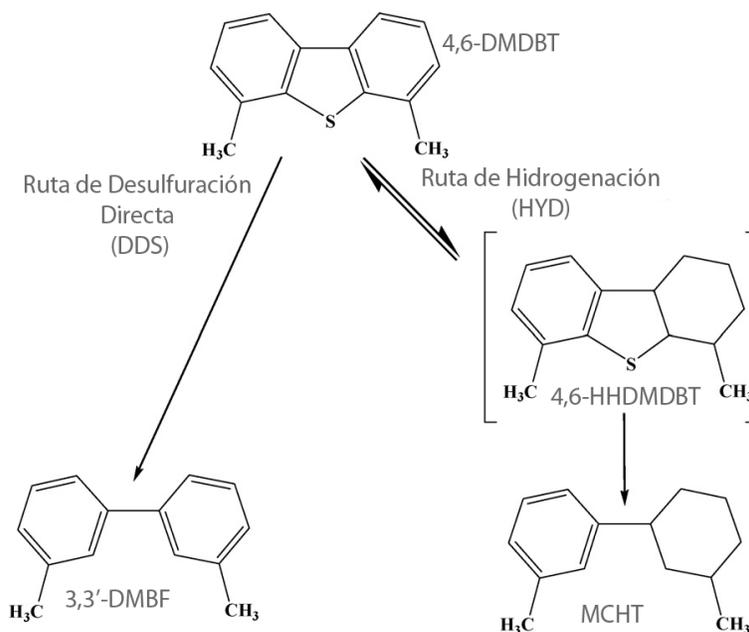


Figura 3.7 Rutas de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT [5]

En comparación con la reactividad del DBT no sustituido, la ruta DDS para 4,6-DMDBT se ve fuertemente inhibida por la presencia de los grupos alquilo y la ruta HYD grandemente afectada; se ha sugerido que la principal diferencia entre las reactividades de DBT y 4,6-DMDBT se relaciona directamente con la selectividad entre las dos rutas de reacción (DDS y HYD)

Catalizador

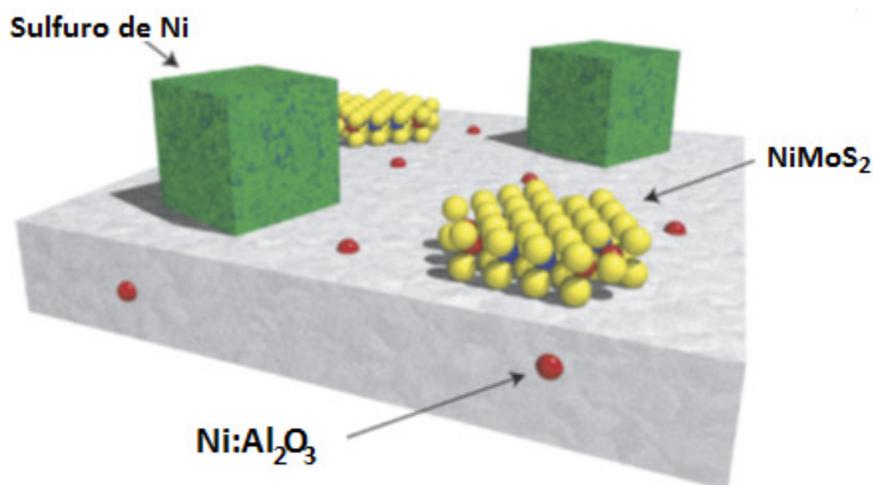
Las composiciones básicas de los catalizadores de hidrotratamiento actuales están representadas por sulfuro de molibdeno promovido por cobalto o níquel y soportado en γ -alúmina porosa (Co-Mo/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃) con varias modificaciones como el uso de aditivos (boro, fósforo, sílice).

La naturaleza exacta de los sitios activos en los catalizadores NiMo y CoMo aun es objeto de debate, pero el modelo Co-Mo-S (o Ni-Mo-S para los catalizadores NiMo) es actualmente el más aceptado. De acuerdo a este modelo, las estructuras Co-Mo-S o Ni-Mo-S son las responsables de la actividad catalítica de los catalizadores MoS₂ promovidas.

Se sabe que el MoS₂ cristaliza en una estructura laminar con una débil interacción de Van der Waals entre las láminas. Cada lámina puede ser descrita por un apilamiento de capas S-Mo-S atómicas. En la celda unidad, los iones molibdeno están coordinados por 6 iones de azufre en una unidad prismática MoS₆, siendo la distancia Mo-S de 2.41 Å, las distancias S-S de 3.15 y 3.17 Å, y la distancia entre dos láminas es de 3.5 Å. Una lámina individual de MoS₂ se forma cuando estas unidades prismáticas comparten los bordes perpendiculares de azufre o plano basal y la mitad de los huecos hexaédricos en los prismas trigonales en la capa de azufre está ocupada por iones molibdeno. [16]

La comparación de imágenes STM (microscopía de efecto túnel) que para partículas de Mo sulfuradas con y sin promotor ha mostrado que las estructuras de MoS_2 sin promotor asumen la forma de triángulos ordenados, mientras que en presencia del promotor la forma de los cristales se convierte en hexágonostriángulos truncados con vértices incompletos, presentando una actividad más alta los catalizadores promovidos con más sitios de Co o Ni expuestos. [17] [Figura 3.8](#)

El papel del soporte en los catalizadores de hidrodesulfuración es muy importante. El uso de alúmina provee una alta dispersión de los bordes MoS_2 debido a la formación de pequeños agrupamientos estables en nano escala. Una alta dispersión de bordes es importante ya que incrementa la cantidad de átomos de promotor (Co o Ni) que pueden ser acomodados en los bordes formando las estructura activas Co-Mo-S o Ni-Mo-S.



[Figura 3.8 Dibujo esquemático mostrando estructuras Ni-Mo-S sobre alúmina y Ni en la alúmina. \[18\]](#)

La interacción del soporte y el Mo tiene importantes implicaciones para la actividad intrínseca de los sitios activos, la existencia de estructuras Ni-Mo-S Tipo I o Tipo II depende de la interacción entre el Mo y el O de los grupos OH en la superficie de la alúmina. Las estructuras tipo II presentan una fase más activa que las tipo I; se

requiere una interacción más débil entre el Mo y el O para crear sitios Tipo II, mientras que se ha observado que en las estructuras tipo I el enlace con el soporte es de la forma Mo-O-Al, estos enlaces pueden ser rotos por altas temperaturas en la sulfuración, pero esto disminuye la dispersión de bordes de MoS₂ y es entonces necesario buscar procedimientos alternativos como el uso de aditivos o agentes quelantes para crear una interacción más débil entre el metal y el soporte. Se ha observado la formación de estructuras apiladas de MoS₂ en catalizadores que contienen sitios Tipo II, este apilamiento es una consecuencia negativa de interacciones más débiles entre el metal y el soporte, dado que sólo las capas superiores de las pilas de cristales tendrán expuestos sitios borde, éstos disminuirán en número, y son éstos mismos quiénes juegan un papel crítico en la HDS. [19]

En aplicaciones prácticas, los catalizadores NiMo tienen una mayor habilidad de hidrogenación para saturar el anillo aromático enlazado al azufre tiofénico, mientras los catalizadores CoMo presentan una mayor selectividad hacia la ruptura del enlace C-S sin la hidrogenación de los anillos vecinos. Para la HDS bajo presiones de H₂ más altas los catalizadores NiMo tienden a ser más activos que los CoMo, esta ventaja es más evidente en la desulfuración ultra profunda. [17]

El uso de fósforo como un aditivo para los catalizadores de hidrotratamiento es una alternativa para modular la acidez del catalizador, reduce la interacción entre el metal y el soporte y mejora la sulfuración de la fase activa. Se ha demostrado que el fósforo tiene diversos efectos, tales como mejorar la estabilidad de las soluciones de impregnación permitiendo una mejor dispersión de los metales en el soporte; inhibir la formación de especies inactivas entre el promotor y el soporte, como NiAl₂O₄, e incrementar la formación de iones Ni²⁺ octaédricos; modificar la fuerza y distribución de los sitios ácidos en la alúmina; mejorar la estabilidad térmica de la alúmina; inhibir la formación de coque durante las reacciones del

hidrotratamiento; incrementar la actividad de hidrodesintegración; cambiar la morfología de las especies activas (tamaño y apilamiento de los cristales MoS_2); disminuir la interacción entre el metal y el soporte; y modificar las propiedades texturales del catalizador. [20] Chicas [21] reportó que la incorporación de fósforo en catalizadores NiMo aumentó la actividad catalítica en 14% en la reacción de HDS, encontrando que un catalizador con 2.5% de fósforo en forma de P_2O_5 logra mejores conversiones para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

Inhibición por nitrógeno (HDN)

Ambas rutas de HDS son fuertemente inhibidas por la presencia de compuestos nitrogenados básicos, mientras que los compuestos no básicos tienden más a envenenar al catalizador, especialmente cuando el catalizador tiene un comportamiento más ácido (como zeolitas). También los compuestos no básicos pueden transformarse en compuestos básicos por hidrogenación en el reactor HDS.

Se ha sugerido que el factor geométrico es el responsable por la inhibición de compuestos nitrogenados [1]. Las aminas se adsorben de modo σ por medio de la interacción del par electrónico libre del nitrógeno con la superficie del catalizador, impidiendo que se lleve a cabo la adsorción plana π de las moléculas aromáticas DBT y 4,6-DMDBT y así su hidrogenación. La inhibición de la hidrogenación por compuestos nitrogenados resulta no sólo del bloqueo de los sitios HYD, pero también de la disminución de átomos de hidrógeno disponibles para la hidrogenación.

En el caso del carbazol se ha reportado que la ruta de reacción se lleva a cabo únicamente por vía de hidrogenación (HYD), siendo el primer compuesto de reacción el 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol y los compuestos finales desnitrogenados biciclohexilo, ciclohexilbenceno y ciclohexilhexano. [22] [Figura 3.9](#)

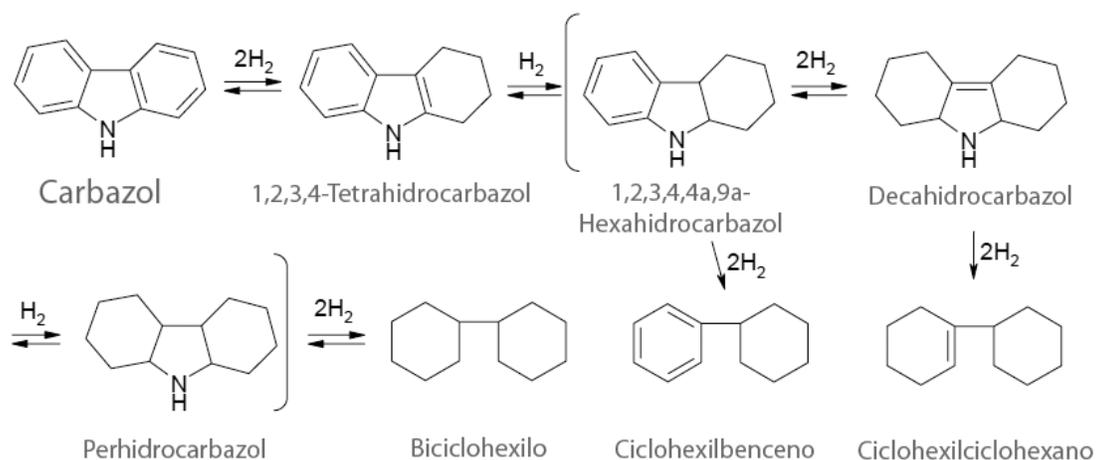


Figura 3.9 Ruta de reacción para la HYD de carbazol [23]

El efecto de inhibición por presencia de carbazol se da por la adsorción competitiva entre las moléculas de 4,6-DMDBT y carbazol sobre los sitios activos de HYD en la superficie del catalizador.

Caracterización de catalizadores.

Adsorción de CO y análisis por infrarrojo

En los catalizadores de molibdeno promovidos por níquel la fase activa es la fase mixta Ni-Mo-S soportada en alúmina de área específica alta. Es aceptado que las partículas están principalmente formadas de capas de MoS₂, con el promotor Ni localizado en los bordes (100)⁴. La actividad catalítica de estos catalizadores en reacciones de hidrotratamiento tales como HDS se relaciona usualmente con las vacantes aniónicas (sitios coordinativamente insaturados CUS) localizados en dichos bordes.

⁴ Notación de índices de Miller.

Una forma conveniente de caracterizar dichas vacantes es el uso de moléculas prueba, cuyo modo de adsorción está caracterizado por espectroscopia vibracional de infrarrojo. El monóxido de nitrógeno y el monóxido de carbono han sido los compuestos más ampliamente utilizados como moléculas prueba para los CUS de los catalizadores sulfurados. Después de la adsorción de dichas moléculas bajo el infrarrojo se observan ciertas bandas características que proveen información sobre el modo de adsorción e indirectamente sobre la naturaleza de los sitios. La cantidad de diferentes sitios donde las moléculas se adsorben puede estimarse por medio de la absorbancia. El monóxido de nitrógeno ha sido ampliamente empleado ya que presenta la ventaja de adsorberse fuertemente en la fase sulfurada, sin embargo, se ha reportado [1] que una oxidación parcial de la fase sulfurada puede ocurrir, incluso a bajas temperaturas, por lo que la confiabilidad en el uso de esta molécula puede ser cuestionada; en la literatura se han reportado desacuerdos por su uso. Por otro lado el monóxido de carbono no reacciona de manera desfavorable con la fase sulfurada si la adsorción se lleva a cabo a bajas temperaturas (temperatura de nitrógeno líquido)

Aunque la naturaleza y la localización de los sitios sobre los que se adsorbe el CO en la superficie catalítica aún están en debate, los resultados que arroja el análisis espectroscópico de infrarrojo sobre las bandas características demuestran que existe una relación directa de proporcionalidad entre las bandas asignadas a especies activas y la actividad catalítica de la fase sulfurada.

La adsorción de CO en la fase sulfurada de los catalizadores NiMo da lugar a cuatro bandas características en 2120, 2110, 2085 y 2060 cm^{-1} . La banda con el más alto número de onda (2120cm^{-1}) se asigna a la adsorción de CO en los bordes M (molibdeno) totalmente sustituidos (Figura 3.10) Otra banda se le superpone a ésta en $\sim 2117\text{cm}^{-1}$ debida también a sitios promovidos por Ni pero en los bordes parcialmente sustituidos y con una energía de adsorción menor. De

cualquier forma ambas bandas corresponden a la adsorción de CO en centros Ni en la fase Ni-Mo-S.

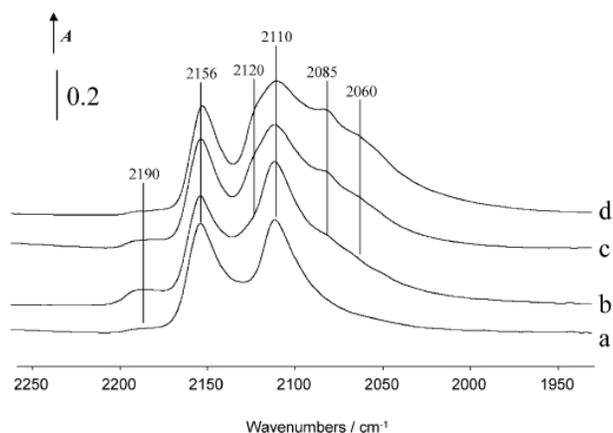


Figura 3.10 Ejemplos de espectros de adsorción de CO sobre catalizadores NiMoS [12].

La banda en 2110cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO en los bordes Mo no promovidos, sin embargo para el caso de la superficie NiMo la adsorción en centros Ni con número de coordinación 3 ($\text{Ni}_{3\text{c}}$) en bordes totalmente sustituidos y con número de coordinación 4 ($\text{Ni}_{4\text{c}}$) en bordes parcialmente sustituidos puede contribuir a esta banda con números de onda en 2101 y 2100cm^{-1} respectivamente. Tal contribución explica el que la banda $\approx 2100\text{cm}^{-1}$ tenga una intensidad constante independiente del contenido de Ni en la superficie.

La banda en 2085cm^{-1} se asigna a la superficie de centros de Ni puros, no coordinados con Mo, lo que indica que existe la formación de partículas NiS_x que disminuyen la concentración de centros NiMoS en la superficie.

Finalmente existe una amplia banda alrededor de 2060cm^{-1} y está asignada a la adsorción en sitios Mo de los bordes parcialmente sustituidos por Ni, se reportan bandas entre 2022 y 2050cm^{-1} para la adsorción de CO en centros Mo adyacentes a átomos Ni dependiendo de su coordinación ($\text{Ni}_{3\text{c}}$ o $\text{Ni}_{4\text{c}}$).

De esta forma es posible distinguir la adsorción de CO sobre sitios de Ni de la que se da en sitios de Mo en la vecindad de átomos de Ni, y de esta forma caracterizar los sitios activos de la superficie del catalizador.

