



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“ESTUDIO DE ÁCIDOS ORGÁNICOS: TARTÁRICO,
CÍTRICO, OXÁLICO Y SALICÍLICO EN SITIOS ACTIVOS
DE CATALIZADOR NiMo PARA HDS DE NAFTA”***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

FRANCISCO JAVIER RANGEL GARCÍA



CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Dr. Rogelio Cuevas García
VOCAL: Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón
SECRETARIO: M. en C. Leonardo Díaz García
1er. SUPLENTE: Dra. Aida Gutiérrez-Alejandre
2º SUPLENTE: Dra. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO (IMP)

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Leonardo Diaz García

Firma

SUSTENTANTE:

Francisco Javier Rangel García

Firma



AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) dentro del Proyecto de Desarrollo número **D.061064** por el uso de las siguientes técnicas: Absorción Atómica, Análisis Textural, Microscopía de Fuerza Atómica, Análisis Térmico Gravimétrico, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Un especial y profundo agradecimiento al Dr. Leonardo Díaz García por contribuir en la realización de este trabajo a través de comentarios constructivos y sugerencias, así como en la revisión de este. También agradecer por su apoyo y aceptación dentro del proyecto de investigación.

Al Dr. Rogelio Cuevas García y la Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón por su tiempo en la revisión de este trabajo y a la aportación de sugerencias que completaron el mismo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de ser parte de su comunidad.

A los profesores, que formaron parte de mi vida como estudiante y que compartieron sus conocimientos y experiencias, en particular al Ing. Rodrigo Olivares Hernández quien convirtió los fenómenos de transporte en una de mis clases preferidas.

A Sandra Guerra y Andrés Cicerón, quienes me han brindaron su amistad incondicional; que, sin importar las circunstancias, siempre me han hecho sentir su apoyo y quien me han regalado los mejores recuerdos que llevo de esta etapa, así como a Cuauhtémoc López una gran persona y un mejor amigo quien me ha demostrado el valor de la lealtad.

A mi familia, por creer en mí y especial reconocimiento a Pedro Silva Rangel, quien me ha inculcado los valores de la gratitud y la humildad.

Y a mis padres, que han depositado su confianza en mí, brindándome la oportunidad de llegar hasta aquí y que, además, me han enseñado que a base de compromiso, trabajo y esfuerzo se logran los objetivos que uno se propone. Esto es por ustedes y para ustedes.

**LISTADO DE ABREVIATURAS**

| | | | |
|--------------------------------|--|----------------------------------|--|
| AA | Absorción Atómica | Mo _{Oh} | Molibdeno octaédrico |
| AC | Ácido cítrico | MoO _x S _y | Oxisulfuro de Molibdeno |
| AFM | Microscopia de Fuerza Atómica | MoS ₂ | Bisulfuro de Molibdeno |
| ALT | Ácido L-tartárico | NH ₄ OH | Hidróxido de amonio |
| AO | Ácido oxálico | NiMo | Níquel-Molibdeno |
| API | American Petroleum Institute | NiMoP | Níquel-molibdeno-fosforo |
| AS | Ácido salicílico | NiMoS | Sulfuro de Níquel-Molibdeno |
| ATG | Análisis Térmico Gravimétrico | NiO | Óxido de níquel II |
| BE | Energía de enlace | NiS | Sulfuro de níquel |
| BET | Brunauer- Emmett- Teller | NiS _x | Sulfuros de níquel |
| BT | Benzotiofeno | nm | Nanómetros |
| CS ₂ | Bisulfuro de carbono | NO _x | Óxidos de nitrógeno |
| DBT | Dibenzotiofeno | ppm | Partes por millón |
| DRX | Difracción de Rayos X | SO ₄ ²⁻ | Ión Sulfato |
| eV | Electrón-volt | SO _x | Óxidos de azufre |
| H ₂ | Hidrógeno | TCD | Detector de conductividad térmica |
| H ₂ S | Sulfuro de hidrógeno | TPR | Reducción a Temperatura Programada |
| H ₃ PO ₄ | Ácido fosfórico | UA | Unidades de área |
| HDS | Hidrodesulfuración | XPS | Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X |
| HDT | Hidrotratamiento | γ-Al ₂ O ₃ | Gamma alúmina |
| HRTEM | Microscopía Electrónica de Alta Resolución | | |
| IMP | Instituto Mexicano del Petróleo | | |
| LHSV | Espacio velocidad | | |
| MoO ₃ | Trióxido de molibdeno | | |



CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| LISTADO DE ABREVIATURAS | I |
| CONTENIDO | II |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | V |
| ÍNDICE DE TABLAS | VI |
| RESUMEN..... | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 2 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 2.1. Refinación | 5 |
| 2.2. Hidrodesulfuración..... | 7 |
| 2.3. Proceso de coquización | 8 |
| 2.4. Reacciones de HDS..... | 10 |
| 2.5. Catalizadores para HDS..... | 11 |
| 2.5.1. Fase activa y promotor en HDS | 12 |
| 2.5.2. Compuestos orgánicos utilizados como aditivos quelantes..... | 15 |
| 2.6. Catalizador IMP-DSD-3(+) | 17 |
| 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS | 18 |
| 3.1. Hipótesis | 18 |
| 3.2. Objetivo general | 18 |
| 3.3. Objetivos particulares..... | 18 |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 19 |
| 4.1. Preparación de catalizadores impregnados con aditivo orgánico | 19 |
| 4.2. Caracterización de los catalizadores | 20 |
| 4.2.1. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) | 20 |
| 4.2.2. Análisis textural | 21 |
| 4.2.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM)..... | 21 |



| | | |
|------------------------|---|-----------|
| 4.2.4. | Análisis térmico gravimétrico (ATG)..... | 21 |
| 4.2.5. | Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)..... | 21 |
| 4.2.6. | Difracción de Rayos X de polvos (DRX) | 21 |
| 4.3. | Activación de las muestras | 22 |
| 4.4. | Evaluación catalítica | 22 |
| 4.4.1. | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 22 |
| 4.4.2. | Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)..... | 22 |
| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 23 |
| 5.1. | Espectroscopia de Absorción Atómica | 23 |
| 5.2. | Análisis textural..... | 24 |
| 5.2.1. | Isotermas de adsorción y desorción..... | 24 |
| 5.2.2. | Distribución de diámetro de poro | 25 |
| 5.2.3. | Resumen de análisis textural los catalizadores | 25 |
| 5.3. | Microscopia de fuerza atómica (AFM)..... | 26 |
| 5.4. | Análisis térmico gravimétrico (ATG)..... | 30 |
| 5.5. | Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)..... | 31 |
| 5.5.1. | Catalizadores impregnados y catalizador base fase óxido..... | 31 |
| 5.5.2. | Catalizadores sulfurados | 33 |
| 5.6. | Difracción de rayos X de polvos (DRX)..... | 34 |
| 5.7. | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 34 |
| 5.7.1. | Descomposición de XPS de Mo _{3d} | 35 |
| 5.7.2. | Descomposición de XPS de Ni _{2p} | 37 |
| 5.7.3. | Descomposición de XPS de S _{2p} | 39 |
| 5.8. | Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HTEM) | 41 |
| 5.9. | Evaluación catalítica | 48 |
| 5.9.1. | Parámetros cinéticos para la reacción HDS de nafta | 48 |
| 5.9.1.1. | Constante de rapidez aparente de reacción de desulfuración..... | 48 |
| 5.9.1.2. | Energía de activación y factor pre-exponencial asociados | 49 |
| 5.9.1.3. | Estandarización ln (k) vs. 1/T | 49 |
| 6. | CONCLUSIONES..... | 55 |
| ANEXOS | 57 | |
| A. ANEXO 1..... | 57 | |
| I. | Adición de ácido L- tartárico (ALT)..... | 57 |
| II. | Adición de ácido salicílico (AS) | 58 |
| III. | Adición de ácido cítrico (AC) | 58 |
| IV. | Adición de ácido oxálico (AO) | 58 |



| | |
|--------------------------|-----------|
| B. ANEXO 2 | 59 |
| REFERENCIAS | 60 |

**ÍNDICE DE FIGURAS**

| | |
|---|----|
| Figura 2.1.1. Esquema general del sistema de refinación | 6 |
| Figura 2.2.1. Esquema de proceso de HDS | 7 |
| Figura 2.3.1. Esquema de proceso de coquización retardada | 9 |
| Figura 2.4.1. Reactividad de compuestos con azufre en cargas de HDS..... | 10 |
| Figura 2.5.1. Curva volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición..... | 12 |
| Figura 2.5.1.1. Modelo de decoración de borde | 13 |
| Figura 2.5.1.2. Modelo Rim/Edge en cristales MoS_2 | 13 |
| Figura 2.5.1.3. Representación de la fase MoS_2 y fase $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ | 14 |
| Figura 2.5.1.4. Fase $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ tipo II y tipo I..... | 14 |
| Figura 2.5.2.1. Contantes de rapidez de HDS de tiofeno con catalizadores NiMo/SiO_2 preparados con diferentes aditivos orgánicos. | 15 |
| Figura 5.2.1.1. Isoterma de adsorción y desorción de los catalizadores modificados | 24 |
| Figura 5.2.2.1. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores impregnados | 25 |
| Figura 5.3.1. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (1/3)..... | 27 |
| Figura 5.3.2. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (2/3)..... | 28 |
| Figura 5.3.3. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (3/3)..... | 29 |
| Figura 5.4.1. Análisis térmico de los catalizadores impregnados | 30 |
| Figura 5.5.1.1. Perfiles de reducción de los catalizadores..... | 31 |
| Figura 5.5.2.1. Perfil de TPR-S de los catalizadores sulfurados..... | 33 |
| Figura 5.6.1. Patrones de difracción de los catalizadores..... | 34 |
| Figura 5.7.1.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, Mo_{3d} | 36 |
| Figura 5.7.2.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, Ni_{2p} | 38 |
| Figura 5.7.3.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, S_{2p} | 40 |
| Figura 5.8.1. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+). | 42 |
| Figura 5.8.2. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT | 43 |
| Figura 5.8.3. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AS | 44 |
| Figura 5.8.4. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AC | 45 |
| Figura 5.8.5. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AO..... | 46 |
| Figura 5.8.6. Distribución de la longitud de los pilares en los catalizadores sulfurados..... | 47 |
| Figura 5.8.7. Distribución de apilamientos en los catalizadores sulfurados | 47 |
| Figura 5.9.1.3.1. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+). | 50 |
| Figura 5.9.1.3.2. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT | 50 |
| Figura 5.9.1.3.3. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AS.. | 50 |
| Figura 5.9.1.3.4. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AC.. | 51 |
| Figura 5.9.1.3.5. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AO .. | 51 |
| Figura 5.9.1.3.6. <i>Energía de activación para los catalizadores</i> | 52 |
| Figura 5.9.1.3.7. Constante rapidez aparente (k_{HDS}) vs. T, °C de los catalizadores | 53 |
| Figura 1 Anexo 2. Integración de los picos de reducción | 59 |

**ÍNDICE DE TABLAS**

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Contenido máximo permisibles de azufre en los combustibles fósiles en México. | 3 |
| Tabla 2.1.1. Características de los crudos existentes en México | 5 |
| Tabla 2.1.2. Intervalo de ebullición en la Destilación atmosférica del petróleo | 5 |
| Tabla 2.2.1. Compuestos de azufre típicos en los combustibles y su correspondiente corriente de refinería. | 8 |
| Tabla 2.3.1. Características típicas de fracciones de la nafta de coquización retardada | 9 |
| Tabla 2.6.1. Propiedades del catalizador IMP-DSD-3(+) | 17 |
| Tabla 4.1. Contenido de Mo y Ni en el catalizador por absorción atómica | 19 |
| Tabla 4.1.1. Identificación de catalizadores oxidados impregnados | 20 |
| Tabla 5.1.1. Composición química (% peso) de los catalizadores | 23 |
| Tabla 5.2.3.1. Área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro de los catalizadores | 26 |
| Tabla 5.5.1.1. Consumo de H ₂ de los catalizadores | 32 |
| Tabla 5.7.1.1. Resumen de energía de enlace para la contribución de Mo _{3d} de los catalizadores sulfurados. | 37 |
| Tabla 5.7.2.1. Resumen de energía de enlace para la contribución de Ni _{2p} en los catalizadores sulfurados. | 39 |
| Tabla 5.7.3.1. Resumen de energía de enlace para la contribución de S _{2p} en los catalizadores sulfurados. | 41 |
| Tabla 5.8.1. Resumen de micrografías por HRTEM en los catalizadores sulfurados. | 46 |
| Tabla 5.9.1.3.1. <i>Resultados de parámetros cinéticos de la reacción de HDS de los catalizadores.</i> | 51 |
| Tabla 1. Anexo 2. Valores de área de las señales detectadas en el TPR-H ₂ | 59 |



RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo la modificación de los sitios activos de un catalizador comercial a través de la impregnación postratamiento de los siguientes aditivos orgánicos: ácido L- tartárico (ALT), ácido salicílico (AS), ácido cítrico (AC) y ácido oxálico (AO). La impregnación se efectuó por el método llenado de volumen de poro sobre el catalizador base calcinado, *IMP-DSD-3(+)*, tipo NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se buscó modificar la dispersión de la fase activa en el catalizador sulfurado para la distribución de los pilares formados por los cristalitas de MoS_2 , así como la longitud promedio de estos. Además, se buscó aumentar las especies de Mo_{OH} debilitando las interacciones entre el soporte y la fase activa con la finalidad de mejorar la constante de rapidez HDS a menor temperatura utilizados para hidrodesulfurar una corriente de nafta ligera proveniente de un proceso de coquización.

