



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CARACTERIZACIÓN DE LOS SITIOS ACTIVOS DE UN CATALIZADOR DE  
HIDROTRATAMIENTO DE DIÉSEL LAVADO IN-SITU A NIVEL PLANTA PILOTO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**SÁNCHEZ TRUJILLO ARTURO**



**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.



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: Profesor: DR. LUIS CEDEÑO CAERO**

**VOCAL: Profesor: M. en I. MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA**

**SECRETARIO: Profesor: M. en C. LEONARDO DIAZ GARCIA**

**1er. SUPLENTE: Profesor: M. en I. RODOLFO RUIZ TREJO**

**2° SUPLENTE: Profesor: M. en C. LETICIA VALLE ARIZMENDI**

**LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**ASESOR DE TESIS:**

**M. en C. LEONARDO DIAZ GARCIA**

**SUSTENTANTE:**

**ARTURO SANCHEZ TRUJILLO**

# Índice

<b>Introducción.....</b>	<b>- 7 -</b>
<b>I. Antecedentes .....</b>	<b>- 8 -</b>
<b>1.1 Hidrotratamiento.....</b>	<b>- 8 -</b>
<b>1.2 Desactivación catalítica.....</b>	<b>- 9 -</b>
Estudios sobre el Coque depositado.....	- 9 -
<b>1.3 Estudios para la recuperación de actividad catalítica .....</b>	<b>- 13 -</b>
Regeneración Industrial.....	- 15 -
Regeneración In-Situ .....	- 15 -
Regeneración Ex-Situ.....	- 16 -
<b>II. Hipótesis.....</b>	<b>- 18 -</b>
<b>III. Objetivos.....</b>	<b>- 18 -</b>
3.1 Objetivo general.....	- 18 -
3.2 Objetivos particulares.....	- 18 -
<b>IV. Metodología Experimental.....</b>	<b>- 20 -</b>
4.1 Lavado con disolventes a nivel Planta Piloto .....	- 20 -
4.2 Metodología experimental en reactor Batch .....	- 21 -
<b>V. Caracterización de Catalizadores lavados con disolventes a nivel Planta Piloto.....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>5.1 Propiedades texturales .....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>5.2 Caracterización Química de los catalizadores lavados.....</b>	<b>- 32 -</b>
5.2.1 Determinación de contenido total de Carbón.....	- 32 -
<b>5.2.2 Absorción Atómica de Níquel y Molibdeno.....</b>	<b>- 33 -</b>
<b>5.3 Caracterización de los sitios Hidrogenantes y de especies de sulfuros .....</b>	<b>- 35 -</b>
5.3.1 Termo reducción programada con hidrógeno .....	- 35 -

5.3.2 Especies de sulfuro mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	- 40 -
<b>5.4 Caracterización mediante métodos espectroscópicos .....</b>	<b>- 46 -</b>
5.4.1 Raman .....	- 46 -
5.4.2 Resonancia Magnética Nuclear C <sup>13</sup> RMN .....	- 50 -
5.4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	- 52 -
<b>VI. Evaluación de la actividad catalítica para los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto y discusión general .....</b>	<b>- 61 -</b>
6.1 Evaluación catalítica a nivel Planta Piloto.....	- 61 -
6.2 Discusión general sobre los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto .....	- 66 -
<b>VII. Caracterización de los catalizadores evaluados con precursores de fase activa en reactor Batch .....</b>	<b>- 71 -</b>
<b>VII. Actividad de los catalizadores evaluados en reactor Batch .....</b>	<b>- 74 -</b>
8.1 Selectividad y Análisis de productos de reacción .....	- 78 -
<b>X. Conclusiones .....</b>	<b>- 82 -</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>- 84 -</b>
<b>A. Condiciones de Operación .....</b>	<b>- 84 -</b>
A.1 Condiciones de tratamiento (lavado In-Situ) .....	- 84 -
A.2 Condiciones de operación para la actividad catalítica en Planta Piloto .....	- 84 -
A.3 Condiciones de operación del reactor Batch durante la evaluación .....	- 86 -
<b>B. Características de los disolventes y precursores.....</b>	<b>- 86 -</b>
B.1 Características de los disolventes usados para lavar In-Situ .....	- 86 -
B.2 Características de los precursores a nivel Batch .....	- 86 -
<b>C. Preparación de muestras para caracterizar .....</b>	<b>- 87 -</b>
C.1 Caracterización de catalizadores descargados de Planta Piloto.....	- 87 -
C.2 Preparación de muestras para microscopia (HRTEM).....	- 87 -

<b>D. Ecuaciones usadas para el cálculo de las resistencias externa e interna en una reacción heterogénea.....</b>	<b>- 88 -</b>
D.1 Coeficiente convectivo de transferencia de masa.....	- 88 -
D.2 Calculo del factor de efectividad $\eta$ .....	- 91 -
<b>Referencias .....</b>	<b>- 92 -</b>

## Nomenclatura

Abreviatura	Significado
<b>46DMDBT</b>	4,6-Di Metil Dibenzotiofeno
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>PP</b>	Planta Piloto
<b>TPR</b>	Reducción a Temperatura Programada (Temperature-programmed reduction)
<b>UBA</b>	Ultra Bajo Azufre
<b>BE</b>	Energía de Enlace (Binding Energy)
<b>2PrOH</b>	2-Propanol o Isopropanol
<b>REF</b>	Reformado
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura Máxima del consumo de Hidrógeno
<b>HRTEM</b>	Microscopia Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución
<b>EG</b>	Etilen Glicol
<b>In-Situ</b>	Dentro del reactor
<b>RM</b>	Reacción Modelo



## Introducción

El consumo de los catalizadores de hidroprocesamiento y la generación asociada de catalizadores gastados se verán incrementados en el futuro por el aumento de la calidad en los productos combustibles, gasolina y diésel durante la refinación de petróleo. Se prevé que durante los próximos años, el consumo de crudo aumentará hasta estabilizarse, antes de que comience a disminuir debido a la presión de organismos de regulación ambiental. En vista de la agitación política y otros problemas en diversas partes del mundo, no es fácil hacer una predicción precisa. Sin embargo, una disminución gradual de la oferta de crudo liviano y mediano, compensado por un aumento de la oferta de crudos pesados y extra pesados, parece inevitable [1]. Entonces, la generación de catalizadores gastados se incrementará porque los crudos pesados y extra pesados reducirán el ciclo de vida de los catalizadores.

El sector transporte es responsable de gran parte de las emisiones, como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y partículas volátiles. En el caso de combustible diésel, los compuestos de azufre afectan la eficiencia de los convertidores catalíticos de gases de combustión. Por consiguiente, las emisiones  $\text{NO}_x$  y partículas suspendidas se incrementan. Estos problemas se reducen mediante el uso de combustibles limpios con ultra bajo contenido de azufre (UBA). En las refinerías del mundo la producción de combustibles limpios se traduce en un aumento de consumo de catalizadores de hidroprocesamiento e hidrógeno. El desarrollo de catalizadores avanzados para HDS, puede ser otra opción para enfrentar estos problemas. Sin embargo, el consumo de catalizadores HDS se incrementará cada vez más para cumplir nuevas normas ambientales.

## I. Antecedentes

### 1.1 Hidrotratamiento

El uso industrial de los sulfuros metálicos soportados consiste en la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo por tratamientos reductivos llamados procesos de hidrotratamiento. Los procesos de hidrotratamiento son de gran importancia, puesto que las fracciones de petróleo deben ser purificadas para disminuir las emisiones contaminantes de azufre y óxidos nitrosos que contribuyen a la lluvia ácida. Por consiguiente, los catalizadores utilizados en procesos de producción de combustibles deben tolerar azufre y metales. Muchas corrientes de combustibles en la refinería deben ser hidrotratadas para evitar el daño a catalizadores como los de reformación, y por lo tanto el hidrotratamiento es una de las grandes aplicaciones en la industria de refinación del petróleo, tomando como base la cantidad de combustibles procesados por año [2].

Con base en la cantidad de catalizador vendido al año, los catalizadores de hidrotratamiento representan el tercer negocio más grande después de la venta de catalizadores para la eliminación de gases tóxicos y desintegración catalítica (FCC) [3].

Los catalizadores de hidrotratamiento contienen molibdeno y, cobalto o níquel, soportados en gama-alúmina. Cuando el catalizador contiene solo molibdeno tiene actividad para remover átomos de S, N y O; sin embargo, el uso de sulfuro de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador aumenta considerablemente la actividad catalítica. Como consecuencia el Co y Ni son considerados como promotores de la

actividad del Molibdeno [4]. En adición los catalizadores de hidrotratamiento a menudo contienen elementos modificadores, tales como: fósforo (P), bromo (B), flúor (F) o cloro (Cl) que influyen en la actividad del catalizador así como en sus propiedades mecánicas y de acidez.

## 1.2 Desactivación catalítica

*Forzatti y Lietti* [5], realizaron una revisión acerca de la desactivación catalítica. Sabiendo que la desactivación ocurre por un número diferente de mecanismos tanto físicos como químicos. Estos comúnmente divididos en cuatro clases, conocidos como: envenenamiento, ensuciamiento o coquizado, sinterización y transformación de la fase activa.

De los cuales el coquizado es el responsable de la rápida pérdida de actividad catalítica en los catalizadores de HDT durante las primeras 24 horas de operación [6].

### Estudios sobre el Coque depositado.

El mecanismo de formación de coque en óxidos y sulfuros es más bien complejo, pero puede aproximarse a un tipo de condensación-polimerización en la superficie resultando en macromoléculas que tienen como fórmula empírica  $CH_x$ , en donde  $x$  puede variar entre 0.5-1 [5]. Esto sugiere que la formación de coque, inicia a partir de olefinas o aromáticos y puede involucrar:

- Deshidrogenación para formar olefinas.
- Polimerización de olefinas.
- Ciclización de olefinas a formas bencénicas

- Formación de aromáticos polinucleares.

Estos mecanismos pueden proceder vía intermediarios carbo-aniónicos y pueden ser catalizados por sitios ácidos de Bronsted. Los detalles de los mecanismos de formación varían con la mezcla de reacción, las condiciones de operación y el catalizador usado.

La naturaleza química de los depósitos carbonáceos depende mucho de cómo se formaron, las condiciones de temperatura y presión, la edad del catalizador, la naturaleza de la alimentación y de los productos formados.

*Matsushita, Hauser, Marafi, Koide, Stanislaus [7]*, estudiaron el coque depositado en catalizadores de hidrotratamiento durante la operación poniendo especial énfasis en los cambios de las propiedades del coque como una función del tiempo en la corriente, sus estudios mostraron la presencia de dos tipos de coque en catalizador, uno de fácil remoción (coque suave) y otro más difícil de remover (coque refractario); después de la operación una gran cantidad de coque suave se convierte en coque refractario.

Es extremadamente importante entender el comportamiento inicial de la coquización puesto que influye directamente en el régimen de temperatura del reactor.

Se encuentra que cerca del 15% en peso de carbón fue depositado dentro de las primeras horas de operación, después de la rápida formación de coque, la deposición del carbón se vuelve lenta. Se demuestra que la cantidad de carbón alifático permanece constante mientras que el carbón aromático crece con el incremento de tiempo de operación [7].

La relación molar carbono-hidrógeno (C/H) en los depósitos de coque incrementa a lo largo de la corrida mostrando la misma tendencia que el incremento de coque en el catalizador.

También se puede observar que el contenido de azufre aumenta más bien en función del contenido de metales contaminantes (puesto que genera sulfuros con el Vanadio y Níquel) que debido a su acumulación en los depósitos carbonosos.

Por lo tanto se han demostrado que durante la coquización inicial se encuentran dos tipos de coque: el primer tipo, es coque suave, fuertemente adsorbido en la superficie del catalizador. El segundo tipo es coque duro que tiene como precursores: aromáticos y asfáltenos de la alimentación que son irreversiblemente adsorbidos en el catalizador.

A partir de estimados semi cuantitativos se encontró que durante la etapa inicial de coquización tanto el coque suave como el duro son formados rápidamente, sin embargo a lo largo del tiempo de operación la relación entre los dos deja de ser constante y aumenta la cantidad de coque refractario (duro).

Un mecanismo inicial de desactivación implica que de alguna manera los sulfuros de metal activo pierden la actividad de hidrogenación debido al rápido envenenamiento con nitrógeno y además el catalizador es ensuciado por depósitos de carbón. El azufre y el nitrógeno son principalmente concentrados en el coque refractario.

Estos resultados concuerdan por los reportados por *Snape* [8], los dos tipos de coque son nombrados: refractario que es coque fuertemente adsorbido al soporte y otro menos adsorbido llamando suave. Durante el periodo inicial de desactivación, la fase activa no es ensuciada por coque, pero si por compuestos nitrogenados; es decir el coque inicial es

depositado sólo en el soporte y que las especies de nitrógeno son adsorbidas durante el proceso catalítico preferentemente en los sitios activos de la fase de sulfuro metálico, lo que ocasiona envenenamiento reduciendo su actividad HDS.

Parte del coque depositado es muy reactivo y quemado fácilmente, relativamente a baja temperatura. La otra parte del coque encontrado, está fuertemente enlazado al catalizador y requiere un gran aumento de temperatura para la eliminación [6].

Sin embargo *Bartholomew* [9] reporta que son tres los tipos de coque formados durante la hidrosulfuración:

- Tipo I: hidrocarburo aromático reversiblemente adsorbido proveniente de la alimentación, contiene moléculas tales como benceno y naftaleno.
- Tipo II: que es formado por desacoplamiento térmico de un conjunto de asfáltenos fuertemente adsorbidos en los sitios catalíticos.
- Tipo III: que involucrando la formación de coque duro en la formación de aromáticos polinucleares (mesofase cristalina).

El tipo I y II se forman en una etapa temprana de operación. Se piensa que el tipo I es responsable de la rápida pérdida de la actividad catalítica al inicio de operación, por lo que se requiere un aumento en la temperatura de reacción durante las primeras semanas.

El Tipo III se forma lentamente de hidrocarburos deshidrogenados condensados y últimamente convertidos en aromáticos polinucleares.

### 1.3 Estudios para la recuperación de actividad catalítica

*Dufresne* [3], trabajo en la regeneración y reciclado de catalizadores de hidroprocesamiento. Menciona que el mercado de catalizadores tanto frescos como gastados está creciendo debido a la demanda de diésel UBA.

En el ciclo de vida de un catalizador, es necesario revisar cuidadosamente las propiedades del catalizador para así decidir si es preciso regenerarlo o reciclarlo este último en caso de presentar daño en la fase activa o propiedades mecánicas pobres.

La regeneración de un catalizador de hidroprocesamiento es efectuada bajo una atmósfera oxidativa donde se eliminan especies carbonosas. El intervalo de temperatura debe estar entre 400 y 500°C, debajo de este intervalo se tiene una baja eficiencia en la oxidación y por arriba se tiene una sinterización de la fase activa. En la regeneración es preferible la regeneración ***Ex-Situ*** u off-site, puesto que esta no incluye problemas de corrosión del reactor debido al agente oxidante, a demás de tener una mayor actividad recuperada.

Con base a la actividad HDS y área superficial recobrada (94% y 89% respectivamente) por una regeneración oxidativa a partir de catalizadores gastados se prueba que, por medio de este método regenerativo se obtienen catalizadores de alta actividad. El catalizador regenerado debe tener ciertas propiedades mecánicas tales como resistencia a la fractura durante el manejo de regeneración y operación.

La regeneración de catalizadores empleando métodos no oxidativos, se efectúa de las dos siguientes maneras: lixiviando metales contaminados por medio de ácidos orgánicos [10], o mediante el uso de disolventes para remover el coque [11], que es menos común. Esta última ha sido

estudiada para la regeneración de catalizadores usados en la hidroconversión de residuos.

El tratamiento se efectúa por medio de disolventes ***In-Situ*** o dentro de reactor. Estudios [11], demuestran que el gasóleo hidrotratado es un buen disolvente para remover el coque depositado en un catalizador de este tipo en etapas tempranas de operación, pero no es muy efectivo para remover el coque envejecido del catalizador con largas horas de servicio.

Para disponer de un mejor material para regenerar es necesario elegir el mejor método de descarga del reactor, puesto que la actividad de los catalizadores no es la misma a lo largo del reactor, presentando así un perfil de concentración de contaminantes que disminuyen su actividad [4].

Algunos aspectos importantes que hay que considerar al elegir un método de regeneración son:

- En caso de elegir un método oxidativo, ocupar condiciones suaves que eviten la pérdida de las propiedades del catalizador, a lo que se le llama reactivación lenta.
- Búsqueda de la redispersión por medio de agentes quelantes.
- Eliminación de vanadio y contaminantes con ácidos (ácido acético, malónico y oxálico) [12].
- Durante el post tratamiento de catalizadores coquizados se puede utilizar extracción con tetra-hidro-furano (THF), con el objetivo de remover nitrógeno y azufre contaminantes [7].

Cuando un catalizador no es factible a regenerarse es necesario la recuperación de los metales, pudiéndose llevar a cabo mediante:



- Hidro-metalurgia: que inicia con calentamiento del catalizador (para eliminar el coque) seguido de una lixiviación con ácido sulfúrico o sosa para disolver las sustancias, los metales son recobrados posteriormente de la solución.
- Piro-metalurgia: el catalizador es fundido a temperaturas cercanas a 1200-1500°C, los metales pesados se van al fondo, de donde se separan y recuperan.

### Regeneración Industrial

Antes de 1980, la regeneración más común de catalizadores de hidrotratamiento gastados fue conducida In-Situ, usando una corriente de aire diluido mezclada con vapor o nitrógeno. Sin embargo en la actualidad la regeneración Ex-Situ comienza a ser el método escogido por varias razones: evita problemas de corrosión, seguridad, cuestiones ambientales, consideraciones de tiempo, disponibilidad de personal con experiencia y mejor actividad recuperada. El control de temperatura es uno de los inconvenientes de la regeneración In-Situ. Así, el aumento de la temperatura sin control causa un daño tanto a la estructura del catalizador como al material del reactor, esto no puede ser completamente evitado [1], [3].

### Regeneración In-Situ

De acuerdo al proceso de regeneración In-Situ realizado en la misma refinería y descrito por *Osipov* [13]. Al final de la operación de hidroprocesamiento de residuales, el flujo de alimentación es remplazado por una mezcla de fracción de extracción directa de diésel y gasóleo ligero en un flujo de H<sub>2</sub>. Usando esta mezcla el catalizador es lavado durante 11hr a 300°C para remover una porción del coque. Subsecuentemente el catalizador es secado en un flujo de H<sub>2</sub> a 380°C

por 6h. Entonces el sistema es puesto en contacto con un gas inerte antes de introducir aire diluido al reactor a una presión de 1.5 MPa y una temperatura de 320-340°C. La regeneración es completada a 480°C a una presión 2MPa. Bajo estas condiciones la regeneración procede por 15 días. Durante la regeneración, se involucra una circulación sistemática de carbonato de sodio durante la operación para remover óxidos de sulfuro del gas efluente.

### Regeneración Ex-Situ

La regeneración Ex-Situ permite graduar la densidad y el tamaño de partícula del catalizador gastado y así priorizar su regeneración. Entonces, el catalizador no regenerable ya sea debido a su inutilizable tamaño de partícula o excesiva desactivación, puede ser eliminado del proceso de regeneración lo cual representa una incomparable ventaja frente al proceso de regeneración In-Situ. El proceso de regeneración ex-situ comenzó en la década de 1970. Al principio la regeneración ex-situ era efectuada en muflas. Sin embargo, la falta de oxidación uniforme y el insuficiente control de temperaturas genero su desuso.

Un significativo logro en el control de temperaturas y en conjunto una mejor regeneración ha sido introducir al proceso un movimiento continuo del catalizador gastado. Mundialmente, existen tres compañías a saber, POROCEL (previamente CRI), EURECAT y TRICAT que ofrecen el servicio de regeneración ex-situ. Cada una de estas compañías utiliza diferentes tecnologías. POROCEL utiliza un horno de lecho fluidizado combinado con un movimiento giratorio, EURECAT usa un calentador rotatorio y TRICAT un horno de lecho fluidizado en sus regeneradores.

El servicio de pre sulfhidración después de la regeneración también es ofrecido por estas compañías. En el caso de algunos catalizadores de

nueva generación para hidrotratamiento de diésel con alto contenido metálico (Ni o Co y Mo), hay un tratamiento químico adicional de quemado de coque con oxígeno y después un tratamiento con agentes quelantes que permite la dispersión de los metales.

Recientemente, ALBEMARLE ha introducido la tecnología REACT con la cual se logra recuperar una actividad de 90% en comparación con un catalizador fresco. Esto es porque el proceso REACT de ALBEMARLE redistribuye los metales y restablece los sitios activos de tipo II como en el catalizador fresco. La compañía de catalizadores CRITERION ha desarrollado una técnica de revitalización similar denominada ENCORE para la regeneración de sus catalizadores CENTINEL. Recobrando niveles de actividad muy cercanos al catalizador fresco [1].

## II. Hipótesis

- Si se utiliza un procedimiento de lavado In-Situ con disolventes del tipo hidrocarburos aromáticos y 2-propanol a nivel planta piloto sobre un catalizador de hidroprocesamiento de diésel gastado industrialmente en la refinería de Tula Hidalgo, es posible recuperar parcialmente su actividad HDS debido a la remoción de coque.

## III. Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Realizar un estudio de caracterización detallado de un catalizador gastado, lavado In-Situ a nivel planta piloto. Así como la caracterización del catalizador resultante de las pruebas en reactor Batch.

### 3.2 Objetivos particulares

- Lavar In-Situ a nivel planta piloto un catalizador gastado industrialmente con Reformado, Reformado-Tolueno-2PrOH.
- Evaluar la actividad catalítica del catalizador lavado con disolvente In-Situ a nivel planta piloto inmediatamente después del tratamiento.
- Caracterización de las propiedades texturales de los catalizadores lavados In-Situ en planta piloto, por medio de la fisisorción de nitrógeno.
- Caracterización de las especies químicas presentes en los catalizadores lavados In-Situ en planta piloto por medio de adsorción atómica para contenido metálico y detección por infrarrojo para determinar carbón total.

- Caracterización de sitios hidrogenantes de los catalizadores lavados In-Situ en planta piloto, por medio de reducción a temperatura programada y microscopias de transmisión electrónica de alta resolución.
- Caracterización por métodos espectroscópicos por medio de resonancia magnética nuclear, espectroscopia Raman y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- Identificar el efecto del disolvente sobre la actividad catalítica de los catalizadores lavados.
- Evaluar la actividad catalítica del catalizador lavado con disolvente In-Situ a nivel planta piloto utilizando un reactor Batch y una molécula modelo (46DMDBT).
- Evaluar los precursores de fase activa: etilenglicol, tiomolibdato, tiomolibdato de níquel y níquel-molibdeno-EG utilizando un reactor Batch y una molécula modelo (46DMDBT).