Se espera de un catalizador NiMo soportado en alúmina que presente las bandas correspondientes a la adsorción de CO sobre el soporte (γ -Al₂O₃) en números de onda ~ 2200 - 2190 y $\sim 2156\text{cm}^{-1}$ debidas a la adsorción en los sitios ácidos de Lewis del Al³⁺ y a los puentes de hidrógeno que se crean entre el carbono y los grupos hidroxilos de la superficie. [24]

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

La SEM-EDS es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. Está basada en la investigación de la interacción de una fuente de excitación y la muestra. Las capacidades de caracterización de esta técnica son debidas en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo un conjunto único de picos en el espectro. El rayo incidente puede excitar a un electrón en un nivel interior, eyectándolo de su orbital mientras se crea un vacío electrónico donde estaba el electrón, un electrón de un orbital exterior ocupará la vacancia y la diferencia de energía se emitirá como un rayo-X, esta energía se mide con un espectrómetro de energía dispersiva. Dado que la energía es característica para cada par de orbitales, y para cada estructura atómica elemental de la cual fue emitida, es posible medir la composición elemental de la muestra a medir. [25]

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es una técnica que permite obtener imágenes de estructuras cristalográficas en una muestra a escala atómica; se basa en la interacción de haces de electrones de alta energía y una

muestra sólida y el contraste generado con electrones de baja energía y la muestra.

Cuando los electrones interactúan con los átomos del sólido pueden sufrir dos tipos de dispersión: dispersión elástica, que no involucra transferencia de energía del electrón al sólido, y dispersión inelástica, que involucra transferencia de energía al sólido. A partir de los patrones de dispersión de los electrones es posible crear una imagen de la superficie del sólido debido a que las estructuras cristalinas difractan a los electrones de manera geométrica, formando una dispersión coherente, siendo ésta la misma para el mismo sólido cristalino independientemente de la fuente de energía. [26]

El uso más amplio de la microscopia de transmisión en investigación catalítica es la medición de tamaño y distribución de partículas soportadas para determinar la dispersión de la fase activa (usualmente metálica). El poder de resolución de los instrumentos modernos permite, en principio, la detección de partículas pequeñas aisladas hasta 0.4 nm de tamaño, aunque la presencia del soporte muy frecuentemente incrementará el tamaño mínimo que puede ser detectado, este límite depende del contraste que puede obtenerse, en la imagen, entre las partículas y el soporte.

La distribución de partículas de las imágenes electrónicas se basa en tres consideraciones:

1. El tamaño de partícula es igual al tamaño medido en la micrografía, corregido por el aumento.
2. Para la medición de tamaños, la proporción del número de partículas observadas al número de partículas presentes es el mismo; y
3. El contraste proveniente del soporte no debe confundirse con el contraste procedente de otras partículas.

4.OBJETIVO E HIPÓTESIS

Objetivo

El objetivo de esta Tesis es analizar el efecto de inhibición en la hidrodesulfuración de 4,6 dimetildibenzotiofeno con catalizadores NiMo(X)P por la presencia de compuestos nitrogenados (carbazol).

Hipótesis

Las hipótesis de esta Tesis son las siguientes:

- Hay una relación entre la variación de la carga metálica en los catalizadores NiMo(X)P y el grado de inhibición que presentan para una misma concentración de nitrógeno⁵.
- Existe una relación directa entre el grado de inhibición de los catalizadores NiMo(X)P y la concentración de nitrógeno en la mezcla reaccionante

⁵ La variable x se refiere a la cantidad de átomos de Mo por nanómetro cuadrado de superficie de catalizador, en el presente trabajo se utilizaron valores de 3.5, 2.8 y 1.4 átomos de Mo por nanómetro cuadrado de superficie del catalizador.

5.DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describirán los métodos de análisis utilizados durante la experimentación de esta tesis, siendo estos, la síntesis de los catalizadores, la caracterización de sus superficies por fisisorción de nitrógeno, análisis elemental por SEM, análisis de la superficie por HRTEM, identificación de sitios activos por adsorción de CO y las pruebas catalíticas de los diferentes ensayos.

Síntesis de Catalizadores

Se modificó un soporte de alúmina comercial (Sasol 2,5/210) para tener un contenido de 4% peso de sílice en la superficie, en base a lo reportado como recubrimiento óptimo para el soporte [27] [21], siguiendo el procedimiento indicado en el Apéndice I.

Se prepararon tres catalizadores distintos con el soporte de alúmina modificada, teniendo como variable el número de átomos de Mo por área de superficie del soporte, siendo éstos de 1.4, 2.8 y 3.5 átomos de Mo por nm² de superficie del soporte. Para el promotor Ni se calculó una relación de $\frac{Ni}{Ni+Mo} = 0.3$ y la cantidad de fósforo presente se calculó como 2.5% en peso, relación que encontró Chicas [21] como óptima para la reacción HDS en presencia de carbazol. El procedimiento de preparación se detalla en el Apéndice II.

Los catalizadores se identificarán como NiMo(1.4)P, NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P para las cargas de 1.4, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de superficie respectivamente.

Fisisorción de nitrógeno: Análisis BET

Se llevó a cabo el análisis de isothermas de BET para evaluar el área específica del soporte modificado y de tamaño y distribución de poro, de los tres catalizadores preparados en un aparato Micromeritics Tristar Surface Area and Porosity

Analyzer, el análisis se llevó a cabo por fisisorción de nitrógeno, con muestras de 0.1g de sólido, a temperatura de nitrógeno líquido. Los sólidos (catalizadores y soporte) fueron pretratados a 277°C por 12 horas en vacío para asegurar que la superficie de los sólidos estuviera libre de gases adsorbidos, el pretratamiento se llevó a cabo en una estación Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System.

Sulfuración de los catalizadores

Dado que las reacciones de hidrodeshulfuración e hidrodeshnitrogenación se llevan a cabo sobre las superficies Ni-Mo-S del catalizador, es necesario que éste sea sulfurado para llevar a cabo la reacción.

Para la sulfuración, las muestras de catalizador se colocaron en un reactor tubular de lecho fijo y se sometieron a un flujo de 20mL/min de una mezcla H₂S en H₂ de 15%v/v a una temperatura de 400°C por 4h con una rampa de calentamiento 5°C/min. Posterior a la sulfuración las muestras se mantienen en una atmósfera inerte (nitrógeno) hasta el momento de la reacción. Los gases utilizados fueron provistos por Praxair.

Prueba de actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor por lotes con condiciones de HDS (320°C y 1200psi). Se realizó la evaluación para cada catalizador utilizando como mezcla de reacción sólo 4,6-DMDBT (1000ppm de S) y para evaluar el efecto de inhibición 4,6-DMDBT y carbazol (1000 ppm de S y 100ppm de N). Las soluciones para las reacciones se prepararon como se indica en el Apéndice III. El análisis de los productos se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP6890 series GC System, utilizando el programa de cómputo CHem Station Rev Ad0.002 [1757] de Agilent Technologies.

A partir de los resultados de la primera serie de datos se evaluaron las actividades de los catalizadores en las diferentes reacciones de acuerdo a lo indicado en el Apéndice IV. En base a los resultados se calculó un grado de inhibición como sigue [22]:

$$\Phi = \frac{k_{4,6-DMDBT} - k'_{4,6-DMDBT}}{k_{4,6-DMDBT}} \quad 5.1$$

Donde:

Φ : Grado de inhibición

$k_{4,6-DMDBT}$: constante de rapidez de la HDS de 4,6-DMDBT

$k'_{4,6-DMDBT}$: constante de rapidez de la HDS de 4,6-DMDBT inhibida.

De la comparación de grados de inhibición de cada uno de los catalizadores se seleccionó el que presentó el menor grado de inhibición para una segunda serie de ensayos variando la concentración de nitrógeno (80, 100 y 150 ppm) presente como carbazol, y con 1000 ppm de S como 4,6-DMDBT, analizando el efecto de inhibición debido al cambio en la carga de nitrógeno. El cálculo de la actividad y el grado de inhibición fue calculado como se describe en el Apéndice IV.

La selectividad de la ruta de HDS (HYD/DDS) se calculó para todos los ensayos de actividad de acuerdo a lo expuesto en el Apéndice V.

Adsorción de CO

Se llevó a cabo la identificación de sitios activos en los catalizadores en fase sulfurada utilizando la prueba de adsorción de CO y análisis por infrarrojo, en un espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR Thermo Scientific. Las muestras fueron pastillas de catalizador de entre 10 y 15 mg preparadas a partir de polvo fino de catalizador sometidas a una presión de 5 TON/cm² durante 15s. Las pastillas fueron sulfuradas bajo las mismas condiciones especificadas en la sección *Sulfuración de los Catalizadores*. Previo al análisis las pastillas se sometieron a un tratamiento térmico a presión de alto vacío a 400°C durante 2 horas para

asegurar que no existieran gases adsorbidos sobre la superficie, en una línea alto vacío. Posteriormente se realizó la adsorción de CO a temperatura de nitrógeno líquido sobre las pastillas hasta una presión de 1 Torr y éstas se sometieron al análisis de infrarrojo. Los datos obtenidos se trabajaron con el programa de cómputo OMNIC para obtener las curvas de adsorción y posteriormente con el programa de cómputo Peak-Fit de Systat Software Inc., se llevó a cabo el análisis de las bandas por medio del algoritmo de deconvolución por transformada de Fourier para identificar las bandas características a la fase sulfurada Ni-Mo-S y su intensidad. Previo al análisis se normalizaron las intensidades reportadas a una masa de 1mg de pastilla, ya que la masa de catalizadores es diferente principalmente por la diferencia de carga de Mo y Ni en el soporte, para poder evaluarlas conjuntamente. Se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR Thermo Scientific haciendo análisis de 100 barridos con una resolución de 4cm^{-1}

Análisis Elemental por microscopía electrónica de Barrido

La identificación de elementos presentes en la superficie de los catalizadores en fase oxidada se llevó por microscopía electrónica de barrido, con apoyo del laboratorio de microscopía de la Facultad de Química en un equipo JEOL-JSM-5900-LV de microanálisis EDS Oxford operado a 20kw de potencia.

Morfología de las superficies catalíticas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Se identificó la morfología de las superficies de los catalizadores por medio de ensayos de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para los dos catalizadores más activos en fase sulfurada. La experimentación se llevó a cabo con apoyo del laboratorio de microscopía de la Facultad de Química en un equipo JEOL-2010.

6.RESULTADOS

Análisis de composición de elementos de los catalizadores.

De los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se obtiene una distribución promedio por elemento de la superficie del catalizador a partir de la lectura de 60 puntos para cada uno de ellos, los resultados se presentan a continuación.

Tabla 6.1 Distribución elemental de las superficies de los catalizadores, relación Ni/Ni+Mo

Catalizador	%Atómico						Ni/Ni+Mo
	O	Al	Si	P	Ni	Mo	
1.4átMo	62.61	34.55	0.96	0.43	0.51	0.95	0.35
2.8átMo	64.11	31.52	0.89	0.37	0.95	2.15	0.31
3.5átMo	65.23	29.39	0.81	0.48	1.15	2.95	0.28

Se observa que la relación 0.3 entre los átomos de níquel y la suma de átomos de níquel y molibdeno se mantiene cercana al valor teórico.

También del análisis SEM se obtiene el porcentaje másico de la composición de la muestra, siendo posible a partir de estos datos calcular cuál es la carga metálica de los catalizadores, de la siguiente manera:

$$C_M = \frac{g_{Mo}}{100g_{Cat}} \times \frac{1mol_{Mo}}{95.96g_{Mo}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}_{Mo}}{1mol_{Mo}} [=] \frac{\text{átomos}_{Mo}}{g_{Cat}}$$

Las cargas metálicas de los catalizadores calculadas a partir del análisis SEM son las siguientes:

Tabla 6.2 Carga metálica de los catalizadores

	%Mo [g _{Mo} /100g _{Cat}]	C _m × 10 ⁻²⁰ [átomos _{Mo} /g _{Cat}]
NiMo(1.4)P	4.32	2.71
NiMo(2.8)P	9.40	5.90
NiMo(3.5)P	12.67	7.95

Área específica del soporte y los catalizadores

A partir del análisis BET aplicado primero al soporte modificado y posteriormente a los catalizadores se obtuvieron las áreas específicas de cada uno de ellos, se reportan en la Tabla 6.3

Tabla 6.3 Áreas específicas del soporte y catalizadores

Catalizador	S [m ² /g]
Soporte	209
NiMo(1.4)P	193
NiMo(2.8)P	177
NiMo(3.5)P	172

A partir de esto se puede ver que existe una relación inversamente proporcional ($R^2=0.9809$) entre el área específica de los catalizadores, y soporte, y la carga metálica que contienen, esto se ve más claramente en la Figura 6.1

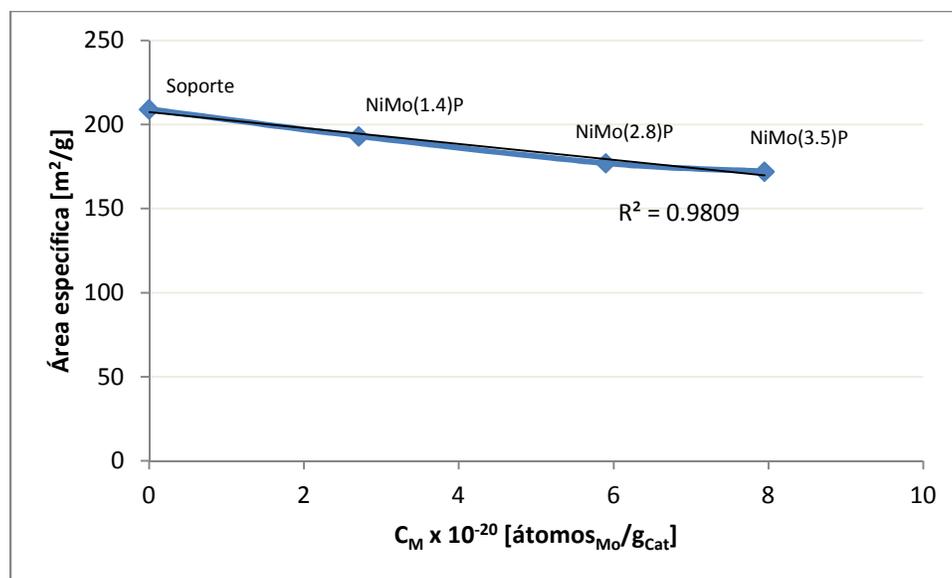


Figura 6.1 Relación de áreas específicas vs. Carga metálica de los catalizadores

Se observa que después de la impregnación la pérdida de área superficial es significativa, ya que para los catalizadores NiMo(1.4)P, NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P

la pérdida de área es del 7.57%, 14.95% y 17.52% respectivamente. Sin embargo las áreas específicas de cada catalizador son considerables comparadas con la alúmina, todas superiores a los 170 m²/g.

Diámetro y volumen de poro

A partir de los ensayos de adsorción de nitrógeno, también se obtuvieron resultados sobre el diámetro y volumen de poro para cada uno de los catalizadores. La Figura 6.2 presenta el comportamiento del tamaño de poro con respecto a la carga metálica de los catalizadores.

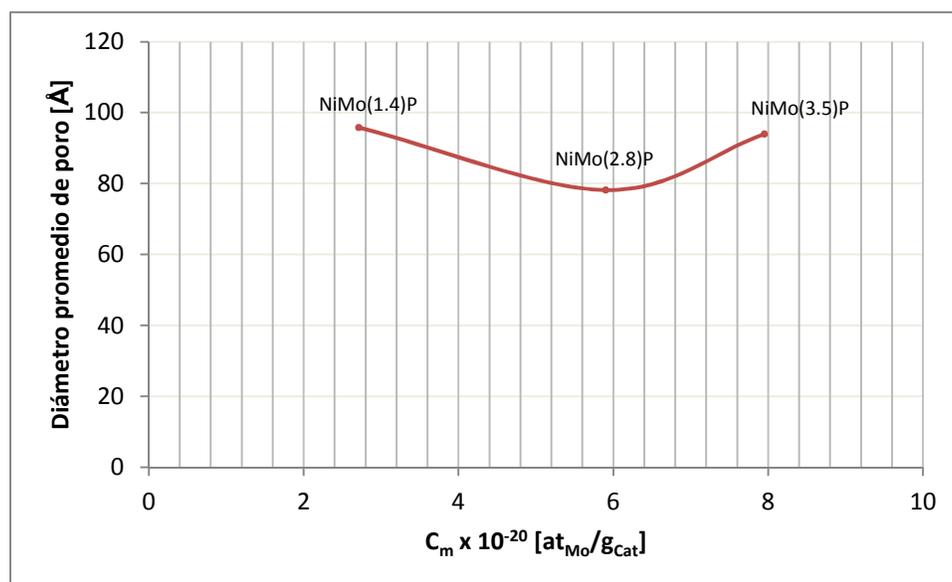


Figura 6.2 Tamaño promedio de poro vs carga metálica del catalizador.

Se observa de la Figura 6.2 un comportamiento peculiar, se esperaría que el tamaño de poro disminuyera a mayor carga metálica, como sucede al aumentar la carga de 1.4 a 2.8 átomos de Mo/nm², sin embargo éste aumenta para la carga de 3.5 átomos de Mo/nm², esto pudiera deberse a que la distribución del metal sobre la superficie es mejor para los primeros dos catalizadores (1.4 y 2.8) que para el tercero (3.5), pudiendo también significar que el metal se está aglomerando sobre

el tercer catalizador, dejando una mayor área desprovista del metal, al presentar apilamiento, y por lo mismo no ocupando el espacio de los poros.