Los catalizadores se impregnaron postratamiento en todos los casos en una relación molar 1:1 con base a la cantidad de promotor total níquel y el aditivo orgánico en soluciones acuosas [$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$] en una relación volumétrica [4:1]. Posteriormente los catalizadores impregnados y secados fueron caracterizados a través de: Espectroscopia de Absorción Atómica (AA), Fisisorción de N_2 para un análisis de área superficial (BET), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Análisis Térmico gravimétrico (ATG) y Reducción a Temperatura Programada (TPR) con H_2 .

Por otra parte, los catalizadores impregnados fueron sulfurados para evaluar su desempeño de actividad en hidrodesulfuración (HDS) en una micro planta de reacción en un reactor tubular de lecho fijo. Los productos de reacción fueron analizados para la obtención de los parámetros de energía de activación (E_A) y la constante de rapidez de cada catalizador asociada a la reacción de desulfuración de nafta. Las condiciones de operación incluyeron cuatro niveles de temperatura definidas, un espacio-velocidad (LHSV) y presión constante para el estudio. Los datos cinéticos fueron calculados utilizando un orden de reacción global igual a 1.5. Al término de las pruebas de desempeño se compararon los parámetros cinéticos de los catalizadores impregnados contra el catalizador base. Después de ser evaluados los catalizadores sulfurados, estos fueron caracterizados por: Reducción a Temperatura Programada de sulfuro (TPR-S) con H_2 , Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X de polvos (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Se determinó que el aditivo orgánico que proporcione mejores resultados en los parámetros cinéticos del proceso de HDS de nafta fue el catalizador impregnado con ácido L-tartárico (ALT). Por TPR- H_2 del catalizador impregnado se observó un descenso en la temperatura de reducción en comparación al catalizador oxidado base, así como un aumento en el consumo de H_2 favoreciendo la producción de especies de Mo_{OH} . Además, el catalizador DSD-3(+)-ALT sulfurado, a través de XPS se obtuvo una mayor cantidad de MoS_2 y de la especie de oxisulfuro de molibdeno (MoO_xS_y), así como la formación de la fase combinada (NiMoS). Finalmente, por HRTEM, se observó un cambio en la distribución de los cristalitas de MoS_2 en el catalizador sulfurado con respecto al catalizador base lo cual se atribuyó a una mejora en el desempeño de este a temperaturas bajas del estudio.



1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos organoazufrados presentes en el petróleo se encuentran tanto en productos primarios provenientes de la destilación primaria como en los productos finales como el diésel. Cuando estos combustibles son quemados, el azufre se emite como SO_2 o como partículas de sulfatos. Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos. Los combustibles que se obtienen del petróleo pueden variar su composición de azufre dependiendo del tipo de crudo. Los combustibles pesados como gasóleo y residuos normalmente tienen un alto contenido de azufre.

En los últimos años la preocupación por controlar la contaminación que producen los motores ha ido en aumento. En función de ello la Agencia Protección Ambiental (EPA) y la Unión Europea (UE), han establecido límites para disminuir el contenido de azufre en los distintos combustibles empleados en los motores. En Estados Unidos, el nivel aceptable de azufre en el diésel se redujo de 2000 a 500 ppm en los noventa, luego a 350, 50 y 15 ppm, respectivamente, en los años 2000, 2005 y 2006. Otros países de la UE y Japón introdujeron diésel con 10 ppm en el mercado desde el año 2008. Especificaciones similares de ultra bajo azufre también están dirigidos en muchos otros países, y serán predominantes en todo el mundo durante la próxima década[1].

Regulaciones ambientales se han introducido en muchos países en todo el mundo para reducir el contenido de azufre del combustible diésel a niveles ultra bajos (10-15 PPM) con la intención de reducir el daño del motor, emisiones de escape y mejora de la calidad del aire. El futuro del combustible en especificaciones en varios países del mundo, calidad del aire estándares y la demanda del mercado de diésel de ultra bajo azufre (ULSD) se presentan con más detalle ya que la necesidad de este es impulsada por estos problemas ambientales.

Con esta tendencia, varios países en desarrollo, entre ellos México, realizan acciones similares para mejorar las condiciones ambientales. Los esfuerzos y resultados no son homogéneos, el comparativo de la calidad del diésel con relación a su contenido de azufre y la calendarización de los objetivos a alcanzar en la mejora de esta dan cuenta de ello.

En este sentido, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) impulso la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, donde señala las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en México. En la siguiente tabla se muestra el contenido de azufre en los combustibles fósiles en el país[2].

**Tabla 1.1.** Contenido máximo permisibles de azufre en los combustibles fósiles en México[2].

| Combustibles | Contenido máximo de azufre (ppm) |
|--|----------------------------------|
| Pemex Diésel | 15 |
| Diésel (para motores del servicio agrícola o marino) | 500 |
| Pemex Magna | 30 a 80 |
| Pemex Premium | 30 a 80 |

Muchos factores como el tipo de catalizadores, parámetros de proceso, características de la alimentación (calidad, reactividades de compuestos de azufre, efectos de inhibición de H_2S , compuestos de nitrógeno y aromáticos presente en la alimentación, etcétera) puede tener importantes influencias en grado de desulfuración en los productos finales.

Los catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos por metales de transición como níquel o cobalto y soportados en óxido de aluminio son ampliamente utilizados en la hidrodesulfuración de compuestos derivados del petróleo, esto con el fin de mejorar la calidad de los combustibles que se obtienen a partir de dichos compuestos. La actividad catalítica de estos catalizadores depende de diversos factores como son la naturaleza de la molécula a desulfurar y la dispersión de la fase activa en el soporte, sin embargo, en algunos casos no cumplen con el grado de desulfuración de corrientes de alimentación a niveles ultra bajos de azufre en condiciones normales de operación. Debido a esto, se llevan a condiciones severas como alta temperatura, baja velocidad espacial y alto consumo de hidrógeno (H_2). Dichas condiciones de procesamiento generalmente conducen a la desactivación rápida del catalizador. Por ello se busca el desarrollo de catalizadores para reducir el contenido de azufre en el diésel a niveles ultra bajos por desulfuración profunda.

Debido a la escasez gradual de las reservas de crudo ligero, los aceites pesados de baja calidad de mayor concentración de contaminantes atmosféricos deben ser utilizados como materia prima en la producción de combustibles con bajo contenido de azufre que requieren de un procesamiento más eficiente. Las estrategias utilizadas para mejorar los catalizadores relacionados se han orientado principalmente a mejorar la dispersión con el propósito de una distribución homogénea de las especies metálicas y la búsqueda en la optimización en la decoración de cristales de sulfuro de molibdeno (MoS_2) por promotores (Co o Ni)[3]. Se ha estudiado la adición de aditivos orgánicos que podrían formar complejos con los promotores, principalmente aquellos que contienen grupos carboxílicos que acomplejan principalmente con el Ni o Co. Una teoría es que, los complejos formados se descomponen a temperaturas superiores en comparación a cuando el promotor no se encuentra en este estado, por lo que la decoración del cristal de MoS_2 se ve mejorada. Además, dichos aditivos al descomponerse en presencia de altas temperaturas pueden proporcionar un contenido de carbono[4] lo que puede impactar en los siguientes efectos:



(I) un efecto térmico, que modula el proceso de sulfuración exotérmica, y un mejor control del crecimiento cristalino de MoS_2 ; (II) un efecto geométrico, dado que los depósitos de carbono aíslan los sulfuros cristalinos activos estabilizándolos contra la sinterización; (III) un efecto de soporte, ya que las especies de carbono reducen la interacción del MoS_2 con el soporte y mejoran la actividad de HDS.

En el presente trabajo, se efectuó el estudio de adición de los siguientes aditivos orgánicos: ALT, AS, AC y AO sobre el catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*. La selección de los aditivos fue con base en la presencia de uno o más grupos carboxilos en la molécula de cada uno de estos. A través de la impregnación simultánea utilizando el método de volumen de poro, se impregnaron los aditivos al catalizador base. Estos aditivos permitieron obtener un cambio en la dispersión de los cristalitas de MoS_2 de los catalizadores sulfurados permitiendo aumentar la actividad de hidrodesulfuración del catalizador a baja temperatura además de promover un aumento en la cantidad de Mo_{Oh} con respecto al catalizador base.



2. MARCO TEÓRICO

2.1. Refinación

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, en los cuales además de tener átomos de carbono e hidrógeno en diferente relación molar[5] también contiene heteroelementos como azufre (S). El petróleo mexicano se puede clasificar como: Istmo, Maya y Olmeca, donde el crudo Maya tiene elevados niveles de azufre que lo hacen menos atractivo porque requiere tratamientos de refinación adicionales a los de un crudo ligero[5]. En la tabla siguiente se resume el contenido de estos heteroelementos en los tipos de crudo identificados en el país:

Tabla 2.1.1. Características de los crudos existentes en México[6].

| Propiedad | Olmeca | Istmo | Maya |
|-----------------|--------|-------|--------|
| Densidad (°API) | 39.30 | 33.00 | 21.40 |
| Ni (PPM) | 0.77 | 9.70 | 56.70 |
| V (PPM) | 4.96 | 44.00 | 271.40 |
| N (PPM) | 700 | 1500 | 3000 |
| S (%v) | 0.77 | 1.3 | 3.3 |

La refinación es el conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles. La destilación primaria es la fase inicial en la refinación del petróleo crudo y el objetivo es separar en fracciones adecuadas a su utilización posterior, en función de los cortes por intervalos de temperaturas de ebullición. Como se muestra en siguiente tabla obtenidos de la destilación atmosférica de crudos.[7].

Tabla 2.1.2. Intervalo de ebullición en la Destilación atmosférica del petróleo[8].

| Producto | Intervalo de ebullición, °C | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---|-------|
| Gas Natural | <32.2 | | |
| Fracciones de petróleo | | | |
| Gasolinas | 32.2 | - | 104.4 |
| Naftas | 104.4 | - | 157.2 |
| Queroseno | 157.2 | - | 232.2 |
| Gasóleos ligeros | 232.2 | - | 343.3 |
| Gasóleos pesados | 343.3 | - | 426.7 |
| Asfalto | >426.7 | | |
| Coque de petróleo | >426.7 | | |

Las fracciones obtenidas se dirigen a procesos adicionales como HDS, reformación de naftas, desintegración catalítica y térmica entre otras operaciones que dan origen a los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado. En la figura 2.1.1. ejemplifica los procesos asociados a la obtención de hidrocarburos de alto valor agregado.