## IV. Metodología Experimental

### 4.1 Lavado con disolventes a nivel Planta Piloto

El catalizador IMP-DE (catalizador industrial desactivado 3 años) proporcionado por IMP, fue cargado a la unidad de planta piloto del IMP, comúnmente usada para el proceso de hidrodesulfuración [14]. Los lechos del catalizador desactivado fueron lavados con disolventes (Tabla 1), en la misma unidad de hidrodesulfuración, es decir fue lavado **In-Situ**. El sistema fue estabilizado con gasóleo ligero primario proveniente de la refinería de Cd. Madero con hidrógeno y temperatura 340°C, con una duración de 36 horas; inmediatamente después se inicia su evaluación a condiciones típicas de la unidad industrial (ver anexo A).

**Tabla 1. Catalizador con su respectivo tratamiento a nivel planta piloto**

Catalizador	Tratamiento y tiempo de lavado
<b>IMP-Base</b>	Base (sin lavar, solo evaluado catalíticamente)
<b>A</b>	Reformado, 24 horas
<b>B</b>	Reformado, 48 horas
<b>C</b>	Reformado-Tolueno-2Propanol, 72 horas

La selección de los disolventes en tabla 1 se hizo en base a un trabajo previo [15], donde se ha encontrado que la extracción Soxhlet a nivel laboratorio con una mezcla de Tolueno-Hexano y Tolueno-Hexano-2propanol, funcionan muy bien en la remoción de carbón del catalizador de hidrotratamiento gastado industrialmente, objeto de estudio.

Con el fin de escalar la metodología de nivel laboratorio a planta piloto se seleccionó como disolvente, el Tolueno-2propanol, al cual se le adiciona un 50% volumen de Reformado. Este último fue seleccionado

porque está disponible en la misma refinería de PEMEX, posee una composición alta de tolueno ( $\pm 35\%$ Vol) e hidrocarburos de 5 a 12 átomos de carbono.

Las características de los disolventes pueden verse en el anexo B.

Después de ser lavados y evaluados los catalizadores descargados de planta piloto fueron preparados para caracterización mediante la eliminación del diésel adsorbido (anexo C).

#### 4.2 Metodología experimental en reactor Batch

Para la experimentación en reactor Batch se uso el catalizador que presento mayor actividad HDS y con la finalidad de incrementarle sitios activos, se realizaron pruebas con diferentes aditivos (Tabla 2) usando como reacción modelo (RM) la Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor Batch de 50 mL marca PARR.

El catalizador seleccionado para ser evaluado con aditivos en un reactor Batch, fue el lavado con método C. Este catalizador fue molido a un tamaño de partícula 1.5-1.2 mm en una malla 16-20.

En la tabla 2 se muestran los aditivos usados en el reactor Batch, su selección se basó en el efecto quelante del etilen glicol (casos RM2 y RM5) y en la descomposición térmica de un tipo de sulfuros metálicos (tio molibdato) para formar disulfuro de molibdeno (casos RM3 y RM4).

**Tabla 2. Estudio de Tio-Sales de Mo, NiMo y complejo NiMo-EG en reactor Batch**

Programa	Catalizador y aditivo de fase activa	Peso	Carga	Precursor
<b>Base</b>	Catalizador Gastado	0.5 gramos	46DMDBT en C <sub>16</sub>	No tiene
<b>RM1</b>	Catalizador C (100%)	0.5 gramos	46DMDBT en C <sub>16</sub>	Lavado PP
<b>RM2</b>	C (100%)	0.5 gramos	46DMDBT en C <sub>16</sub> +EG	Etilenglicol
<b>RM3</b>	C (80%)+TioMo (20%)	0.4g +0.10 g	46DMDBT en C <sub>16</sub>	Tiomolibdato
<b>RM4</b>	C (50%)+TioNiMo (50%)	0.25g +0.25 g	46DMDBT en C <sub>16</sub>	Tiomolibdato de Níquel
<b>RM5</b>	C (50%)+NiMo-EG (50%)	0.25g + 0.25g	46DMDBT en C <sub>16</sub>	Sal NiMo-EG

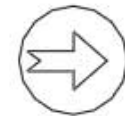
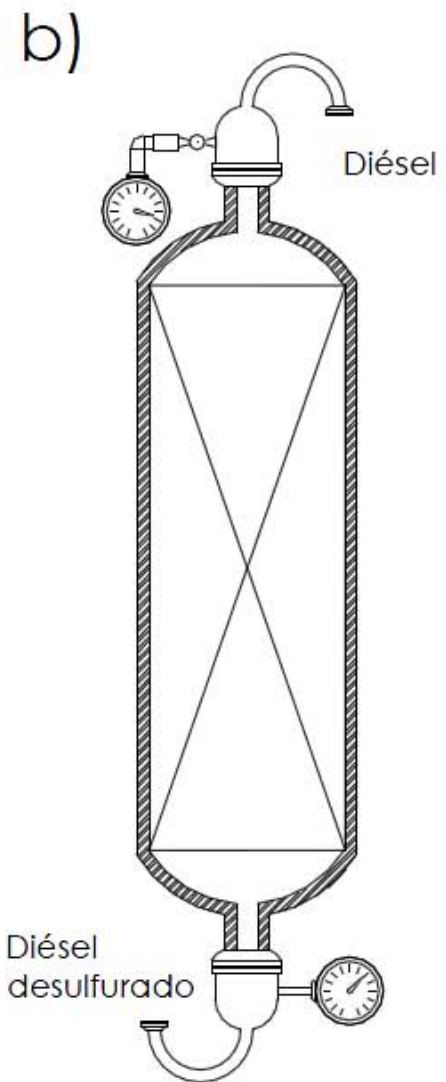
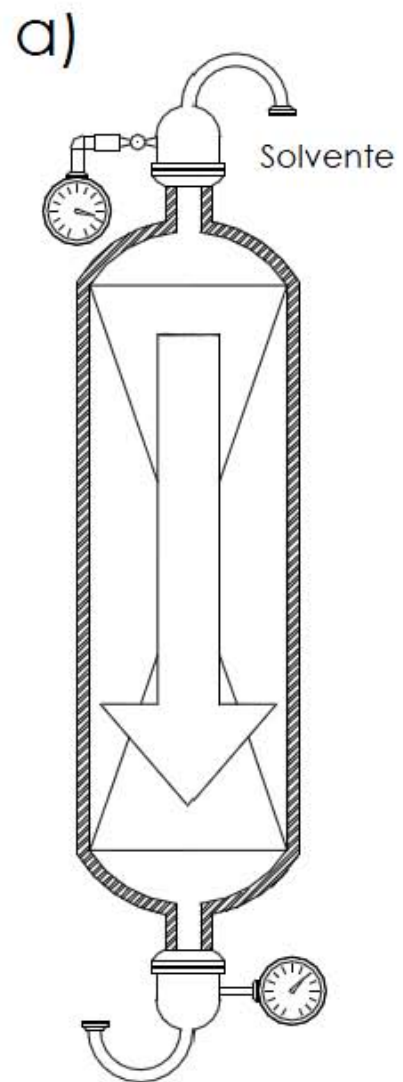
Las características de los aditivos se muestran en el anexo B.

Debido a la pequeña cantidad de catalizador utilizada a nivel Batch, los catalizadores sólo fueron caracterizados mediante termo reducción programada (TPR-S) a fin de identificar los sitios hidrogenantes después de ser evaluados en combinación con catalizador C.

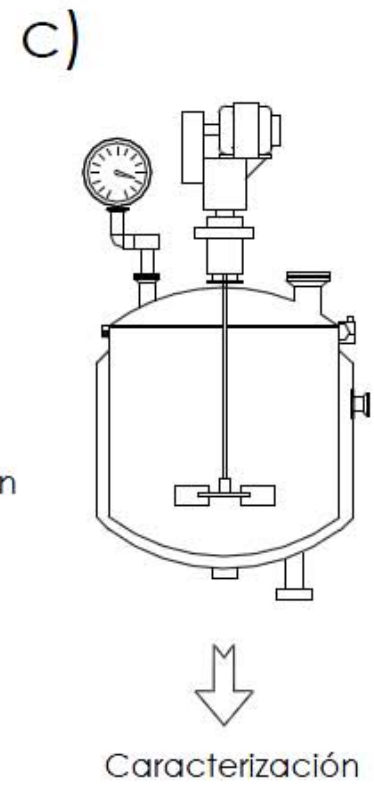
En la figura 1 se muestra el diagrama experimental simplificado, de la reactivación de catalizadores gastados de HDS a nivel planta piloto. En la primera etapa (incisos a y b) el catalizadores gastado industrialmente es cargado a la unidad de planta piloto, en donde es lavado con disolventes In-Situ, para después ser puesto en un periodo de estabilización con gasóleo ligero primario junto con un flujo de hidrógeno por 36 horas, para inmediatamente ser evaluado catalíticamente. El catalizador es descargado y caracterizado (final del inciso b). En una segunda etapa el catalizador más activo de la primera



etapa fue ocupado para realizar una serie de pruebas en un reactor Batch.



Caracterización



Caracterización

**Figura 1. Diagrama experimental simplificado, reactivación de catalizadores de HDS a nivel planta piloto. a) Planta piloto cargada con catalizadores gastados industrialmente donde son lavados con disolventes; b) Evaluación catalítica HDS con GLP del cat. Lavado; c) Evaluación de precursores de fase activa en reactor Batch junto con el catalizador más activo en paso (b)**

## V. Caracterización de Catalizadores lavados con disolventes a nivel Planta Piloto

### 5.1 Propiedades texturales

La actividad de los catalizadores depende, cuando menos en parte, de la extensión de su área específica. Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción. El área específica de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador [16].

#### 5.1.1 Área específica

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno líquido adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área específica es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una mono capa. *Rothenberg* [17] ha explicado claramente las etapas del desarrollo para el método **BET**.

#### 5.1.2 Volumen de poro y Distribución de tamaño

La actividad catalítica no sólo depende, de la superficie interna sino también del tamaño de las aberturas o poros. Por consiguiente, es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un

catalizador así como su tamaño. Este es un problema difícil puesto que los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud, y por lo general están interconectados.

El volumen de poro es determinado por el método de desorción de nitrógeno basándose en la ecuación de Kelvin y las correcciones propuestas por Barrett, Joyner y Halenda conocido también como **BJH** [18].

Se prepararon muestras para caracterización por fisisorción de nitrógeno para determinar propiedades texturales y distribución del tamaño de poro de los catalizadores tratados con disolventes en forma de extrudidos trilobulares. Antes del análisis los catalizadores descargados de su evaluación a nivel planta piloto fueron tratados de acuerdo al procedimiento reportado en el anexo C.

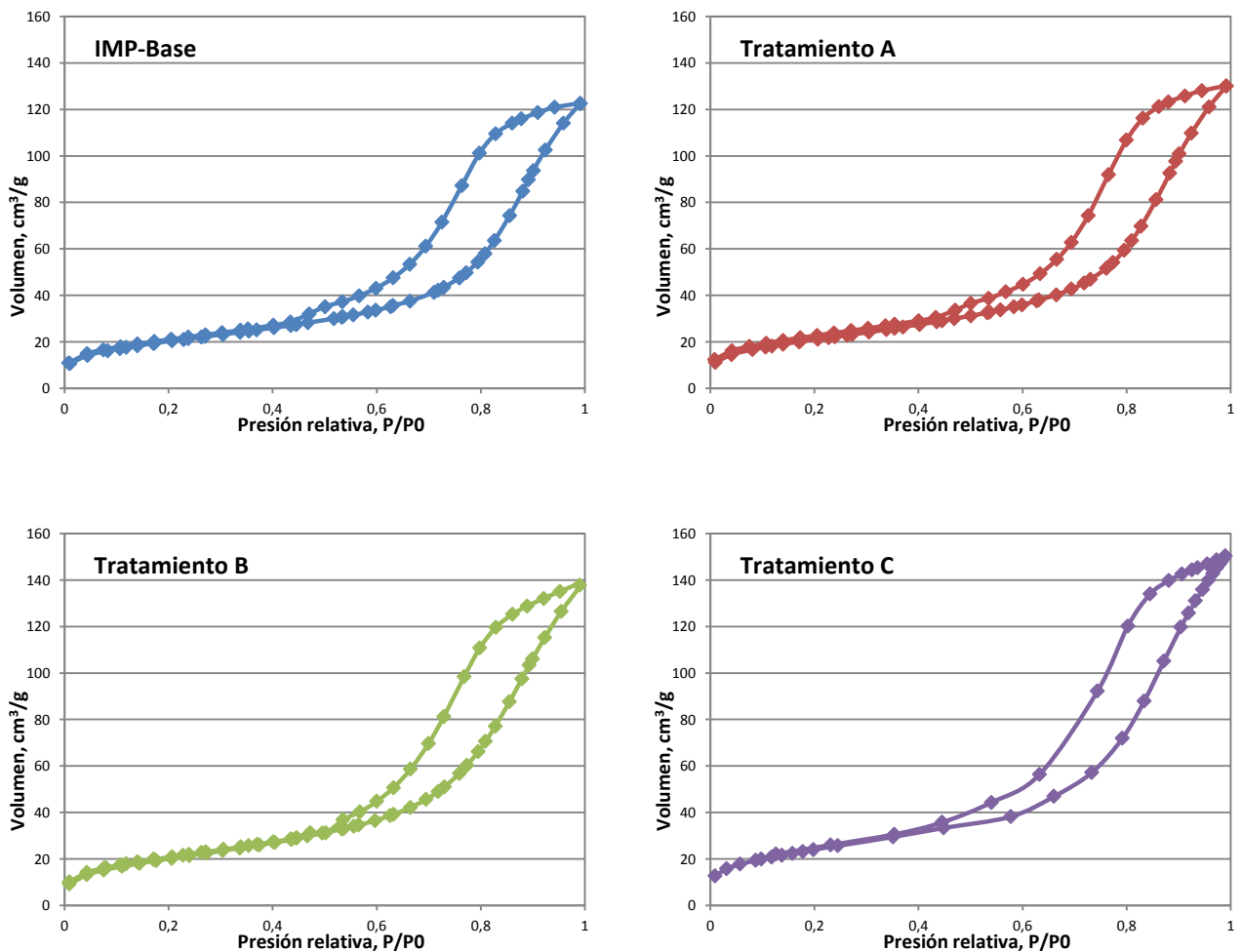
El equipo utilizado para determinación de área superficial y distribución de tamaño de poro fue un analizador de área superficial y porosimetría (ASAP) MICROMERITICS modelo 2020 V4. La desgasificación de las muestras se llevó a cabo a 100°C durante 12 horas en el equipo, descendiendo después la temperatura hasta temperatura de nitrógeno líquido, adsorbiéndose el gas en el sólido usando pulsos de nitrógeno a diferentes presiones. En estas muestras se desgasificaron a 100°C porque aún contienen carbón y nuestro objetivo es determinar sus propiedades texturales después del secado, un tratamiento a 300°C, valor normalmente utilizado, nos eliminaría el carbón remanente y aumentaría el área específica, lo cual daría un dato invalido para los fines en este trabajo.

La desorción del nitrógeno del sólido analizado es programada con diferentes valores de presión con el fin de determinar la distribución de los poros en el material analizado. El proceso es isotérmico tanto

en la adsorción como en la desorción, solo involucra una isoterma adsorción-desorción del nitrógeno en el sólido poroso.

El procesamiento de los datos obtenidos en el equipo es automatizado y depende únicamente del material analizado, se reportan los cambios de presión y la cantidad de nitrógeno adsorbida en función del tiempo de análisis.

En la figura 2 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto.



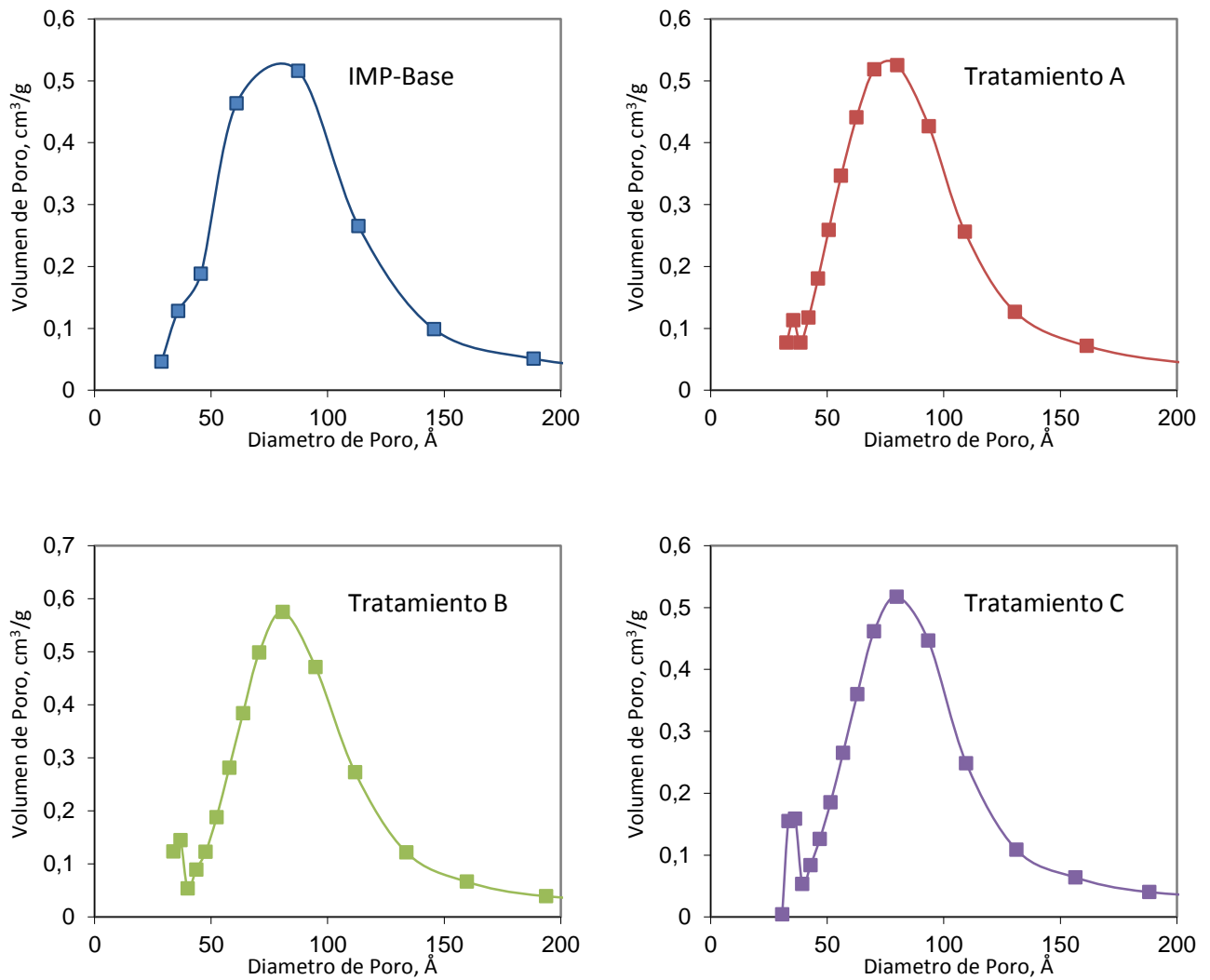
**Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores lavado con disolventes a nivel planta piloto.**

En la figura 2 se observan las isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores lavado a nivel planta piloto en donde se aprecia el fenómeno de histéresis. La histéresis se presenta por la desorción irregular de los sólidos que tienen una gran fracción de pequeños poros.

El ciclo de histéresis se presenta por la condensación de la forma irregular en los capilares. Supongamos un capilar con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde el radio sea menor (de acuerdo a la ecuación de Kelvin), sin importar si el poro es angosto en su boca y amplio en el fondo. El poro se llenara cuando una serie de tapones líquidos sean enviados de la parte más angosta al fondo del poro por la diferencia de presión. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Debido a que la evaporación no sigue la ecuación de Kelvin y no se evapora de acuerdo al diámetro del catalizador sino más bien a la superficie del líquido.

En la figura 3 se presenta la distribución de diámetro de poro para los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto. Donde se observa la presencia de mesoporos para los catalizadores tratados con disolventes en comparación con el catalizador IMP-Base que no los tiene. La presencia de los mesoporos se debe al tratamiento de lavado In-Situ que removió carbón, este carbón tapaba los poros correspondientes a un diámetro cercano de 30-40 Å.

En la figura 3, se observa una tendencia entre el tiempo de lavado y la recuperación de poros, puesto que el método de lavado con mayor recuperación de mesoporos le corresponde al tratamiento C, Reformado-Tolueno-2Propanol en comparación con los casos de tratamiento A y B, lavados con reformado 24 y 48 horas. Por lo tanto un mayor tiempo de lavado permite remover carbón que tapa preferentemente los mesoporos.



**Figura 3. Distribución del diámetro promedio de poro para los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto.**

En la figura 3 se puede observar que el primer pico de en la distribución se debe a los mesoporos que se ubican mayoritariamente a 30 Å, la contribución que hacen estos al volumen de poro se va incrementando con el tiempo de tratamiento con disolventes.

En la tabla 3 se observa una mejora del área BET para todos los catalizadores tratados con disolventes, siendo la mayor recuperación de área la del tratamiento C (Reformado-tolueno-2Propanol) con un área específica de 139 m<sup>2</sup>/g. La considerable mejora en comparación



a los demás tratamientos es debida al mayor tiempo de tratamiento, removiendo una mayor cantidad de carbón.

**Tabla 3. Resumen análisis Textural para los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto**

Muestra	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Total de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro Promedio de Poro BJH (Å)
IMP-Base	118	0.22	92.0
A	129	0.25	85.6
B	134	0.26	81.2
C	139	0.28	77.6

Todos los catalizadores además de presentar una mejora en el área BET presentan una disminución de diámetro promedio de poro, ya que el coque removido bloquea los mesoporos; en otras palabras el coque removido se encuentra en los poros estrechos del catalizador, los cuales contribuyen significativamente al área superficial y al diámetro promedio del poro [6].

## 5.2 Caracterización Química de los catalizadores lavados

### 5.2.1 Determinación de contenido total de Carbón

La determinación del carbón total, es decir, la determinación de todo el carbón presente en el catalizador sin importar las especies (aromáticas, alifáticas) o ubicación, se hizo mediante una combustión oxidativa y detección por Infra Rojo. En un equipo marca LECO modelo CS600.

En la tabla 4 se muestran el contenido total de carbón presente en los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto.

**Tabla 4. Contenido total de carbón en los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto**

Catalizador	Carbón, %peso	% Remoción
IMP-Base	14	-
A	10.31	26.4
B	10.25	26.8
C	10.22	27.0

En la tabla 4 se observa la disminución del contenido de carbón en los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto, en donde el mayor porcentaje de remoción lo tiene el catalizador tratado con el método C (Reformado-Tolueno-2Propanol 72h) con una remoción del 27% del carbón original. El segundo lugar en efectividad de remoción de carbón lo tiene el método B (Reformado 48h) y el último (Reformado 24h); donde se puede deducir que el tiempo de lavado In-Situ para los catalizadores tratados es directamente proporcional a la remoción de carbón en los catalizadores tratados con disolventes. Puesto que a mayor tiempo de lavado con disolventes hubo una mayor remoción de carbón.