En la [Figura 6.3](#) se muestra la relación entre el volumen de poro y la carga metálica, se observa que se mantiene la misma tendencia que con el tamaño de poro, confirmando que los poros no están siendo ocupados en la misma proporción por el metal en el tercer catalizador.

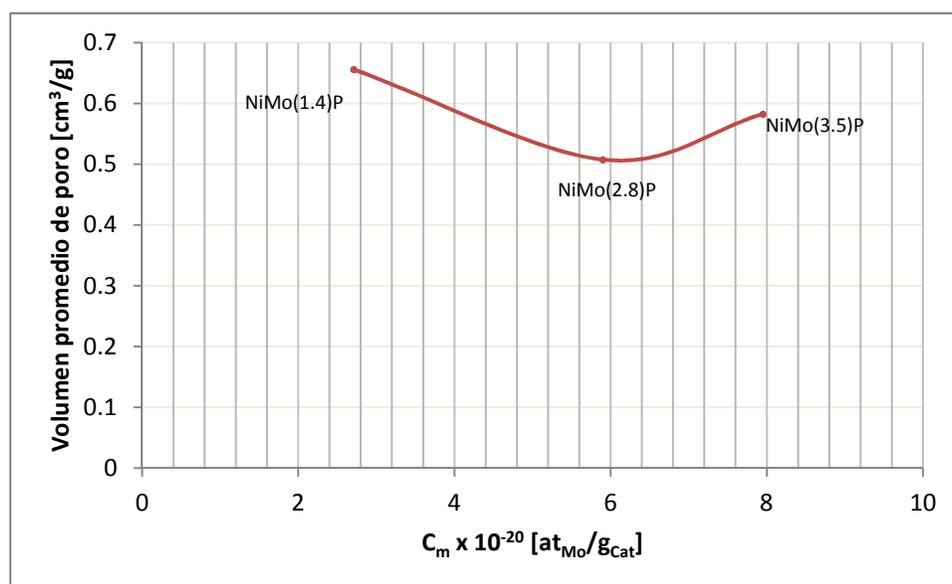


Figura 6.3 Volumen de poro vs. Carga metálica en los catalizadores

Actividad de los catalizadores no inhibidos

A continuación se presenta un resumen de los cálculos para las actividades catalíticas de las reacciones no inhibidas con los tres catalizadores, variando la carga metálica, para una misma concentración de azufre (1000ppm). Las reacciones se llevaron a cabo en reactores por lotes en condiciones de 320°C de temperatura y 1200 psi de presión.

Al compararse la actividad contra la carga metálica se observa que no existe una relación directamente lineal, sin embargo se observa que la actividad tiende a

decrecer mientras mayor es la carga metálica en el catalizador, siendo notable que el valor de la constante decrece más entre las cargas de los catalizadores NiMo(1.4)P y NiMo(2.8)P, que entre las cargas de los catalizadores NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P, lo anterior sugiere la posibilidad de que la actividad decrezca incluso menos para un catalizador con mayor carga metálica que el NiMo(3.5)P (Figura 6.4). Este comportamiento se asocia a la pérdida de dispersión al aumentar la carga metálica en el catalizador, como se corroborará más adelante en las pruebas de caracterización.

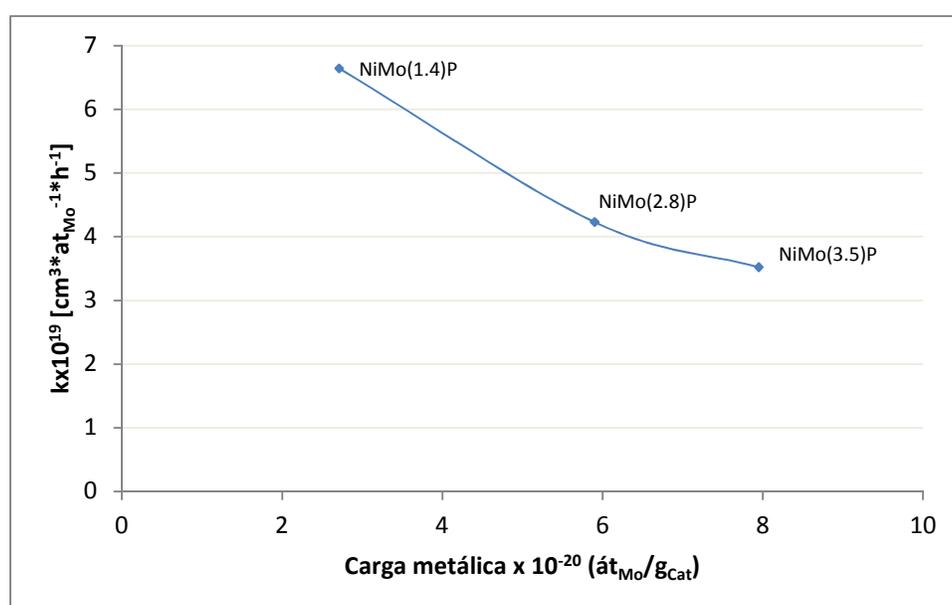


Figura 6.4 Constante de reacción vs carga metálica, catalizadores no inhibidos, con 1000ppm de azufre a 320°C y 1200psi.

Selectividad de HDS en ensayos no inhibidos

De la evaluación de selectividad por el método, indicado en el Apéndice V, se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Selectividad de HDS reacciones no inhibidas al 30% de conversión de 4,6-DMDBT

Catalizador	k_{HYD}/k_{DDS}
NiMo(1.4)P	3.71
NiMo(2.8)P	5.86
NiMo(3.5)P	3.06

Los cambios en selectividad observados en la Tabla 5.4 se explican considerando que para el catalizador con menor carga metálica (1.4 át Mo/nm²) se tiene la mejor dispersión ($f_{Mo}=0.24$, $\underline{L}=52.37$ Å, $\underline{N}=3.55$ capas) por lo que se puede decir que en este catalizador se tiene un gran número de sitios de esquina mismos que contribuyen o son los responsables de la formación de productos de DDS. En el caso del catalizador con 2.8 átomos/nm² hay un aumento en el apilamiento y longitud del cristalito de MoS₂ y una disminución en la dispersión ($f_{Mo}=0.14$, $\underline{L}=85.08$ Å, $\underline{N}=5.13$ capas) por lo que la selectividad hacia la ruta de DDS disminuye aumentando la relación de HYS/DDS.

Por último el catalizador con la mayor carga metálica presenta pérdida de dispersión. Para esta muestra no se hizo el análisis de HRTEM pero esta conclusión se da en base a los resultados de adsorción de CO donde se observó formación de NiS₂.

Actividad de los catalizadores inhibidos y grado de inhibición

En seguida se muestra un resumen de la actividad de los catalizadores en presencia del inhibidor, todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una misma concentración de azufre (1000ppm) y de nitrógeno (100ppm).

Existe una relación más pronunciada hacia la disminución de la actividad para mayores cargas metálicas de los catalizadores que en las reacciones no inhibidas, esto se puede ver claramente en la [Figura 6.5](#) donde parece incluso existir una

tendencia lineal inversa entre la carga metálica y la actividad de la reacción inhibida.

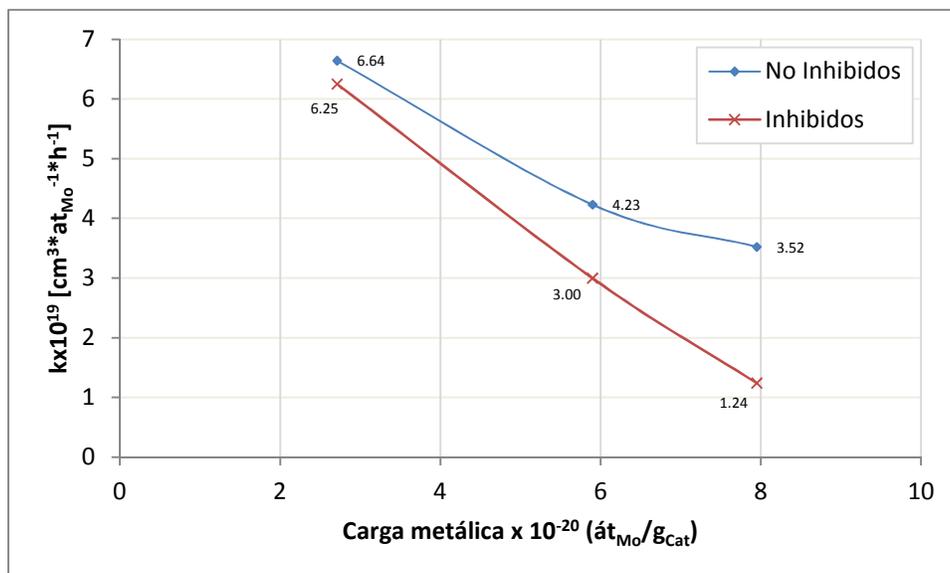


Figura 6.5 Constante de reacción vs carga metálica, catalizadores inhibidos, con 1000 ppm de azufre, 100ppm de nitrógeno, a 320°C y 1200 psi.

El grado de inhibición se calculó conforme a la Ecuación 4.1, los resultados se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 Grado de inhibición de los catalizadores

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
Φ	5.79%	29.05%	64.86%

Se nota que el grado de inhibición crece considerablemente mientras mayor es la carga metálica en el catalizador, siendo de más de la mitad para el catalizador con mayor carga metálica, NiMo(3.5)P, y de casi una tercera parte para el catalizador NiMo(2.8)P.

Selectividad de HDS en ensayos inhibidos

Al igual que para las reacciones no inhibidas se evaluó la selectividad de las reacciones, también utilizando el método descrito en el Apéndice V. Los resultados se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Selectividad de HDS de reacciones inhibidas al 30% de conversión de 4,6-DMDBT

Catalizador	k_{HYD}/k_{DDS}
NiMo(1.4)P	1.56
NiMo(2.8)P	2.58
NiMo(3.5)P	1.50

Comparando estos valores de selectividad con los obtenidos para las reacciones no inhibidas, se ve que se mantiene la tendencia presentada en los ensayos sin inhibición, siendo esta relación la siguiente: $NiMo(2.8)P > NiMo(1.4)P > NiMo(3.5)P$

Aplicando un criterio similar al grado de inhibición (Ecuación 4.1) podemos evaluar qué tanto se está inhibiendo la ruta de hidrogenación por la presencia de un compuesto nitrogenado. Los resultados se presentan en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Grado de inhibición de la Selectividad

Catalizador	$(k_{HYD}/k_{DDS})_{no\ inhibida}$	$(k_{HYD}/k_{DDS})_{inhibida}$	Φ
NiMo(1.4)P	3.71	1.56	57.95%
NiMo(2.8)P	5.86	2.58	55.97%
NiMo(3.5)P	3.06	1.5	50.98%

De estos últimos resultados se observa que la selectividad se ve inhibida de forma similar para los catalizadores NiMo(1.4)P y NiMo(2.8)P, siendo aproximadamente 7% menor el grado de inhibición para el catalizador NiMo(3.5)P comparado con los otros dos.

Si se considera que la constante de rapidez de HDS es la suma de las constantes de hidrogenación y desulfuración directa, podemos calcular independientemente, de forma algebraica (Apéndice V.), los valores de las constantes de HYD y DDS, en la reacción inhibida y no inhibida. Los resultados se presentan en la Tabla 6.8

Tabla 6.8 Constantes de rapidez para DDS y HYD de los ensayos inhibidos y no inhibidos, presentando también el grado de inhibición de cada ruta.

Catalizador	No inhibidas		Inhibidas		Φ_{DDS}	Φ_{HYD}
	$k_{DDS} \times 10^{19}$ [cm ³ at _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹]	$k_{HYD} \times 10^{19}$ [cm ³ at _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹]	$k_{DDS} \times 10^{19}$ [cm ³ at _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹]	$k_{HYD} \times 10^{19}$ [cm ³ at _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹]		
NiMo(1.4)P	1.41	5.23	2.44	3.81	-73.12%	27.21%
NiMo(2.8)P	0.62	3.61	0.84	2.16	-35.79%	40.22%
NiMo(3.5)P	0.87	2.65	0.50	0.74	42.80%	71.96%

En la tabla 5.8 se observa que el efecto de inhibición afecta tanto a la ruta DDS como a la ruta HYD, sin embargo es más importante e implica menor actividad en todos los casos para la ruta de hidrogenación⁶, esto concuerda con la literatura [22, 23], que indica que la HDN se lleva a cabo por la ruta de hidrogenación; por lo que se comprueba que existe una reacción competitiva entre la HDN y la HDS por ésta. Resulta interesante el hecho de que independientemente de que la constante de rapidez total se ve inhibida, la ruta DDS se ve favorecida en los catalizadores NiMo(1.4)P y NiMo(2.8)P, esto posiblemente por la adsorción competitiva entre el 4,6-DMDBT y el carbazol por sitios de HYD, por lo se promueve la adsorción sobre sitios de DDS (sitios no ocupados por carbazol) al haber más 4,6-DMDBT no adsorbido. En el caso del catalizador NiMo(3.5)P se observa que ambas rutas se ven inhibidas de manera importante, siendo la ruta HYD la que se ve mayormente afectada.

⁶ El grado de inhibición está calculado tomando como base los valores de k de los ensayos no inhibidos, por lo que un grado de inhibición negativo implicaría que la ruta está siendo promovida, y viceversa, un valor positivo implicaría menor actividad.

Comparando el grado de inhibición total (HDS) y el grado de inhibición de la ruta de hidrogenación (HYD) se observa la misma tendencia de inhibición en los tres catalizadores (NiMo(3.5)P>NiMo(2.8)P>NiMo(1.4)P), siendo siempre mayor la inhibición de la ruta HYD que la de la reacción total HDS. Tabla 6.9

Tabla 6.9 Comparación de grado de inhibición total HDS y de la ruta de hidrogenación HYD.

Catalizador	Φ_{HDS}	Φ_{HYD}
NiMo(1.4)P	5.79%	27.21%
NiMo(2.8)P	29.05%	40.22%
NiMo(3.5)P	64.86%	71.96%

Efecto de inhibición por carga de nitrógeno

En los resultados de los ensayos con respecto a la carga metálica se observa que el catalizador que presenta el mejor desempeño es NiMo(1.4)P, por ello fue este catalizador seleccionado para continuar con las pruebas de inhibición, ahora variando la concentración de nitrógeno en la mezcla de reacción en 80, 100 y 150 ppm de nitrógeno, presente como carbazol.

Se llevaron a cabo ensayos de actividad en reactores por lotes, con las concentraciones de nitrógeno indicadas, presente como carbazol. Las condiciones de las reacciones fueron 320°C de temperatura y 1200psi de presión. La evaluación de las constantes de rapidez se hizo utilizando el método indicado en el Apéndice IV. La Figura 6.6 muestra la relación entre las constantes de rapidez y la carga de nitrógeno presente como carbazol.

De los resultados se observa que la carga de nitrógeno tiene una relación inversa con la constante de rapidez de HDS, siendo mayor el valor de la constante a menores cargas de nitrógeno presente en la mezcla de reacción.

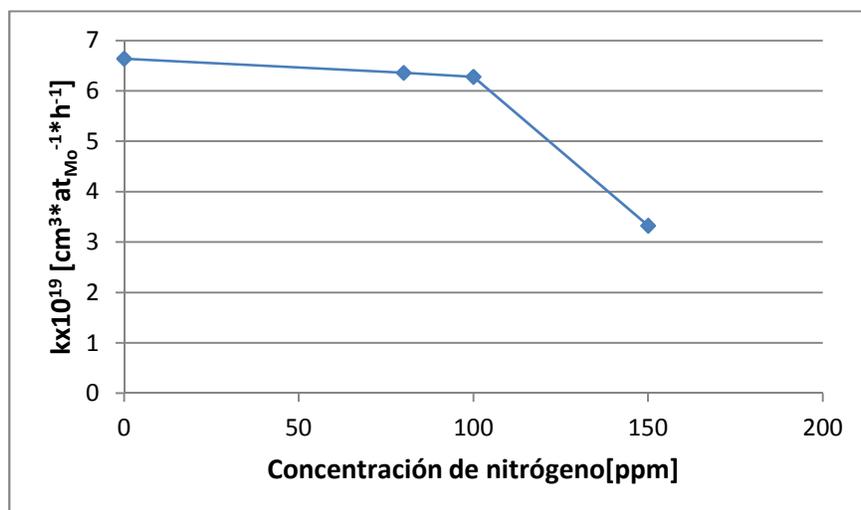


Figura 6.6 Constante de reacción vs concentración de nitrógeno, ensayos con catalizador NiMo(1.4)P, con 1000ppm de azufre a 320°C y 1200psi.

El grado de inhibición de estos ensayos se calculó de acuerdo a la Ecuación 4.1 los resultados se reportan en la Tabla 6.10, se observa que a concentraciones de 80 y 100 ppm de nitrógeno prácticamente no hay un efecto de inhibición con el aumento en la concentración de nitrógeno en la mezcla de reacción, sin embargo con 150 ppm el grado de inhibición es bastante importante siendo casi de la mitad del valor de la constante de rapidez de reacción que se observa sin presencia de nitrógeno. Lo anterior puede explicarse considerando que a cargas mayores de 150 ppm de nitrógeno, el efecto de adsorción competitiva es más pronunciado ocupando rápidamente los sitios activos del catalizador.