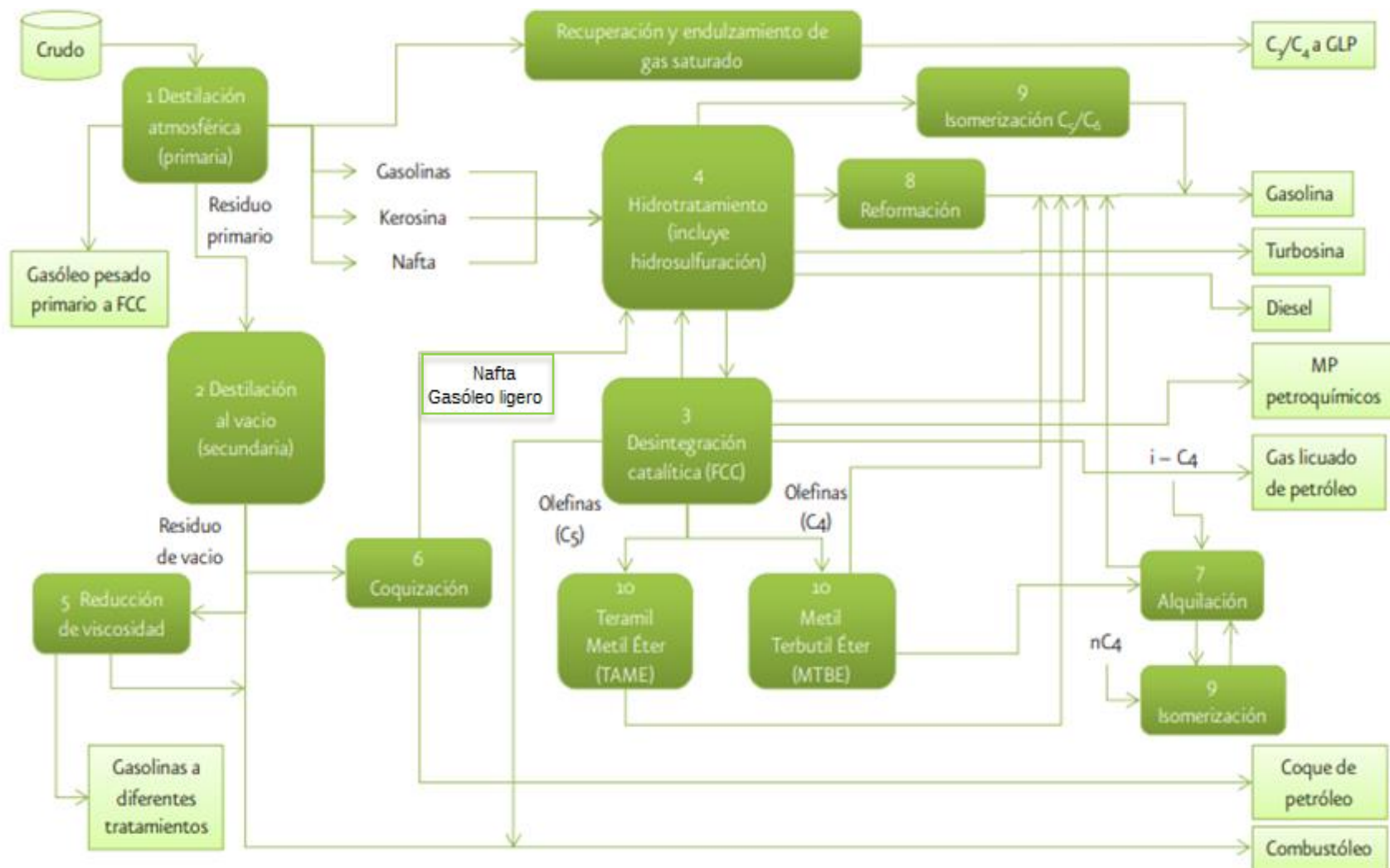


Figura 2.1.1. Esquema general del sistema de refinación[8].

2.2. Hidrodesulfuración

Es el proceso por el cual el azufre es removido de las fracciones del petróleo, y en ocasiones otros componentes que son considerados indeseables tanto en del proceso de producción como en el producto final, en reacción con hidrógeno formando sulfuro de hidrógeno (H_2S). El proceso es ampliamente utilizado en todo el mundo. El principio en el que se basa el proceso de HDS, es en romper los enlaces C-S e hidrogenar posteriormente estos formando además H_2S . Los átomos de azufre contenidos en las corrientes de hidrocarburos están presentes en varias moléculas tales como el tiofeno y, por tal razón, no pueden ser removidos por medio de procesos mecánicos como la destilación. Así pues, la remoción de azufre se realiza químicamente [9].

En una unidad de desulfuración catalítica típica, la materia prima libre de aire se mezcla con H_2 , posteriormente es incrementada la presión (hasta 1000 psi) en un reactor de lecho fijo como se aprecia (figura 2.2.1.), los productos de reacción salen del reactor y se elimina por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión, o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental que se puede utilizar en otro tipo de procesos evitando así que exista contaminación mientras el gas de alta presión rico en hidrógeno se recircula para combinar con la materia prima [7].

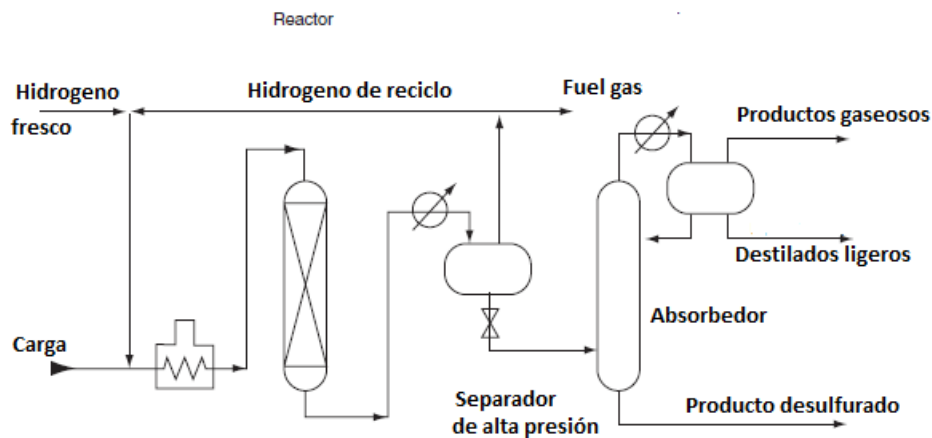


Figura 2.2.1. Esquema de proceso de HDS[7].

Los tres combustibles principales para el transporte, gasolina, diésel y turbosina se producen a partir de varias corrientes de refinería[10]. En la tabla siguiente se presentan los principales compuestos de azufre que se han encontrado en estos combustibles:

**Tabla 2.2.1.** Compuestos de azufre típicos en los combustibles y su correspondiente corriente de refinería[11].

| Compuestos de azufre | Corriente de refinería | Combustible |
|---|--|--|
| Mercaptanos, RSH, sulfuros, R2H: disulfuros. RSSH: tiofeno (T) y sus derivados alquilados, benzotiofeno (BT) | Nafta de destilación primaria, nafta de FCC, nafta de coquizadora | Gasolina (intervalo de puntos de ebullición: 25-225 °C) |
| Mercaptanos, RSH, benzotiofeno (BT), benzotiofenos alquilados | Queroseno: Nafta pesada: Turbosina | Turbosina (intervalo de puntos de ebullición: 130-300 °C) |
| Benzotiofeno alquilados, dibenzotiofenos (DBT), dibenzotiofenos alquilados | Destilados intermedios: GL primario, GL de coquizadora, Aceite Cíclico Ligero (AC) | Diésel (intervalo de puntos de ebullición: 160-380 °C) |
| Compuestos de azufre de tres o más anillos, incluyendo DBT, benzonaftotiofeno (BNT) y sus derivados alquilados y naftotiofenos (NT) | Gasóleo pesado primario, Gasóleo pesado de vacío, | Carga para el proceso de Desintegración Térmica, Desintegración Catalítica y Coquizadora de Residuos |

Lo que respecta a los compuestos asociados al proceso de coquización retardada son de gran interés industrial dado que pueden utilizarse para aumentar la producción de gasolina. Durante el proceso de coquización retardada se obtiene nafta con alto azufre y contenido de fracciones de hidrocarburos insaturados tales como olefinas, diolefinas y aromáticos, los cuales se forman como resultado de las altas temperaturas de las reacciones del craqueo térmico[12].

2.3. Proceso de coquización

El fin de este proceso es transformar el residuo de vacío y otros residuos similares en fracciones destiladas y coque. Las naftas representan un alto porcentaje del total de productos obtenidos del crudo y dadas las características del petróleo mexicano, principalmente el crudo Maya, es de esperarse que gran parte de la producción de naftas provenga de compuestos pesados reducidos a compuestos ligeros por medio de procesos como la coquización. Consiste en un craqueo térmico de alta severidad alargando el tiempo de residencia de los hidrocarburos. La tecnología más utilizada se conoce como coquización retardada (figura 2.3.1) que, mediante la desintegración térmica no catalítica de los residuos de vacío se obtienen hidrocarburos más ligeros como: nafta y gasóleos de coquizadora, además de un producto sólido denominado coque del petróleo[7].

Una vez que se han obtenido los compuestos ligeros por medio de la coquización retardada es necesario llevar a cabo la separación de estos por medio de un proceso de destilación. Los productos de la coquización retardada presentan contenidos altos de azufre[13]. Por lo anterior, la HDS de los productos provenientes del proceso de coquización retardada trae consigo dificultades extras al desempeño de los catalizadores típicos[14].

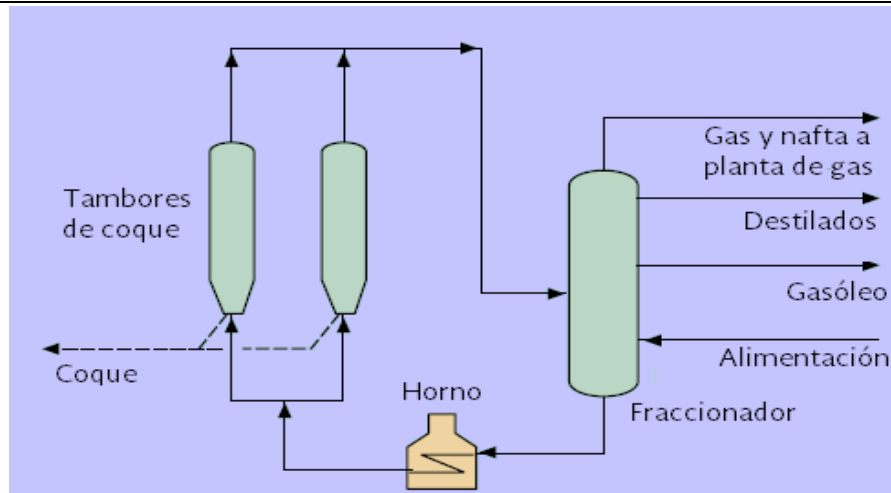


Figura 2.3.1. Esquema de proceso de coquización retardada[15].

Para el tratamiento de la corriente de nafta de coquizadora se tienen tres etapas. En la primera etapa se pone en contacto la nafta de coquizadora con hidrógeno para saturar las diolefinas que son precursoras de gomas en la nafta. En la segunda etapa, el hidrotratamiento se tratan los compuestos de silicio en la nafta de coquizadora que se lleva acabo con un segundo catalizador donde comienza la reducción de azufre y nitrógeno de la nafta. En la tercera etapa se busca cumplir con las especificaciones de S y N, de menos de 0.5 ppm para azufre y nitrógeno mediante el uso de catalizadores altamente activos[16]. En la tabla siguiente, se muestra algunas propiedades en corrientes de nafta:

Tabla 2.3.1. Características típicas de fracciones de la nafta de coquización retardada

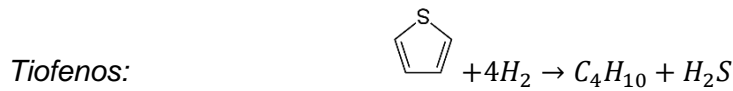
| Características | Valores |
|---------------------------------------|--------------|
| Densidad (15°C), g/cm ³ | 0.650-0.6680 |
| Contenido de azufre, ppm | 5,000-20,000 |
| Contenido de nitrógeno, ppm | 50-300 |
| Índice de octano (RON) | 80-90 |
| Composición de hidrocarburo, vol. (%) | |
| Parafinas | 40-50 |
| Olefinas | 30-50 |
| Diolefinas | 1-2 |
| Naftalenos | 5-10 |
| Aromáticos | 0.5-2 |
| Destilación (ASTM D86), °C | |
| Punto de ebullición inicial | 25-35 |
| 95% | 65-80 |
| Punto de ebullición final | 75-85 |
| Contenido de silicio, ppm | 1-20 |

Actualmente la instalación de coquizadoras en México se considera prioritaria debido al incremento de residuos que pueden convertirse en gasolinas por lo cual mejora las finanzas de la refinería y disminuye la importación de ese importante combustible[17].

2.4. Reacciones de HDS

La reacción principal de tratamiento con H_2 es la hidrodesulfuración (HDS), pero ocurren reacciones de HDN que también ocurren en los mismos sitios del catalizador. Las reacciones características de estos procesos se muestran a continuación son[18]:

Desulfuración



Hidrogenación de di-olefinas



Las especies comunes de azufre en combustibles se pueden apreciar en la figura siguiente donde, la reactividad en la figura se basa en observaciones experimentales bien conocidas y una gran cantidad de información de la literatura. Compuestos como mercaptanos exhiben una reactividad de HDS más alta que la de tiofeno debido a que tienen mayor densidad de electrones en el átomo de azufre y su enlace C-S es más débil. Las reactividades químicas de los compuestos de azufre de 1 a 3 anillos disminuyen como se menciona a continuación[11]: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos.