## 5.2.2 Absorción Atómica de Níquel y Molibdeno

La caracterización por absorción atómica usa el efecto que surge cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa de sólido (catalizador), en donde los electrones de la muestra pueden eliminar selectivamente ciertas frecuencias por absorción; es decir es un proceso en que la energía electromagnética se transfiere a los átomos que componen la muestra y la absorción provoca que estas partículas pasen de un estado normal o fundamental, a uno de más energía [19].

De acuerdo a la teoría cuántica, los átomos, solo tienen un número limitado de niveles de energía discretos; de modo que, para que se produzca la absorción de la radiación, la energía de los fotones excitantes debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de la muestra.

Los experimentos de absorción atómica se realizaron en un equipo de espectroscopia marca PERKIN ELMER modelo AA-300 usando el Método IMP-QA-009.

En la tabla 5 se reporta el contenido porcentual de metales molibdeno y níquel presente en los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto.

**Tabla 5. Composición elemental de Molibdeno y Níquel presente en los catalizadores tratados con disolventes**

Catalizador	Molibdeno, % peso	Níquel, % peso
IMP-Base	9.04	3.75
A	9.55	3.79
B	9.62	3.83
C	9.75	4.15

Podemos observar en la tabla 5, un ligero aumento en el contenido metálico de los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto. La aparente re concentración de los metales se debe a que la pérdida de carbón ocasiona que el porcentaje del contenido metálico (que en realidad permanece constante) aumente ligeramente.

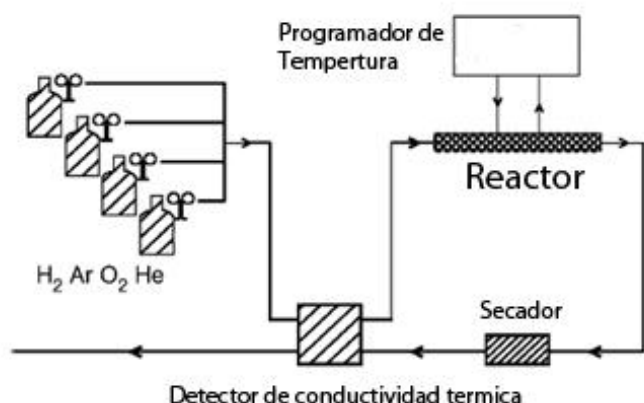
El aumento en el contenido metálico (Ni, Mo) es directamente proporcional al tiempo de tratamiento, quedando de mayor a menor contenido metálico: C (Reformado-Tolueno-2PrOH 72h) > B (REF 48h) > A (REF 24h). Siendo un poco más alto el contenido metálico para el catalizadores lavado a mayor tiempo. Esta tendencia esta íntimamente relacionada con la cantidad de carbón removido.

El contenido metálico es importante, y la técnica de absorción atómica determina el contenido de níquel y molibdeno total. Para conocer la cantidad de MoS<sub>2</sub> (fase activa para HDS) y "NiMoS" es necesario combinar los resultados de esta técnica junto con otra que proporcione información acerca de las especies MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> y "NiMoS" presentes utilizando técnicas espectroscópicas como XPS.

## 5.3 Caracterización de los sitios Hidrogenantes y de especies de sulfuros

### 5.3.1 Termo reducción programada con hidrógeno

Los métodos de temperatura programada (TP) forman una clase de técnicas en donde una reacción química se controla mientras que la temperatura se incrementa linealmente en el tiempo. Si bien, varias formas de estas técnicas se encuentran actualmente en uso, son todas aplicables a los catalizadores, y tienen la ventaja de que son experimentalmente sencillos y baratos en comparación con otras muchas espectroscopias. Aunque la interpretación de forma cualitativa es bastante sencilla, la obtención de parámetros de reacción, tales como las energías de activación o factores pre exponenciales de métodos de TP, es complicada [20]. En la figura 4 se muestra un diagrama simplificado de equipo para realizar reducciones a temperatura programada.



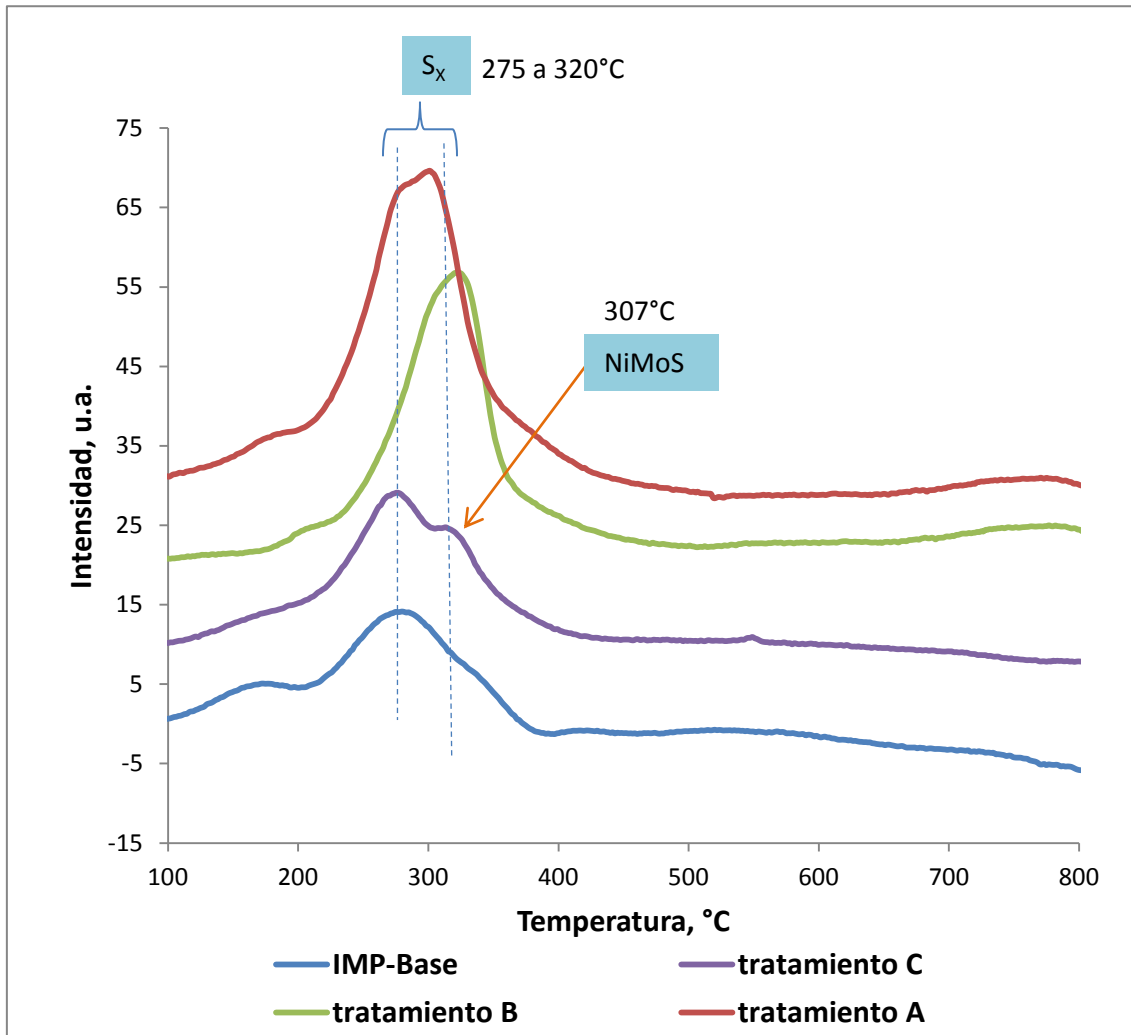
**Figura 4.** Diagrama simplificado de TPR [20]; el flujo de gas reductor pasa a través del reactor que aumenta su temperatura con el tiempo, el gas resultante pasa a un detector de conductividad térmica

Para efectuar la prueba de reducción a temperatura programada es necesario que el reactor (empacado con el catalizador) este dentro de un horno, donde la temperatura aumenta linealmente en el tiempo. Posteriormente es alimentado al reactor un flujo de gas con la capacidad de reducir el sulfuro de metal activo del catalizador; la

variación de la conductividad térmica entre la mezcla de gas entrante y de salida, provocado por el consumo de gas en el catalizador indica un cambio de composición química del gas, con lo cual es cuantificable la reducción del sulfuro de metal activo del catalizador.

Se realizaron análisis de TPR-S a los catalizadores Ni-Mo, que fueron lavados con disolventes y evaluados en planta piloto, usando un equipo de termo reducción programada marca: ZETON Altamira modelo AMI-200 el cual funciona con un TCD (detector de conductividad térmica). Empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min de manera lineal hasta una temperatura de 850°C con un flujo de mezcla certificada 10% volumen de H<sub>2</sub> en Argón. Esto con un previo tratamiento de la muestra en el equipo, efectuado en un flujo de argón (30 ml/min) calentando a 100°C durante una hora, secando para eliminar humedad e impurezas de la muestra.

Para discriminar entre el TPR de un óxido y el TPR de un catalizador sulfurado comúnmente a este último se le conoce como TPR-S. Previamente *Moulijn* [21], sugiere que en las pruebas de TPR-S se puede monitorear la hidrogenación de cierta especie de azufre relacionadas con los sitios activos. Por lo tanto el consumo de hidrógeno se debe a la reducción de una especie de azufre débilmente enlazada a los cristales de MoS<sub>2</sub> llamada S<sub>x</sub>. Los perfiles de TPR-S de los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto se muestran en la figura 5.



**Figura 5. Perfiles de TPR-S de los catalizadores lavado In-Situ a nivel Planta Piloto**

Los perfiles de la figura 5 se muestran en un rango de temperaturas que abarca de 100 a 800°C. Los cuales tienen picos característicos previamente reportados [21]. El primero de ellos ubicado cerca de  $T=180-190^{\circ}\text{C}$ , es debido a la reducción de exceso de sulfuro en los catalizadores.

La presencia del segundo pico se debe a la reducción del azufre débilmente enlazado llamado  $S_x$ . Esta especie es identificada como el azufre reactivo, ubicado en los bordes y las esquinas del cristal del disulfuro de molibdeno [21]. La hidrogenación de este azufre genera sitios insaturados, pero no involucra la reducción del ion  $\text{Mo}^{+4}$ .

El tercer pico, ubicado a una temperatura aproximada de 307°C, es comúnmente atribuido a la presencia de una especie Ni-Mo [22]. El efecto que tiene la especie Ni-Mo (llamada "NiMoS") sobre la hidrogenación del azufre quimisorbido, es la generación de un pico doble en el perfil TPR-S. Se ha demostrado que la quimisorción de las especies de azufre ocurre en los bordes de los cristales de MoS<sub>2</sub>, por lo tanto se sugiere que el níquel está localizado cerca de los bordes.

De hecho, claramente la naturaleza de la interacción del sulfuro con el hidrógeno es una de las claves para entender el comportamiento catalítico. Hay interpretaciones de las curvas de los catalizadores sulfurados reportados, pero estas reglas son más bien fenomenológicas. Las curvas de TPR a menudo presentan una serie de reducciones; donde a temperatura baja las especies reducibles son las que presentan menor interacción con el soporte y a mayor temperatura se reducen las especies que presentan mayor interacción con el soporte [23].

Los catalizadores IMP-Base, A (REF 24) y C (REF-Tol-2PrOH) muestran comportamientos similares debido a la forma del perfil. En cada caso el valor T<sub>m</sub> (definido como la temperatura máxima de consumo de Hidrógeno) es muy similar para cada una de estas señales ubicada principalmente en T<sub>m</sub>=275°C, que ha sido atribuida a la reducción del S<sub>x</sub>.

Los perfiles IMP-Base, A (REF 24) y C (REF-Tol-2PrOH) muestran un ligero hombro en T=310°C, que se debe a la reducción del azufre relacionado con la fase NiMoS. En trabajos previos [24], se ha observado que, si el catalizador tiene un alto consumo de hidrógeno en la especie de níquel, este tiende a una mayor actividad. Siendo el pico más intenso para esta temperatura el correspondiente al tratamiento A (Reformado 24 h).



En comparación a los demás catalizadores el pico principal para el catalizador tratado con el método B (REF 48) se corrió a  $T_m=322^\circ\text{C}$ , esto atribuible a la mayor interacción entre el soporte y la fase activa [25], presente en este catalizador. Así a pesar de tener un pico con alto consumo de hidrógeno, es probable que este catalizador no tenga la esperada actividad catalítica. El aumento de interacción entre el soporte y la fase activa fue causado probablemente, por el alto tiempo de lavado con reformado (48h) que incremento la interacción del disulfuro de molibdeno con la alúmina.

### 5.3.2 Especies de sulfuro mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El ideal de todo químico analítico es ver la superficie de un catalizador, preferiblemente en detalle atómico. Desafortunadamente, la microscopía óptica no es de utilidad para este fin, debido a que la longitud de onda de la luz visible es larga (cientos de nanómetros) y no permite la detección de características más pequeñas de aproximadamente 1 nm. Los haces de electrones pueden ofrecer mejores oportunidades, han tenido un fuerte desarrollo en los últimos 40 años que resultó en microscopios electrónicos, que habitualmente logran aumentos del orden de un millón de veces, lo que revela detalles con resolución 0.1 nm [19].

La microscopia de transmisión electrónica de alta resolución de un catalizador de HDS, muestra cristales de  $\text{MoS}_2$  alineados paralelamente al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando que los cristales existen en forma de laminillas equidistantes.

Los cristales crecen en forma de sándwiches con una dimensión relativamente grande paralelos al plano basal de azufre. El  $\text{MoS}_2$  es una capa en red donde las interacciones azufre-azufre entre los sucesivos sándwiches son débiles.

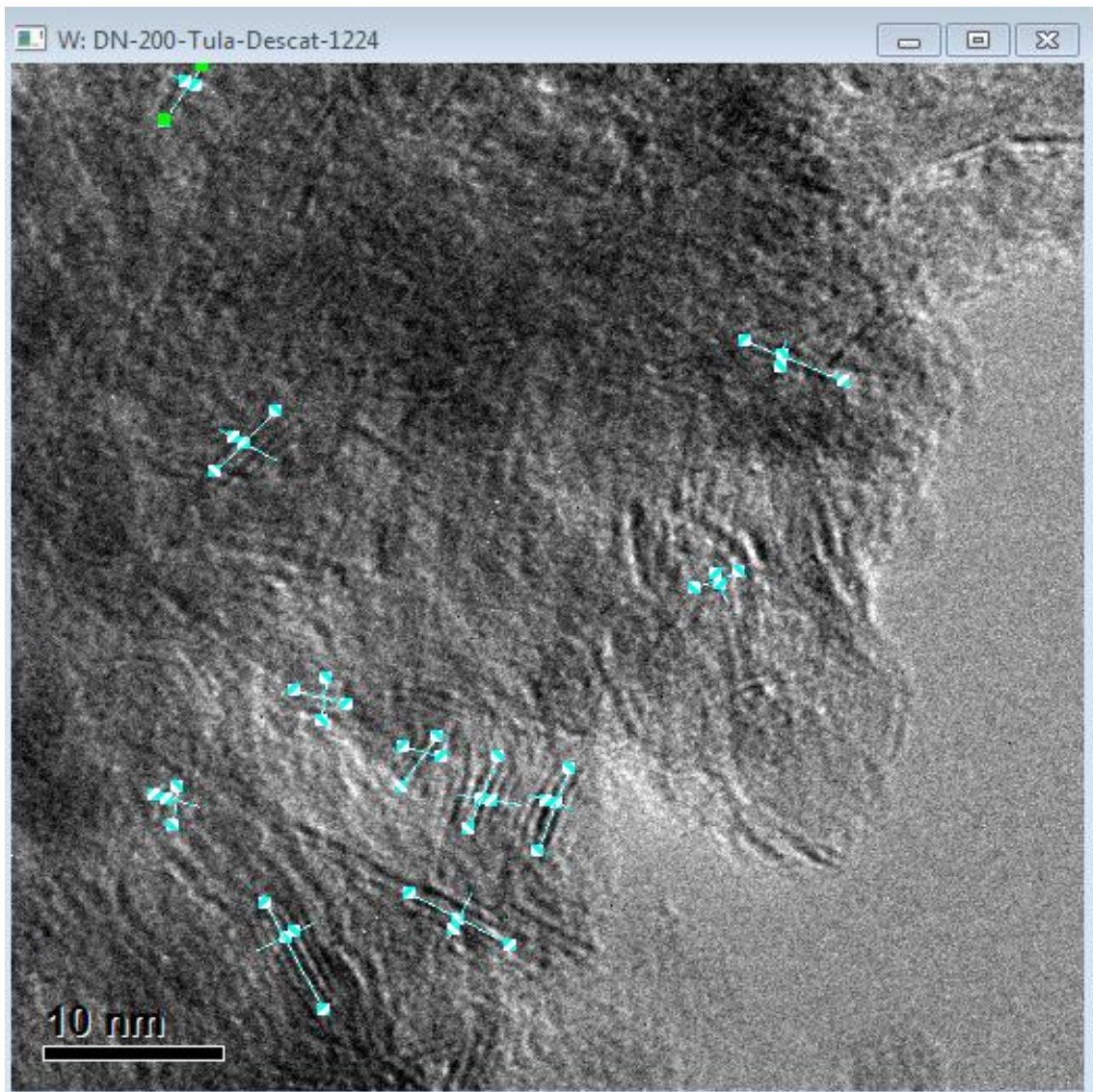
Recientes estudios afirman que la actividad del catalizador NiMo depende fuertemente de la morfología del sulfuro de molibdeno. La dispersión, los apilamientos su anchura y longitud y el modo en que el sulfuro de metal se enlaza con la superficie del soporte [26].

La preparación de las muestras del catalizador lavado a nivel planta piloto enviadas a caracterización se realizó según el anexo B.

El análisis por HRTEM de los catalizadores IMP-Base y tratados con disolventes a nivel planta piloto se efectuó en un equipo TITAN FEI modelo 80-300 DKV. Para cada uno de los catalizadores se realizaron

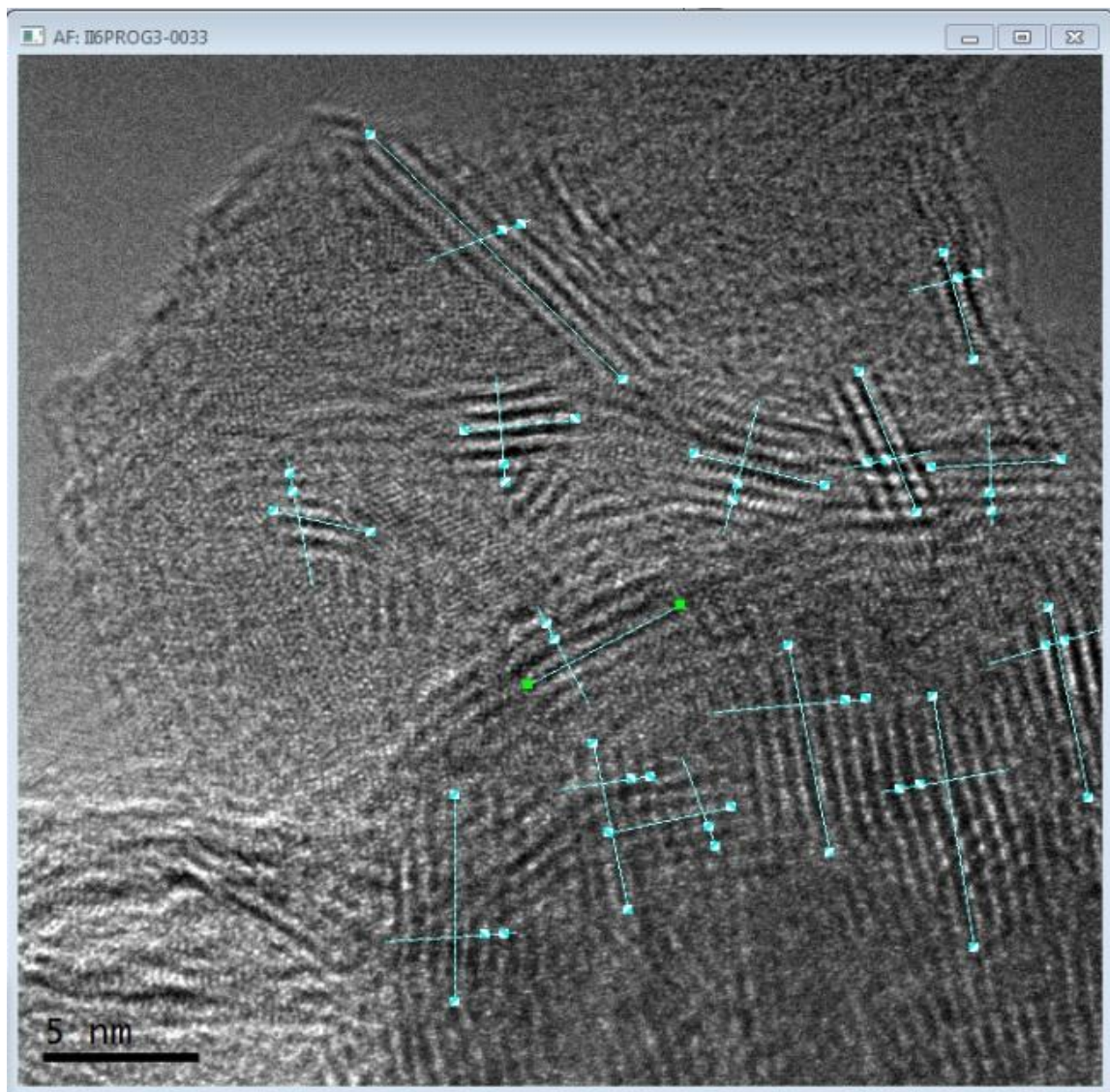
más de 30 micrografías; algunas con diferente foco. En las figuras 6-9 se muestra una micrografía representativa por cada catalizador analizado.

En la figura 6 se presenta una micrografía del catalizador de hidrotratamiento desactivado industrialmente (Base-IMP) donde se observan escasos cristalitas de disulfuro de molibdeno con longitudes entre 5 -10 nm, de naturaleza heterogénea, es decir con longitudes variables. Donde el apilamiento promedio cuenta con 3 cristales de disulfuro de molibdeno.