Tabla 6.10 Grado de inhibición. Ensayos con diferentes cargas de nitrógeno.

80 ppm N	100 ppm N	150 ppm N
4.50%	5.78%	49.89%

La selectividad de la ruta de reacción se calculó de acuerdo al método indicado en el Apéndice V. Los resultados se observan en la Tabla 6.11. Se observa que la selectividad es afectada casi igualmente para los tres ensayos, esto debido a que no existe una diferencia importante entre los valores calculados para las diferentes concentraciones evaluadas.

Tabla 6.11 Selectividad de la ruta HYD/DDS para los ensayos con diferente carga de nitrógeno.

0 ppm N	80 ppm N	100 ppm N	150 ppm N
3.71	2.43	2.30	2.26

HDN de carbazol

A partir de los resultados de las evaluaciones catalíticas se calcularon las constantes de rapidez asociadas a la reacción HDN de carbazol, por el método indicado en el apéndice IV. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 6.12 Constantes de rapidez para la HDN de carbazol

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
$k \times 10^{19} [=] \text{cm}^3 \text{at}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$	11.92	5.30	2.11

Se observa que también para esta reacción es mayor la actividad del catalizador NiMo(1.4)P en comparación con los otros catalizadores; también es evidente que las constantes son casi del doble del valor de la constante de HDS, es decir la HDN se ve favorecida, como se observa en la Tabla 6.13:

Tabla 6.13 Comparación de constantes de rapidez HDN y HDS

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
k_{HDN}	11.92	5.30	2.11
k_{HDS}	6.25	3.00	1.24
$k_{\text{HDN}}/k_{\text{HDS}}$	1.91	1.77	1.70

Las constantes de rapidez de carbazol en los ensayos con diferente carga de nitrógeno se presentan a continuación:

Tabla 6.14 Constantes de rapidez para la HDN de carbazol con diferentes cargas de nitrógeno, catalizador NiMo(1.4)P

	80 ppm N	100 ppm N	150 ppm N
$k \times 10^{19} [=] \text{cm}^3 \text{at}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$	11.86	11.92	3.82

Se observa que la constante es muy similar para los ensayos con 80 y 100 ppm de nitrógeno presente como carbazol, sin embargo es mucho menor para el ensayo con 150 ppm, a la auto-inhibición de la reacción HDN por competencia con sus productos por los sitios de hidrogenación, o al envenenamiento del catalizador. Lo anterior concordaría con lo observado en cuanto al grado de inhibición para la reacción de HDS a esta misma concentración de nitrógeno, sin embargo hace falta experimentación para conocer más a fondo la naturaleza de este resultado.

Ensayos de adsorción de CO

Los ensayos de adsorción de CO sobre la fase sulfurada de los catalizadores se realizaron con pastillas de aproximadamente el mismo espesor y diámetro, aplicando pulsos de CO hasta llegar a una presión de equilibrio en el sistema. En la [Figura 6.7](#) se presentan los espectros de absorción normalizados (para una misma masa) para los tres catalizadores, en ellas se aprecia claramente que la intensidad de las bandas correspondientes a CO adsorbido en sitios del soporte del catalizador ($2190-2156\text{cm}^{-1}$) disminuye de manera importante para el catalizador con más carga de Mo, por el contrario la banda asociada a sitios promovidos ($\sim 2120\text{cm}^{-1}$) aumenta de manera apreciable, se observa también un aumento importante en la banda correspondiente a los sitios Mo no promovidos ($\sim 2110\text{cm}^{-1}$) siendo muy evidente para el catalizador NiMo(3.5)P que es el que tiene la mayor carga de Mo. También se observa que para mayores cargas de Mo, existe un aumento proporcional en la banda asociada a sitios NiS_x lo que indica que al haber también mayor cantidad de Ni disperso existe una mayor posibilidad que se asocie al azufre lejos de la vecindad de los centros de Mo.

Las deconvoluciones obtenidas del análisis de las bandas de absorción con el programa de cómputo Peak-Fit®, para los tres catalizadores se presentan en el Apéndice VI. A partir de este análisis se obtuvieron los valores numéricos del área bajo la curva de los picos que corresponden a cada banda característica. Se

observa cierto desplazamiento de la posición de las bandas considerando el número de onda que se ha reportado en la literatura [24], sin embargo, también se reporta que estas posiciones pueden estar ligeramente desplazadas. Los valores de porcentajes de áreas correspondientes a las diferentes bandas de cada catalizador se reportan en la Tabla 6.15.

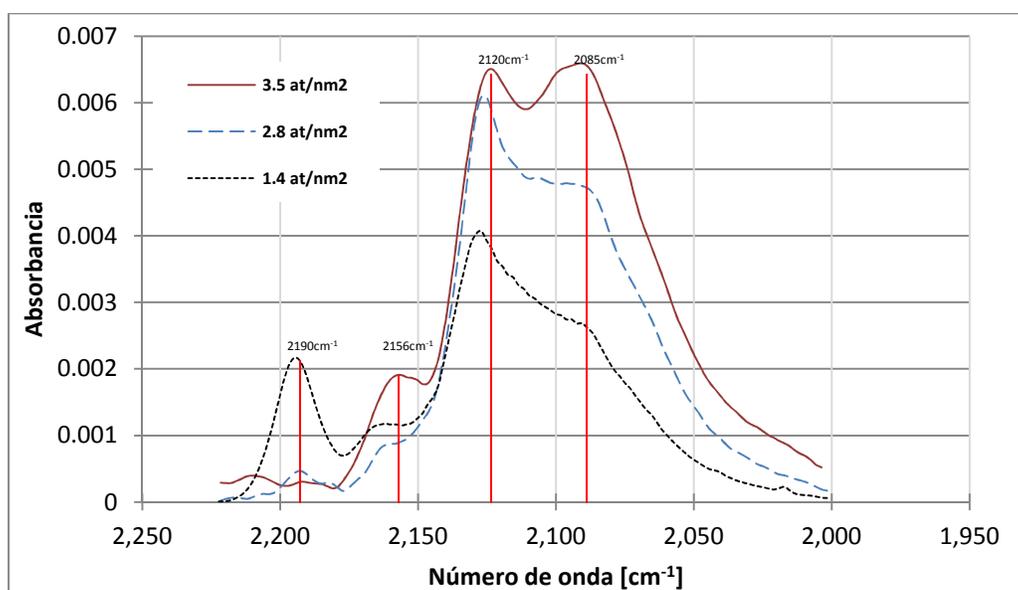


Figura 6.7 Espectros FTIR de CO adsorbido para catalizadores sulfurados NiMo(X)P

Tabla 6.15 Porcentaje de áreas de los sitios de adsorción, del análisis de adsorción de CO.

Sitio de adsorción	Número de onda [cm ⁻¹]		% de Área		
	Literatura	Promedio	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
Mo en vecindad de Ni	2060	~2063	7.45	13.28	15.16
NiS _x	2085	~2087	16.70	24.84	29.73
Mo no promovido	2110	~2108	19.61	22.18	20.56
Ni-Mo-S	2120	~2127	29.79	33.34	27.70
Al ³⁺	2156	~2159	10.16	4.54	6.86
OH ⁻	2190	~2194	16.28	1.82	0.00

A partir del área bajo la curva se realizó la comparación numérica de proporcionalidad entre las áreas de los sitios activos (2110 y 2120 cm⁻¹), y los no activos (2085, 2056 y 2190 cm⁻¹); y de los sitios activos promovidos (2120 cm⁻¹) y

los no promovidos (2110 cm^{-1}). Estos valores se compararán con los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica. Los parámetros de comparación entre las actividades serán:

$$\% \text{Sitios catalíticos totales} = \% \text{NiMoS}_{\text{sustituido}} + \% \text{NiMoS}_{\text{semi-sustituido}} + \% \text{MoS}_2 \quad 6.1$$

$$\text{Sitios promovidos} = \% \text{NiMoS} \quad 6.2$$

$$\text{Sitios no promovidos} = \% \text{MoS}_2 \quad 6.3$$

A partir de esto, se obtiene el porcentaje de número de sitios comparativo, mismo que se presenta en la

Tabla 6.16.

Tabla 6.16 Comparación del porcentaje de sitios a partir del área bajo la curva de las bandas IR asociadas a cada sitio

Tipo de Sitio	% de Área		
	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
Promovidos	37.24	46.62	44.08
No Promovidos	19.61	22.18	19.63
Totales	56.85	68.80	63.71

Al normalizar el área de los picos obtenidos del análisis, asociados a cada tipo de sitio, con respecto a la carga metálica de los catalizadores, es posible comparar la constante de rapidez, también referida a la carga metálica, con cada uno de los tipos de sitios; lo anterior debido a la premisa de que el área de los picos es directamente proporcional al número de sitios presentes en el catalizador. Esos da una idea de la relación entre las constantes de rapidez y el tipo de sitios. La normalización se hace de acuerdo a la ecuación $A' = \frac{A}{Cm}$ 6.4:

$$A' = \frac{A}{C_m} \quad 6.4$$

Donde:

A' : área normalizada [at Mo^{-1}]

A: área de pico referida a 1 mg de catalizador [mg^{-1}]

C_m : carga metálica del catalizador [$\text{átomos}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{Cat}}$]

La Tabla 6.17 presenta la relación de áreas obtenidas a partir del manejo de los espectros con el programa de cómputo, así como los datos resultantes de aplicar la corrección de la ecuación $A' = \frac{A}{C_m}$ 6.4.

Tabla 6.17 Área de los picos del espectro de absorción con la normalización por carga metálica.

Sitio de adsorción	Área de los picos [$\mu\text{a}/\text{mg}$]			Absorbancia/ $\text{at}_{\text{Mo}} \times 10^{20}$		
	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
Mo en vecindad de Ni	0.024	0.051	0.070	8.672	8.598	8.811
NiS _x	0.053	0.095	0.137	19.438	16.082	17.284
Mo no promovido	0.062	0.085	0.095	22.823	14.358	11.956
Ni-Mo-S	0.094	0.127	0.128	34.666	21.589	16.103
Al ³⁺	0.032	0.017	0.032	11.825	2.942	3.986
OH ⁻	0.051	0.007	0.000	18.949	1.175	0.000

Al relacionar los datos presentados en la Tabla 6.17 con las constantes de rapidez obtenidas para los ensayos no inhibidos (Figura 6.8), se observa un comportamiento lineal tanto para las áreas normalizadas de los sitios de Mo no promovidos, como de los sitios Ni-Mo-S, siendo la correspondiente a estos últimos de pendiente visiblemente mayor. Considerando la proporcionalidad entre el número de sitios y el área de la banda IR en el análisis del espectro, asociando cada tipo de sitio con el número de onda de la banda característica [24], se sugiere que existe una relación directa entre el número de sitios Ni-Mo-S y la constante de rapidez de la reacción de HDS. Es también importante notar que los sitios correspondientes a átomos de Mo en vecindad de Ni no cambian representativamente entre los

catalizadores, referidos a la carga, por lo que podemos decir que no influyen en la diferencia de las constantes de rapidez de los catalizadores.

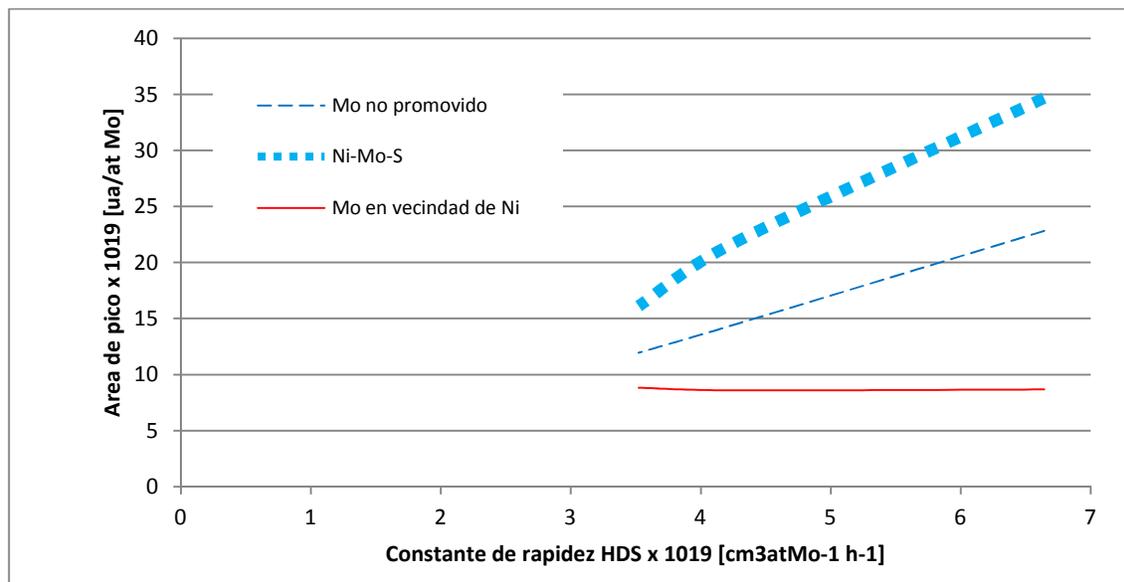


Figura 6.8 Comparación de áreas bajo la curva de las bandas IR y constante de rapidez de HDS.

Comparando las constantes de rapidez separadas (HYD y DDS) de los ensayos no inhibidos contra los sitios activos de los catalizadores, se observa que sólo la ruta de hidrogenación tiene una relación directa con los sitios promovidos (Ni-Mo-S), siendo la relación lineal, por esto se puede decir que la actividad de hidrogenación depende directamente del número de sitios promovidos en el catalizador [Figura 6.9](#).

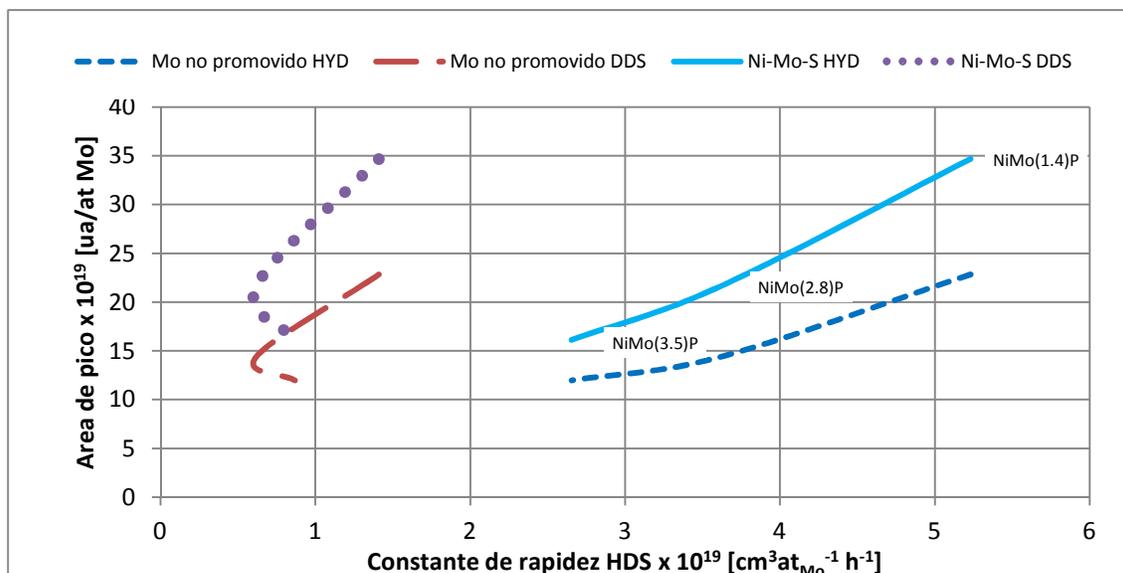


Figura 6.9 Comparación de constantes de rapidez de HYD y DDS contra el área normalizada de la banda de IR.

Al comparar exclusivamente las constantes de rapidez en la ruta de hidrogenación entre los ensayos inhibidos y no inhibidos se observa que la relación de proporcionalidad se conserva, sin embargo se observa que la tendencia se curva para los diferentes valores de área de bandas IR, esto debido a que el grado de inhibición de la ruta de HYD es diferente para cada uno de los catalizadores. Esta comparación se presenta en la Figura 6.10.

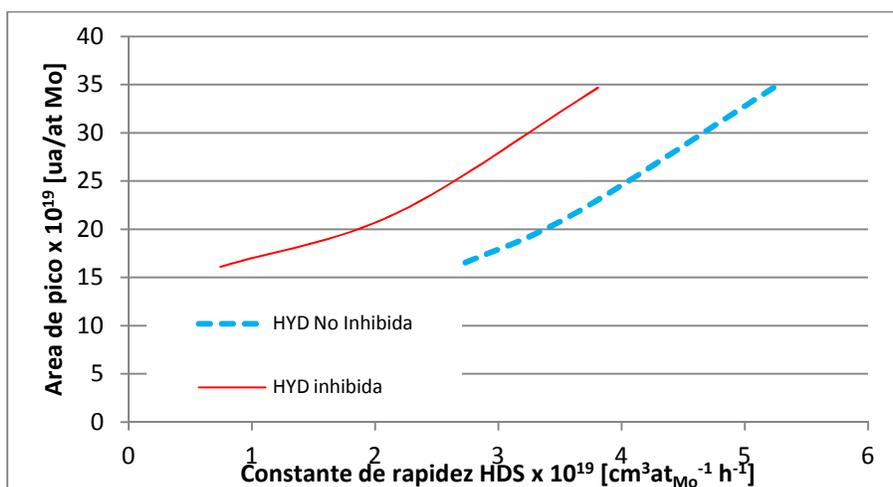


Figura 6.10 Comparación de la constante de rapidez de la ruta HYD con respecto al área de banda IR, ensayos inhibidos y no inhibidos.