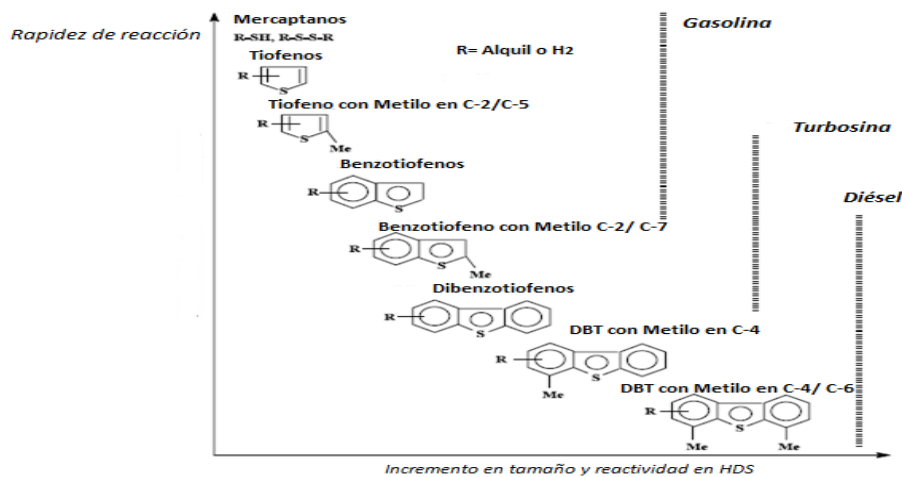


Figura 2.4.1. Reactividad de compuestos con azufre en cargas de HDS[11].

En la nafta, el tiofeno es mucho menos reactivo que los tioles, sulfuros y disulfuros, por lo que este puede considerarse una molécula modelo en procesos HDS de alta conversión de nafta. Del mismo modo, en los gasóleos, las reactividades del 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son muy bajas contra los demás compuestos de azufre, donde los aromáticos azufrados son conocidos como componentes



orgánicos refractarios, debido a su coeficiente de transferencia de masa bajo, punto de ebullición alto y peso molecular alto, lo que causa cierta resistencia a la remoción por HDS. En consecuencia, en HDS profunda, la conversión de estos dibenzotiofenos sustituidos determina en gran medida las condiciones de severidad requeridas. En relación con la industria petrolera y más específicamente en el hidrotreamiento de los derivados del petróleo los catalizadores juegan un papel fundamental. La mejora en las características de estos catalizadores impacta de forma directa en el costo de un proceso y, por lo tanto, en su rentabilidad.

2.5. Catalizadores para HDS

Los catalizadores no solamente aceleran una reacción química tienen otra propiedad importante: puede influir en la selectividad de las reacciones químicas. La mayoría de los catalizadores industriales son líquidos o sólidos, los últimos reaccionan solo a través de su superficie. La importancia de la catálisis en la industria química se muestra porque el 75% de todos los productos químicos se producen usando catalizadores

Los catalizadores que se utilizan comúnmente en los procesos de hidrotreamiento están constituidos por una fase activa compuesta por combinaciones de cobalto (Co) y/o níquel (Ni), y de molibdeno (Mo) y/o tungsteno (W) depositadas en una superficie porosa de alta área específica constituida por óxidos metálicos, tal como alúmina, silica, titanita y/o sus mezclas, Con el objeto de incrementar la eficiencia de los catalizadores en el proceso se incorporan opcionalmente promotores secundarios o aditivos como halógenos, fósforo, boro, etc. Estos catalizadores suelen ser sintetizados a partir de precursores que consisten en óxido de molibdeno (MoO_3) y óxido de níquel (NiO). Los precursores óxidos suelen formar una monocapa sobre la superficie de la alúmina buscando una distribución homogénea de las especies metálicas. Estos precursores son sometidos a un proceso de activación justo antes de iniciar la reacción utilizando para ello una mezcla gaseosa de H_2 y H_2S obteniendo así las fases sulfuradas de Mo y Ni dispersadas en el soporte de alúmina. Todo esto es llevado a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte, con el fin de evitar que los compuestos sulfurados sean oxidados por el oxígeno del ambiente. Una vez activado el catalizador de MoS_2 presenta una estructura cristalina de tipo hexagonal, la cual puede tener una o más capas, dicho número de capas es conocido como factor de apilamiento, y es determinado como el promedio de capas depositadas por unidad de área.

Se ha reportado una alta actividad catalítica HDS en los metales nobles, como Rh, Ru, Ir, Os, Pd, Pt [19]. En la *figura 2.5.1*, se observan las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión de DBT durante la reacción de HDS. Los puntos máximos de conversión HDS se presentan en las familias VIII y IX de la tabla periódica del segundo y tercer periodo[20]. Se observa que el sulfuro de rutenio (RuS_2), es el sulfuro más activo para la reacción de HDS del DBT. Sin embargo, este metal es sumamente costoso. Los sulfuros de los metales que le siguen en conversión también son caros, lo que implicaría cuestionar su eficiencia en el proceso de HDS. En consecuencia, se han buscado combinaciones de metales que tengan un alto desempeño en la conversión de compuestos de azufre y un costo moderado[21]. Dentro de la serie del grupo VI promovido por cobalto o níquel como sulfuros metálicos (Mo o W) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

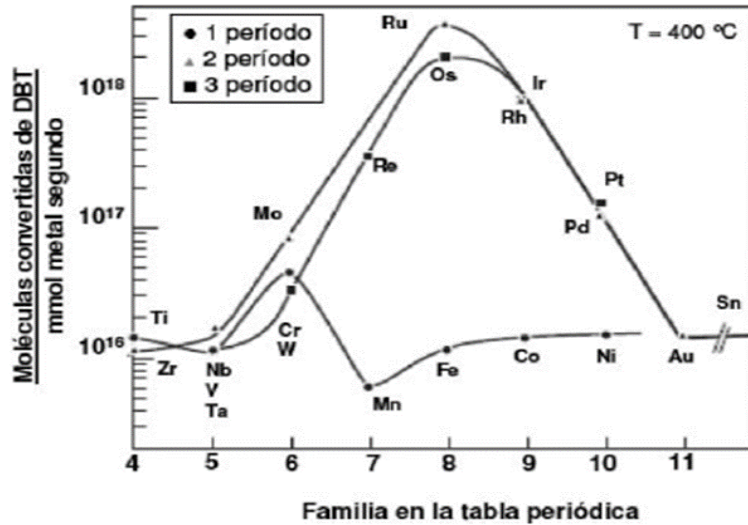


Figura 2.5.1. Curva volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición[21].

El níquel-tungsteno (NiW) y el NiMo en catalizadores de Al_2O_3 son ampliamente utilizado para reducir los niveles de azufre, nitrógeno y aromáticos en fracciones de petróleo mediante hidrotratamiento. El sulfuro de molibdeno (MoS_2), es ampliamente utilizado como fase activa en procesos para reacciones de hidrogenación de hidrocarburos ya que forma una estructura en capas que es más activa por adición de promotores Ni o Co[9]. Los catalizadores CoMo son los más utilizados para la desulfuración particularmente para las fracciones primarias de petróleo. Los catalizadores NiMo son seleccionados cuando se requiere una mayor actividad para la saturación de compuestos aromáticos polinucleares o la remoción de nitrógeno o cuando existen compuestos refractarios de azufre.

2.5.1. Fase activa y promotor en HDS

Actualmente existen diferentes propuestas que explican la sinergia existente entre el MoS_2 y el promotor (Co o Ni), lo que ha conducido a la formulación de modelos estructurales de catalizadores. El modelo más aceptado es la decoración propuesto por Topsoe et. al. [22] Este modelo asume que el promotor está localizado en forma decorativa sobre los bordes de las capas de MoS_2 . Este modelo ha sido identificado recientemente, como fase activa CoMoS, tanto en catalizadores soportados y no soportados. En un catalizador soportado en alúmina se sugiere que la fase “CoMoS” esté presente en una capa S-Mo-S (figura 2.5.1.1.) donde probablemente el Co sustituye sitios de molibdeno; en catalizadores no soportados la fase “CoMoS” probablemente consiste en pocas estructuras CoMoS con muchos cristales de estructuras MoS_2 . La fase CoMoS es como una estructura tipo MoS_2 con átomos de promotor localizados en los bordes (geometría tipo piramidal tetragonal) a los planos en MoS_2 . Los mejores son sitios coordinadamente insaturados (CUS) ubicados en los bordes y esquinas de los cristales de la fase mixta Co(Ni)MoS En el presente, este modelo de fase “CoMoS” ha ganado el mayor reconocimiento.

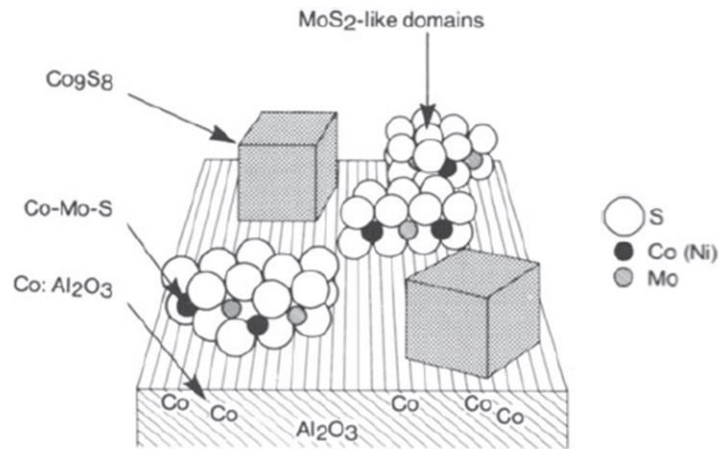


Figura 2.5.1.1. Modelo de decoración de borde[23].

Daage y Chianelli [24] propusieron que los sitios localizados en los bordes superiores e inferiores del cristal (RIM sites) son activos en la DDS mientras que los sitios localizados en los bordes interiores del cristal (Edges sites) son activos en la HID. El modelo puede apreciarse en la siguiente figura:

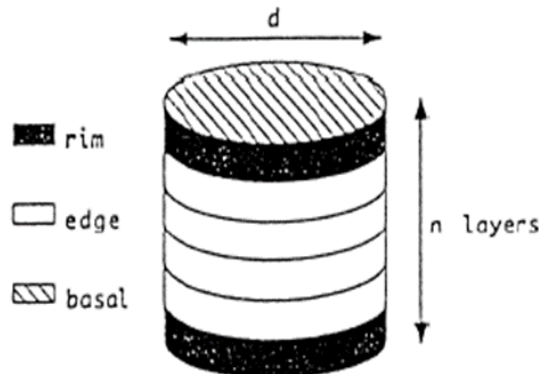


Figura 2.5.1.2. Modelo Rim/Edge en cristales MoS_2 [25].

Posteriormente Topsoe et. al.[26], identificaron mediante espectroscopia Mossbauer in situ, EXAFS e IR la existencia de la fase CoMoS o NiMoS . En esta fase los átomos del promotor se localizan en los bordes de los cristales de MoS_2 en el mismo plano que el Mo (figura 2.5.1.3.). También en ellos mediante Microscopia de Efecto Túnel (STM) llegaron a detectar sitios con carácter metálico en la parte superior del cristal de MoS_2 , los cuales llamaron “BRIM”, los cuales juegan un rol importante en la HDS.

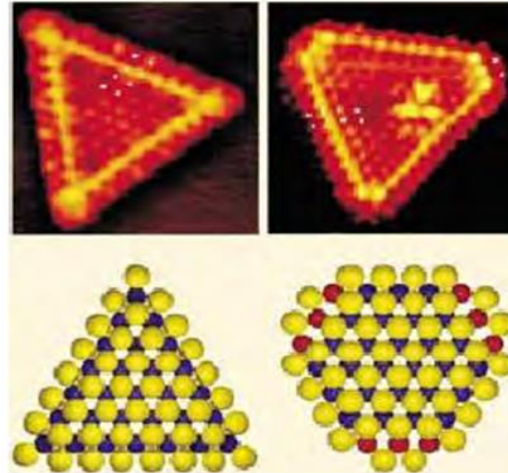


Figura 2.5.1.3. Representación de la fase MoS_2 (izquierda) y fase Co(Ni)MoS (derecha) [esferas amarillas: azufre, azules: molibdeno, rojas: cobalto o níquel][23].