**Figura 6. Imagen HRTEM del catalizador Base IMP (desactivado).**

En la figura 7 se presenta la micrografía del catalizador tratado con el método A (reformado 24 horas). Esta muestra cuenta con una cantidad mayor de cristalitas de disulfuro de molibdeno en comparación con el catalizador desactivado. Sus cristales tienen una longitud promedio de 6.2 nm y con apilamientos diversos de 3 a 5 cristales



**Figura 7. Imagen HRTEM, tratamiento A (Reformado 24h)**

En la figura 8 se muestra la micrografía del catalizador tratado con el método B (Reformado 48h). En esta muestra están presentes cristalitas de disulfuro de molibdeno relativamente cortos puesto que su longitud es menor a 5 nm, lo cual indicaría una mayor dispersión del metal en la superficie catalítica. Cuenta con apilamientos que en su mayoría están conformados de 5 cristales.

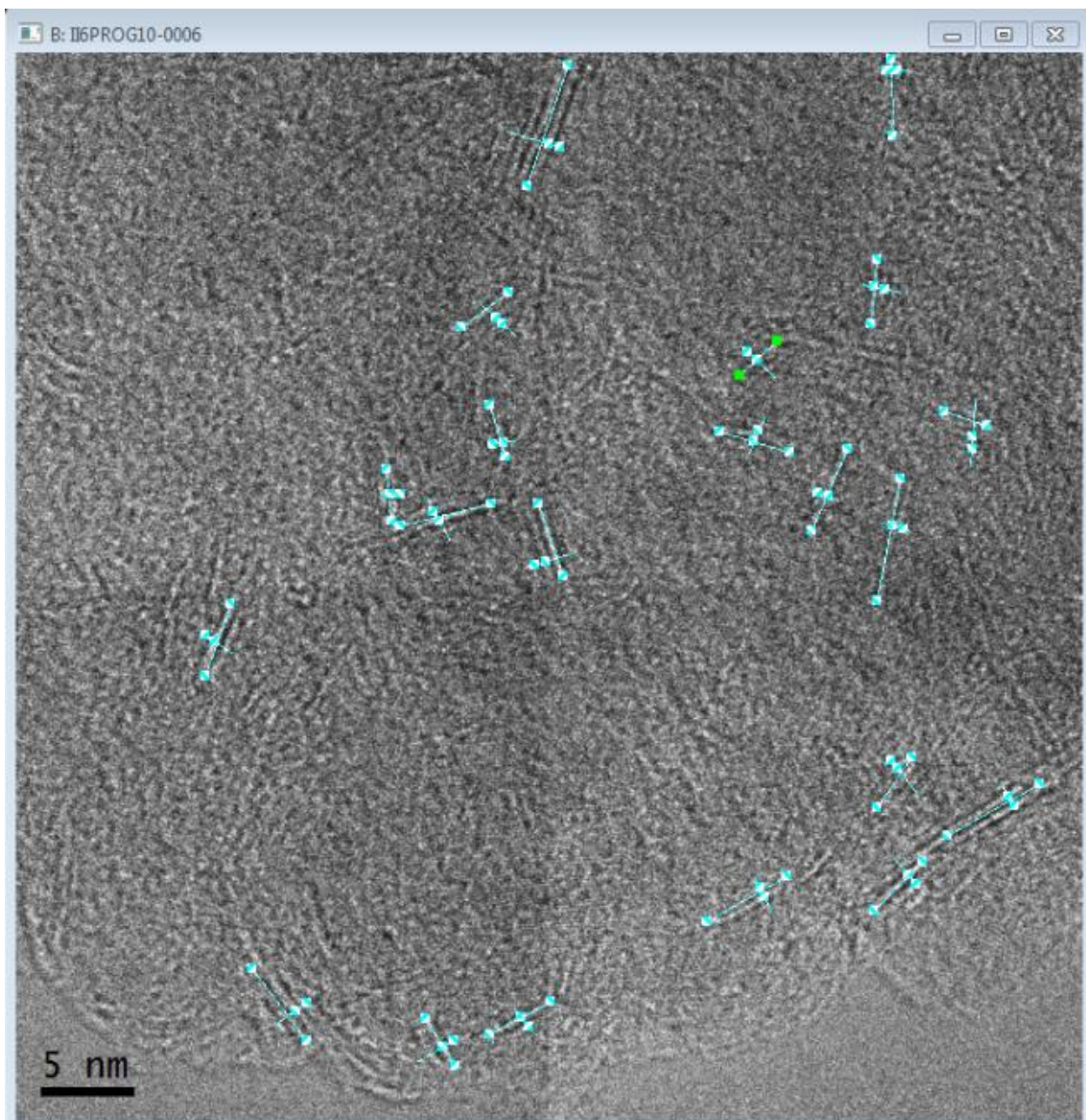
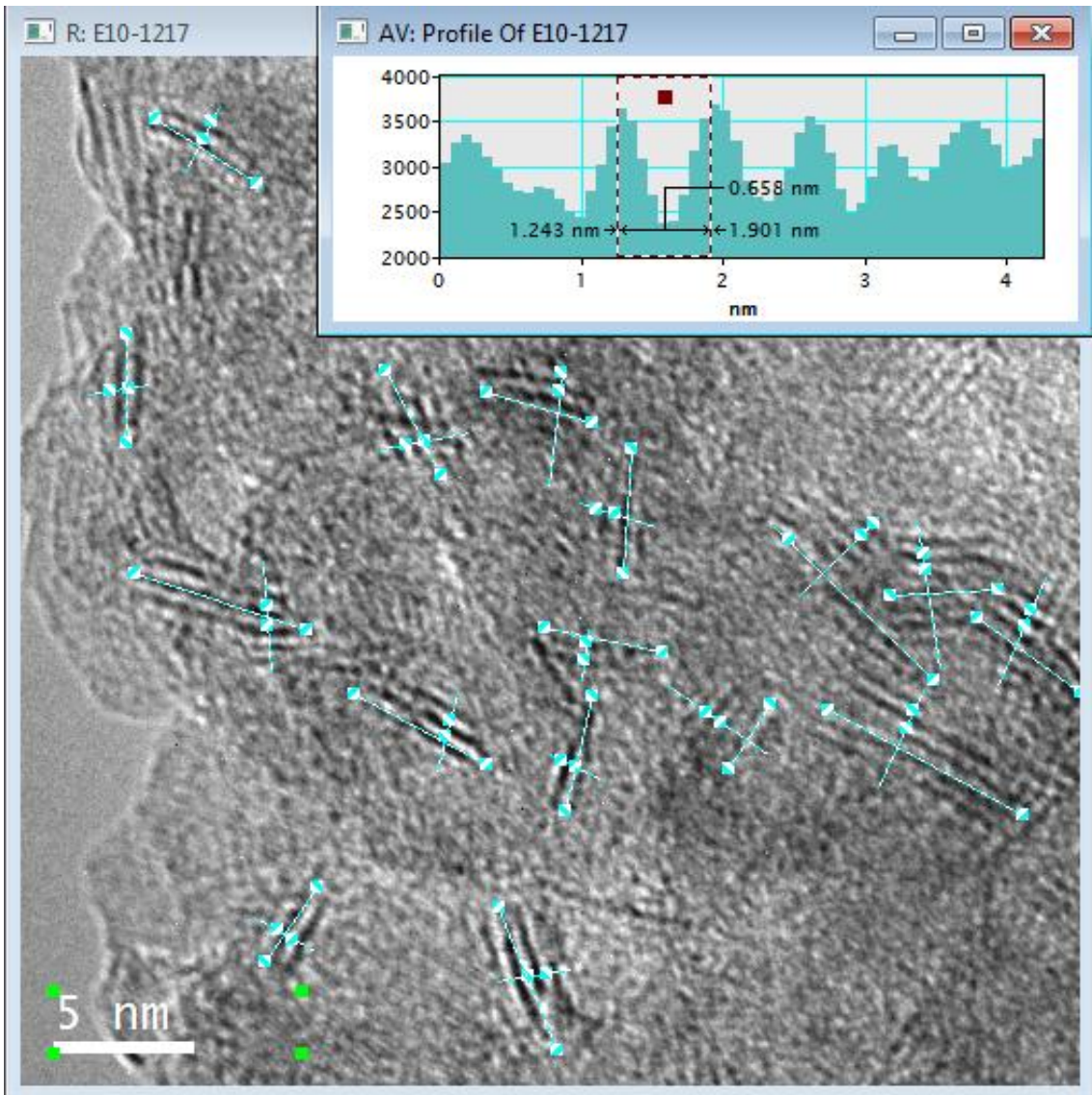


Figura 8. Imagen HRTM, tratamiento B (Reformado 48h)

En la figura 9 se presenta un micrografía del catalizador lavado con el método C (reformado-tolueno-2PrOH) en donde se observan cristalitas de disulfuro con una longitud de 5-6 nm, los cuales forman apilamientos diversos, preferentemente de 5 cristales. Existen muchos apilamientos en esta micrografía resaltando una mayor densidad de fase activa.



**Figura 9. Imagen HRTEM, tratamiento C (Reformado-Tolueno-2PrOH 72h)**

Del análisis de las figura 6-9 se puede comprobar la existencia de cristales de disulfuro de molibdeno, que se apilan en conjuntos de 3-5 laminillas.

Utilizando el software DIGITAL MICROGRAPH, se realizaron mediciones a las micrografías más representativas, midiendo parámetros como la distancia interlaminar, longitud promedio etc. Los resultados obteniendo se presentan en la tabla 6.

**Tabla 6. Resumen de las imágenes de HRTEM para los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto.**

Tratamiento Planta Piloto	IMP-Base	A	B	C
No. Apilamientos Medidos	55	71	69	91
Distancia Inter laminar, nm	0.62	0.62	0.62	0.62
Longitud Promedio, nm	5.17	6.26	4.20	5.34
No. de Cristales Medidos	166	355	185	429
No. de Cristales Promedio	3	5	3	5

En los tratamientos A y B el tiempo de lavado en la planta piloto con reformado, influye en el número de cristales de MoS<sub>2</sub> y en la longitud de las mismas, ver tabla 6. Disminuyendo la longitud de cristalitos con mayor tiempo de tratamiento realizado con Reformado.

El aumento de estos cristales medidos por apilamiento (5 cristales) en los catalizadores con tratamiento A y C en comparación con el IMP-Base y B (3 cristales); se debe probablemente a un efecto de mayor re sulfuración de las fases activas durante el tiempo de estabilización para estos catalizadores.

Se aprecia que con el tratamiento A (REF 24 horas), los apilamientos son más grandes y ligeramente más largos, quiere decir que se tiene poca afectación de la fase activa de disulfuro de molibdeno.

Cuando el catalizador se lava con Reformado-Tolueno-2Propanol (tratamiento C), las características de tamaño y longitud son

intermedias al catalizador lavado con reformado 24h y reformado 48h.

## 5.4 Caracterización mediante métodos espectroscópicos

### 5.4.1 Raman

Todos los procesos industriales, están encontrando la manera de limitar o prevenir la desactivación por depósitos carbonosos y regenerar la actividad es un importante objetivo. Es por esta razón que son usadas gran número de técnicas para localizar e identificar los depósitos carbonosos. Sin embargo, estos depósitos generalmente consisten en un gran número de componentes que hacen la identificación difícil.

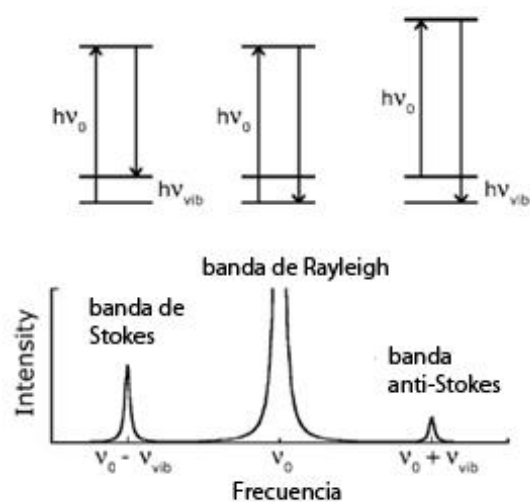
La aplicación de la espectroscopia Raman en el estudio de superficies del catalizador está aumentando. Esta técnica se enfoca en la observación de las distorsiones de las bandas de las moléculas orgánicas adsorbidas [27].

La caracterización de catalizadores por Raman se basa en el uso de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  que es dispersada por una muestra, ya sea sin perder energía (banda de Rayleigh), inelásticamente en el que una vibración excita la banda (banda de Stokes), o un modo de vibración donde la muestra no se excita (banda anti-Stokes). El espectro es correspondiente a luz dispersada por la muestra.

Los diagramas de niveles energéticos ilustran que el proceso de dispersión se produce a través de estados inestables de alta energía [20]. Mientras que en la espectroscopia infrarroja de una molécula absorbe los fotones que tienen la misma frecuencia de sus vibraciones, la espectroscopia Raman en contraste, se basa en la



dispersión inelástica de fotones, los cuales pierden energía por vibraciones excitantes en la muestra. En la figura 10, se muestra esquemáticamente el efecto Raman.



**Figura 10. El efecto Raman. Luz monocromática de frecuencias  $\nu_0$ , es dispersada por la muestra, ya sea sin perder energía (banda de Rayleigh), de manera inelástica, en la que una vibración excita (banda de Stokes), o de un estado de vibración mayor a uno menor (banda anti-Stokes). El espectro es el de la luz dispersada por la muestra. Los diagramas de niveles de energía ilustran que el proceso de dispersión se produce a través de estados altamente inestables de alta energía [20].**

La desactivación que ocurre durante la reacción de compuestos orgánicos en la superficie de catalizadores sólidos es a menudo causada por la retención de productos secundarios pesados. La composición de estos productos no desorbidos así como su rapidez de formación difiere en gran medida del sistema catalítico que se trate. La temperatura de reacción es uno de los parámetros principales que afectan la composición de los compuestos no desorbidos. Sin embargo al no variar la temperatura de lavado con disolventes a nivel planta piloto, no se espera una gran diferencia en el contenido carbónico del catalizador.

Para determinar el espectro Raman de los catalizadores, se usó un equipo marca HORIBA JOBIN modelo T64000, longitud de onda 514.5 y barrido de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Donde se grafica la longitud de onda contra la intensidad de la señal, para cada catalizador tratado con disolvente. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 11 y 12.

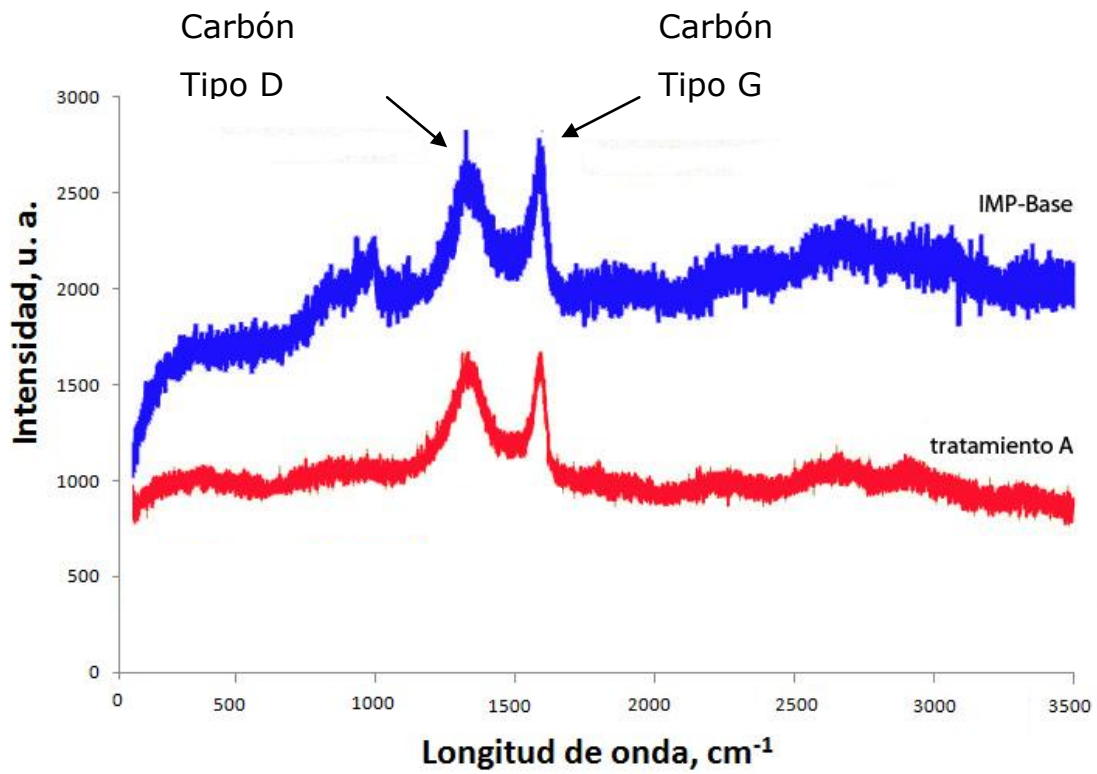


Figura 11. Espectros Raman de los catalizadores IMP-Base, tratamiento A y D

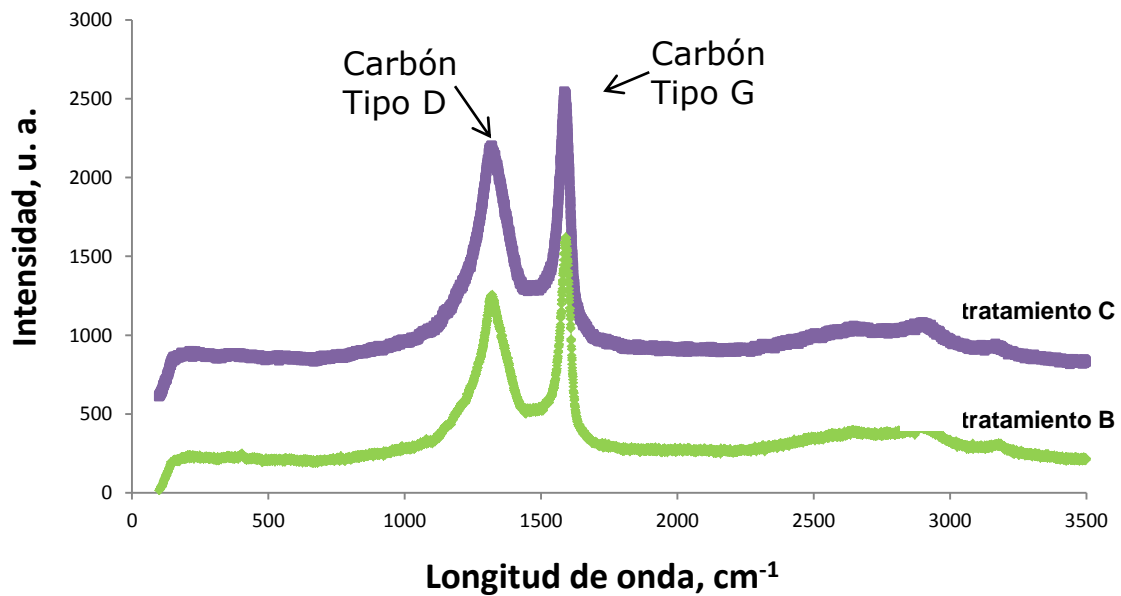


Figura 12. Espectros Raman de los catalizadores bajo el tratamiento B y C

Las graficas de las figuras 11 y 12 de la espectroscopia Raman nos indica la presencia de dos tipos de carbón por medio de las bandas D y G a valores respectivos de 1380 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  en los catalizadores analizados [28]. Estas señales nos permiten conocer si el coque presente en el catalizador se formó por una adsorción irreversible de moléculas aromáticas de tipo grafiticas (banda G) ó por adsorción de cadenas lineales de alto peso molecular también conocido como carbón desordenado (banda D).

Se pueden observar las mismas señales de las bandas D y G en todos los catalizadores tratados In-Situ con disolventes a nivel planta piloto, pero se eliminan las especies contaminantes C-C que presenta el catalizador gastado a 970  $\text{cm}^{-1}$  (figura 11).

Las figuras 11 y 12, solo indican cualitativamente la presencia de los dos tipos de carbón adsorbido en el catalizador ya que por efecto del lavado In-Situ con disolventes no fue posible eliminar completamente el carbón.

#### 5.4.2 Resonancia Magnética Nuclear $C^{13}$ RMN

La caracterización por resonancia magnética usa los momentos magnéticos de las especies. Dos tipos de resonancias son reconocidas: la que produce la rotación de electrones y la que produce el movimiento angular de núcleos atómicos con un momento neto magnético [27].

El espectro de resonancia es obtenido por colocar una muestra en un campo magnético. Si en un campo magnético hay pequeñas oscilaciones de campo perpendicular a la dirección original, entonces hay un pequeño aumento en la energía de la muestra de catalizador. Cuando la frecuencia del campo oscilante coincide con la diferencia de energía entre los estados magnéticos, ocurre la resonancia y la energía se absorbe en el oscilador. La información química está contenida en los cambios en los niveles de energía magnética nuclear, como resultado del acoplamiento con el sistema electrónico externo del átomo. De esta manera es posible detectar cuantitativamente las especies de carbón que se encuentran en el catalizador.

Para el análisis de  $C^{13}$  RMN se empleó un equipo marca BRUKER ADVANCE 400 con una sonda de 4mm.

En la tabla 7 se reportan los resultados de resonancia magnética nuclear, en donde las columnas nombradas como aromático y alifático muestran que porcentaje del carbón depositado corresponde a cada muestra, conociendo el contenido total de carbón en el catalizador reportado previamente, se calculó el porcentaje en peso tanto para carbón aromático como alifático.

**Tabla 7. Resultados RMN C13, cantidad de carbón alifático y aromático presentes en los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto**

Catalizador	% Aromático	% Alifático	%p C Total	%p C Arom	%p C Alif	[Alif/Arom]
IMP-Base	59.5	40.5	14	8.33	5.67	-----
A	68.5	31.5	10.31	7.06	3.25	0.46
B	68.0	32.0	10.25	6.97	3.28	0.47
C	62.1	37.9	10.22	6.34	3.88	0.61

La disminución del carbón aromático y carbón alifático presentado por los catalizadores lavados con disolventes In-Situ a nivel planta piloto se puede observar en la tabla 7. Los tratamientos logran remover parte del carbón aromático del catalizador, siendo la remoción más efectiva: C (REF-Tol-2PrOH) > B (REF48h) > A (REF 24 h). Y para la remoción de carbón alifático la tendencia es: A (REF 24 h) > B (REF 48 h) > C (REF-Tol-2PrOH).

En general se observa que el tratamiento con disolventes a nivel planta piloto tiene una tendencia a remover carbón alifático, puesto que la relación [Alifático/Aromático] se modifica gradualmente. Esto es debido a que el carbón aromático es más estable y es más difícil de remover [6]. Podemos decir que el carbón más estable al tratamiento de lavado con disolvente consiste en depósitos principalmente conformados por poli aromáticos con alto peso molecular que consecuentemente puede ser de tipo grafito.

### 5.4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies catalíticas más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones [29].