Al comparar las constantes de rapidez de las reacciones de HDN contra el área de pico asociado a los sitios Ni-Mo-S, se observa que existe una relación lineal entre

los sitios promovidos y la constante de actividad de HDN, lo que apoya la hipótesis de que son éstos los sitios responsables de las reacciones de hidrogenación. [18]

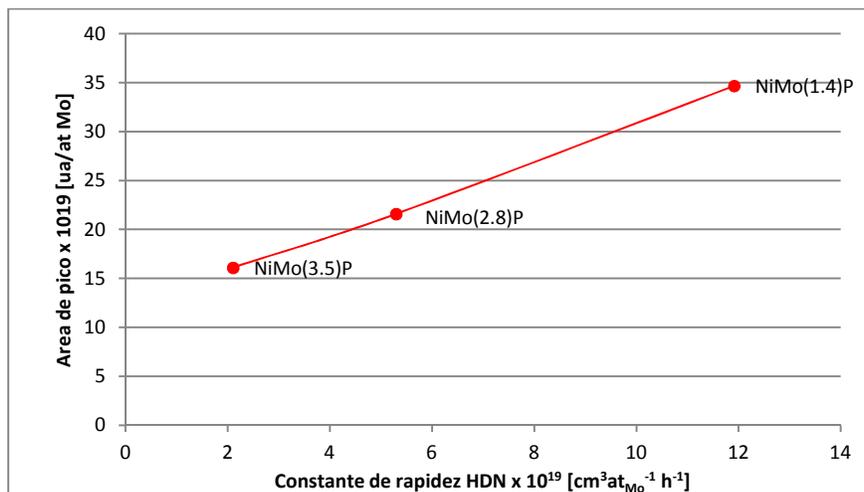


Figura 6.11 Comparación de la constante de rapidez de HDN contra el área de pico de los sitios Ni-Mo-P en la superficie de los catalizadores.

Morfología de la superficies catalíticas por HRTEM

Se llevaron a cabo ensayos de HRTEM para los dos catalizadores que presentaron una mayor actividad, NiMo(1.4)P y NiMo(2.8)P; se descartó el catalizador NiMo(3.5)P por la alta dispersión de sitios NiS_x encontrada en los ensayos de adsorción de CO, que indica una pobre distribución de cristalitas Ni-Mo-S.

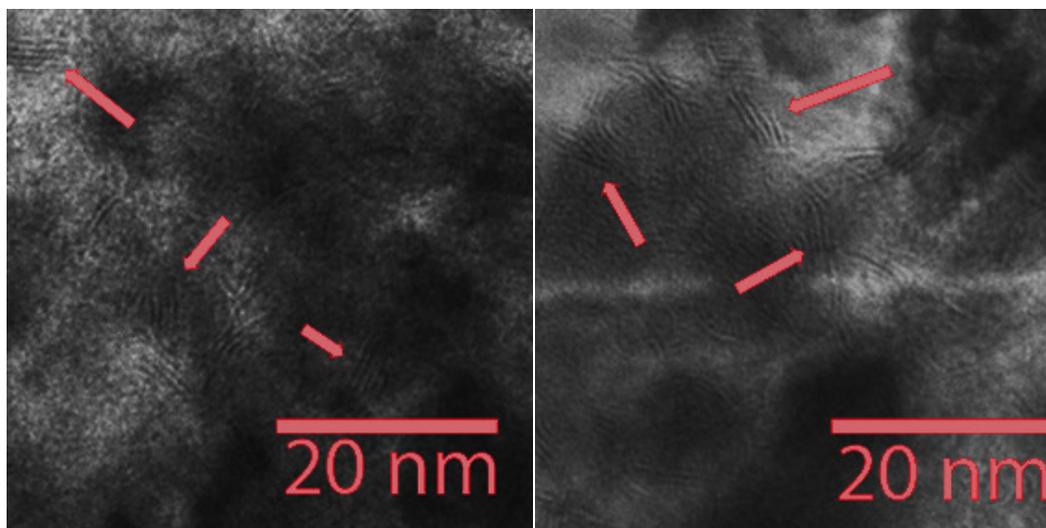


Figura 6.12 Imágenes HRTEM del catalizador NiMo(1.4)P. Las flechas señalan ejemplos de los cristalitas presentes en la muestra.

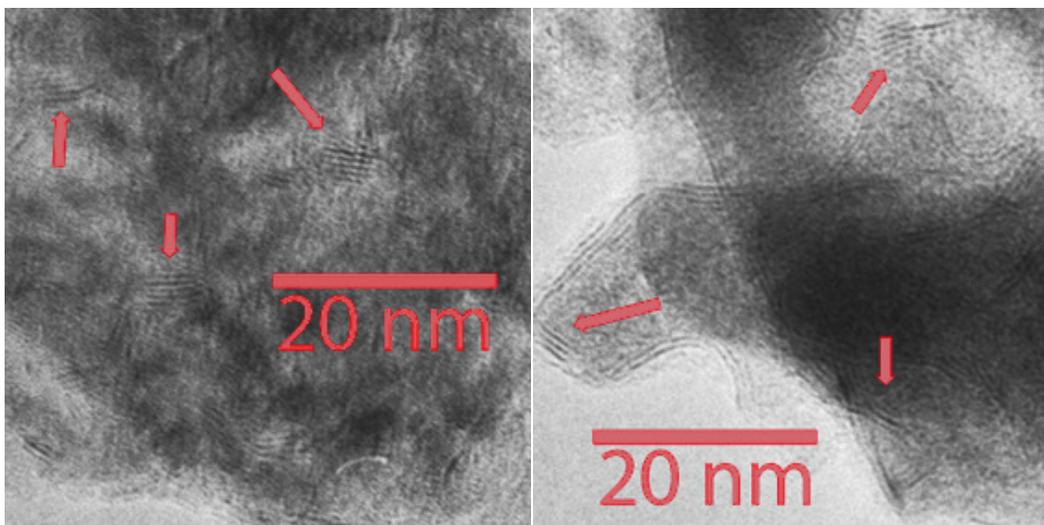


Figura 6.13 Imágenes HRTEM del catalizador NiMo(2.8)P. Las flechas señalan ejemplos de los cristallitos presentes en la muestra.

A partir de los ensayos se obtuvieron imágenes de la superficie de los catalizadores (Figura 6.12, Figura 6.13) mismas que fueron analizadas como a continuación se describe: Las líneas negras en las imágenes (señaladas por flechas rojas) que contrastan fuertemente con el material del soporte, corresponden a la red cristalina de MoS₂. Estas pequeñas líneas negras están presentes como varios hilos paralelos y corresponden a la estructura laminar de Mo. Las líneas son la vista desde el borde de los nanocristales, es decir que las capas de cristallitos se expusieron más o menos paralelas al haz de electrones en el ensayo.

Para cada cristallito individual observado se consideraron dos parámetros, la longitud L de las líneas negras, que aproximadamente corresponde a la longitud lateral de los cristallitos de MoS₂; y el número de capas apiladas de estos cristallitos N. Los resultados presentados se basan en la observación de entre 200 y 250 cristallitos detectados en varias imágenes HRETM tomadas de diferentes partes de cada una de las muestras dispersa en la rejilla del microscopio. [29]

La medición de longitudes y el conteo de capas apiladas se llevó a cabo utilizando el programa de cómputo *Comptage de particules* desarrollado por Robiche Nicolas

del *Laboratoire de Reactivité de Surface*, de la *Universidad P. et M. Curie*, en Paris. El programa reporta una tabulación de los datos, a partir de ésta es posible determinar los valores promedio de longitud y apilamiento de acuerdo a:

$$\bar{L} = \frac{\sum_1^n L_i}{n} \quad 6.5$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_1^n N_i}{n} \quad 6.6$$

Donde L_i es la longitud del i -ésimo cristalito, N_i el apilamiento del i -ésimo cristalito y n es el número de cristalitos evaluados. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.18 Longitud y apilamiento promedio de cristalitos de MoS₂.

Tabla 6.18 Longitud y apilamiento promedio de cristalitos MoS₂

	$\bar{L}(\text{Å})$	$\bar{N}(\text{capas})$
NiMo(1.4)P	52.37	3.55
NiMo(2.8)P	85.08	5.13

A continuación se presentan las distribuciones de longitud y apilamiento obtenidas para los dos catalizadores evaluados (Figura 6.14, Figura 6.15)

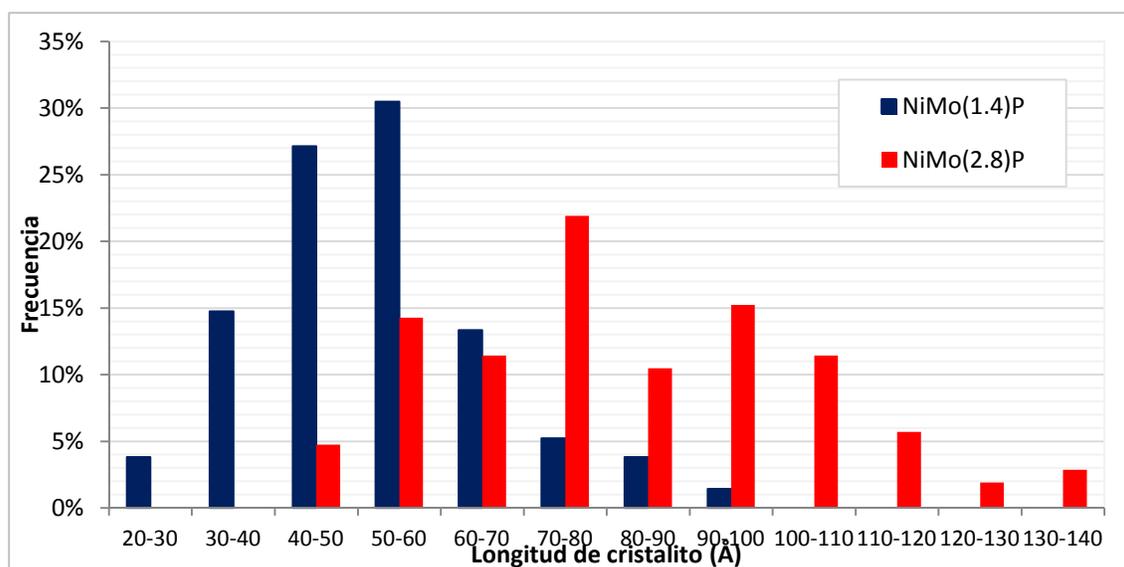


Figura 6.14 Distribución de longitud de cristalitos de MoS₂. Se observa que la moda para los cristalitos de NiMo(1.4)P está entre 50-60 Å, mientras que para los cristalitos de NiMo(2.8)P está entre 70-80 Å.

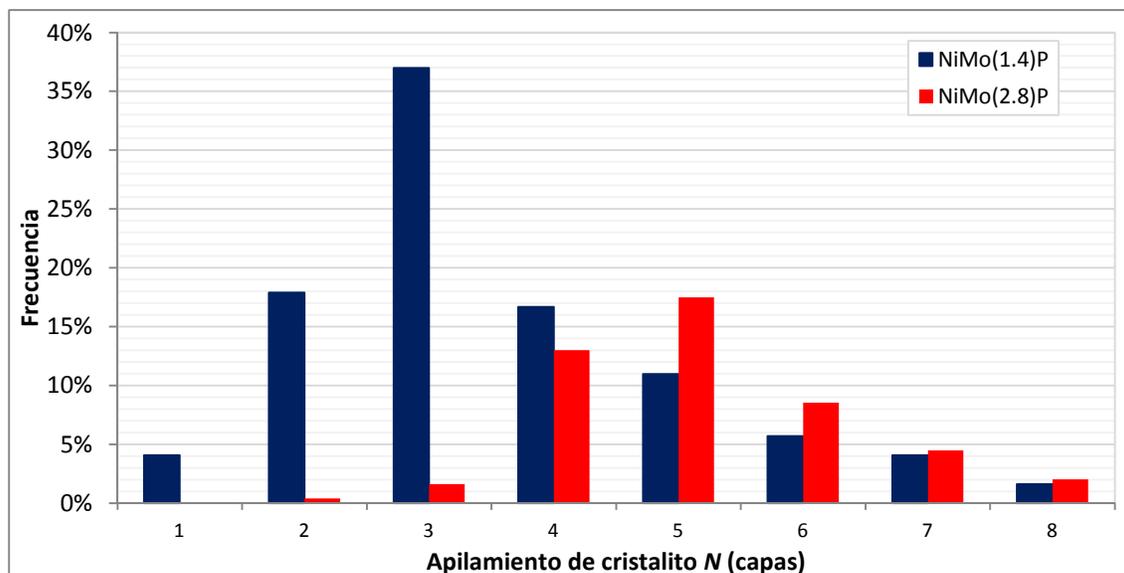


Figura 6.15 Distribución de longitud de cristalitas de MoS₂. La mayoría de los cristalitas presentes en el catalizador NiMo(1.4)P tienen apilamientos de 3 capas, mientras que los cristalitas del catalizador NiMo(2.8)P tienen en su mayoría apilamientos de 5 capas.

Como una medición de la dispersión de MoS₂, se consideró la fracción de átomos de Mo en los bordes de la superficie de MoS₂, denotado por f_{Borde} , y fue calculada asumiendo que las capas están presentes como hexágonos perfectos [16]. La dispersión, f_{Mo} , de MoS₂ se evaluó estadísticamente dividiendo el número total de átomos Mo en el borde de la superficie, por el número total de átomos de Mo utilizando las dimensiones de las capas determinados por HRTEM.

$$f_{Total} = \frac{6n-6}{3n^2-3n+1} \quad 6.7$$

$$f_{Borde} = \frac{6n-12}{3n^2-3n+1} \quad 6.8$$

$$f_{Esquina} = \frac{6*\bar{N}}{3n^2-3n+1} \quad 6.9$$

Donde n_i es el número de átomos de Mo a lo largo de un lado de una capa de MoS₂ determinado por la longitud media de los cristales:

$$n_i = \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{L}}{3.2} + 1 \right) \quad \bar{L} [=] \text{Å} \quad 6.10$$

Con las ecuaciones anteriores y de los resultados obtenidos por HRTEM para cada catalizador, se obtuvieron las siguientes dispersiones:

Tabla 6.19 Dispersión de Mo en los catalizadores

	n_i	f_{Total}	f_{Borde}	$f_{Esquina}$
NiMo(1.4)P	8.68	0.23	0.20	0.11
NiMo(2.8)P	13.79	0.14	0.13	0.06

Este resultado apoya la hipótesis de que la mayor actividad del catalizador NiMo(1.4)P es debida a una mayor dispersión sobre la superficie catalítica de Mo total y de ambos tipos de sitio, borde y esquina, por lo que para este catalizador ambas rutas se ven favorecidas en mayor medida que para el NiMo(2.8)P.

Comparando la dispersión de sitios de borde y esquina de cada uno de los catalizadores con las áreas bajo la curva de la banda correspondiente a cada sitio obtenidas a partir de los ensayos de adsorción de CO, se observa que existe una proporcionalidad directa entre los sitios Mo no promovidos y la dispersión de sitios en bordes; por otro lado, y los sitios Ni-Mo-S conservan una relación con los sitios de esquina. Tabla 6.20.

Tabla 6.20 Comparación de dispersión de sitios y áreas de bandas IR del ensayo de adsorción de CO

	f_{Borde}	Mo _{no promovido} (ua/at _{Mo})	$f_{Esquina}$	Ni-Mo-S (ua/at _{Mo})
NiMo(1.4)P	0.20	22.82	0.11	34.67
NiMo(2.8)P	0.13	14.36	0.06	21.59

Comparando la dispersión de sitios activos con la constante de actividad de DDS y HYD, se observa que existe una relación directa entre la dispersión de sitios de esquina con la actividad de la ruta DDS y entre la dispersión de sitios de borde con

la actividad de HYD, lo que concuerda con el modelo que indica que cada una de las rutas se lleva a cabo en el tipo de sitio comparado. [18]

	f_{Borde}	$k_{DDS} \times 10^{19}$ $[cm^3 at_{Mo}^{-1} h^{-1}]$	$f_{Esquina}$	$k_{HYD} \times 10^{19}$ $[cm^3 at_{Mo}^{-1} h^{-1}]$
NiMo(1.4)P	0.20	1.41	0.11	5.23
NiMo(2.8)P	0.13	0.62	0.06	3.61

Sumario de discusión

A partir de la experimentación de la presente tesis se encontró que el catalizador NiMo(1.4)P presentó una mayor actividad catalítica en los ensayos de HDS no inhibidos, con una constante de rapidez considerablemente mayor a las presentadas por los otros dos catalizadores ($6.64 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{at}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$). Al compararse este resultado con los obtenidos por los ensayos de adsorción de CO sobre los catalizadores sulfurados, se encontró que existe una relación directa entre los sitios promovidos, medidos como el área bajo la curva correspondiente a la banda en $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ en el análisis del espectro, y la actividad de los catalizadores, siendo en ambos casos mayor para el catalizador NiMo(1.4)P.