Se han reportado dos tipos de estructuras de molibdeno que forman los sitios mixtos Co(Ni)MoS , que son de tipo I y tipo II, siendo la fase tipo II la más activa. La estructura tipo-I está formada por una aglomeración de láminas simples de MoS_2 , unidas al soporte por su plano basal mediante enlaces Mo-O-Al . Este tipo de estructura tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte, por lo que su actividad es menor. La estructura tipo-II, se encuentra formada por una aglomeración de multi-láminas de MoS_2 y está unida al soporte por su plano basal inferior, lo que le permite una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa[27]. El aumento en la actividad de la fase tipo II se debe a la presencia de sitios BRIM, los cuales favorecen la ruta de hidrogenación debido a su mayor carácter metálico.

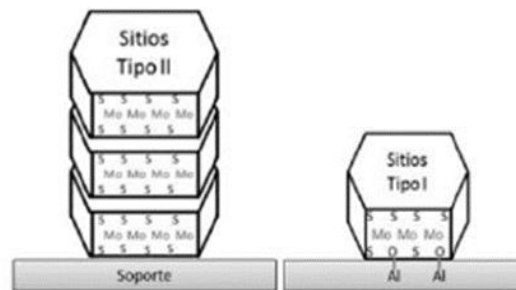


Figura 2.5.1.4. Fase Co(Ni)MoS tipo II (izquierda) y tipo I (derecho)[28].

Algunas opciones para formar estructuras más activas como las de tipo II son:

- El rompimiento del enlace fase activa-soporte se logra con la sulfuración a alta temperatura, sin embargo, ésta produce sinterización de la fase activa y pérdida en los sitios de borde[22].

- Otro método es el uso de soportes que promuevan baja interacción con la fase activa, por ejemplo, sílice o carbón, los cuales producen estructuras de MoS_2 en multicapas o la adición de aditivos[27].

2.5.2. Compuestos orgánicos utilizados como aditivos quelantes

En la literatura se han reportado diferentes métodos para mejorar el desempeño de los catalizadores HDS. Entre ellos, el uso de aditivos como flúor (F), fósforo (P) o boro (B), alúminas modificadas y la preparación con agentes quelantes como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido cítrico[29]. El efecto benéfico de los agentes quelantes durante la preparación del catalizador de HDS se ha asociado en parte a la formación de un complejo estable con el promotor, lo que retrasa su sulfuración. Esto permite que la sulfuración del molibdeno ocurra antes que la del promotor, favoreciendo de esta manera la formación de la fase combinada (NiMoS). Shimizu *et. al.* [30] informaron que agregar este tipo de ligandos en la preparación también tiene un efecto benéfico para la actividad de catalizadores HDS soportados en Al_2O_3 .

Cattaneo *et. al.* [31] estudió el efecto de otros ligandos quelantes que causa un retraso en su sulfuración. Para su investigación hizo uso de catalizadores tipo NiMo encontrando que el efecto benéfico de los quelantes sobre la actividad catalítica de HDS no está limitada a complejos del tipo amino- ácido acético, tales como NTA y EDTA, sino también, extendiéndose a aminas, éteres y aditivos orgánicos. Los catalizadores preparados con ligantes han dado buenos resultados en la HDS. La siguiente figura muestra una comparación de catalizadores NiMo sintetizados con diferentes ligantes, en la cual se puede apreciar el aumento en la actividad catalítica

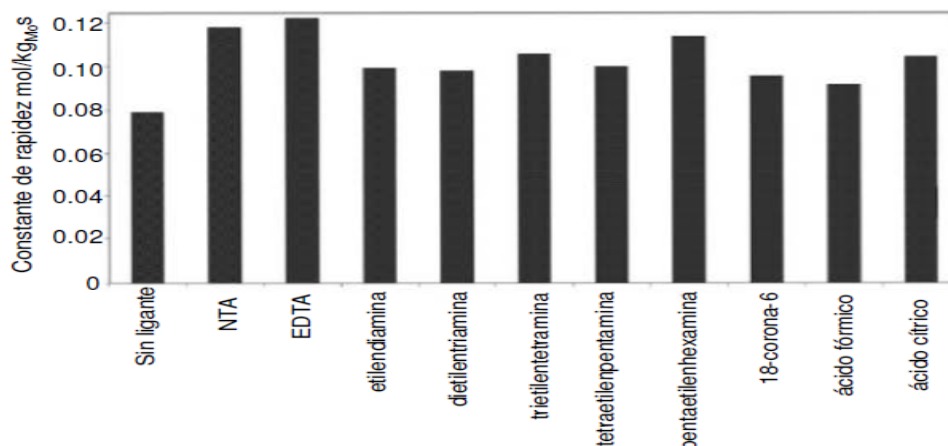


Figura 2.5.2.1. Contantes de rapidez de HDS de tiofeno con catalizadores NiMo/SiO₂ preparados con diferentes aditivos orgánicos[32].

Se ha asumido que los catalizadores preparados con aditivos orgánicos son más activos cuando no se calcinan en atmósfera de aire porque se mantienen los compuestos de coordinación hasta la etapa previa a la sulfuración. Por esta razón, se ha generalizado que se deben usar secándose entre 100-120°C como intervalos de temperatura[33]. La preparación de los catalizadores con estas condiciones presenta una ventaja debido a que se evita una etapa durante su preparación, obteniendo mejor actividad en la HDS, la



justificación fue la presencia del promotor coordinado con el aditivo orgánico sobre el soporte hasta la etapa de sulfuración de los catalizadores.

Rinaldi *et. al.*[34] prepararon una serie de catalizadores tipo CoMo, donde se enfocaron en el efecto que tiene la impregnación simultánea del ácido cítrico con las sales precursoras y la impregnación postratamiento del aditivo orgánico sobre los catalizadores calcinados a 500°C en una reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. La adición de ácido cítrico en un postratamiento aumentó de manera más efectiva la actividad catalítica que la adición mediante un método de impregnación simultánea. La actividad potencial máxima se obtuvo mediante un simple tratamiento posterior del catalizador calcinado con ácido cítrico.

Klimova *et. al.*[35] estudiaron el efecto que tenía el uso de AC en la síntesis de catalizadores tipo NiMo para la HDS de la molécula de DBT variando el tratamiento térmico donde una serie de catalizadores se secaron a 120°C mientras otros eran calcinados a 500°C. Los resultados mostraron que tanto los catalizadores secados como los calcinados mostraron un alto desempeño en HDS con respecto al catalizador sin AC. Sin embargo, la selectividad de los catalizadores preparados dependía de acidez de las soluciones de impregnación

Un estudio llevado a cabo por Escobar *et. al.* [36] con catalizadores de NiMo/Al₂O₃. Se añadió ácido cítrico (relación molar Ni/AC=1) para determinar la influencia a través de tres metodologías diferentes: (a) NiMo/Al₂O₃ calcinado (400°C) y posteriormente impregnación de AC, (b) deposición de CA directamente sobre el soporte Al₂O₃, antes de la impregnación con NiMoP, (c) la deposición simultánea de Ni-Mo-P-CA sobre alúmina. Se encontró que la deposición de AC sobre la Al₂O₃ calcinado y posteriormente la adición de los metales activos dio como resultado una proporción disminuida de Mo⁶⁺ además la actividad más alta en HDS del benzotiofeno (BT) que cuando AC fue impregnado después de la deposición. En ese caso, disminución de la interacción entre el molibdeno depositado y la especie de níquel con el soporte se evidenció, que debido la superficie experimenta un efecto de "pasivación" con este aditivo orgánico.

Ramírez *et. al.*[37] analizaron las variaciones en la actividad de HDS de un catalizador tipo NiMo con la presencia de EDTA postratamiento en un soporte de alúmina modificada. Los resultados mostraron que el tratamiento posterior de los catalizadores de óxido con EDTA da lugar a una mejor promoción, lo que favorece la formación adicional de la fase de NiMoS. El postratamiento es más efectivo en catalizadores preparados por impregnación sucesiva presentando la actividad más alta en la HDS de 4,6-DMDBT.

En el caso de Nikulshin *et. al.*[38] donde además de trabajar con AC como aditivo orgánico también incluyó en el estudio el ácido L-tartárico (ALT), EDTA y NTA en catalizadores tipo CoMo soportado en alúmina y evitando la calcinación para preservar el aditivo orgánico dirigida a la HDS del DBT y 4,6-DMDBT. Los resultados arrojaron que solo los catalizadores que contienen AC y ALT tienen una actividad más alta durante la HDS de DBT y 4,6-DMDT y la HDT del diésel en relación con la actividad del catalizador sin un quelato en contraste, la actividad HDS de las muestras que contienen NTA y EDTA es menor.

Finalmente, Wang *et. al.*[39] trabajo con ácido oxálico (AO) como aditivo orgánico sin embargo fue dirigido a catalizadores NiW soportados en alúmina comparando dos



metodologías de síntesis; la primera por a través de una síntesis hidrotermal y la segunda por impregnación de soluciones acuosas por la técnica de volumen de poro. Observan mejores resultados en la primera metodología, pero atribuyen el efecto benéfico a la presencia de AO atribuyendo al enlace de hidrógeno entre el ácido oxálico y las partículas de óxido de tungsteno (WO_3) y que la interacción debilitada de metal y soporte se debió a la fuerte interacción de los grupos ácido carboxílico del ácido oxálico con el hidroxilo de la superficie en el soporte de alúmina debido. Esto resulto en una mejor dispersión de las especies de WO_3 en Al_2O_3 y debilitar la interacción con el soporte, lo que lleva a un aumento de la sulfuración de las especies de y la formación pilares sulfuro de tungsteno (WS_2) más cortas y más apiladas y, por lo tanto, mejora la actividad HDS de catalizadores resultantes.

2.6. Catalizador *IMP-DSD-3(+)*

Los catalizadores de hidroprocesamiento del IMP cuenta con una larga trayectoria que le han permitido penetrar en el mercado de Pemex, sustituyendo catalizadores extranjeros. El catalizador *IMP-DSD-3(+)* fue desarrollado en 1988 en el IMP y como socio tecnológico para su escalamiento se consideró a la compañía *CRITERION*, cuando se tenía presencia en el Sistema Nacional de Refinación (SNR), con el fin de satisfacer las regulaciones ambientales establecidas en México, para reducción de azufre en destilados intermedios y ligeros de nuestro país. En su diseño se combinó molibdeno y níquel en una relación tal que se aprovecha al máximo la sinergia de ambos metales, aumentar la selectividad catalítica y la remoción de compuestos sulfurados y nitrogenados.

Como una estrategia para modificar la actividad de dicho catalizador, en el presente trabajo de tesis se propone impregnar postratamiento el catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*, un aditivo orgánico que modifique la dispersión de la fase activa en el catalizador sulfurado en la distribución de los pilares formados en los cristallitos de MoS_2 , así como la longitud promedio de estos con la finalidad de mejorar la constante de rapidez HDS a baja temperatura utilizados para hidrodeshulfurar una corriente de nafta. Además, buscar debilitar la interacción entre el Mo y el soporte contribuyendo a la generación de Mo_{OH} que mejore el desempeño del catalizador en la HDS. Las características del catalizador *IMP-DSD-3(+)* se muestran en la siguiente tabla[40]:

Tabla 2.6.1. Propiedades del catalizador *IMP-DSD-3(+)*

| Propiedades físicas | Especificaciones |
|---|---------------------|
| Forma | Extruido trilobular |
| Longitud, mm | 3.8 |
| Diámetro promedio, mm | 2.2 - 2.8 |
| Resistencia a la fractura, kg/partícula | 1.5 mínimo |
| Área superficial, m^2/g | 150 - 200 |
| Volumen de poro, cm^3/g | 0.4 - 0.5 |
| Densidad compacta, g/cm^3 | 0.54 - 0.71 |
| Contenido | % peso |
| Molibdeno | 9.5 |
| Níquel | 2.3 |
| Fosforo | 1.0 - 2.0 |



3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Los aditivos orgánicos, que contienen uno o más grupos carboxilos, impregnados postratamiento al catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*, mejorara el desempeño de HDS debido a la promoción de especies de Mo_{OH} y a la modificación en la dispersión de los cristalitas de MoS_2 .

3.2. Objetivo general

Estudiar el efecto que provoca la impregnación postratamiento de los aditivos orgánicos siguientes: ácido L- tartárico (ALT), ácido salicílico (AS), ácido cítrico (AC) y ácido oxálico (AO), sobre el catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*, tipo NiMo soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y evaluar su desempeño en la reacción de HDS de nafta, comparando los catalizadores impregnados con respecto al catalizador base.