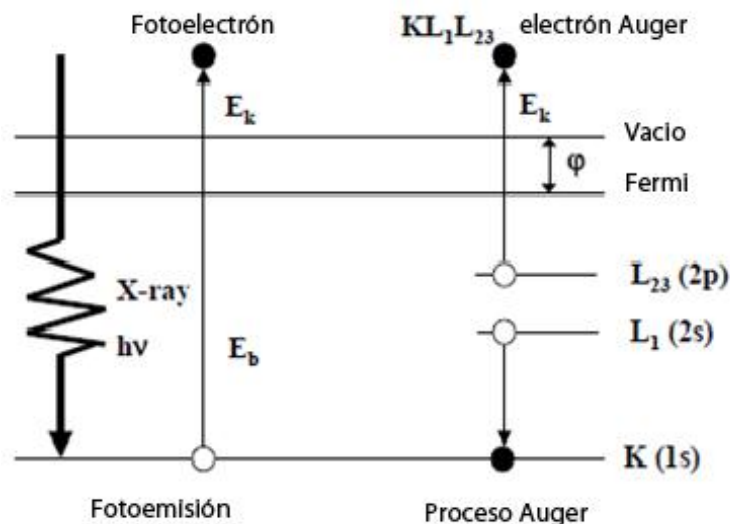
El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto Hidrógeno y Helio. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las aplicaciones, realizadas en los primeros 20 nm de una superficie.

La técnica determina semi cuantitativamente la composición elemental de la superficie y da Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes y orbitales moleculares.

El método de XPS es basado en el efecto fotoeléctrico, en que un átomo absorbe un fotón de energía  $h\nu$ ; luego un electrón de valencia con energía de enlace  $E_b$  es expulsado con energía cinética (ver Figura 13):

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \dots (1)$$

En donde:  $E_k$ , es la energía cinética;  $h$ , la constante de Planck;  $\nu$ , la frecuencia de la radiación Excitante;  $E_b$ , la energía de enlace del fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestras;  $\phi$ , es la función trabajo del espectrofotómetro.



**Figura 13.**  
**Representación**  
**esquemática del**  
**principio de**  
**Espectroscopia**  
**Fotoelectrónica de**  
**Rayos-X (XPS).**

**Un fotón de rayos-X**  
**incidente es absorbido y**  
**un fotoelectrón con**  
**cierta energía cinética es**  
**emitido.**

**La energía de enlace, que**  
**es específica del**  
**elemento, puede**  
**calcularse usando la**  
**energía cinética medida**  
**[20]**

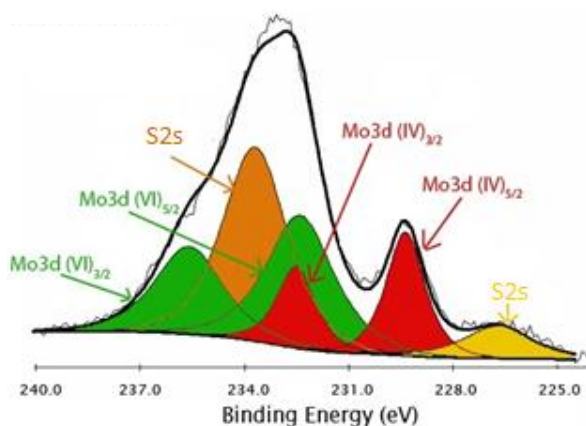
Los catalizadores lavados In-Situ a nivel planta piloto fueron molidos en un mortero de ágata hasta formar polvo fino y se entregaron en viales en atmósfera inerte al laboratorio de XPS.

Las muestras se sometieron a un alto vacío (alrededor de  $3 \times 10^{-8}$  milibar) para limpiar la superficie y poder analizar la muestra usando un equipo THERMO-VG SCIENTIFIC ESCALAB 250 equipado con un espectrómetro con fuente Al-K alfa de rayos X monocromática de 1486.6 eV. La energía de enlace (BE) fue referida al carbón 1s en 284.6 eV. Se grafica la intensidad de los fotoelectrones (unidades arbitrarias) contra la energía de enlace (BE, en eV). Los espectros fueron analizados usando el software XPS PEAK 41 y aplicando una proporción Gaussiana-Lorentziana 20/80.

Para la descomposición de los espectros de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto se usó la misma metodología empleada por *Guichard* [30].

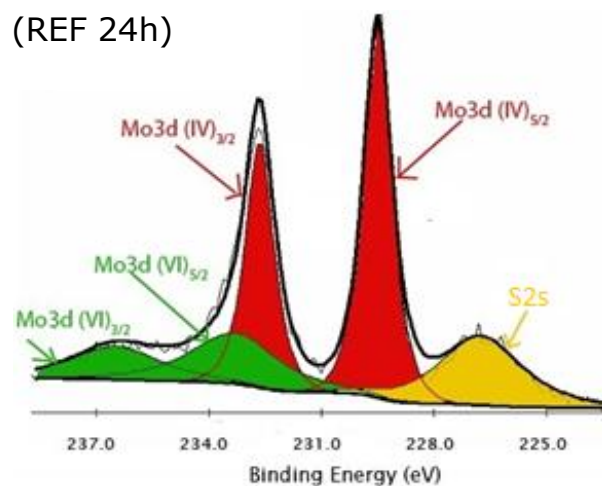
En la figura 14, se muestran los espectros de XPS correspondientes al Molibdeno 3d, con sus respectivas descomposiciones.

I) IMP-Base (desactivado)



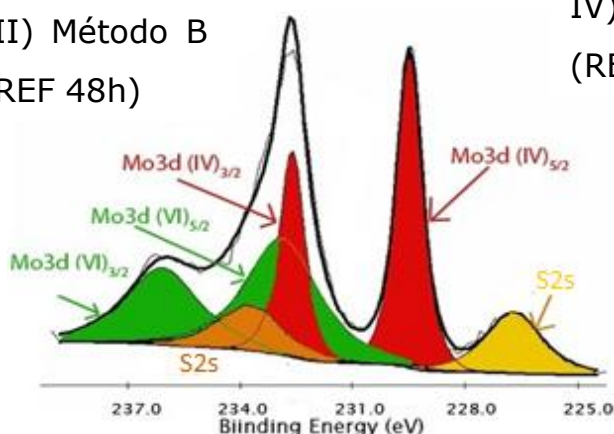
II) Método A

(REF 24h)



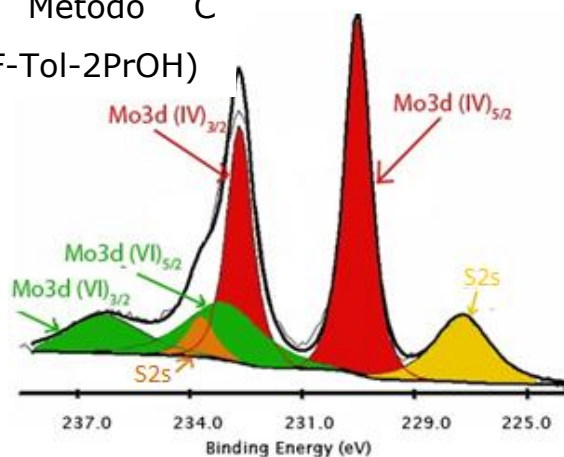
III) Método B

(REF 48h)



IV) Método C

(REF-Tol-2PrOH)



**Figura 14. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto, Mo<sub>3d</sub>**

La descomposición del espectro de Mo<sub>3d</sub> es bien conocida [31]. El molibdeno, como se muestra en la figura 14 se encuentra como disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>, Mo<sup>IV</sup>) localizado cerca de 229.5 eV. La presencia de óxido de molibdeno (MoO<sub>x</sub>, Mo<sup>VI</sup>) es localizado cerca de 232.9 eV. En los espectros de molibdeno comúnmente aparece un pico correspondiente a azufre 2s el cual es atribuido al sulfuro S<sup>2-</sup> en



el MoS<sub>2</sub>; en el catalizador desactivado y los tratados a mayor tiempo se observa la presencia de un pico de azufre 2s adicional correspondiente al sulfato cuya energía de enlace es de 233.7 eV [32].

En la figura 14 se observa una disminución del óxido de molibdeno y oxisulfuro de molibdeno para los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto, la disminución en estas especies es simultánea al aumento de disulfuro de molibdeno, lo cual indica que el catalizador se está re sulfurando. Los óxidos de molibdeno se convierten a disulfuro de molibdeno durante la etapa de estabilización realizada con gasóleo ligero primario durante 72 horas a 340°C.

A pesar del periodo de estabilización, IMP-Base que es el catalizador desactivado (figura 14-I), no se sulfuro debido a que el carbón cubre los sitios metálicos (trióxido de molibdeno) y no permite la re sulfuración durante el periodo de estabilización.

El catalizador lavado con reformado 24 horas (figura 14-II) muestra una mayor cantidad de disulfuro de molibdeno en comparación con los demás tratamientos, lo cual indicaría que un menor tiempo de tratamiento sucede una re sulfuración mayor.

En la tabla 8 se muestra el porcentaje y energía de enlace de las especies de molibdeno. Resultado de la descomposición del espectro de XPS para el Mo<sub>3d</sub> de los catalizadores lavados en planta piloto.

**Tabla 8. Parámetros de XPS para las diferentes contribuciones de Mo<sub>3d</sub> obtenidos de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto**

Catalizador	MoS <sub>2</sub> (3d <sup>5/2</sup> +3d <sup>3/2</sup> )		MoO <sub>3</sub> (3d <sup>5/2</sup> +3d <sup>3/2</sup> )	
	BE(eV)	%atómico	BE(eV)	%atómico
IMP-Base	229.37	34.91%	232.4	65.09%
A	229.5	70.28%	236.5	29.72%
B	229.48	48.23%	232.88	51.77%
C	229.52	68.51%	233.08	31.49%

Los resultados mostrados en la tabla 8, muestran que en el catalizador IMP-Base se encuentra una gran cantidad de óxido de molibdeno que es casi dos terceras partes del molibdeno total y que además presenta un bajo grado de sulfuración puesto que la cantidad de disulfuro de molibdeno es baja.

La presencia de óxido de molibdeno en el catalizador IMP-Base es debida a que el catalizador se oxido durante el transporte y almacenamiento.

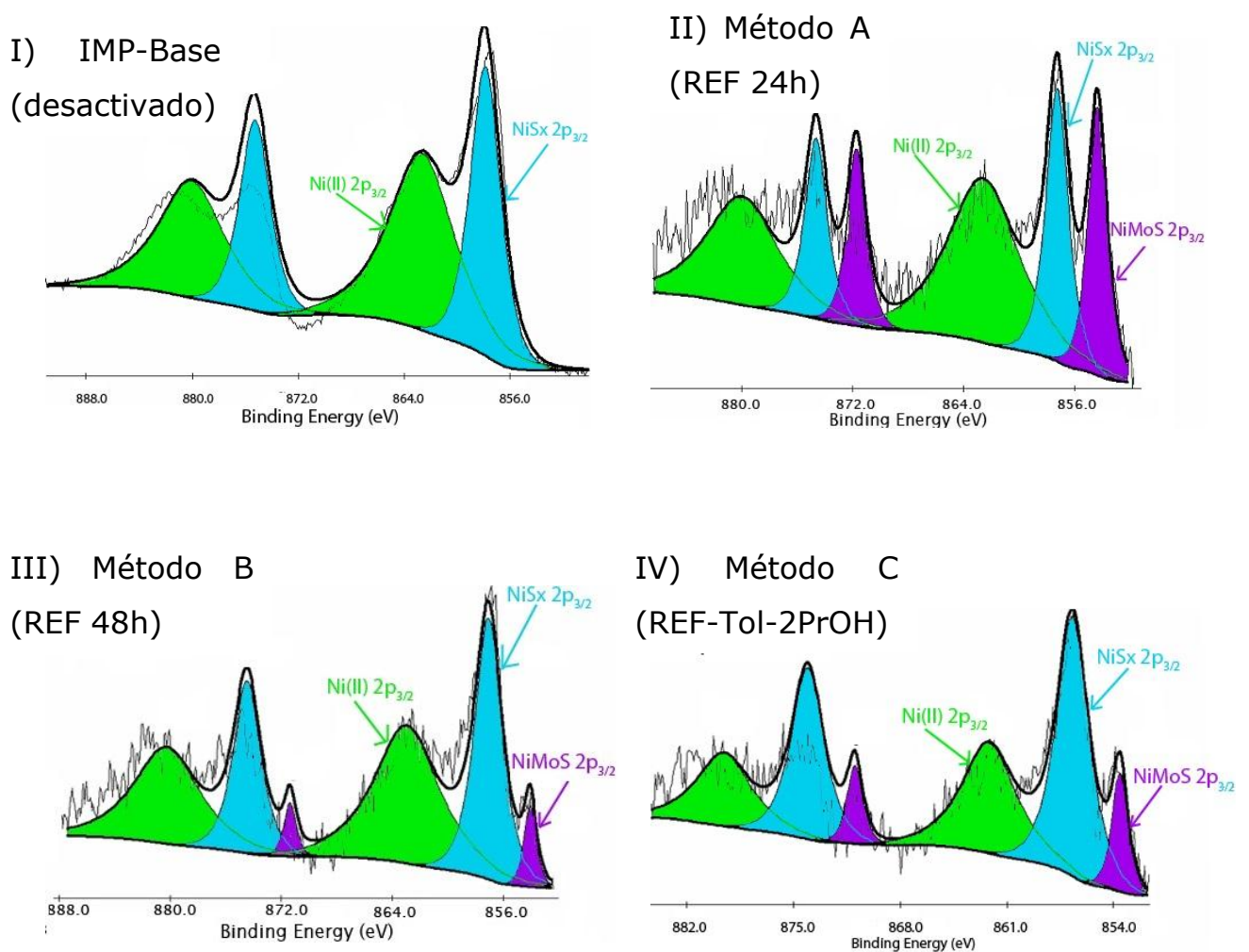
La disminución del óxido de molibdeno, para los catalizadores lavados con disolventes, es consecuencia del llamado periodo de estabilización. Durante la estabilización el diésel con una carga de azufre de 19600 ppm, flujo de hidrógeno y una temperatura de 340°C propicia la re sulfuración del metal activo generando mayor cantidad de MoS<sub>2</sub>.

Los catalizadores lavados a mayor tiempo, tienen una mayor cantidad de óxido de molibdeno que el catalizador lavado a menor tiempo. En el caso de reformado, se puede inferir que durante las primeras 24h de tratamiento se remueve carbón de tipo alifático del catalizador mientras que en las siguientes 24 h (REF-48h) el reformado interactúa con el soporte. Se supone que la nube electrónica de compuestos aromáticos del reformado interactúan con los sitios coordinativamente insaturados de la alúmina (Al<sup>+3</sup>), con fuerzas de tipo ion-dipolo inducido; es decir, interactúan de manera muy débil sin permitir la sustitución electrofílica aromática.

De esta forma las especies de molibdeno quedan asociadas preferentemente con los grupos hidroxilos, presentes en la superficie del soporte de alúmina. El molibdeno que interactúa de esta forma con el soporte es más difícil de sulfurar.

Para el caso del catalizador lavado con el método C (REF-Tol-2PrOH), parece ser que el reformado actúa de la misma forma que en el método B; sin embargo la ligera acidez del alcohol interactúa con el grupo hidroxilo del soporte, disminuyendo así la relación entre el molibdeno y la alúmina, lo cual permite una sulfuración mayor.

En la figura 15 se muestra la descomposición de los espectros de XPS para las distintas especies de níquel presente en los catalizadores lavados con disolventes.



**Figura 15. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto, Ni<sub>2p3/2</sub>**

La descomposición del espectro del Ni<sub>2p</sub> de la figura 15 se efectuó tomando en cuenta la existencia de 3 especies químicas. El níquel puede existir en la superficie del catalizador como: Ni (II), que es asociada al óxido de Níquel; el sulfuro de níquel NiS<sub>x</sub>, que puede existir como Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> o NiS; y finalmente el níquel que se encuentra en la llamada fase "NiMoS" que se refiere a la decoración de las caras laterales del cristal de disulfuro de molibdeno.

En la figura 15-I puede observarse que no hay níquel decorando las caras laterales de los cristales de molibdeno, mientras que para los demás catalizadores lavados con disolventes (figuras 15 II a IV) existe una decoración de los cristales por parte del níquel. Esto se atribuye a que la remoción de carbón permitió la interacción entre el níquel y el disulfuro de molibdeno en la etapa de estabilización.

En la tabla 9 se confirma la presencia y se determina la cantidad de estas especies de níquel en el sistema catalítico. Donde el níquel activo es proveniente de la llamada fase "NiMoS" ubicada aproximadamente en 853.9 eV según la literatura [33].

**Tabla 9. Parámetros de XPS para las diferentes contribuciones de Ni 2p<sub>3/2</sub> obtenidos de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto**

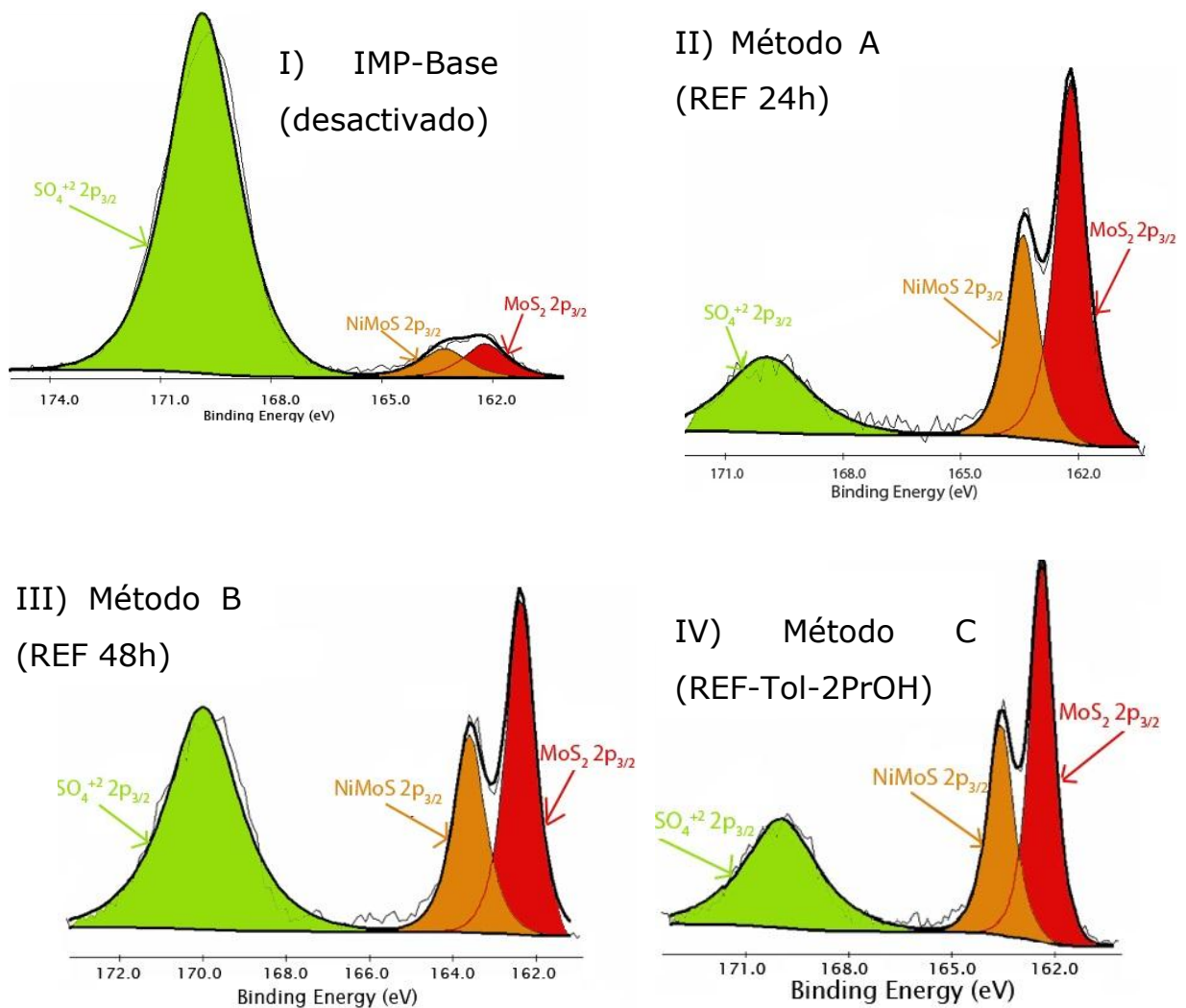
Catalizador	NiMoS (2p <sup>3/2</sup> +2p <sup>1/2</sup> )		NiS <sub>x</sub> (2p <sup>3/2</sup> +2p <sup>1/2</sup> )		Ni(II) (2p <sup>3/2</sup> +2p <sup>1/2</sup> )	
	BE(eV)	%atómico	BE(eV)	%atómico	BE(eV)	%atómico
IMP-Base	-	0.00%	857.35	39.82%	862.6	60.18%
A	854.2	22.22%	857.25	26.85%	862.6	50.93%
B	853.9	5.53%	856.9	41.08%	862.8	53.39%
C	853.8	11.29%	856.9	51.61%	862.4	37.10%

El catalizador IMP-Base no tiene cantidades apreciables de "NiMoS", es decir, que no hay níquel decorando los cristales de disulfuro de molibdeno.

La promoción del níquel en la fase "NiMoS" para los catalizadores lavados con disolventes aumenta notablemente, debido a la

modificación de las fases activas durante el lavado In-Situ combinado con la re sulfuración durante la etapa de estabilización con diésel, en donde el níquel se unió a la fase activa de molibdeno.

En la figura 16, se muestra la descomposición de XPS de  $S_{2p}$ , se puede apreciar la existencia de las distintas especies químicas en que se puede encontrar el azufre.



**Figura 16. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores lavado In-Situ a nivel Planta Piloto,  $S_{2p}$**

El azufre de los espectros de  $S_{2p}$  presentados en la figura 16 se encuentra como  $S^{2-}$  en la fase  $MoS_2$  y en la llamada fase "NiMoS"

donde los dobletes están localizados en 162.3 eV y 165.5 eV respectivamente. También el azufre se encuentra como S<sup>+6</sup> en forma de sulfato que se ubica en 169.9 eV.

La cantidad de disulfuro de molibdeno presente en los catalizadores aumenta para los catalizadores lavados con disolventes, puesto que el tratamiento permitió el acceso a los óxidos metálicos que fueron re sulfurados durante la etapa de estabilización de 36 horas con gasóleo ligero primario junto con un flujo de hidrógeno a 340°C.

El catalizador IMP-Base contiene una considerable cantidad de sulfato observada cerca de 169.9 eV, y es atribuida a la re oxidación de los iones sulfuro debido a la exposición al aire y al agua durante su almacenamiento y transporte [32]. Es común encontrar sulfato en los catalizadores industriales que cuentan con un promotor (como en este caso el Níquel); la fácil oxidación del níquel hace sugerir que el sulfato se encuentra como sulfato de níquel [34]. Aunque no se descarta la posibilidad de que el agua eliminada durante la reacción de sulfuración pueda causar la oxidación del disulfuro de molibdeno a sulfatos [31]. En la tabla 10 se presentan las especies con sus respectivos porcentajes en que se encuentra el azufre.