De los ensayos inhibidos, se encontró que el catalizador NiMo(1.4)P fue el que presentó un grado de inhibición menor (5.79%) que el observado para los otros catalizadores. A partir del cálculo de las constantes de rapidez independientes de las rutas HYD y DDS se observó que no sólo la ruta HYD, del catalizador NiMo(1.4)P, se ve menos inhibida que para los otros catalizadores (27.21%) sino que además existe una promoción importante sobre la ruta de DDS (73.12%), estos resultados se compararon con la distribución de sitios de borde y esquina calculados a partir de los análisis de HRTEM, y se encontró que existe una relación directa entre la actividad de la ruta DDS con los sitios de esquina y la actividad HYD y los sitios de borde; el catalizador NiMo(1.4)P al tener una menor longitud de cristalitas y menor apilamiento presenta una mayor dispersión de sitios de borde y de esquina, lo que concuerda con el resultado de que tenga una mayor actividad de las rutas DDS y HYD incluso en ensayos inhibidos.

Las constantes de actividad de la reacción HDN de carbazol se relacionaron con los sitios promovidos calculados del ensayo de adsorción de CO y se observó que existe una relación lineal entre ellos, lo que apoya la teoría de que es sobre estos sitios que se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación.

Al analizar los efectos de la carga de nitrógeno en la mezcla reaccionante, presente como carbazol, se encontró que el catalizador NiMo(1.4)P presenta un grado de inhibición pequeño (4.5-5.8%) para concentraciones de 80 y 100 ppm de nitrógeno, sin embargo el grado de inhibición es mucho mayor (49.9%) cuando se incrementa la carga de nitrógeno a 150 ppm en la mezcla de reacción. El mismo comportamiento se tiene para la actividad de la reacción HDN de carbazol, siendo el valor de la constante de rapidez de $\sim 11.9 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{at}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$ para los ensayos con 80 y 100 ppm, para después disminuir hasta $3.8 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{at}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$ cuando existe una concentración de 150 ppm de nitrógeno como carbazol. Estos resultados se pueden asociar a la fuerte adsorción del carbazol sobre los sitios activos, lo que no permite la rápida liberación del sitio y frena ambas reacciones (HDS y HDN), a un efecto de auto-inhibición debido a la competencia por los sitios de hidrogenación entre las moléculas de carbazol y sus productos intermedios, al envenenamiento del catalizador por la presencia en mayor concentración de amoníaco a medida que se incrementa la carga de nitrógeno en la mezcla de reacción, o incluso a un cambio en el mecanismo de reacción existente a concentraciones mayores de carbazol.

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas a partir de la experimentación presentada en esta tesis son las siguientes:

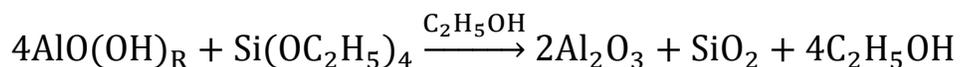
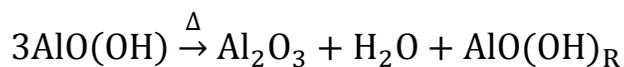
- Existe una relación inversa, no lineal, entre la variación de la carga metálica en los catalizadores NiMo(X)P, preparados bajo el método de coimpregnación incipiente, y el grado de inhibición debido a la presencia de nitrógeno como carbazol, para la reacción HDS de 4,6-DMDBT. Esta relación también existe entre la actividad de los catalizadores y la carga metálica. El catalizador con la menor carga metálica (NiMo(1.4)P) presentó la mejor actividad catalítica y el menor grado de inhibición. Estos comportamientos (inhibición y actividad) están asociados con la morfología de la superficie de los catalizadores, específicamente con la cantidad de sitios activos presentes en cada uno de los catalizadores.
- La relación entre la carga de nitrógeno, presente como carbazol, y el grado de inhibición de la reacción HDS de 4,6-DMDBT es inversa y no lineal, presentando un comportamiento poco sensible para bajas concentraciones de nitrógeno (80 y 100 ppm) en la mezcla reaccionante y aumentando de manera considerable cuando la concentración es de 150 ppm de nitrógeno, como carbazol.

Se sugiere que en posteriores investigaciones se evalúe la inhibición para un mayor número de valores de concentraciones de nitrógeno en el intervalo de 100-150 ppm, para poder determinar con mayor detalle cuál es la relación entre la carga de nitrógeno y el grado de inhibición de los catalizadores. También se sugiere que se lleven a cabo ensayos en reactores continuos para poder evaluar si los efectos de inhibición son permanentes, así como determinar el grado de envenenamiento, la vida útil de los catalizadores y conocer con mayor profundidad el mecanismo de inhibición.

8. APÉNDICES

APÉNDICE I: Modificación del soporte Al₂O₃-SiO₂(4%p/p)

Para preparar un soporte de γ -alúmina recubierta con 4% en peso de sílice, a partir de γ -alúmina comercial y tetraetilortosilicato (TEOS) se consideran las siguientes reacciones químicas:



Dado que la cantidad deseada de SiO₂ cubriendo el catalizador es de 4% se calcula el volumen necesario de TEOS como se muestra a continuación:

$$V_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{4\% \text{ peso}_{\text{SiO}_2}}{96\% \text{ peso}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{\text{PM}_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}}{\text{PM}_{\text{SiO}_2}} \times G. P_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} \times \frac{1}{\rho_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}}$$

Donde:

$V_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$: volumen de TEOS

$W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: masa de γ -alúmina

$\text{PM}_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$: peso molecular de TEOS, 208.33 g/mol

PM_{SiO_2} : peso molecular sílice, 60.08 g/mol

$G. P_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$: grado de pureza de TEOS, 98%

$\rho_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$: densidad de TEOS 0.934 g/mL

APÉNDICE II: Preparación de los catalizadores.

La preparación de catalizadores se llevó a cabo por el método de coimpregnación, partiendo de soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA), nitrato de níquel hexahidratado (NN), soporte alúmina (SAC) y ácido fosfórico. La determinación de volúmenes se realizó usando la siguiente secuencia de cálculo:

Siendo:

W_i : masa de la especie i

X : carga metálica de molibdeno en $\frac{at Mo}{nm^2}$

N_A : Número de Avogadro, igual a $6.022 \times 10^{23} \frac{at}{mol}$

PM_i : peso molecular de la especie i

V_A : volumen de aforo

V_S : volumen de impregnación, determinado experimentalmente como $0.8 \frac{mL}{gSoporte}$

ρ_i : densidad de la especie i

V_i : volumen de la especie i

1. Calcular la masa necesaria de HMA para la solución de impregnación, de acuerdo a la siguiente relación.

$$W_{HMA} = W_{SAC} \times A_{SAC} \times X \times \frac{1}{N_A} \times \frac{1 \text{ mol}_{HMA}}{7 \text{ mol}_{Mo}} \times PM_{HMA} \times \frac{V_A}{V_S}$$

2. Calcular la masa necesaria de NN para que se cumpla la relación $\frac{Ni}{Ni+Mo} = 0.3$, con la siguiente ecuación:

$$W_{NN} = W_{SAC} \times A_{SAC} \times X \times \frac{1}{N_A} \times \frac{0.4286 \text{ mol}_{Ni}}{1 \text{ mol}_{Mo}} \times \frac{1 \text{ mol}_{NN}}{1 \text{ mol}_{Ni}} \times PM_{NN} \times \frac{V_A}{V_S}$$

3. Calcular el volumen necesario de H_3PO_4 considerando una relación de 2.5% en peso de fósforo presente como P_2O_5 , para ello primeramente se consideran las masas que aportarán el níquel y el molibdeno presentes en el catalizador como óxido de níquel (NiO) y trióxido de molibdeno (MoO_3) respectivamente:

$$W_{NiO} = W_{NN} \times \frac{1}{PM_{NN}} \times \frac{1 \text{ mol}_{Ni}}{1 \text{ mol}_{NN}} \times \frac{1 \text{ mol}_{NiO}}{1 \text{ mol}_{Ni}} \times PM_{NiO}$$

$$W_{MoO_3} = W_{HMA} \times \frac{1}{PM_{HMA}} \times \frac{7 \text{ mol}_{Mo}}{1 \text{ mol}_{HMA}} \times \frac{1 \text{ mol}_{MoO_3}}{1 \text{ mol}_{Mo}} \times PM_{MoO_3}$$

La masa de catalizador estará dada por:

$$W_{Cat} = W_{SAC} + W_{NiO} + W_{MoO_3} + W_{P_2O_5}$$

Dado que el porcentaje en peso de fósforo se calculó igual a 2.5%, la relación podemos decir que:

$$W_{P_2O_5} = 0.025W_{Cat}$$

$$W_{Cat} = 40W_{P_2O_5}$$

$$40W_{P_2O_5} = W_{SAC} + W_{NiO} + W_{MoO_3} + W_{P_2O_5}$$

$$W_{P_2O_5} = \frac{1}{39}(W_{SAC} + W_{NiO} + W_{MoO_3})$$

Conociendo la masa de P_2O_5 podemos calcular el volumen de H_3PO_4 necesario para la solución con la siguiente ecuación:

$$V_{H_3PO_4} = W_{P_2O_5} \times \frac{1}{PM_{P_2O_5}} \times \frac{2 \text{ mol}_P}{1 \text{ mol}_{P_2O_5}} \times \frac{1 \text{ mol}_{H_3PO_4}}{1 \text{ mol}_P} \times PM_{H_3PO_4} \times \rho_{H_3PO_4} \times \frac{V_A}{V_S}$$

La preparación de las disoluciones de impregnación se llevó a cabo en matraces aforados de 5mL. El pH de las diferentes soluciones debe permanecer en un valor entre 5.0 y 5.5 ya que a valores de pH menores, el fósforo en la disolución precipita formando un compuesto amarillo y a pH mayores se forma un precipitado blanco. La formación y naturaleza de estos compuestos está reportada detalladamente por Wachs. [30]

La impregnación de los soportes se llevó a cabo mojando 2g de soporte gota a gota, hasta alcanzar el volumen de impregnación y dejándolos madurar por 2h. Posterior a la impregnación las muestras fueron secadas en una estufa a 100°C con una rampa de 2°C/min por un periodo de 24h.

Después de secados los catalizadores fueron calcinados por 4h a 400°C con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

APÉNDICE III: Preparación de soluciones de reacción.

Los reactantes utilizados fueron todos provistos por Sigma-Aldrich con las especificaciones abajo mencionadas.

Para la preparación de las soluciones de reacción se construyó el siguiente sistema de ecuaciones:

$$C_S = \frac{m_{4,6-DMDBT} \times \frac{PM_S}{PM_{4,6-DMDBT}} \times GP_{4,6-DMDBT}}{m_{4,6-DMDBT} + m_{Carbazol} + V_{Decano} \times \rho_{Decano} + V_{m-Xileno} \times \rho_{m-Xileno}} \quad 8.1$$

$$C_N = \frac{m_{Carbazol} \times \frac{PM_N}{PM_{Carbazol}} \times GP_{Carbazol}}{m_{4,6-DMDBT} + m_{Carbazol} + V_{Decano} \times \rho_{Decano} + V_{m-Xileno} \times \rho_{m-Xileno}} \quad 8.2$$

Donde:

C_S : concentración de azufre en partes por millón en peso (ppm)

C_N : concentración de nitrógeno en partes por millón en peso (ppm)

$m_{4,6-DMDBT}$: masa de 4,6-DMDBT necesaria.

$m_{carbazol}$: masa de carbazol necesaria

PM_S : masa atómica de azufre= 32.065g/mol

PM_N : masa atómica de nitrógeno= 14.067g/mol

$PM_{4,6-DMDBT}$: masa molar de 4,6-DMDBT = 212.31g/mol

$PM_{carbazol}$: masa molar de carbazol = 167.21g/mol

V_{decano} : volumen de decano en la solución

$V_{m-xileno}$: volumen de m-xileno en la solución

ρ_{decano} : densidad de decano = 0.73g/mL

$\rho_{m-xileno}$: densidad de m-xileno = 0.864g/mL

$GP_{4,6-DMDBT}$: grado de pureza de 4,6-DMDBT = 97.0%

$GP_{carbazol}$: grado de pureza de carbazol = 95.0%

A continuación se muestra una relación de las preparaciones de las diferentes disoluciones preparadas en esta experimentación:

Tabla 8.1 Preparación de soluciones de reacción

ppm_S	ppm_N	m_{4,6-DMDBT}	m_{carbazol}	V_{decano}	V_{m-xileno}
1000	0	0.201 g	0.000 g	40 mL	0 mL
1000	100	0.212 g	0.039 g	28 mL	12 mL
1000	80	0.212 g	0.031 g	28 mL	12 mL
1000	150	0.215 g	0.059 g	25 mL	15 mL

Para las soluciones sin carbazol el método de preparación es el siguiente:

- Colocar la masa necesaria de 4,6-DMDBT en un matraz aforado.
- Agregar gota a gota el volumen indicado de decano.
- Mantener en agitación vigorosa por aproximadamente dos horas.
- En caso de presentar precipitaciones, calentar ligeramente la solución siempre en agitación constante.

Para las soluciones con carbazol el método de preparación es el siguiente:

- Colocar la masa necesaria de carbazol en un matraz aforado.
- Agregar el volumen indicado de m-xileno.
- Iniciar agitación vigorosa hasta la completa disolución del carbazol.
- Agregar la masa necesaria de 4,6-DMDBT sin interrumpir agitación.
- Dejar la solución en agitación vigorosa constante por 90 minutos.
- Agregar el volumen indicado de decano gota a gota sin interrumpir la agitación.
- Mantener en agitación vigorosa por aproximadamente dos horas.
- En caso de presentar precipitaciones, calentar ligeramente la solución siempre en agitación constante.

APÉNDICE IV: Evaluación de la actividad catalítica

En el análisis de resultados de las reacciones se considera que la concentración de los compuestos en el sistema reaccionante es directamente proporcional al porcentaje en área que se obtenga del análisis cromatográfico de las muestras, por lo que podemos calcular una conversión para las reacciones de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X(t) = \frac{\%A_{alimentación} - \%A(t)}{\%A(t)} \quad 8.3$$

Debido a la gran variedad de especies que se forman en la reacción, las conversiones se referirán a los reactantes, siendo éstos el 4,6-DMDBT y el carbazol.

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en las distintas reacciones se hizo uso del método integral. Se ejemplifica el método con la reacción correspondiente a 1000ppmS con el catalizador NiMo(1.4 at/nm²)P/Al₂O₃-SiO₂

Primero se consideró que las reacciones se comportarían como reacciones de órdenes cero, uno y dos. Para una reacción de orden cero la ecuación de rapidez de reacción debe ser independiente de la concentración:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad 8.4$$

Integrando la ecuación anterior:

$$C_A = -kt + C_{A0} \quad 8.5$$

Acomodando la ecuación tenemos:

$$X_A = -\frac{k}{C_{A0}} t$$

Por lo que para probar que tenemos una reacción que se comporta como de orden cero al graficar la conversión contra el tiempo tendríamos una recta con pendiente $-k/C_{A0}$. Sin embargo, al construir la gráfica tenemos:

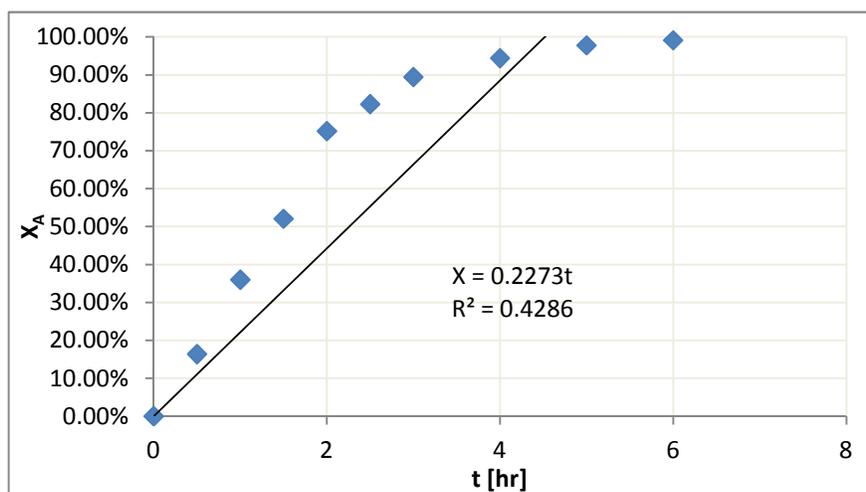


Figura 8.1 Prueba de reacción de orden cero para ensayo con 1000ppm de azufre y catalizador NiMo(1.4 at/nm²)P/Al₂O₃-SiO₂

A partir de la línea de tendencia se observa que la reacción no obedece un comportamiento de orden cero, por lo que será necesario probar un nuevo orden.