3.3. Objetivos particulares

- Impregnar postratamiento el catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*, por la técnica de llenado de volumen de poro los aditivos orgánicos bajo misma relación molar 1:1 [Ni total: aditivo orgánico].
- Caracterizar cada catalizador impregnado, así como el catalizador base fase óxido a través de Espectroscopia de Absorción Atómica y fisisorción de N_2 a baja temperatura para un análisis de área superficial BET, volumen y diámetro promedio de poros,
- Analizar la superficie y topografía de los catalizadores impregnados por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).
- Analizar los termogramas obtenidos de los catalizadores impregnados por un Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) e interpretar la influencia de los aditivos orgánicos.
- Analizar los perfiles de reducción por TPR con H_2 de los catalizadores, así como de los catalizadores sulfurados comparando sus temperaturas de reducción.
- Evaluar la actividad de HDS de una corriente de nafta de los catalizadores sulfurados y comparar este parámetro con el catalizador base, *IMP-DSD-3(+)*.
- Caracterizar los catalizadores sulfurados a través de las técnicas: DRX, XPS y HRTEM llevando a cabo el análisis de las fases sulfuradas presentes y la contribución ponderada de estas, así como análisis en la morfología y distribución en los cristalitas de MoS_2 por la presencia de aditivos orgánicos.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento de impregnación de los aditivos orgánicos (ALT, AS, AC y AO) sobre el catalizador base en fase oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, así como el tratamiento térmico que se les dio a los catalizadores con el propósito de evitar la descomposición del aditivo orgánico antes del procedimiento de activación. Además, se mencionarán las condiciones en las que se llevaron a cabo las técnicas de caracterización empleadas para los catalizadores oxidados, así como de los catalizadores sulfurados después de ser evaluados en HDS de nafta.

Es importante mencionar que, el catalizador base oxidado se sometió a un análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) para determinar su composición en porcentaje en peso (% peso) principalmente de Molibdeno (Mo), Níquel (Ni) y Aluminio (Al) y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.1. Contenido de Mo y Ni en el catalizador por absorción atómica

| Metal | Contenido Teórico, %peso | Contenido Absorción Atómica (% peso) |
|-------|--------------------------|--------------------------------------|
| Mo | 9.5 | 8.91 |
| Ni | 2.3 | 2.05 |
| Al | 34.5 | 36.50 |

El objetivo de realizar el análisis en la composición del catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, fue hacer una comparación con los catalizadores impregnados posteriormente.

4.1. Preparación de catalizadores impregnados con aditivo orgánico

Previamente el catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, se molió y se malló a un tamaño de malla 14-20 (tamaño de partícula entre 1.19 mm y 0.8407 mm respectivamente). Posteriormente se dejó secar en una estufa a 120°C por 3 horas con el propósito de eliminar la humedad. Cabe señalar que se consideró impregnar adicionalmente un contenido de 0.5% en peso de Mo y Ni a partir de sales precursoras en la solución que contenía un aditivo orgánico, esto con el propósito de compensar la diferencia en el contenido real con respecto al valor teórico mostrados en la tabla anterior.

La impregnación de los aditivos orgánicos se llevó a cabo sobre el catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, postratamiento. El catalizador es tipo NiMo soportado sobre γ -Al₂O₃ y calcinado a 500°C. Los catalizadores fueron preparados por impregnación simultánea a partir de las sales precursoras de la fase activa, promotor y aditivo orgánico respectivo a través del método de volumen de poro.

Las sales precursoras impregnadas simultáneamente con aditivo orgánico fueron el trióxido de molibdeno (99.9% MoO₃, Productos Químicos Monterrey), hidroxicarbonato de níquel tetrahidratado (99.9% NiCO₃•2Ni(OH)₂•4H₂O, Sigma-Aldrich). Los aditivos orgánicos utilizados fueron: ácido L- tartárico (99% C₄H₆O₆, Sigma- Aldrich), ácido salicílico (99% 2HOC₆H₄COOH, Productos Químicos Monterrey), ácido cítrico (99% 2HOC₆H₄COOH,



Productos Químicos Monterrey) y ácido oxálico (99% $2\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, Productos Químicos Monterrey). Previa a la impregnación de los aditivos orgánicos sobre el catalizador base oxidado, se conservó la carga de Mo teórica de 3.1 at Mo/nm^2 , la relación de $Ni/(Ni + Mo) = 0.3$. Los aditivos orgánicos se prepararon con la siguiente relación molar: $(Ni \text{ teórico})/(\text{aditivo orgánico}) = 1$

Para llevar a cabo la impregnación de los aditivos orgánicos, inicialmente se prepararon disoluciones a temperatura ambiente con un contenido de hidróxido de amonio (NH_4OH al 28.9% volumen NH_3 , Fermont) en una relación volumen 4:1 con agua desionizada esto con el propósito de la homogenización de las sales precursoras de Mo y Ni. Después se adiciono el trióxido de molibdeno e hidrocbonato de níquel a la disolución amoniaca manteniendo un pH básico ($pH = 10$) y finalmente se adicionó uno de los aditivos orgánicos en la disolución. Se observo al término de la agitación que las disoluciones cambiaron de color verde a un tono azul rey, Este cambio la literatura lo atribuye a la formación del complejo entre el promotor Ni y el aditivo orgánico[37]. Los cálculos para la impregnación de los aditivos orgánicos, así como la preparación de las disoluciones se presentan en el *Anexo 1*.

Cada disolución con uno de los aditivos orgánicos se depositó sobre el catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, para después dejarse madurar a temperatura ambiente por 18 horas. Finalmente, los catalizadores obtenidos se secaron en una mufla de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 90°C con una rampa de calentamiento de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ donde al llegar a la temperatura final se mantuvo por 4 horas con el propósito de evitar la descomposición del aditivo orgánico utilizado. En la siguiente tabla, se resumen los catalizadores obtenidos, así como la identificación con la que serán nombrados para el resto del estudio:

Tabla 4.1.1. Identificación de catalizadores oxidados impregnados

| Aditivo orgánico | Identificación |
|-------------------|----------------|
| Ninguno | DSD-3(+) |
| Ácido L-tartárico | DSD-3(+)-ALT |
| Ácido salicílico | DSD-3(+)-AS |
| Ácido cítrico | DSD-3(+)-AC |
| Ácido oxálico | DSD-3(+)-AO |

4.2. Caracterización de los catalizadores

A continuación, se muestran las técnicas de caracterización realizadas a los catalizadores en fase oxidada con propósito de observar las propiedades que adquieren estos en presencia de un aditivo orgánico con respecto al catalizador base oxidado.

4.2.1. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)

Los catalizadores impregnados se analizaron por absorción atómica empleándose un equipo de espectroscopía marca PERKIN ELMER modelo AA-300. Llevando a cabo una comparación con el catalizador base en fase óxido.



4.2.2. Análisis textural

Para llevar a cabo un análisis textural, los catalizadores impregnados como el catalizador base, se empleó un Analizador de Área Superficial NOVA 4000, marca Quantachrome con temperatura de N₂ líquido a 77 K y temperatura de desgasificación 575 K. El rango de presión relativa (P/P₀) se lleva a cabo desde 0.05 hasta 0.99. Los parámetros de diámetro y volumen de poro, así como área superficial BET (Brunauer- Emmett- Teller), se determinaron a partir de sus respectivas isotermas de desorción con base al modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH).

4.2.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Para la obtención de información morfológica, así como parámetros superficiales y topográficos de los catalizadores impregnados fueron analizados a través de Microscopia de Fuerza Atómica. Para el estudio, se utilizó un equipo ASYLUM RESEARCH, modelo MFP-3D Origin. Para realizar el experimento el polvo de catalizador se compactó en el porta muestras y se cubrió con una ventana de cuarzo.

4.2.4. Análisis térmico gravimétrico (ATG)

Con el propósito de conocer el comportamiento de los aditivos orgánicos sobre el catalizador base en fase óxido al ser sometidos a aumentos graduales de temperatura, se estudiaron los catalizadores impregnados por ATG. Para ello se empleó un Analizador Termogravimétrico marca Perkin Elmer modelo TGA 7-HT con intervalo de temperatura; Calentamiento desde ambiente hasta 900°C a velocidad de 10°C/min y atmósfera de helio (He), flujo de 20 mL/min.

4.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los experimentos de reducción a temperatura programada de los catalizadores impregnados fueron realizados en un equipo ZETON ALTAMIRA modelo AMI-200 totalmente automatizado con un TCD estándar y con acoplamiento para un espectrómetro de masas, así como el catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*. Las condiciones de en las que se realizó el análisis fueron: una mezcla inerte de argón (Ar) al 10% de H₂ con un flujo de 30 mL/min de mezcla y un intervalo de temperatura de 30°C a 850°C con una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

4.2.6. Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

La técnica de DRX de polvos se usó para detectar las fases cristalinas presentes en los catalizadores activados. Para el análisis de muestras se utilizó un difractómetro D500 XRD marca Siemens a 30 kV y 30 mA y temperatura de ambiente (25°C) de inicio utilizando radiación Cu K α , con $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ con una configuración theta-theta un monocromador de grafito. El intervalo de barrido fue $4^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ y una velocidad de $1^\circ (2\theta)$ por min⁻¹.



4.3. Activación de las muestras

Las muestras se tamizaron con un tamaño de malla de 1.19 mm- 0.8407 mm, obteniendo 10 mL de catalizador. Posteriormente se colocaron en un reactor tubular lecho fijo para su activación. Las muestras de catalizadores se sometieron a una corriente de CS_2/H_2 al 15% volumen y con un flujo de $90\text{ cm}^3/\text{min}$, sulfurando los materiales desde la temperatura ambiente hasta 400°C bajo una rampa de calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniéndose a esta última temperatura por 2 horas.

Una vez que fueron sulfuradas los catalizadores se procedió a la alimentación de la carga que consiste en una carga de nafta de coquizadora que ha sido sometida al paso de hidrogenación de di-olefinas y de eliminación de silicio. Posteriormente, se aumentó la temperatura las condiciones de evaluación: 260,280, 300 y 320°C

4.4. Evaluación catalítica

La evaluación de actividad HDS se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo usando una nafta de refinería conteniendo 390 ppm de azufre total. Se utilizan las siguientes condiciones de operación:

- Espacio velocidad (LHSV) de 2 horas^{-1}
- Presión de 55 atmosferas
- Relación $H_2/\text{hidrocarburo}$ de 660 v/v
- Temperaturas para el estudio de 260 a 300°C con incrementos de 20°C

Los productos líquidos obtenidos del proceso HDS de nafta de coquizadora, fueron inyectados en un Analizador de azufre ANTEK-9000. Los datos de azufre remanente obtenidos a 260, 280, 300 y 320°C fueron utilizados para el cálculo de parámetros cinéticos de los catalizadores modificados, así como del catalizador de referencia, *IMP-DSD-3(+)*.

4.4.1. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

Los catalizadores después de ser sulfurados se analizaron en un equipo XPS marca Thermo V.G. Scientific modelo Escalab 250, equipado con fuente de rayos X de (Al k- Alpha monocromática de 1486.6 eV) a una presión de vacío en la cámara de análisis de $3 \times 10^{-6}\text{ mbar}$

La integración de los espectros de alta resolución se realizó con el software XPS PEAK 41 con una proporción Gaussiana-Lorentziana de 20/80. La energía de enlace (BE) fue referida al carbón (1s) en 284.8 eV .

4.4.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Con el propósito de conocer el apilamiento, la longitud y la dispersión de los cristalitos MoS_2 , en los catalizadores sulfurados se empleó un equipo TITAN FEI modelo 80-300 DKV donde se obtuvieron cerca de 50 micrografías. El catalizador se transfirió directamente del reactor a un mortero de ágata donde se molió y posteriormente se colocó en decano. La muestra se dejó evaporar con el aire en una rejilla de cobre con encaje de carbono y se introdujo en el microscopio.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Espectroscopia de Absorción Atómica

Los catalizadores impregnados fueron analizados por Espectroscopia de Absorción Atómica con el propósito de conocer la composición final de estos por la presencia de aditivos orgánicos, así como también del catalizador base fase óxido para llevar a cabo una comparación entre estos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los catalizadores:

Tabla 5.1.1. Composición química (% peso) de los catalizadores.

| Catalizador | Aditivo orgánico | Contenido, %peso | | |
|--------------|------------------|------------------|------|------|
| | | Al | Mo | Ni |
| DSD-3(+) | Ninguno | 36.50 | 8.91 | 2.05 |
| DSD-3(+)-ALT | ALT | 28.07 | 8.29 | 2.47 |
| DSD-3(+)-AS | AS | 25.77 | 7.31 | 3.14 |
| DSD-3(+)-AC | AC | 25.67 | 9.42 | 2.73 |
| DSD-3(+)-AO | AO | 29.98 | 7.09 | 2.16 |

Se observa que el contenido de aluminio en los catalizadores impregnados disminuye en todos los casos con respecto al contenido en el catalizador base oxidado. Caso contrario en el contenido del promotor, Ni, donde se aprecia que dicho valor aumenta obteniéndose un valor máximo en el catalizador impregnado con AS. Sin embargo, el contenido de Mo en algunos de los catalizadores impregnados obtuvo valores inferiores a lo esperado por la adición postratamiento del 0.5% peso de metales, donde el valor más bajo de Mo se observa en el catalizador con AO mientras que para el catalizador con AC contuvo más cantidad de Mo en la superficie.