**Tabla 10. Parámetros de XPS para las diferentes contribuciones de S 2p obtenidos de los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto**

Catalizador	MoS <sub>2</sub> (S2p)		NiMoS (S2p)		SO <sub>4</sub> (S2p)	
	BE(eV)	%atómico	BE(eV)	%atómico	BE(eV)	%atómico
IMP-Base	162.2	5.47%	163.3	4.98%	169.85	89.55%
A	162.2	47.60%	163.42	26.61%	169.92	25.79%
B	162.37	29.68%	163.6	19.63%	170.00	50.68%
C	162.37	40.00%	163.57	24.62%	169.96	35.38%

La disminución del contenido de sulfato (tabla 10) para los catalizadores lavados con disolventes está relacionada con la reducción de esta especie a sulfuros, durante el periodo de

estabilización. *Guantong* [35], también reporta la reducción de sulfatos a sulfuros en atmosfera de hidrogeno a una temperatura de 400°C y presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup>.

## **VI. Evaluación de la actividad catalítica para los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto y discusión general**

Después de lavar los catalizadores con disolventes In-Situ y un periodo de estabilización de 36 horas con flujo de hidrógeno a 340°C, las pruebas de actividad catalítica se realizaron inmediatamente en la misma unidad de planta piloto, con gasóleo ligero primario proveniente de la refinería de Cd. Madero (ver anexo A.2).

### **6.1 Evaluación catalítica a nivel Planta Piloto**

Los resultados de actividad catalítica para los catalizadores lavados a nivel Planta Piloto, se reportan como la velocidad de transformación de la especie de azufre del gasóleo ligero primario de la refinería de Ciudad Madero:

$$R_s = \left(\frac{F}{m}\right) \cdot X \dots (2)$$

En donde  $R_s$  es la velocidad de reacción específica expresada en mg de azufre convertido por segundo y por gramo de catalizador,  $F$  es el flujo en miligramos del azufre reactivo,  $m$  la masa de catalizador y  $X$  la fracción convertida del azufre en el reactor.

En la tabla 11 se reporta la velocidad de reacción de los catalizadores tratados con disolventes a nivel planta piloto, junto con la incertidumbre. Donde puede apreciarse que hasta las centésimas de son cifras significativas.

**Tabla 11. Velocidad específica de reacción para los catalizadores tratados con disolventes a nivel Planta Piloto**

Catalizador	Velocidad específica de reacción ( $R_s$ ), mg azufre transformado/(s*g <sub>catalizador</sub> )*10 <sup>-2</sup>		
	340 °C	360 °C	380 °C
IMP-Base	72.28 ± 0.01	76.37 ± 0.01	78.22 ± 0.01
A, Ref 24h	74.12 ± 0.01	77.69 ± 0.01	78.53 ± 0.01
B, Ref 48h	73.49 ± 0.01	77.32 ± 0.01	78.39 ± 0.01
C, Ref-Tol-2PrHO	74.96 ± 0.01	77.98 ± 0.01	78.71 ± 0.01

En la tabla 11 se observan moderados incrementos de actividad para los catalizadores lavados en comparación con el catalizador desactivado original. La moderada ganancia de actividad es atribuible que el catalizador es el mismo y que el tratamiento de lavado con disolventes no es demasiado severo como podrían ser otros métodos de regeneración tales como los de vía oxidativa a alta temperatura. Además es probable que la elección de las temperaturas (que son altas) no permita discriminar el efecto de la ganancia en la actividad catalítica.

Junto con el análisis de azufre en los productos de reacción de planta piloto a diferentes temperaturas es factible el cálculo de la velocidad de reacción. La constante observada de velocidad de remoción de azufre ( $k_{HDS}$ ) asumiendo un pseudo orden de 1.5 fue determinada mediante [24]:

$$k_{HDS} = \left( \frac{1}{S_p^{0.5}} - \frac{1}{S_f^{0.5}} \right) \cdot 2LHSV \dots (3)$$



Donde  $k_{HDS}$  es la constante de velocidad de remoción de azufre observada ( $\text{ppm}^{-0.5}\text{h}^{-1}$ ),  $S_p$  es el contenido de azufre en los productos,  $S_f$  el contenido de azufre en la alimentación y  $LHSV$  es el espacio velocidad ( $\text{h}^{-1}$ ). Las constantes de velocidad de reacción para los catalizadores lavados con disolventes se reportan en la tabla 12.

**Tabla 12. Constantes de velocidad de reacción aparentes**

Catalizador	Constante de velocidad de reacción Observada para la remoción de azufre ( $\text{ppm}^{-0.5}\text{h}^{-1}$ )* $10^{-2}$		
	340 °C	360 °C	380 °C
IMP-Base	5.2 ± 0.1	9.8 ± 0.1	20.4 ± 0.1
A, Ref 24h	6.5 ± 0.1	14.9 ± 0.1	27.8 ± 0.1
B, Ref 48h	6.0 ± 0.1	12.8 ± 0.1	23.5 ± 0.1
C, Ref-Tol-2PrHO	7.4 ± 0.1	17.3 ± 0.1	37.6 ± 0.1

La constante de velocidad reportada en la tabla 12 es llamada observada, porque la velocidad de reacción no solo está influenciada por el comportamiento de la fase activa del catalizador, sino también por la difusión de los reactivos dentro de la partícula catalítica.

En la figura 17, se grafica la velocidad de reacción contra la temperatura para cada catalizador tratado a nivel planta piloto. En donde se observa un aumento de la velocidad con el aumento de temperatura.

En la figura 18, se grafica las constantes de velocidad de reacción para cada catalizador lavado In-Situ a nivel planta piloto, donde se observa al incremento de la constante de velocidad de manera exponencial con del aumento de la temperatura de reacción.

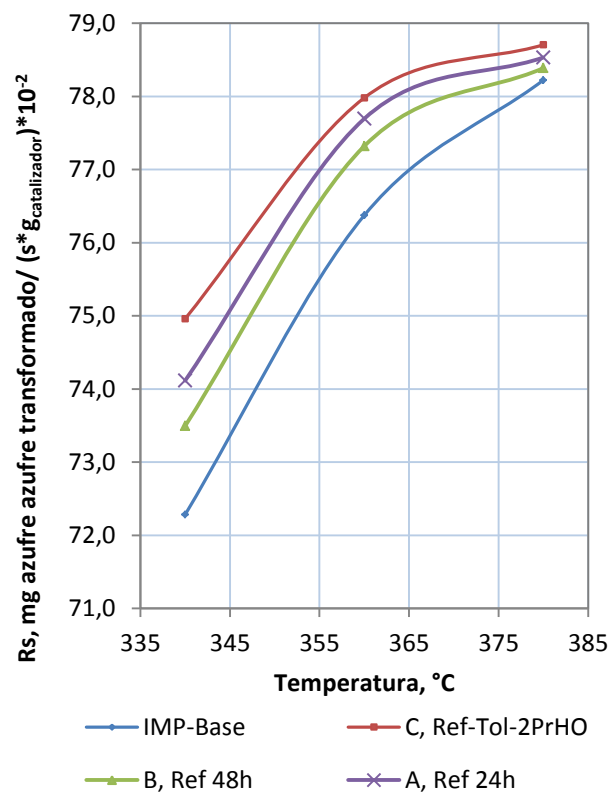
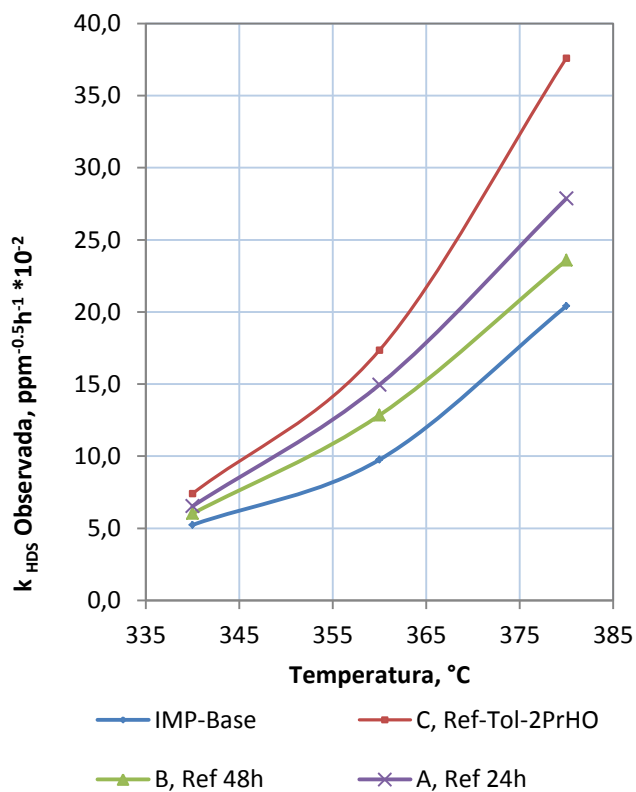


Figura 17. Resultados de la evaluación HDS a nivel Planta Piloto



### Figura 18. Constantes de velocidad de reacción observada para los catalizadores lavados con disolventes en planta piloto

En la figura 17 podemos observar que los catalizadores lavados con disolvente tuvieron un moderado incremento en la actividad HDS, mostrándose en orden de mayor a menor actividad catalítica:

*REF-Tol-2PrOH > Reformado 24h > Reformado 48h > Gastado Base*

El moderado incremento en la actividad catalítica, se debe principalmente a que los métodos ocupados para la regeneración no son tan agresivos a las propiedades del catalizador en comparación con otros métodos de regeneración industrial como puede ser la oxidación a alta temperatura para remover el carbón.

Las temperaturas escogidas para la evaluación de la actividad son altas (340-380°C), lo cual impide observar el efecto del lavado con disolventes sobre la actividad catalítica puesto que compite con el incremento de la velocidad debido el aumento de temperatura, que es exponencial. Es por eso que los valores de velocidad de reacción son ligeramente más diferentes a baja temperatura (donde domina el efecto del lavado) que alta temperatura (donde domina el efecto de la temperatura).

El aumento del tiempo 24 a 48 horas durante el lavado con reformado resulto ser adverso para la actividad catalítica, puesto que la actividad catalítica de A (REF 24h) > B (REF 48h). Lo que significa que durante las primeras 24 horas de lavado (con Reformado) hay una remoción de carbón alifático lo que causa un aumento en la actividad catalítica; mientras que en horas posteriores (tratamiento de 48 horas) el disolvente afecta la fase activa disminuyendo la actividad catalítica.

El catalizador lavado con Reformado-Tol-2PrOH a un tiempo de tratamiento de 72 horas, mostro el mayor incremento parcial de actividad HDS.

## 6.2 Discusión general sobre los catalizadores lavados In-Situ a nivel Planta Piloto

Al combinar los resultados de XPS con los de Absorción atómica es posible obtener de manera analítica una cantidad mensurable de fase activa en el catalizador con la siguiente ecuación.

$$M^* = M_{AA} \cdot M_{\%}^* \dots (4)$$

En donde  $M^*$  es la cantidad de fase activa en peso,  $M_{AA}$  es el contenido de metal por absorción atómica y  $M_{\%}^*$  es el grado de sulfuración (especies activas para el HDS) determinadas por XPS.

En la figura 19a, se calculó el contenido de fase activa, donde puede observarse que el catalizador C (Reformado-tolueno-2PrOH 72h) y A (Reformado 24h) tienen el mayor contenido de fase activa seguido por el tratamiento B hecho a menor tiempo y el IMP-Base.

La cantidad de fase activa en el catalizador no tiene una relación directa con la actividad; como puede observarse en la figura 19 el catalizador que tiene una la mayor cantidad de fase activa no tiene la mayor actividad HDS (figura 19b).

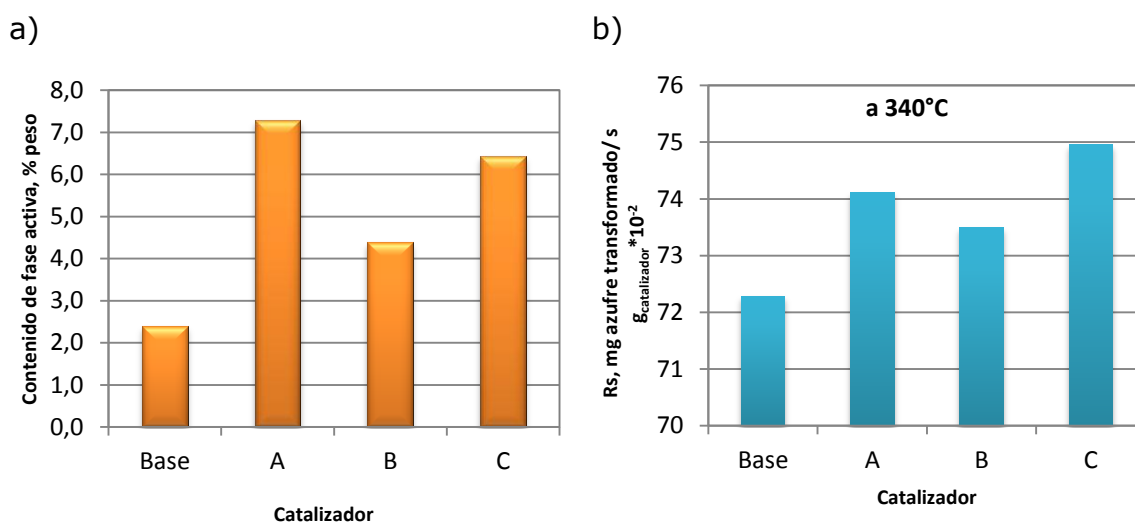


Figura 19. Comparación entre contenido de fase activa y actividad catalítica a

### 340°C

En la figura 19, se observa que la cantidad de fase activa no es determinante para la actividad. Puesto que el tratamiento A presenta la mayor cantidad de fase activa pero su actividad es menor, en comparación el tratamiento C.

Para predecir la posible actividad HDS en un catalizador no basta con conocer la cantidad de fase activa (método A, más fase activa), ni con la cantidad de carbón eliminado (método C, menor contenido) o el área específica que nos muestra accesibilidad porosa (mayor en Catalizador C), si no es una combinación de los parámetros que afectan la difusión y la densidad de los sitio activos HDS.

El aumento de la actividad catalítica para los catalizadores lavados a mayor tiempo, consiste principalmente en que los catalizadores con mayor remoción de coque tienen un volumen de poro mayor que mejora la difusión de reactivos dentro de la partícula catalítica.

La facilidad con que se difunden los reactivos y productos mejora parcialmente la actividad. De esta manera los catalizadores lavados con Reformado a menor tiempo (24h) tienen un contenido metálico parecido (absorción atómica), pero sus sitios activos son de más difícil acceso debido al bloqueo por el carbón adsorbido, es decir hay una resistencia al transporte interno.

La difusión se lleva a cabo en el volumen de poro, y siendo que además es influenciada por el probable choque de los reactivos con la pared del poro disminuido por el carbón; se tienen bases para creer que hay una resistencia al transporte interno.

Con el fin de determinar la importancia que tiene el transporte de masa en el interior de los catalizadores lavados con disolventes a nivel planta piloto y como este es influenciado por la presencia de

coque. Se procederá a calcular los parámetros de una reacción heterogénea con la siguiente forma [16]:

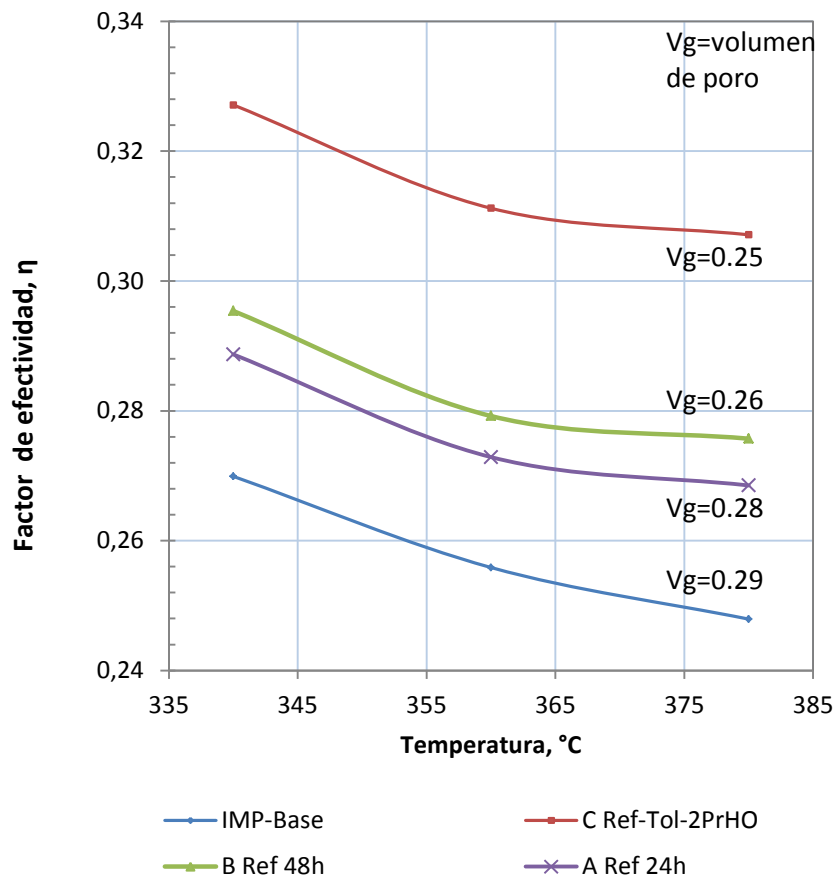
$$R = \frac{1}{1/k_s + 1/\eta k} \cdot C_b^{1.5} \dots (5)$$

Donde R es la velocidad de reacción,  $k_s$  es el coeficiente de transferencia de masa del líquido a la superficie sólida,  $\eta$  es el factor de efectividad,  $k$  la constante de velocidad de reacción y  $C_b$  es la concentración de reactivo en el seno del líquido.

Para este sistema de reacción, la resistencia externa a la transferencia de masa es poco significativa (ver anexo D.1). Por lo tanto la ecuación de velocidad de reacción queda solo en función del factor de efectividad y la constante de velocidad de reacción, ecuación 6.

$$R = \eta k \cdot C_b^{1.5} \dots (6)$$

Para determinar el efecto que tienen la resistencia interna a la transferencia de masa en las reacciones de los catalizadores lavados con disolventes, es necesario analizar los valores del factor de efectividad mostrados en la figura 20 los cuales fueron calculados según anexo D.2.



**Figura 20. Factores de efectividad para los catalizadores lavados con disolventes**

Los factores de efectividad de los catalizadores lavados con disolventes mostrados en la figura 20 no difieren demasiado entre sí, puesto que se trata del mismo catalizador original y el tratamiento de lavado con disolvente no es demasiado severo; sin embargo las diferencias parciales son debidas a la presencia de un mecanismo dominante entre la difusión y reacción.

El catalizador lavado con el método A (REF 24h) a pesar de tener una cantidad mayor de fase activa en comparación con los otros tratamientos, tiene una baja actividad que se atribuye a limitaciones difusionales dentro de la partícula catalítica como puede verse en la figura 20 donde el catalizador tratado con el método A tiene un bajo factor de efectividad que es 0.29-0.27 aproximadamente. Mientras

que los catalizadores lavados a mayor tiempo y que cuentan con un mayor volumen de poro presentan factores de efectividad más altos.

La distribución de tamaño de poro es de interés primario para la predicción de la difusividad efectiva en un catalizador poroso, puesto que afecta el acceso de las moléculas (reactivos y productos) al interior de la partícula catalítica por difusión.

En la figura 20 podemos apreciar mejor el efecto de volumen de poro sobre la velocidad de reacción para los catalizadores lavados con disolvente a nivel Planta Piloto, en donde se observa que entre mayor sea el diámetro de poro, mayor será la difusión de masa dentro del catalizador, lo cual a su vez aumenta valor del factor de efectividad; es decir que el efecto físico está acoplado con el efecto químico. Se puede concluir que entre menor sea el factor de efectividad menor es la difusión dentro del catalizador.

A menudo la velocidad global de las reacciones catalíticas heterogéneas es afectada por la difusión en el poro y la velocidad de transferencia externa de los reactivos y productos. Cuando la difusión en los poros no es fácil, se desarrolla un perfil de concentración al interior de la partícula, resultando en diferentes velocidades de reacción.

Debido al acoplamiento de la difusión y reacción dentro de los catalizadores lavados con disolventes, es necesario conjugar los dos mecanismos para obtener una metodología óptima de tratamiento. El catalizador que logró conjugar fase activa junto con mayor accesibilidad a los poros fue el método C lavado con Reformado-Tolueno-2PrOH que tuvo también una mejor respuesta medida como actividad HDS.



## VII. Caracterización de los catalizadores evaluados con precursores de fase activa en reactor Batch

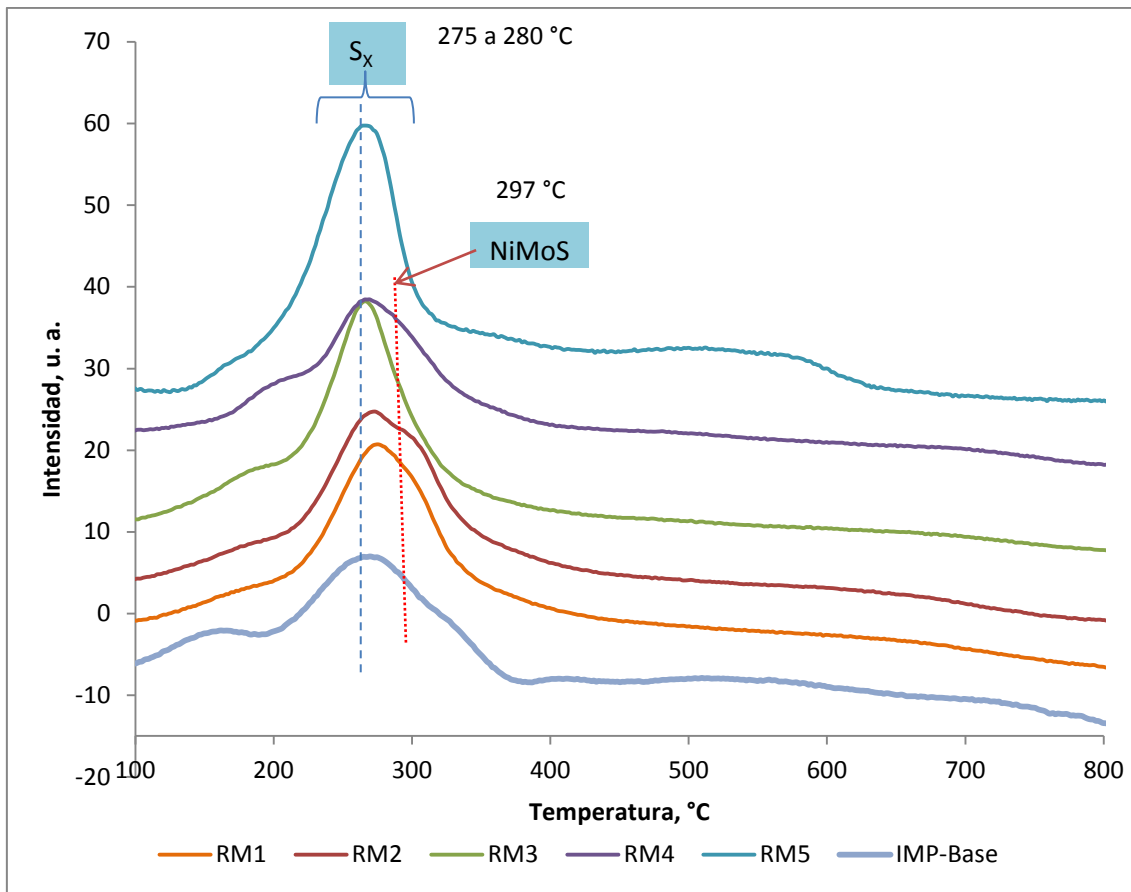
El catalizador, resultante del tratamiento de lavado con disolvente a nivel Planta Piloto que presento mayor actividad (Reformado-Tolueno-2PrOH, tratamiento C), fue utilizado para hacer una serie de pruebas de evaluación catalítica junto con precursores de fase activa en un reactor Batch. En donde se planea crear nuevos sitios de fase activa para el catalizador lavado. El catalizador fue preparado para evaluarse en un reactor Batch según el apéndice A.3.