Para una reacción de primer orden la ecuación de rapidez sería de la forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad 8.6$$

La forma integral de la ecuación sería:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -kt \quad 8.7$$

Escrita en términos de la conversión, la ecuación es:

$$\ln(1 - X_A) = -kt \quad 8.8$$

De donde se observa que al graficar $\ln(1-X_A)$ contra t se tendría una relación lineal con pendiente $-k$. La gráfica se presenta a continuación:

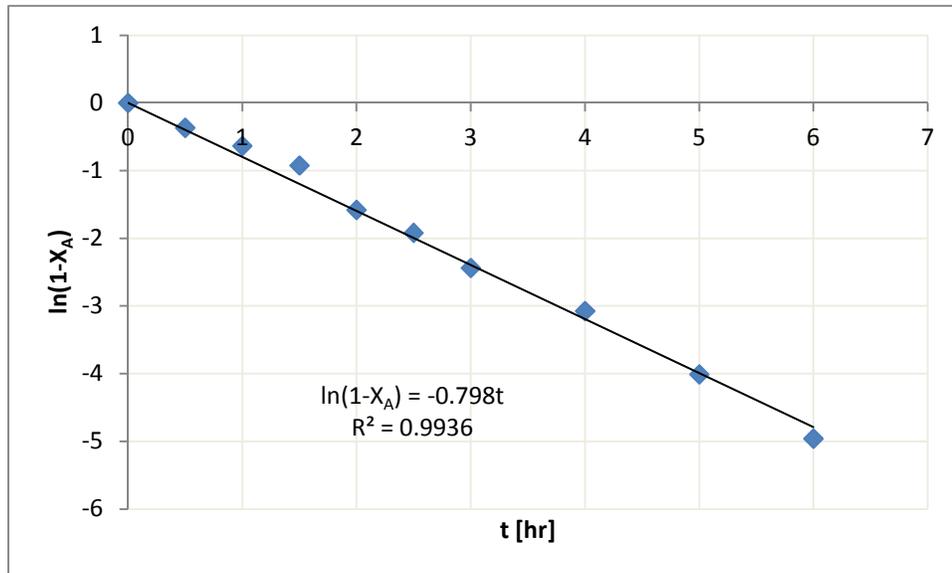


Figura 8.2 Prueba de reacción de orden uno para ensayo con 1000ppm de azufre y catalizador NiMo(1.4 at/nm²)P/Al₂O₃-SiO₂

Se observa una buena relación para la proposición de una reacción de orden uno, esto concuerda con la teoría de que al tener uno de los reactantes en exceso, la reacción que estrictamente no es de primer orden, se comportaría como una reacción de pseudo-primer orden. Sin embargo, se probará también el mecanismo de segundo orden.

Para una reacción de segundo orden, la ecuación de rapidez sería de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

La forma integral de la ecuación sería:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

En términos de la conversión la ecuación toma la forma:

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = -C_{A0}kt$$

En base a la ecuación anterior si se grafica $X_A/(1-X_A)$ contra t se obtendría una relación lineal con pendiente $-C_{A0}k$. La gráfica se muestra a continuación:

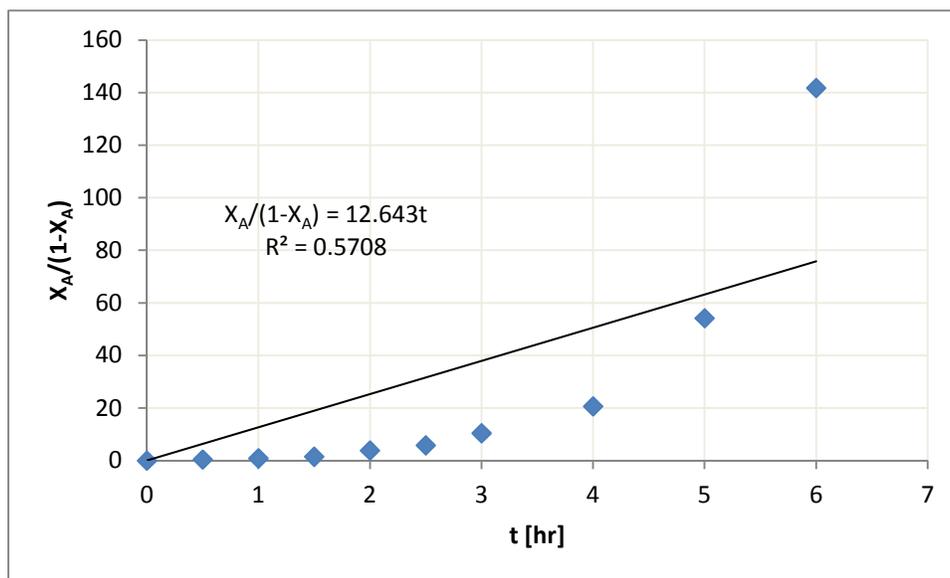


Figura 8.3 Prueba de reacción de orden dos para ensayo con 1000ppm de azufre y catalizador NiMo(1.4 at/nm²)P/Al₂O₃-SiO₂

Claramente se observa que la reacción no obedece a un orden dos, ya que la gráfica no exhibe un comportamiento lineal, y el factor de correlación de la regresión lineal tiene un valor muy lejano a 1 (0.5708).

El análisis de la actividad de todas las reacciones se ajustó a una reacción de primer orden, con valores para el factor de correlación de la regresión lineal siempre mayores a 0.95.

Para poder comparar la actividad de los diferentes catalizadores, la constante de rapidez se debe expresar en términos de la carga metálica, para ello se hace uso de la siguiente relación:

$$k = \frac{k'V}{mC_m}$$

Donde:

k' : constante de rapidez obtenida experimentalmente [h^{-1}]

S: área específica de la superficie del catalizador [m^2g^{-1}]

V: volumen de solución de reacción = $40cm^3$

m: masa de catalizador empleada en la reacción [g]

C_m : carga metálica del catalizador [átomos de molibdeno/ g_{Cat}]

k: constante de rapidez en función de la carga metálica [$cm^3 \cdot \text{átomos de molibdeno}^{-1} \cdot h^{-1}$]

La Tabla 8.2 muestra un resumen del cálculo de las constantes de actividad para los ensayos no inhibidos.

Tabla 8.2 Datos de las constantes de rapidez para ensayos no inhibidos.

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
$k [=]h^{-1}$	0.252	0.599	0.798
$m_{cat} [=]g_{Cat}$	0.056 ⁷	0.096	0.114
$C_m \times 10^{20} [=] at_{Mo}/g_{Cat}$	2.71	5.9	7.95
$k \times 10^{19} [=]cm^3 at_{Mo}^{-1}h^{-1}$	6.64	4.23	3.52
R^2	0.981	0.984	0.964

En la Tabla 8.3 se muestra las constantes de actividad para los ensayos inhibidos.

Tabla 8.3 Datos de constantes de rapidez para ensayos inhibidos

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
$k [=]h^{-1}$	0.47	0.451	0.249
$m_{cat} [=]g$	0.111	0.102	0.101
$C_m \times 10^{20} [=] at_{Mo}/g_{Cat}$	2.71	5.9	7.95
$k \times 10^{19} [=]cm^3 at_{Mo}^{-1}h^{-1}$	6.25	3.00	1.24
R^2	0.962	0.994	0.978

La Tabla 8.4 muestra los datos obtenidos del cálculo de las constantes de rapidez para los ensayos inhibidos variando la concentración de nitrógeno.

⁷ La masa de catalizador utilizada en este ensayo fue menor debido a que ya se contaba con poco catalizador de la misma preparación que los ensayos anteriores.

Tabla 8.4 Datos de constantes de rapidez para ensayos inhibidos variando concentración de nitrógeno

	80 ppm N	100 ppm N	150 ppm N
$k[=]h^{-1}$	0.2133	0.47	0.2191
$mcat[=]g$	0.0497 ⁸	0.111	0.0983
$C_m \times 10^{-20} [=] at_{Mo}/g_{Cat}$	2.71	2.71	2.71
$k \times 10^{19} [=]cm^3at_{Mo}^{-1}h^{-1}$	6.33	6.25	3.29
R^2	0.9928	0.962	0.968

La Tabla 8.5 muestra los datos obtenidos para las constantes de rapidez de la reacción HDN de carbazol, en los ensayos con distintos catalizadores:

Tabla 8.5 Datos de constantes de rapidez de HDN de carbazol para ensayos inhibidos variando concentración de nitrógeno

	NiMo(1.4)P	NiMo(2.8)P	NiMo(3.5)P
$k[=]h^{-1}$	0.8962	0.7972	0.4229
$mcat[=]g$	0.111	0.102	0.101
$C_m \times 10^{-20} [=] at_{Mo}/g_{Cat}$	2.71	5.9	7.95
$k \times 10^{19} [=]cm^3at_{Mo}^{-1}h^{-1}$	11.92	5.30	2.11
R^2	0.927	0.988	0.956

En la Tabla 8.6 se muestran los datos de constantes de rapidez para los ensayos con diferentes cargas de nitrógeno:

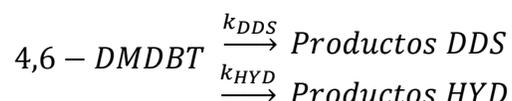
Tabla 8.6 Constantes de rapidez de HDN de carbazol, diferentes cargas de nitrógeno

	80 ppm N	100 ppm N	150 ppm N
$k[=]h^{-1}$	0.3992	0.8962	0.2542
$mcat[=]g$	0.0497	0.111	0.0983
$C_m \times 10^{-20} [=] at_{Mo}/g_{Cat}$	2.71	2.71	2.71
$k \times 10^{19} [=]cm^3at_{Mo}^{-1}h^{-1}$	11.86	11.92	3.82
R^2	0.977	0.927	0.962

⁸ La masa de catalizador utilizada en este ensayo fue menor debido a que ya se contaba con poco catalizador de la misma preparación que los ensayos anteriores.

APÉNDICE V: Evaluación de la selectividad.

Como se demostró en el Apéndice III, la HDS obedece a una cinética de pseudo-primer orden. Considerando que la reacción se lleva a cabo por dos rutas principales, la ruta de hidrogenación (HYD) y la ruta de desulfuración directa (DDS), como se muestra en la [Figura 3.7](#), por lo que podemos decir que la constante de rapidez de HDS es la suma de dos constantes de rapidez independientes, una de HYD y una de DDS. Si consideramos que la reacción de HDS se lleva a cabo por rutas paralelas, podemos expresar la reacción como:



Si se asume que para el sistema que se está manejando ambas rutas obedecen a una cinética de pseudo-primer orden, y que la estequiometría de ambas rutas es 1:1, podemos decir que la selectividad de las reacciones, está dada por [31]:

$$\frac{k_{HYD}}{k_{DDS}} = \frac{[\text{Productos HYD}]}{[\text{Productos DDS}]}$$

Considerando que el principal producto desulfurado de la ruta HYD es metilciclohexiltolueno (MCHT), y que el producto de DDS es 3,3'-Dimetilbifenilo (3,3'-DMDBF), podemos calcular la selectividad a partir de los conteos obtenidos en los análisis de cromatografía para los productos.

Para la evaluación de la selectividad se consideran las concentraciones de los productos para un mismo valor de conversión de 4,6-DMDBT, se ha seleccionado el valor de conversión de 30% ya que en este valor los productos no han reaccionado de manera importante después de la desulfuración.

Para el cálculo de las constantes independientes de HYD y DDS se debe resolver el sistema de ecuaciones siguiente:

$$S = \frac{k_{HYD}}{k_{DDS}} \quad 8.9$$

$$k_{HDS} = k_{HYD} + k_{DDS} \quad 8.10$$

Donde

S: selectividad de rutas

k_{HYD} : constante de rapidez de hidrogenación

k_{DDS} : constante de rapidez de desulfuración directa

k_{HDS} : constante de rapidez de hidrodesulfuración, constante total.

Las ecuaciones a resolver son:

$$k_{DDS} = \frac{k_{HDS}}{S+1} \quad 8.11$$

$$k_{HYD} = \frac{S k_{HDS}}{S+1} \quad 8.12$$

APÉNDICE VI: Deconvoluciones del análisis de adsorción de CO.

A continuación se presentan los gráficos obtenidos a partir del programa de cómputo Peak-Fit para las deconvoluciones de los tres ensayos de adsorción de CO.