En general, se esperaba que el contenido de los metales en los catalizadores impregnados aumentara con respecto al catalizador oxidado, *IMP-DSD-3(+)*, debido a la impregnación postratamiento a través de la disolución amoniacal que contenía, además del aditivo orgánico, una carga adicional de estos metales. Sin embargo, este efecto no se logró en todos los catalizadores impregnados, pero cabe señalar que se puede apreciar la disminución en el contenido de Al en estos, lo cual sería benéfico y que podría atribuirse a un debilitamiento en las interacciones entre Mo y el soporte, lo que aumentaría en la formación de Mo_{OH} . Este hecho se podría explicarse a partir de la forma en la que se encuentra enlazado (Al-O-Mo) pero en presencia de aditivos orgánicos el Mo enlazado es liberado migrando a la superficie siendo detectado en el análisis. Este efecto se puede observar en el catalizador impregnado con AC, donde el contenido de Mo y Ni es mayor al catalizador base fase óxido.

Es importante señalar que, al adicionar un aditivo orgánico, así como un contenido adicional de metales modifica la distribución en la composición final de los catalizadores con respecto al catalizador base, es decir, se observa en los catalizadores impregnados con ALT, AS y AO el contenido de Mo y Al disminuye debido a un efecto de dilución atribuida mayoritariamente a la presencia de carbón contenida en los aditivos orgánicos, sin

embargo, este comportamiento no se puede apreciar claramente en el contenido de Ni de los catalizadores impregnados.

5.2. Análisis textural

5.2.1. Isotermas de adsorción y desorción

Con el objetivo de observar cambios en las propiedades texturales de los catalizadores impregnados con respecto al catalizador fase óxido, se empleó la técnica de fisisorción N₂ obteniendo los siguientes datos de textura: volumen de poro, área superficial BET, distribución en el diámetro de poro e isotermas de adsorción-desorción. Los resultados se muestran a continuación:

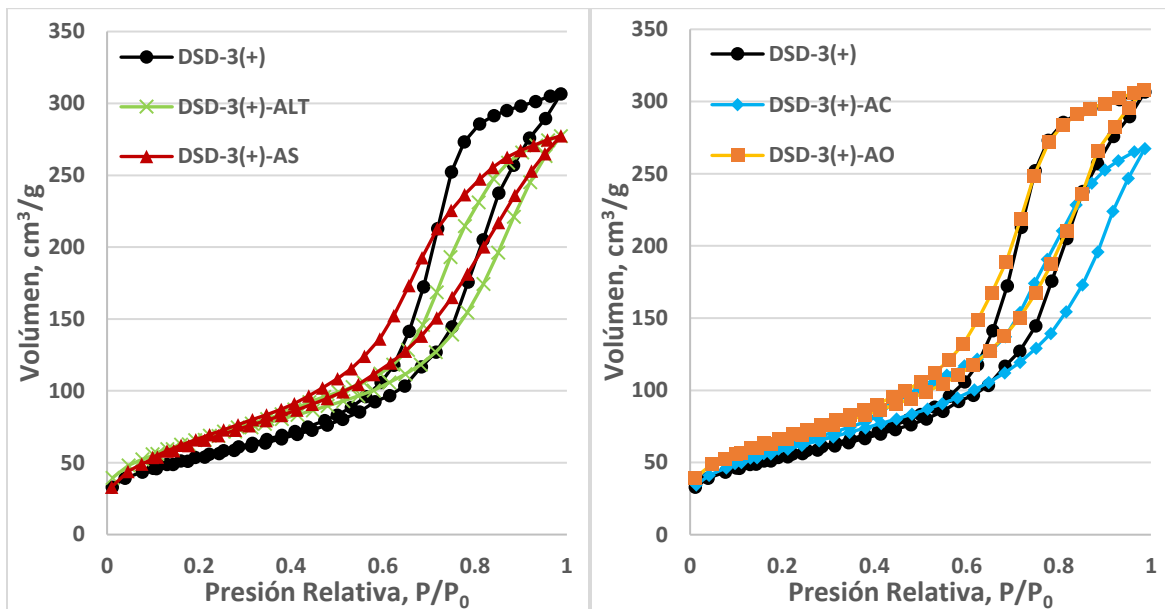


Figura 5.2.1.1. Isotherma de adsorción y desorción de los catalizadores modificados

En el primer grafico se muestran las isotermas de adsorción-desorción del catalizador fase óxido de los catalizadores impregnados con ALT y AS. De igual manera, en el segundo grafico se muestran el catalizador fase óxido y los catalizadores impregnados con AC y AO. Se puede apreciar que los catalizadores impregnados, a excepción del DSD-3(+)-AO, se modificó la isoterma de adsorción-desorción con respecto al catalizador base disminuyendo el volumen de poro.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [66], se presentaron en los catalizadores isotermas tipo IV que es característica de sólidos mesoporosos (2-50 nm), donde los valores en los catalizadores oscilaron entre 7.2 y 9 nm (Consultar *Tabla 5.2.3.1*). Presenta, además, un ciclo de histéresis irregular en los capilares siendo clasificada de tipo II que ocurre para poros en forma de “tintero” con cuellos estrechos y cuerpos de anchura variable [67].

La modificación en las isotermas de adsorción de los catalizadores impregnados con respecto al catalizador base, podría atribuirse a la presencia de los aditivos sobre estos depositándose en algunos de los poros del catalizador, es decir, la impregnación sobre la

superficie provoca que algunos los poros que se encontraban disponibles en el catalizador base sean ocupados por la presencia de los aditivos orgánicos.

5.2.2. Distribución de diámetro de poro

En los siguientes gráficos se muestra la distribución del diámetro de poro para los catalizadores. A través de estos se observa la formación de poros de menor tamaño modificando la distribución al catalizador base.

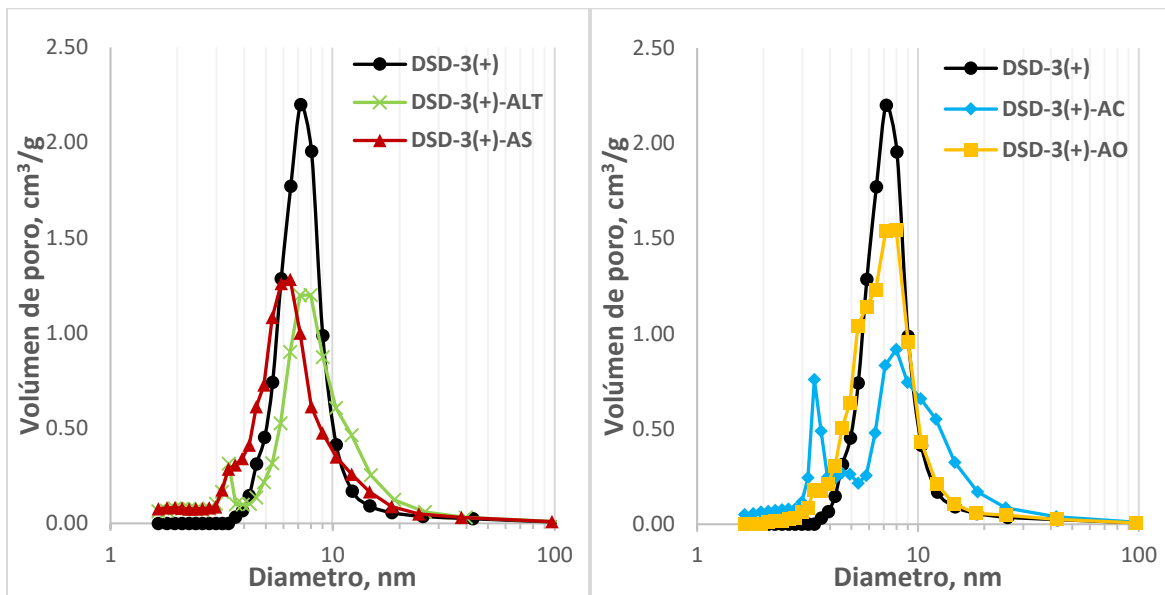


Figura 5.2.2.1. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores impregnados

En el primer gráfico se compara la distribución de diámetro de poro de los catalizadores impregnados con ALT y AS con el catalizador base, observándose una modificación en el volumen de poro, así como la generación de poros de menor tamaño por lo que la distribución adquiere un ligero comportamiento bimodal en los catalizadores impregnados. Con respecto a los catalizadores impregnados con AC y AO, se observa en el segundo gráfico, que la distribución del DSD-3(+)-AC adquiere una notoria distribución bimodal, observándose mayor formación de poros de menor tamaño con respecto al resto de los catalizadores. En el caso de los DSD-3(+)-AO, la distribución en general permanece unimodal teniendo alguna similitud con los resultados al catalizador base oxidado.

5.2.3. Resumen de análisis textural los catalizadores

En la siguiente tabla, se muestra los resultados del análisis textural de los catalizadores impregnados, así como del catalizador base.



Tabla 5.2.3.1. Área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro de los catalizadores.

| Catalizador | DSD-3(+) | DSD-3(+)-ALT | DSD-3(+)-AS | DSD-3(+)-AC | DSD-3(+)-AO |
|---------------------------------------|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Área específica m ² /g | 190.60 | 233.50 | 238.40 | 211.50 | 235.80 |
| Diámetro de poro promedio nm | 9.983 | 7.366 | 7.217 | 7.847 | 8.098 |
| Volumen de poro cm ³ /g | 0.4756 | 0.4300 | 0.4302 | 0.4149 | 0.4775 |

Se observa que el área superficial específica aumenta para todos los catalizadores impregnados. Este comportamiento podría atribuirse a la descomposición de los aditivos orgánicos a la temperatura en la que se desgasificaron los catalizadores, tal efecto provocó que el aditivo orgánico impregnado formara depósitos de carbón por la descomposición de este a altas temperaturas, tal como observo *Klimova et al.*[35].

Como se mencionó anteriormente, el tamaño en el diámetro de poro corresponde a materiales mesoporos tanto de los catalizadores impregnados, así como el catalizador base fase óxido. En la tabla se puede ver que los parámetros de diámetro y volumen de poro disminuyen su valor en los catalizadores impregnados con ALT, AS y AC por lo que contribuye a la producción de poros de menor tamaño con respecto al catalizador original, por lo que se puede atribuir a una fisisorción de nitrógeno a una relación $[P/P_0]$ menor de 0.4. Finalmente, para el catalizador DSD-3(+)-AO, no se observaron cambios notorios en estos dos parámetros, solo en la contribución de área superficial por los contenidos de carbón en el aditivo.