El catalizador fue evaluado con varios precursores de fase activa (tabla 13) junto con una carga de hexadecano con 250ppm de azufre proveniente del 4,6-DMDBT.

**Tabla 13. Precursores para crear nuevos sitios de fase activa**

Programa	Cantidad de catalizador	Precursor de Fase Activa	Cantidad de Precursor
<b>IMP-Base</b>	0.5g	Base (desactivado)	-
<b>RM1</b>	0.5g	Lavado con Reformado-Tolueno-2Propanol	-
<b>RM2</b>	0.5g	Etilen Glicol (EG)	0.15g
<b>RM3</b>	0.4g	Tiomolibdato (TioMo)	0.10g
<b>RM4</b>	0.25g	Tiomolibdato de Níquel (TioNiMo)	0.25 g
<b>RM5</b>	0.25g	Sal NiMo-EG (NiMo-EG)	0.25g

La caracterización de los catalizadores evaluados en reactor Batch, se realizó solo por reducción a temperatura programada (TPR-S). En el mismo equipo y con el método usado para los catalizadores lavados In-Situ en planta piloto (ver 5.3.1 *TPR-S con hidrógeno*). Los perfiles de la reducción de los catalizadores evaluados junto con precursores a nivel Batch se muestran en la figura 21.



**Figura 21. Perfiles TPR-S para los catalizadores evaluados junto con promotor en reactor Batch**

Los perfiles de la figura 21, se presentan en un rango de temperaturas que abarca de 100 a 800°C. Mostrando picos característicos previamente reportados [21]. El primero se debe a la reducción de azufre enlazado débilmente a las equinas y bordes del cristal, llamado  $S_x$ , encontrado a 275°C y el segundo corresponde a la hidrogenación del azufre relacionado con la llamada fase NiMoS aproximadamente a 297°C.

Las curvas de TPR a menudo presentan una serie de reducciones; donde a temperatura baja las especies reducibles son las que presentan menor interacción con el soporte y a mayor temperatura se reducen las especies de menor reducibilidad o de mayor interacción metal-soporte [23]. En este caso vemos una temperatura máxima

de consumo de hidrógeno para el RM5 (NiMo-EG) de  $T_m=273^\circ\text{C}$  que es muy baja, lo cual indicaría una alta actividad catalítica.

Los catalizadores RM1, RM2, RM3 y RM4 muestran comportamientos similares en la forma del perfil de reducción pero con diferentes consumos de hidrógeno. En cada caso el valor  $T_m$  es muy similar ubicada principalmente en  $T_m=275^\circ\text{C}$ , que ha sido atribuida a la reducción del azufre  $S_x$ , presente en los catalizadores NiMo soportados en alúmina.

Los perfiles RM2 y RM4 muestran un ligero hombro en  $T=297^\circ\text{C}$  debido a la reducción del azufre, la reducción en esta posición sucede cuando hay níquel enlazado al molibdeno. Para el caso del RM2 es probable que el etilenglicol interaccione con parte del óxido níquel presente en el catalizador regenerando, retardando la sulfuración del níquel y así decorar los bordes de los cristalitos de disulfuro de molibdeno. Mientras que en el caso de RM4 es probable que la nitrato de níquel tarde en sulfurarse, lo cual permite que el níquel decore los bordes de fase activa de di sulfuro de molibdeno.

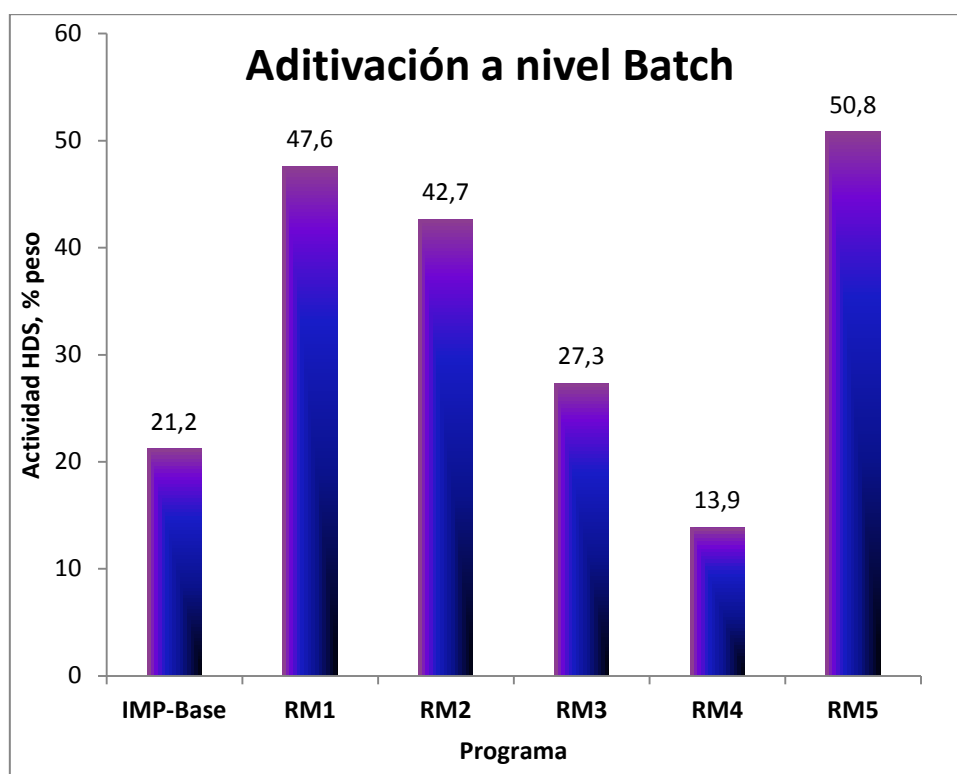
La caracterización de los catalizadores evaluados con precursores de fase activa a nivel Bath por medio de TPR-S, muestra de una manera conjunta las características del catalizador lavado a nivel planta piloto con REF-Tolueno-2propanol junto a las propiedades del precursor de fase activa de fase activa HDS usado.

## VII. Actividad de los catalizadores evaluados en reactor Batch

La evaluación catalítica en reactor Batch se hizo mediante el empleo de una molécula modelo usando 4,6-DMDBT, compuesto que permite evaluar la función de hidrogenación e hidrogenólisis del catalizador, ya que se presentan obstáculos para poder remover el azufre, en especial en las posiciones sustituidas 4 y 6, estas ejercen un impedimento estérico para remover el azufre, estos compuestos son conocidos como refractarios [36].

Los compuestos refractarios son moléculas planas de gran peso molecular, que tienen cadenas que dificultan su acceso a los sitios activos de los catalizadores. Los compuestos más refractarios para HDS son los dibenzotiofenos alquilados. Dos de los dibenzotiofenos con mayor impedimento estérico y que por consiguiente los más difíciles de desulfurizar son el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y el 4-metilbenzotiofeno (4-MDBT). Este tipo de compuestos no dejan de estar presentes en concentraciones elevadas en alimentaciones tales como gasóleos de coquizadora.

Los resultados de la evaluación catalítica en reactor Batch de catalizadores junto con precursores de fase activa, están graficados en la figura 22 como función de la actividad HDS.



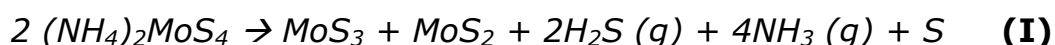
**Figura 22. Actividad HDS del catalizador evaluado en reactor Batch**

Para el programa RM2 aditivado con Etilen Glicol (EG), se esperaba que el aditivo tuviera un efecto quelante sobre los metales contenidos en el catalizador y así formar sitios Tipo II [25]. Sin embargo la figura 22 muestra que RM2 tiene una baja actividad catalítica en comparación a la prueba base; esto debido, a que el mecanismo para la formación de nueva fase activa con el uso de quelante necesita mayor interacción entre éste y los metales del catalizador.

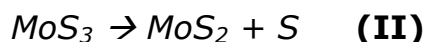
En trabajos previos [37], que tratan sobre la impregnación de soportes utilizando quelantes, se ha propuesto que los componentes orgánicos de los quelantes interactúan tanto con los grupos básicos (OH) como con el  $Al^{+3}$  coordinativamente insaturada en la superficie de la alúmina previniendo la descomposición de la especie de precursores de fase activa como (Ni) complejas. De esta manera se espera que la proximidad entre el níquel y el di sulfuro de molibdeno permita una mayor decoración de los bordes del cristal por parte del níquel, lo cual se verifico mediante TPR-S. Sin embargo la prueba RM2 presento baja actividad catalítica, que seguramente se debió a

la adsorción física del EG en el catalizador, impidiendo la adsorción de los compuestos de azufre dando como resultado una menor conversión de HDS en comparación con el caso base (RM1).

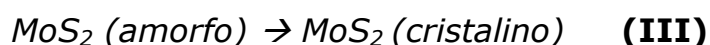
Para los programas RM3 y RM4 se esperaba la creación de sitios activos ( $\text{MoS}_2$ ) en el catalizador por la descomposición térmica de tiosales de molibdeno y níquel-molibdeno. El  $\text{MoS}_2$  puede ser sintetizado a alta temperatura gracias a la descomposición térmica del tetra tiomolibdato de amonio [38], en donde ocurren varias descomposiciones, la primera en un rango de 50-160°C causada por la deshidratación del material. La segunda en el rango de 160-270°C en donde ocurre la reacción de descomposición del tetra tiomolibdato de amonio para formar trisulfuro de molibdeno y disulfuro de molibdeno según la siguiente reacción:



La tercera descomposición ocurre en un intervalo de 270-370°C:



En este rango de temperatura a menudo se ha detectado la transición de sólido amorfo a cristalino del disulfuro de molibdeno:



Las pruebas de tiosales, RM3 y RM4 con una conversión 27 y 13% respectivamente, presentaron una actividad más baja que la prueba base RM1. La baja actividad, que presentan estas pruebas se explican por variables de tipo químicas y físicas, que se detallan a continuación.

Variable química, es muy probable que no se llegue a la temperatura de descomposición del tiomolibdato de amonio. *Petranovskii* [39], reporta un método para la descomposición de tiomolibdato de amonio, que involucra la sal precursora, la solución de hidrocarburo

con cierto contenido de azufre, atmósfera presurizada de hidrógeno y calentamiento de 350°C. Mientras que el reactor Batch en los programas de evaluación llegó a una temperatura de 300°C (ver anexo A.3). Esta temperatura de operación del reactor es seleccionada a fin de perseguir condiciones adecuadas para discriminación de actividad catalítica; puesto que si se operara a una temperatura de 350°C no se observarían los incrementos de actividad HDS atribuidos a los precursores.

En cuanto a la variable física, al no producirse la formación de disulfuro de molibdeno por la descomposición térmica de las sales de tiomolibdato, los aditivos probablemente taparon los poros del catalizador, impidiendo el acceso de los reactivos a los sitios activos dentro de los poros del catalizador provocando la disminución de la actividad catalítica.

Para el programa RM5 se usó una sal de NiMo-EG (sintetizada según anexo B.2). La sal fue hecha a partir de la evaporación de una solución que contenía trióxido de molibdeno, hidroxicarbonato de níquel, hidróxido de amonio y etilenglicol. A pesar de que no existen propuestas<sup>1</sup> para la deposición de esta sal para transformarse en especie activa para HDS en el material, se observa una mejora en la actividad catalítica del sistema.

Lo que podemos suponer es que tanto los precursores de molibdeno y níquel se combinan con el quelante para formar una nueva fase activa que funciona como catalizador.

En la figura 22, se observa la ganancia catalítica neta, es decir se puede observar cómo cambia la actividad con cada tratamiento: IMP-Base con una actividad del 21.2%, RM1 catalizador más activo

---

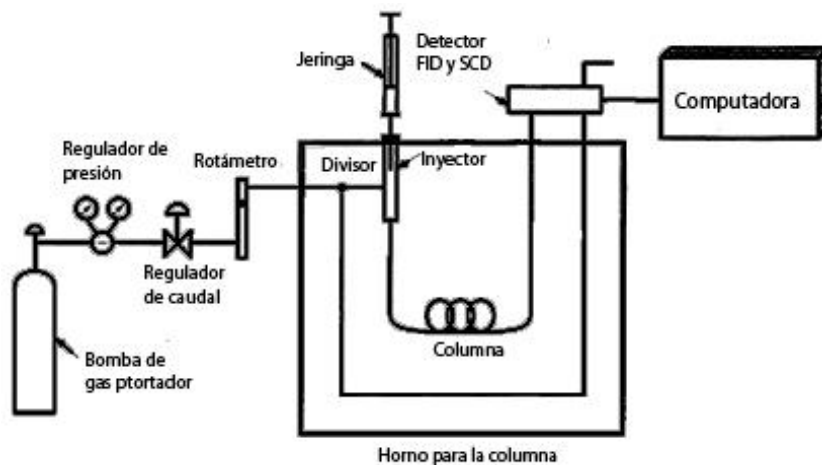
<sup>1</sup> El método IMP por el cual se obtuvo la Tiosal es nuevo y por lo tanto no hay estudios sobre su comportamiento y estructura, en esta tesis solamente se realizó su evaluación.

resultante del lavado (Ref-Tol-2PrOH) con 47.6% y RM5 aditivado con sal NiMo-EG que tuvo una actividad del 50.8%; Con estos datos es posible decir que se obtuvo una recuperación en la actividad catalítica cercana al 30% en comparación al catalizador original desgastado.

### 8.1 Selectividad y Análisis de productos de reacción

Para el análisis de los productos de reacción modelo se utilizó un cromatografo de gases marca HEWLETT PACKARD HP-6890, el cual tiene un detector de ionización de flama (FID) marca AGILENT combinado con un detector de compuestos de azufre (SCD) marca SIEVERS.

En un cromatografo de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatografica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil, que consiste en un gas inerte. En la figura 23 se muestra una representación esquemática de un cromatografo.



**Figura 23.**  
Representación  
esquemática de un  
cromatografo [19]

La temperatura de la columna es una variable importante, donde esta ha de regularse a decimas de grado para un trabajo preciso, por ello la columna se introduce en un horno de temperatura controlada [19]. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y el grado de separación requerido. En la práctica, con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra, se obtiene tiempos de elución razonables.

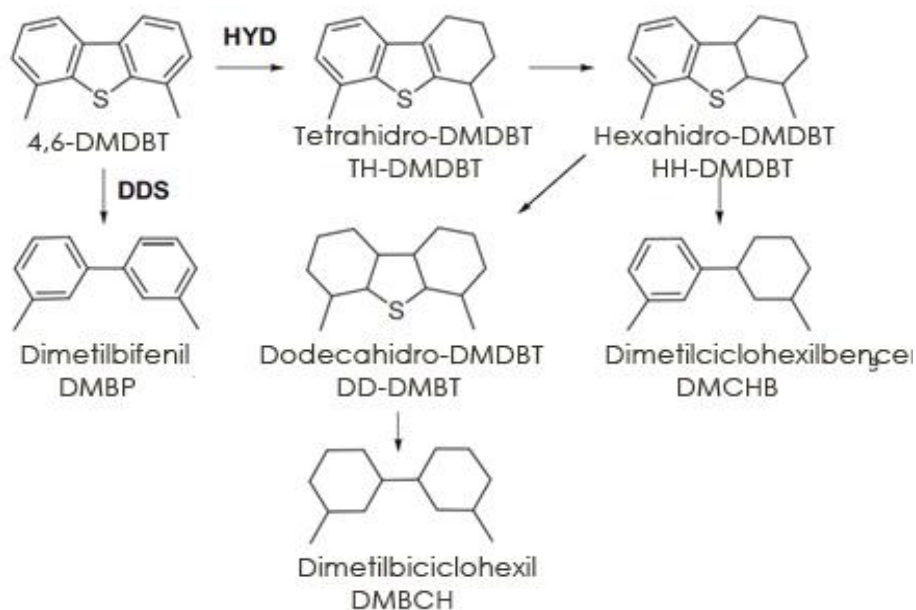


Para muestras cuyos componentes presentan un amplio intervalo de temperaturas de ebullición, a menudo es conveniente usar una programación de temperaturas, con lo que se aumenta la temperatura de la columna en forma continua o por etapas, al mismo tiempo que tiene lugar la separación.

Teniendo en mente la amplia gama que existe entre los puntos de ebullición de la carga y poniendo especial énfasis en la separación de los picos del cromatograma se hizo una programación de temperaturas, se dispuso de aumentos de temperatura por etapas en la columna para así obtener cromatogramas más claros. Esta programación se hizo conforme al método empleado por *Nylén* [40].

En base al cromatograma de la solución patrón, se identificaron y cuantificaron las especies de azufre reaccionantes en el sistema.

Existen dos posibles rutas de reacción de los dibenzotiofenos alquilados. La primera HYD hidrogenación directa de un anillo seguida de la extracción directa del átomo de azufre. La segunda ruta DDS que consiste en la extracción directa del átomo de azufre de la molécula (hidrogenolisis) [33]. En la figura 24 se presenta el esquema de reacción para el 4,6-DMDBT.



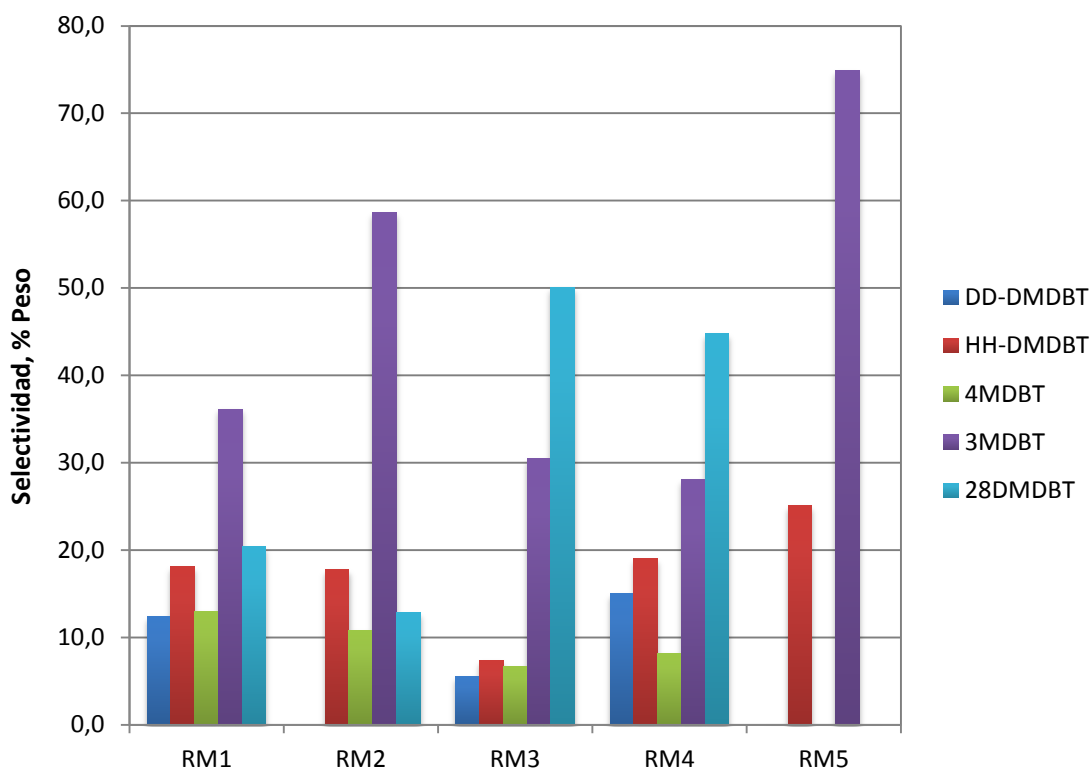
**Figura 24. Esquema de reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT [33]**

La selectividad de los productos de reacción de los catalizadores evaluados en reactor Batch en relación a la cantidad de 46 DMDBT en el producto, se calculó de la manera siguiente:

$$S_{\%} = \frac{C_c}{C_{total\ azufre} - C_{46DMDBT}} \cdot 100\% \dots (7)$$

En donde  $C_c$  es la concentración del compuesto producido (ppm),  $C_{total\ azufre}$  se refiere a la concentración total de compuestos de azufre en el producto de reacción (ppm) y  $C_{46DMDBT}$  es la concentración de 46DMDBT en el producto de reacción (ppm).

En la figura 25 se muestran los resultados de la selectividad del catalizador ocupado en las pruebas de reactor Batch.



**Figura 25. Selectividad de los catalizadores evaluados en reactor Batch**

Las pruebas RM1-RM4 contienen hexahidro-DMDBT (HH-DMDBT) y dodecahidro-DMDBT (DD-DMDBT) originadas de la tendencia del catalizador a hidrogenar el anillo para poderse desulfurar. Mientras que las RM5 y RM6 tienden a desulfurar por medio de la ruta desulfuración directa, puesto que no presentan especies intermediarias.

Todas las reacciones a nivel batch tienen una ligera tendencia a la isomerización del 4,6-DMDBT a 2,8-DMDBT, causada probablemente por acidez del soporte, siendo mayor en RM3 (tetratiomolibdato de amonio).

## X. Conclusiones

El lavado con disolventes a nivel planta piloto recupera parcialmente la actividad catalítica hidrodesulfurante del catalizador de hidrotratamiento gastado, por medio de la remoción de carbón principalmente de tipo alifático.