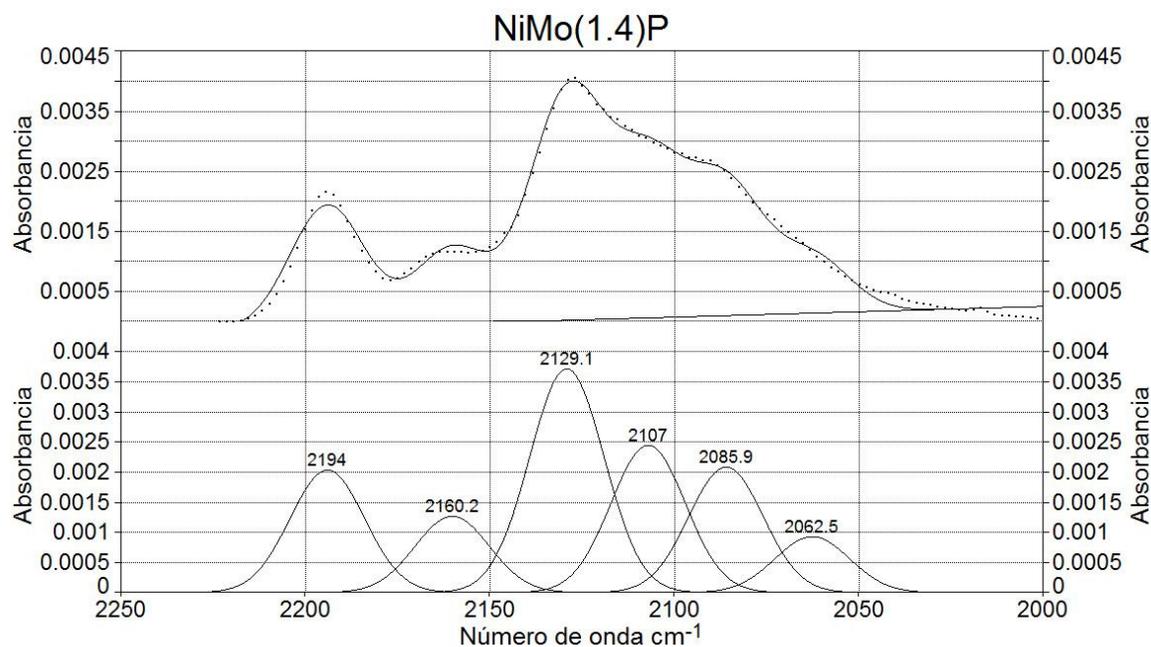


Figura 8.4 Deconvolución correspondiente al catalizador NiMo(1.4)P

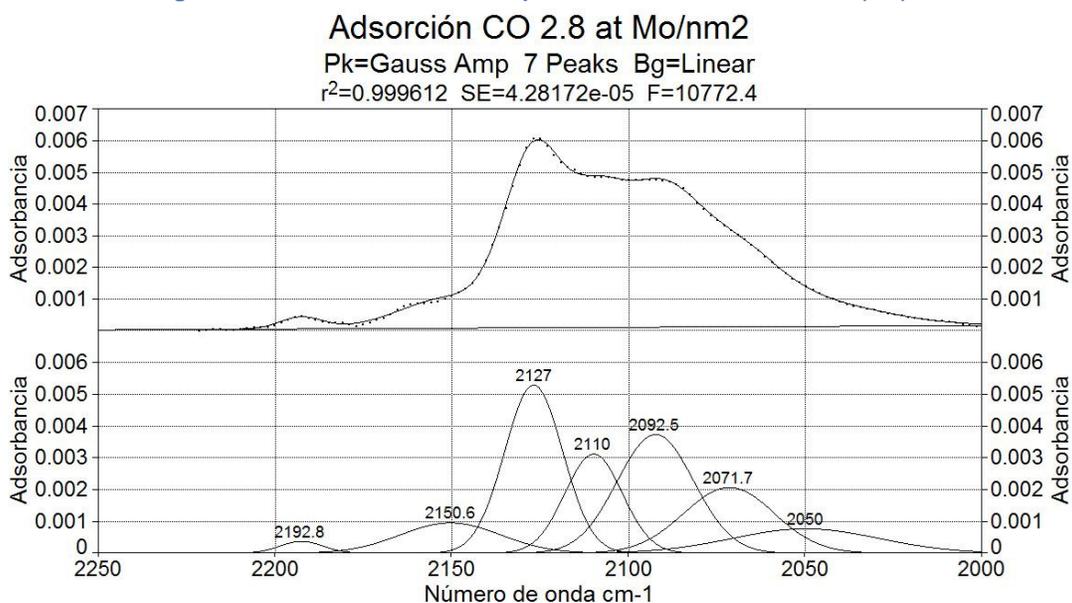


Figura 8.5 Deconvolución correspondiente al catalizador NiMo(2.8)P

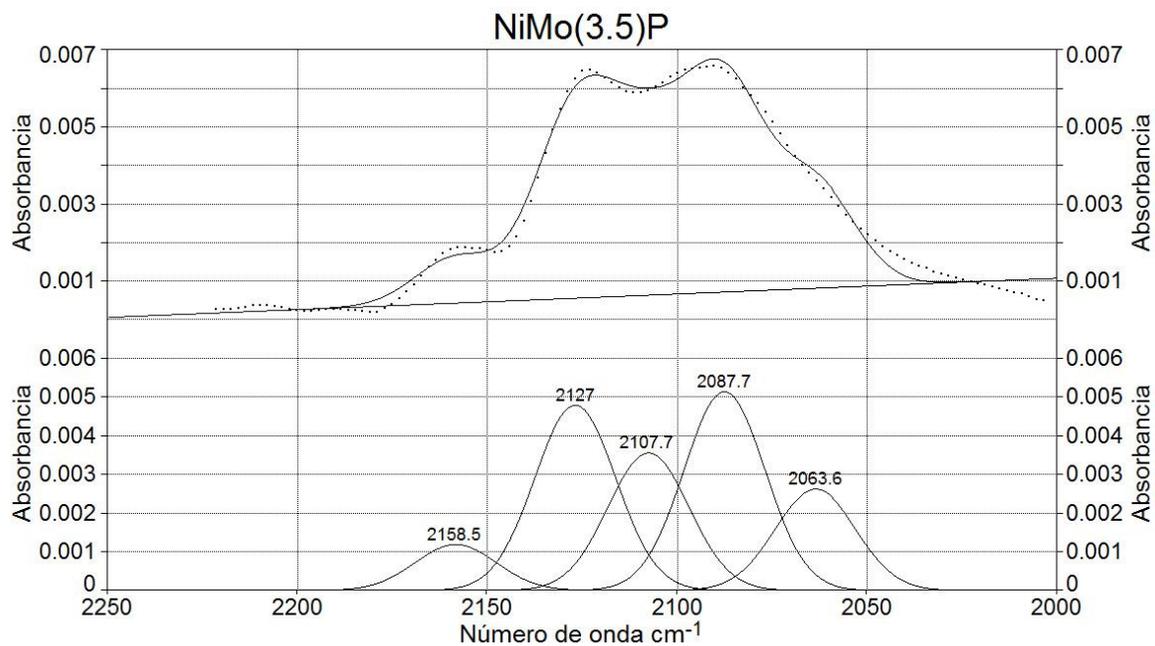


Figura 8.6 Deconvolución correspondiente al catalizador NiMo(3.5)P

APENDICE VII: Diagrama del reactor

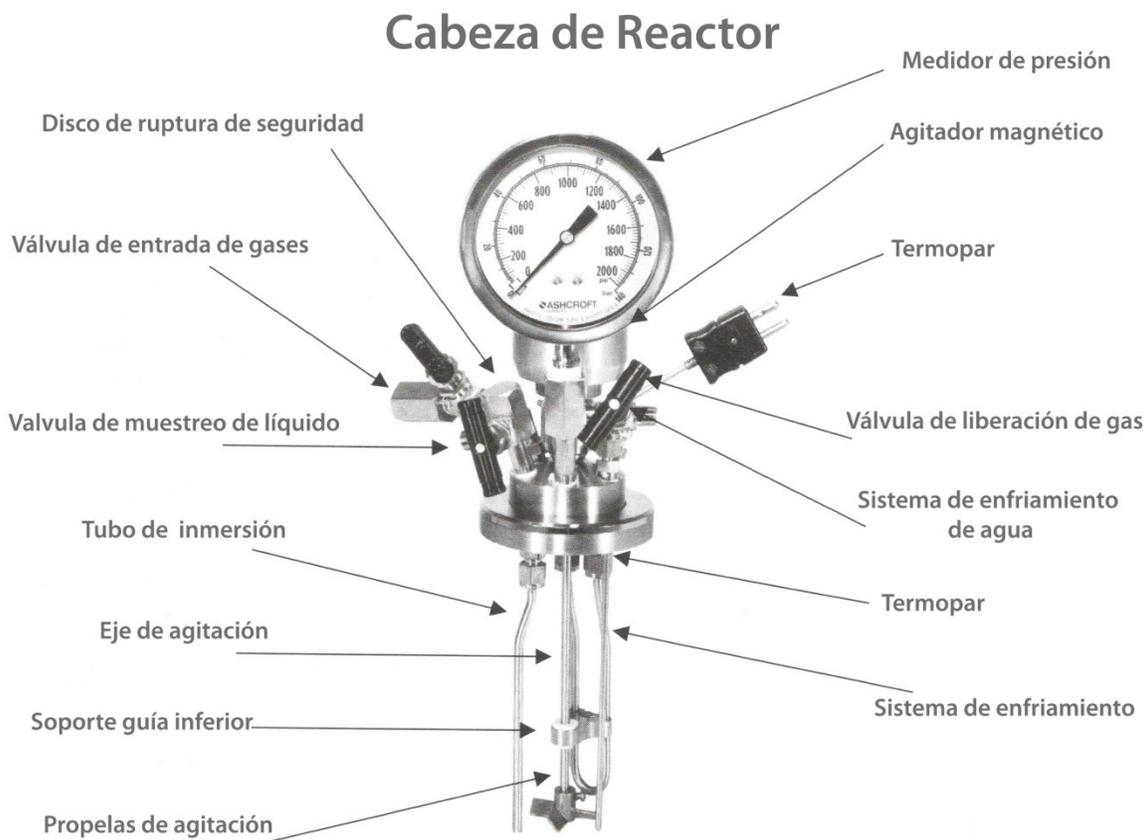


Figura 8.8 Cabeza del Reactor

Tanque del Reactor

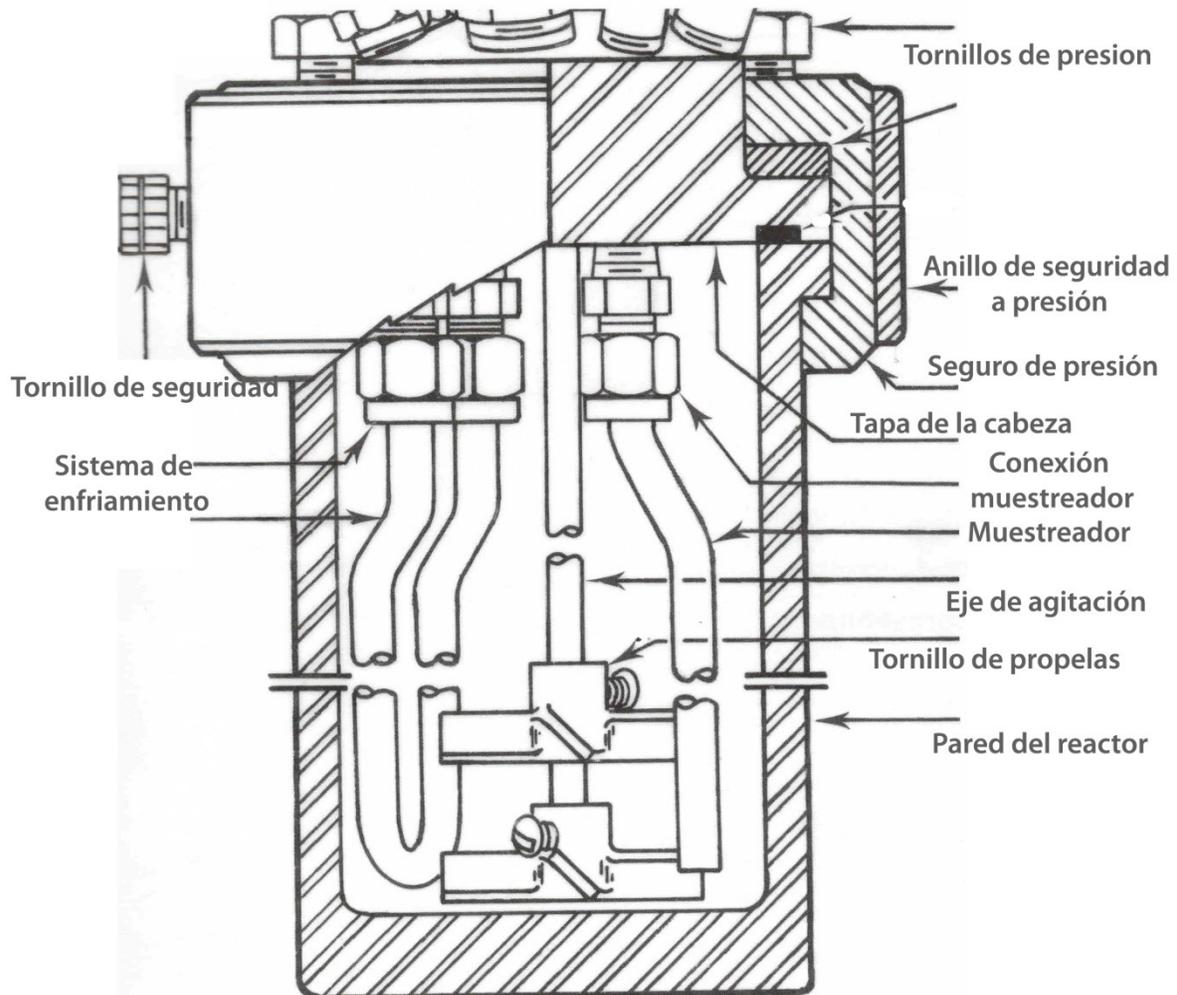


Figura 8.9 Tanque del Reactor

9. Referencias bibliográficas

- [1] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3a ed., Limusa Wiley, 2006.
- [2] World Bank Group, *Pollution Prevention and Abatement Handbook*, 1998.
- [3] "Fuel Regulations," [Online]. Available: www.dieselnet.com/standards/fuels.html.
- [4] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS.
- [5] Fabiola Selene ALCÁNTAR GONZÁLEZ y M. Javier CRUZ GÓMEZ, "ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE AZUFRE EN PRODUCTOS, EMISIONES DE SOX Y LA RECUPERACIÓN DEL MISMO EN EL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN," *Rev. Int. Contam. Ambie.*, vol. 2, no. 27, pp. 153-163, 2011.
- [6] I. M. d. Petróleo, "Instituto Mexicano del Petróleo," [Online]. Available: <http://www.imp.mx/petroleo/>. [Accessed 27 Abril 2012].
- [7] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catalysis Today*, no. 86, p. 211–263, 2003.
- [8] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD)," *Catalysis Today*, no. 153, pp. 1-68, 2010.
- [9] D. Nava Ponce, "Comparación de la Legislación Ambiental de México, Estados Unidos y Canadá.," *Revista de Administración Pública*, 1993.

- [10] A. V. Chicas Reyes, HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol con catalizadores NiMoP(X)/SiO₂/Al₂O₃. Efecto del contenido de fósforo., Tesis UNAM ed., 2010.
- [11] Sánchez Minero, Felipe; et al., "Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts.," *Catalysis Today*, no. 133-135, pp. 267-276, 2008.
- [12] A. Travert; C. Dujardin; F. Mauge; E. Veilly; S. Cristol; J.-F. Paul; and E. Payen, "CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study," *J. Phys. Chem. B*, no. 110, pp. 1261-1270, 2006.
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [14] R. G. E. a. K. G. K. Henrik Topsøe, "Future challenges of Hydrotreating Catalyst Technology," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, vol. 49, pp. 568-569, 2004.
- [15] P. Rayo, J. Ramírez, P. Torres-Mancera, G. Marroquín and S. K. Maity, "Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ Catalysts," *Fuel*, 2012.
- [16] B. C. G. a. H. Topsoe, "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization : challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Polyhedron*, vol. 16, no. 18, pp. 3213-3217, 1997.
- [17] J. H. Kim, X. Ma, C. Song, S. T. Oyama and Y.-K. Lee, "Kinetic Study of 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over Ni Phosphide, NiMo and CoMo Sulfide Catalysts," *Fuel Chemistry Division Preprints*, vol. 48, no. 40, 2003.
- [18] G. Paglia, Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments, Curtin University of Technology, Department of Applied Physics & Department of Applied Chemistry., 2004.
- [19] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 3-8, 2007.

- [20] Mackenzie L. Davis, David A. Cornwell, Introduction to Environmental Engineering, McGraw Hill, 2008, pp. 547-574.
- [21] Sears, F. W. & Sallinger, G. L., "Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística.," pp. 1-5, 1978.
- [22] G. W. Castellan, Fisicoquímica, 2a ed., México: Pearson, Addison Weasley, 1987.
- [23] S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 4ta ed., Prentice Hall Professional Technical Reference, 2006.
- [24] Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene Jr.; Burdge, Julia R.;, Química La Ciencia Central, 9a ed., Pearson Prentice Hall, 2004, pp. 575-579.
- [25] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity., 2a ed., Academic Press, 1982, pp. 45-61.
- [26] C. D. E. E. O. PÚBLICAS, "La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental," 2006. [Online]. Available: <http://es.scribd.com/doc/86917380/35/El-metodo-BJH-Barrett-Joyner-y-Halenda>. [Accessed 23 mayo 2012].
- [27] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and a. J. Grimblot., "Morphology Study of MoS₂- and WS₂-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 147, pp. 122-134, 1994.
- [28] H. T. J. G. a. J. P. B. S. Kasztelan, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts.," *Applied Catalysis*, vol. 127, no. 13, 1984.
- [29] G. C. Laredo, A. Montesinos and J. A. D. I. Reyes, "Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process," *Applied Catalysis A: General*, no. 265, p. 171–183, 2004.
- [30] Laredo, Georgina C.; Altamirano, Efraín; De los Reyes, J. Antonio, "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2," *Applied Catalysis A: General*, no. 243, p. 207–214, 2003.
- [31] C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae and H. Sang, "Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the

hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 35 , p. 59–68, 2001.

[32] J. I. Goldstein, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 3a ed., New York: Kluwer Academic, 2003, pp. 10-17.

[33] F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, Inc, 1984, pp. 71-123.

[34] G. Meitzner, *Characterization of Catalytic Materials*, I. Wachs, Ed., Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 17-29.

[35] J. Costa, *Diccionario de Química Física*, Barcelona: Universitat de Barcelona, 2005.

10. ÍNDICE DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados, unidad de temperatura
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
A	Factor preexponencial, frecuencia
a	Masa de adsorbente (Teoría BET)
Å	Angstromg
Al ₂ O ₃	Alúmina
Al ³⁺	Ion aluminio
API	American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo)
bar	Bar, unidad de presión
BET	Braun, Emmett y Teller
BJH	Barrett, Joyner
BT	Benzotiofeno
c	constante de BET
CCA	Clean Air Act (Acta de Aire Limpio)
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
CoMo	Catalizador cobalto-molibdeno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Ruta de desulfuración directa
DH	Cambio de entalpía
DH°	Cambio de entalpía estándar
E ₁	Energía de adsorción de primera monocapa (Ecuación BET)
E _a	Energía de activación
EIA	Evaluación de Impacto Ambiental
E _L	Energía de adsorción de la siguiente monocapa (Ecuación BET)
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)
H	Entalpía
H ⁺	Ion hidrógeno
H ₂	Hidrógeno gaseoso
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ SO ₃	Ácido sulfuroso

H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDS	Hidrodeshsulfuración
HMA	Heptamolidbado de amonio
HNO ₃	Ácido nítrico
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía de Transmisión de Alta Resolución)
HYD	Ruta de hidrogenación
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
k	Coefficiente cinético
K	Constante de equilibrio de adsorción
max	Máxima
MCHT	Metilciclohexiltolueno
Mo	Molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de molibdeno
N	Nitrógeno
N	Número de Avogadro
N ₂ O	Óxido nitroso
Ni	Níquel
Ni ²⁺	Ion níquel
NiAl ₂ O ₄	Espinela de níquel y aluminio
NiMo	Catalizador níquel-molibdeno
NN	Nitrato de níquel
NO	Monóxido de nitrógeno
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
P	Presión del sistema, Presión de adsorbato (Ecuación de Kelvin)
p	Presión sobre la superficie (Ecuación de Langmuir), presión de equilibrio (Ecuación BET)
p ⁰	Presión de saturación (Ecuación BET), Presión de saturación de adsorbato (Ecuación de Kelvin)
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
prom	Promedio
R	Constante universal de los gases
r	Rapidez de reacción, tamaño de poro del adsorbente (Ecuación de Kelvin)
R-S-H	Mercaptanos
R-S-R'	Sulfuros

s	Área de una molécula adsorbida (Teoría BET)
S	Área específica (Teoría BET)
S	Azufre
SAC	Soporte de alúmina
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Trióxido de azufre
SO _x	Óxidos de azufre
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Microscopía de efecto túnel)
T	Temperatura del sistema, Temperatura de adsorbato (Ecuación de Kelvin)
TEOS	Tetraetilortosilicato
θ	Fracción de sitios (Ecuación de Langmuir)
THDMDBT	4,6-hexahidrodimetilbenzotiofeno
U	Energía interna
V	Volumen del sistema, Volumen molar de adsorbato (Ecuación de Kelvin)
v _m	Volumen de monocapa (Ecuación BET)
W	Masa
μg/m ³	Microgramo por metro cúbico
γ	Tensión superficial del adsorbato (Ecuación de Kelvin)
ρ	Densidad
φ	Ángulo de contacto entre adsorbato y superficie (Ecuación de Kelvin)
Φ	Grado de inhibición