La remoción de coque adsorbido en el catalizador destapa los meso poros, provocando un aumento de área superficial y volumen de poro, y por ende una mayor accesibilidad de reactivos a la fase activa.

La cantidad de carbón removido es muy similar entre los diferentes tratamientos con reformado y reformado-tolueno-2PrOH, pero este valor fue suficiente para obtener una recuperación significativa de la actividad de HDS.

Hay una ligera reconcentración de metales activos determinados por absorción atómica. Este aumento en el contenido metálico es aparente ya que en realidad el contenido metálico permanece constante, sin embargo hay una disminución en el coque.

En el número de apilamientos determinados por HRTEM fue notable cuando el catalizador gastado se trata con reformado (24 horas) y con reformado-tolueno-2propanol (72horas), los que mostraron alta actividad y un valor similar de 5 apilamientos de MoS<sub>2</sub>.

La cantidad de MoS<sub>2</sub> depende en parte de la interacción del disolvente con el soporte, como se encontró en los estudios de caracterización por XPS. Puesto que la presencia de compuestos aromáticos provenientes del reformado, puede afectar la fase activa del catalizador.

La etapa de estabilización con gasóleo ligero primario junto con flujo de hidrogeno, sirvió como etapa de re sulfuración.

El catalizador que logro conjugar una mayor recuperación de poros junto con una mayor cantidad de fase activa fue el catalizador tratado con el método C reformado-tolueno-2-PrOH y por consecuencia la mayor actividad HDS.

Durante las pruebas a nivel Batch se puede observar que si el catalizador base tiene actividad HDS remanente, se pueden utilizar compuestos que promuevan la fase activa como el NiMo-etilén glicol (NiMo-EG) generando nuevos sitios activos.

Para el caso de los aditivos de tiomolibdato y Tio nimolibdato con Níquel, a pesar de poder generar nueva fase activa, es posible que a las condiciones de reacción de 300°C, no se logre su descomposición total a MoS<sub>2</sub> y NiMoS.

Se observa la ganancia catalítica neta en la reacción modelo, es decir se puede observar cómo cambia la actividad por cada tratamiento: IMP-Base con una actividad del 21.2%, catalizador más activo resultante del lavado (Ref-Tol-2PrOH) con 47.6% y combinación 1:1 lavado (Ref-Tol-2PrOH) + NiMo-EG logro una actividad de 50.8%.

En las pruebas de reactor Batch se observa una recuperación en la actividad catalítica por parte catalizador lavado de 26.4% en comparación al catalizador original gastado industrialmente.

Combinado el catalizador lavado (Ref-Tol-2PrOH) con NiMo-EG en pruebas de reactor Batch se observa una ganancia de actividad catalítica mayor del 30%.

## Anexo

### A. Condiciones de Operación

#### A.1 Condiciones de tratamiento (lavado In-Situ)

Durante los lavados In-Situ del catalizador, la Planta Piloto estuvo operando a una Presión,  $\text{kg/cm}^2$ : 63; Temperatura,  $^{\circ}\text{C}$ : 50; Rel.  $\text{N}_2/\text{HC}$ ,  $\text{ft}^3/\text{B}$ : 1200; LHSV,  $\text{H}^{-1}$ : 2.0; y un Tiempo, Horas: Variable según el tratamiento. Las características de la planta piloto se muestran en la tabla 14.

#### A.2 Condiciones de operación para la actividad catalítica en Planta Piloto

Las condiciones para la operación de la Planta Piloto durante la evaluación de actividad catalítica fueron: Presión,  $\text{kg/cm}^2$ : 63; Temperatura,  $^{\circ}\text{C}$ : 340-380; Rel.  $\text{H}_2/\text{HC}$ ,  $\text{ft}^3/\text{B}$ : 2000; LHSV,  $\text{H}^{-1}$ : 1.5; GLP proveniente de la Refinería de Cd. Madero (tabla 15)

**Tabla 14. Características de la unidad de reacción a nivel Piloto**

Características de la unidad	Unidad Piloto
Sección de Alimentación de carga	Medidor de flujo másico
Sección de Alimentación de Hidrógeno	Medidor de flujo másico
Sección de calentamiento	5 resistencias
Sección de Reacción (volumen)	150 ml de catalizador
Sección de Reacción (diámetro de reactor)	1 pulgada
Control de Presión	Automático
Control de nivel	Automático
Sección de separación de alta presión	Si
Sección de separación de baja presión	Si
Sección de agotamiento (eliminación de $\text{H}_2\text{S}$ )	Si
Medidor de Gas producto	Si (Riter de precisión)

**Tabla 15. Propiedades del Gasóleo Ligero Primario de la Refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas**

Propiedad	Medición	Método
Peso Específico, 20/4 °C	0.8624	ASTM-D-1282
Azufre, ppm	19,100	ASTM-D-4294
Nitrógeno, ppm	314	ASTM-D-4629
Aromáticos Totales, %peso	35.5	ASTM-D-5186
Mono Aromáticos, %peso	20.8	ASTM-D-5186
Di aromáticos	11.2	ASTM-D-5186
Poli Aromáticos	3.5	ASTM-D-5186

### A.3 Condiciones de operación del reactor Batch durante la evaluación

Se carga la canastilla con 0.5g de catalizador con un tamaño de partícula entre 1.5 -1.2 mm (malla 16-20) solo o con precursor (ver programas de evaluación, tabla 2) junto con una solución de 40 mL de hexadecano conteniendo 250 ppm de azufre.

Se probó la hermeticidad con hidrógeno, presionando la micro-planta a 1.2 veces arriba de la presión de operación ( $84 \text{ kg/cm}^2$ ), corrigiendo las fugas que se presenten en el sistema, en este caso debe mantenerse la presión al menos 1 hora. La descompresión del reactor Batch fue de  $84 \text{ kg/cm}^2$  hasta una la presión de  $50 \text{ kg/cm}^2$

Posteriormente se subió la temperatura del reactor desde ambiente hasta  $300^\circ\text{C}$  (vel.  $50 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ). Alcanzada la condición temperatura, se ajusta la presión hasta  $70 \text{ kg/cm}^2$  e inicio la agitación a  $1500 \text{ rpm} \pm 30$ , manteniendo condiciones durante 8 h continuas.

## B. Características de los disolventes y precursores

### B.1 Características de los disolventes usados para lavar In-Situ

El reformado usado para lavar es proveniente de la refinería de Tula, mientras que el Tolueno es de grado industrial así como el 2-propanol.

### B.2 Características de los precursores a nivel Batch

- RM1: el hexadecano y el 4,6-DMDBT son marca Sigma-Aldrich lote: 20876LO y 15764FT respectivamente.
- RM2: etilenglicol (EG) es etilenglicol anhidro marca Sigma-Aldrich lote: 08533HE.
- RM3: se uso tetratiomolibdato de amonio marca Fermont lote: 5007481; apariencia física: polvo fino.



- RM4: además del tetratiomolibdato de amonio se uso nitrato de níquel marca Sigma-Aldrich lote: 00365ZP; apariencia física: polvo fino.
- RM5: La llamada sal NiMo-EG fue sintetizada en el IMP a partir de una solución acuosa comúnmente usada para la impregnación de catalizadores en ruta básica. La solución contenía Trióxido de molibdeno marca Fermont lote: 391308, hidroxicarbonato de níquel tetra hidratado marca Sigma-Aldrich lote: 13029PL junto con hidróxido de sodio y EG. La solución fue evaporada en una estufa de vacui a 70°C durante 36 horas, a fin de obtener un sólido bautizado como sal NiMo-EG. ; tamaño de partícula entre 1.5 -1.2 mm.

### **C. Preparación de muestras para caracterizar**

#### **C.1 Caracterización de catalizadores descargados de Planta Piloto.**

Los catalizadores provenientes de evaluaciones en la Planta Piloto están cubiertos por diesel, que es necesario quitar para poder caracterizarlos por lo que es necesario realizar un lavado Soxhlet (en Soxhlet, marca PYREX de 250mL) con acetona durante 6 hr en una parrilla eléctrica a temperatura constante que opera a 55°C con un reflujo de agua a 12°C para condensar el disolvente, posteriormente es retirado secado en campana de extracción a temperatura ambiente, posteriormente puesto en estufa de vacío durante 12 h a 60°C para finalmente ser secado en otra estufa a 110°C por una hora.

#### **C.2 Preparación de muestras para microscopia (HRTEM).**

Las muestras para microscopia deben ser finamente molidas en mortero de ágata y después puestas en un vial con isopropanol para su evaluación.

## D. Ecuaciones usadas para el cálculo de las resistencias externa e interna en una reacción heterogénea

### D.1 Coeficiente convectivo de transferencia de masa

Para confirmar que la transferencia convectiva de masa en este sistema es poco significativa, el coeficiente se calculó mediante la siguiente correlación usada por *Ancheyta* y colaboradores [41]:

$$\frac{k_s dp_{eq}}{D_A} = 0.8 \frac{Re_L^{0.5}}{\varepsilon_L} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_A} \right)^{0.333} \dots (8)$$

En donde  $k_s$  es el coeficiente de transferencia líquido-sólido,  $dp_{eq}$  es el diámetro equivalente de la partícula,  $D_A$  el coeficiente de difusión de A en el líquido,  $\mu_L$  la viscosidad del líquido,  $\rho_L$  la densidad del líquido y  $\varepsilon_L$  retención del líquido es calculada por medio de la ecuación:

$$\varepsilon_L = 0.185 \varepsilon_B a_t^{0.333} \chi^{0.22} \dots (9)$$

Y el número de Reynolds para el líquido es:

$$Re_L = \frac{dp_{eq} G_L}{\mu_L} \dots (10)$$

Las características del lecho se calculan con:

- Fracción vacía del lecho, donde  $D_R$  es el diámetro del reactor:

$$\varepsilon_B = 0.38 + 0.073 \left[ 1 + \frac{(D_R/dp_{eq} - 2)^2}{(D_R/dp_{eq})^2} \right] \dots (11)$$

- La densidad del lecho:

$$\rho_B = \rho_p (1 - \varepsilon_B) \dots (12)$$

Donde  $\rho_p$  es la densidad de la partícula.

- El área específica de las partículas por unidad de volumen del lecho:

$$a_t = \frac{6(1 - \varepsilon_B)}{dp_{eq}} \dots (13)$$

- La caída de presión del líquido y el gas puede ser calculada con la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta P_i}{L_B} = \frac{150(1 - \varepsilon_B)^2 u_i \mu_i}{\varepsilon_B^3 dp_{eq}^2} + \frac{1.75(1 - \varepsilon_B) (u_i)^2 \rho_i}{\varepsilon_B^3 dp_{eq}} \dots (14)$$

Donde  $\Delta P_i/L_B$  es la caída de presión por longitud del lecho del gas o el líquido según sea el sub índice,  $u_i$  es la velocidad superficial de la fase líquida o el gas en el reactor y  $\mu_i$  la viscosidad de la fase gas o líquida

- La caída de presión del líquido y gas pueden ser correlacionados con la siguiente expresión:

$$\chi = \left( \frac{\Delta P_L}{\Delta P_g} \right)^{0.5} \dots (15)$$

El coeficiente de difusión molar del soluto A en el líquido es calculado con la ecuación de *Gilliland* [42]:

$$D_A = \frac{0.00436T^{1.5} \left( \frac{1}{PM_A} + \frac{1}{PM_B} \right)^{0.5}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \dots (16); \quad v_B = v_{(G+H_2)} = Y_G v_G + Y_{H_2} v_{H_2} \dots (17)$$

Donde  $PM_A$  y  $PM_B$  son los pesos moleculares del Componente A y del líquido respectivamente,  $v_A$  es volumen molar del componente orgánico azufrado,  $v_B$  el volumen molecular del líquido,  $P$  es la presión de operación.

Las propiedades físicas evaluadas a las condiciones de proceso:

- Densidad del aceite [43]:

$$\rho_L(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P + \Delta\rho_T \dots (18)$$

$$\Delta\rho_P = [0.167 + 16.181 * 10^{-0.0425\rho_0}] \left[ \frac{P}{100} \right] - 0.01[0.299 + 263 * 10^{-0.0603\rho_0}] \left[ \frac{P}{100} \right]^2 \dots (19)$$

$$\Delta\rho_T = [0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}][T - 520] - [8.1 * 10^{-6} - 0.0622 * 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)}][T - 520]^2 \dots (20)$$

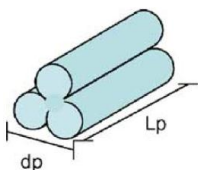
- Viscosidad dinámica del líquido:

$$\mu_L = 3.141 \cdot 10^{10} (T - 460)^{-3.444} [\log_{10}(API)]^{[10.313[\log_{10}(T-460)]-36.447]} \quad (21)$$

- Para la densidad del gas se usó la ecuación de gas ideal.
- Viscosidad del gas [42]:

$$\mu_G = \frac{1000 \cdot (1.7964 \cdot 10^{-7} T^{0.685})}{\left(1 + \frac{-0.58889}{T} + \frac{140}{T^2}\right)} \dots (22)$$

**Tabla 16. Datos de la Geometría de los catalizadores [44].**

Forma	dp (cm)	Lp (cm)	dpeq (cm)	Sp (cm <sup>2</sup> )	rc (cm)	Vp (cm <sup>3</sup> )
<b>3-lobular</b> 	0.23	0.52	0.222	0.4381	0.058	0.016

La evaluación del coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido fue calculada al despejar lo de la correlación de la ecuación:

$$k_s = 0.8 \frac{Re_L^{0.5}}{\varepsilon_L} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_A}\right)^{0.333} \frac{D_A}{dp_{eq}} = 4.6 \frac{cm}{s} \dots (23)$$

Usando el criterio aplicado por *Hoffmann* [43]: considerando la hidrodesulfuración en una planta industrial, el fenómeno de transferencia externa de masa puede ser ignorada si se cumple la siguiente desigualdad:

$$\frac{10 \cdot 1000 \cdot dp_{eq}}{3 \cdot (C_A)} \cdot (-\alpha \cdot R_s) < k_s \dots (24)$$

En donde  $C_A$  es la concentración de azufre en ppm;  $\alpha$  es el coeficiente estequiométrico de los compuestos de azufre en la reacción de hidrodesulfuración  $\alpha=-1$ ;  $R_s$ , es la velocidad específica de reacción en mg por segundo y gramo de catalizador. Para las condiciones del sistema:

$$\frac{10 \cdot 1000 \cdot dp_{eq}}{3 \cdot (C_A)} \cdot (-\alpha \cdot R_s) = \frac{3.27cm}{s} < k_s \dots (25)$$

Se acepta el criterio de *Hoffmann* y por lo tanto se ignorara la transferencia externa de masa.

## D.2 Calculo del factor de efectividad $\eta$

El factor de efectividad para formas irregulares de catalizador (3-lobular) se puede calcular mediante [45]:

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \dots (26)$$

Donde el factor de efectividad es  $\eta$  y el modulo de *Thiele* de orden  $n$  para una reacción irreversible:

$$\Phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\left[ \left( \frac{n+1}{2} \right) \frac{k C_{AS}^{n-1} \rho_p}{D_{eff}} \right]} \dots (27)$$

Con  $V_p$  es el volumen geométrico de la partícula,  $S_p$  la superficie geométrica de la partícula (ver tabla 16) y donde la difusión efectiva es determinada por:

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\tau} \left( \frac{1}{\frac{1}{D_A} + \frac{1}{D_K}} \right) \dots (28)$$

En donde  $D_A$  es determinada con la ecuación de *Gilliland* y  $D_K$  con la ecuación de difusión de *Knudsen* (29), donde  $r_g$  es el radio promedio de poro,  $T$  la temperatura y  $PM$  el peso molecular.

$$D_K = 9700 r_g \sqrt{\left( \frac{T}{PM} \right)} \dots (29)$$

La tortuosidad para este tipo de catalizadores tiene un valor de  $\tau=4$  [44]; mientras que la porosidad ( $\theta$ ) del catalizador es calculada con datos experimentales (ecuación 30), donde  $\rho_p$  es la densidad de la partícula y  $V_g$  es el volumen de poro:

$$\theta = \rho_p V_g \dots (30)$$

## Referencias

- [1] **M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky.** *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. First . Great Britain : Elsevier, 2010.
- [2] **G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp.** *Hydrotreating Reactions. Handbook Heterogeneous Catalysis*. Germany : WILEY-VCH, 2001, págs. 1908-1928.
- [3] **Dufresne, Pierre.** 2007, *Applied catalysis A: General*, Vol. 322, págs. 67-75.
- [4] **Shin-ichi Inoue, Sachio Asaoka, Munekazu Nakamura.** 1998, *Catalysis Surveys from Japan*, Vol. 2, págs. 87–97.
- [5] **Pio Forzatti, Luca Lietti.** 1999, *Catalysis Today*, Vol. 52, págs. 165-181.
- [6] **M. Marafi, A. Stanislaus.** 1997, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 159, págs. 259-267.
- [7] **Marafi, Matsushita, Hauser, Koide, Stanislaus.** 2004, *Fuel*, Vol. 83, págs. 1031-1038.
- [8] **Colin E. Snape, Youva R. Tyagi, Miguel Castro Diu, Peter J. Hall, Imp. Murray.** 1999, págs. 832-836.
- [9] **Bartholomew, C. H.** *Catalyst Deactivation in Hydrotreating of Residua: A Review. Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and distillates*. USA : Marcel Dekker Inc., 1994, págs. 1-25.
- [10] **M. Marafi, E. Kam, A. Stanislaus, M. Absi-Halabi.** 1996, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 147, págs. 35-46.
- [11] **Yingxian Zhao, Murray R Gray Feng Wei.** 2008, *Catalysis Letters*, Vol. 125, págs. 69-75.

- [12] **M. Marafi, E.K.T. Kam, A. Stanislaus, M. Absi-Halabi.** 1996, Applied Catalysis A: General, Vol. 147, págs. 35-46.
- [13]. **L.N. Osipov, A.A. Gimbutas, A.N. Chagovets, N.Y. Vinogradova, G. Karbauskas, B.V. Bednov.** 1995, Chemistry and Technology of Fuel and Oils, Vol. 31, págs. 5-7.
- [14] **Lara Hidalgo, Sánchez Rubio.** 1972, Instituto Mexicano de Ingenieros Quimicos, págs. 60-77.
- [15] **Rivera, Cristóbal Jáurez.** *Estudio de Recupeación de Sitios Activos en un catalizador base NiMo/alúmina gastado utilizando Solventes.* México DF, Tesis : IPN, 2012.
- [16] **Smith, J. M.** *Ingenieria de la Cinetica Quimica.* Cuarta . México : McGraw-Hill, 1989.
- [17] **Rothenberg, Gadi.** *Catalysis, Concepts and Green Applications.* Germany : Wiley-VCH, 2008.
- [18] **Satterfield, Charles N.** *Heterogeneous Catalysis in Practice.* USA : McGraw-Hill, 1980.
- [19] **Skoog, James Holler A. Nieman.** *Principios de Análisis Instrumental.* España : McGraw-Hill, 2001.
- [20] **Niemantsverdriet, J. W.** *Spectroscopy in Catalysis.* Federal Republic of Germany : WILEY-VCH, 2007.
- [21] **J. A. Moulijn, B. Scheffer, J. J. Dekker, J. Mangnus.** 1990, Journal of Catalysis, Vol. 121, págs. 61-46.
- [22] **Pavel Afanasiev, Meiling Jia, Michel Vrinat.** 2005, Applied Catalysis A: General, Vol. 278, págs. 213-221.
- [23] **Afanasiev, P.** 2006, Applied Catalysis A: General, Vol. 303, págs. 110-115.

- [24] **L. Díaz-García, M.A. Dominguez-Crespo, E.M. Arce-Estrada, A.M. Torres-Huerta, M.T. Cortez-De la Paz.** 2006, Applied Surface Science, Vol. 253, págs. 1205-1214.
- [25] **M. Hensen, V. de Beer, R. van Veen, A. van Santen.** 2002, Catalysis Letters, Vol. 84, págs. 59-67.
- [26] **T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat.** 29– 39, 2011, Applied Catalysis A: General, Vol. 407.
- [27] **Robert J. Farrauto, Melvin C. Hobson.** Catalyst Characterization. *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Chemical Engineering.* s.l. : Elsevier, 1999, págs. 501-526.
- [28] **B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, B. Rebours, A.A. Quoineaud, M. Digne.** 2009, Applied Catalysis A: General, Vol. 367, págs. 1-8.
- [29] **Venezia, Anna Maria.** 2003, Catalysis Today, Vol. 77, págs. 359–370.
- [30] **B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Pichon, C. Legens.** 2009, Applied Catalysis A: General, Vol. 367, págs. 9-22.
- [31] **S. Damyanova, L. Petrov, P. Grange.** 2003, Applied Catalysis A: General, Vol. 239, págs. 241–252.
- [32] **Limei Qiu, Guantong Xu.** 2010, Applied Surface Science, Vol. 256, págs. 3413-3417.
- [33] **M. Vrinat, T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti.** 2011, Applied Catalysis A: General, Vol. 407, págs. 29-39.
- [34] **L. Portela, P. Grange, B. Delmon.** 1995, Journal of Catalysis, Vol. 156, págs. 243-254.
- [35] **Limei Qiu, Kang Zou, Guangtong Xu.** 2013, Applied Surface Science, Vol. 266, págs. 230– 234.



- [36] **Sandoval, Gabriel Isaias Jaimes.** *Contribución al estudio del mecanismo de hidrodeshidrosulfuración del 4,6-Dimetildibenzotiofeno sobre catalizadores NiMo/Alumina modificada.* México DF, Tesis : UNAM, 2009.
- [37] **L. Díaz-García, Escobar, Barrera, Toledo, Cortes-Jacome, Angeles-Chavez, Nuñez, Santes, Gomez, Romero, Pacheco.** 2009, Applied catalysis B: Environmental, Vol. 88, págs. 564-575.
- [38] **H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood.** 1997, Journal of Materials Science, Vol. 32, págs. 497- 502.
- [39] **V. Petranovskii, G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, A. Licea-Claverie, S. Fuentes.** 1998, Catalysis Letters, Vol. 52, págs. 55-61.
- [40] **Ulf Nylén, Frontela Delgado, Sven Jaras, Magali Boutonnet.** 2004, Fuel processing Technology , Vol. 86, págs. 223-234.
- [41] **J. Ancheyta, M.J. Macias.** 2004, Catalysis Today, Vol. 98, págs. 243-252.
- [42] **Riazi, M. R.** *Characterization and Properties of Petroleum Fractions.* USA : ASTM, 2005.
- [43] **U. Hoffmann, H. Korten.** 1996, AIChE Journal , Vol. 42, págs. 1350-1360.
- [44] **J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, M.J. Macias.** 2005, Catalysis Today, Vol. 109, págs. 120-127.
- [45] **J. Ancheyta, G. Marroquin, C. Esteban.** 2005, Catalysis Today, Vol. 104, págs. 70-75.