5.3. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se empleó esta técnica de caracterización de Microscopia de Fuerza Atómica para los catalizadores impregnados con el propósito de apreciar la topografía a nivel superficial, así como realizar una comparación cualitativa entre estos catalizadores impregnados y el catalizador base fase óxido tratando de evidenciar los cambios provocados. A continuación, se muestran imágenes obtenidas a través de AFM:

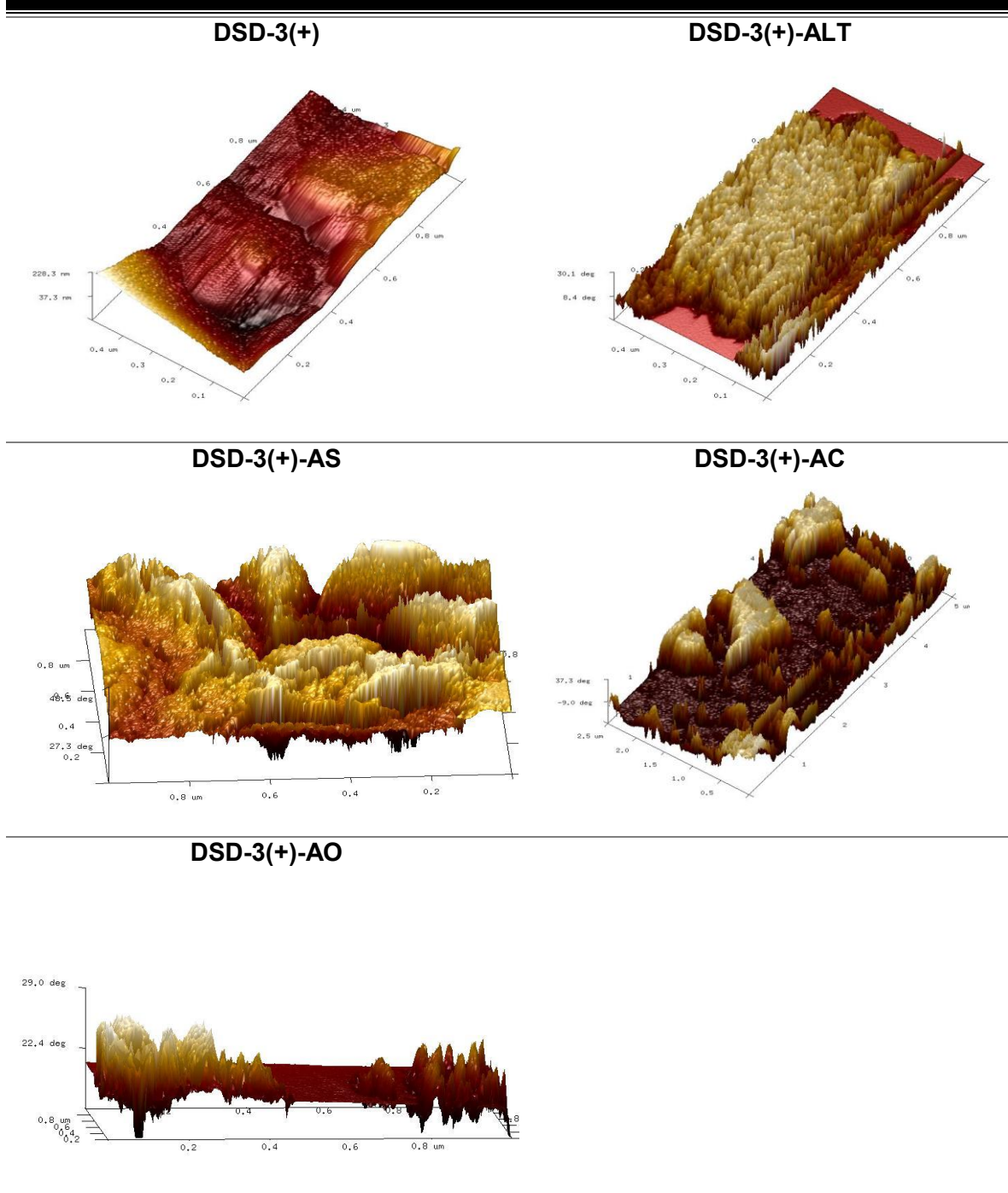


Figura 5.3.1. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (1/3)

En las imágenes anteriores, se puede apreciar algunos cambios de relieve en los catalizadores impregnados con un aditivo orgánico con respecto al catalizador oxidado. Mencionar que, el material se trata de una superficie porosa, como lo es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde una carga metálica fue depositada en esta y posteriormente se calcinó. Dicho lo anterior, podemos atribuir un tono rojizo en todos los catalizadores debido al efecto de calcinación sin embargo para los catalizadores impregnados pueden apreciarse zonas con un tono

dorado más evidentes, además de las zonas rojizas. Dichos cambios se pueden atribuir a la presencia de postratamiento de los aditivos orgánicos.

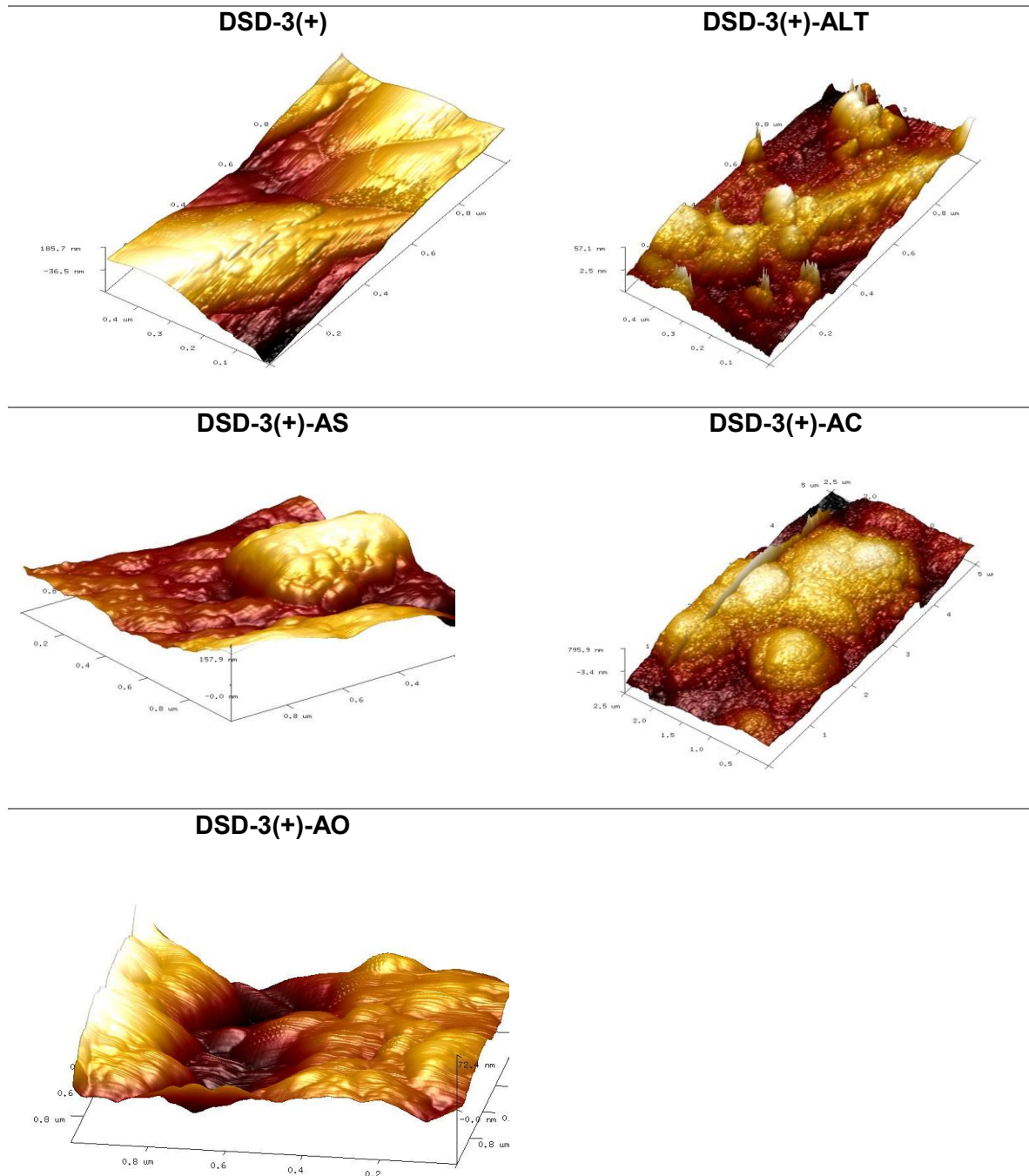


Figura 5.3.2. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (2/3)

De forma similar, se observan cambios a nivel de relieve en los catalizadores impregnados en comparación con el catalizador oxidado. Las imágenes fueron tomadas de una zona distinta con relación a las anteriores mostradas sin embargo se aprecian cambios similares a los anteriormente mencionado con respecto a la impregnación postratamiento.

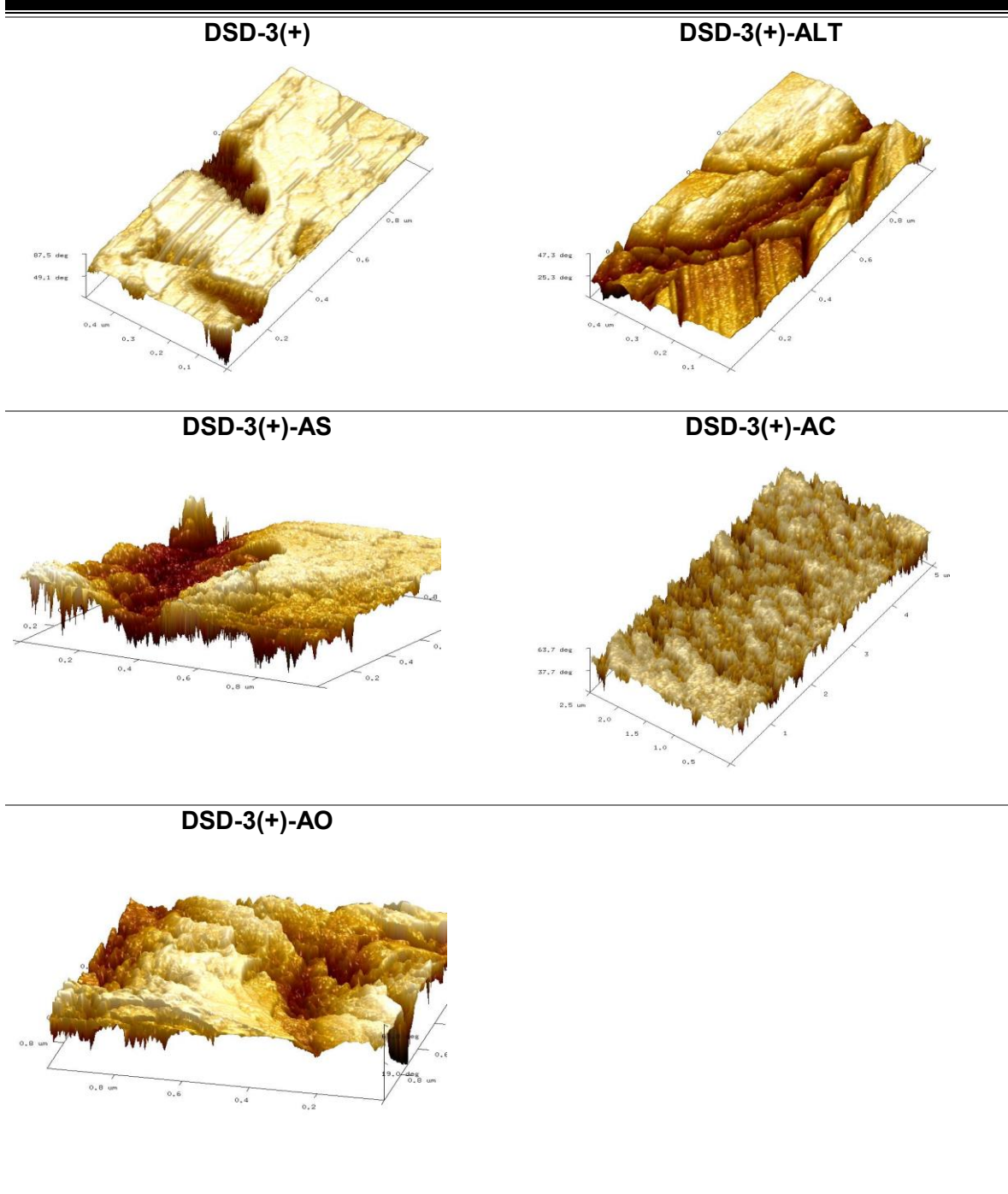


Figura 5.3.3. Imágenes de la superficie a través de AFM de los catalizadores (3/3)

Finalmente, se puede apreciar en las imágenes anteriores un cambio en el relieve de los catalizadores impregnados y se comparó con lo observado en el catalizador oxidado. Cabe señalar que el estudio se realizó en los catalizadores impregnados después de ser secados con el objetivo de observar diferencias a nivel de relieve por la presencia de aditivos orgánicos y las imágenes obtenidas a través AFM, se buscaron diferencias entre el catalizador oxidado y los catalizadores impregnados. En este análisis cualitativo podría relacionarse con los resultados obtenidos por análisis textural, donde se observó que en el

volumen de poro se ve disminuido por la presencia de los aditivos orgánicos hecho que podría justificarse con lo observado en las imágenes a través de AFM, donde los aditivos orgánicos ocupan estos poros de menor tamaño y generando profundidades, y el resto se queda a nivel superficial dando origen a cuerpos que crecen dando altura.

5.4. Análisis térmico gravimétrico (ATG)

Se realizó un Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) únicamente a los catalizadores impregnados con un aumento gradual en la temperatura hasta los 900°C con el propósito de observar el comportamiento en la pérdida de peso asociados a los fenómenos de descomposición del aditivo orgánico, así como la desorción remanente de agua sobre los catalizadores.

En el siguiente gráfico, se muestran los perfiles obtenidos del equipo de ATG para los catalizadores impregnados.

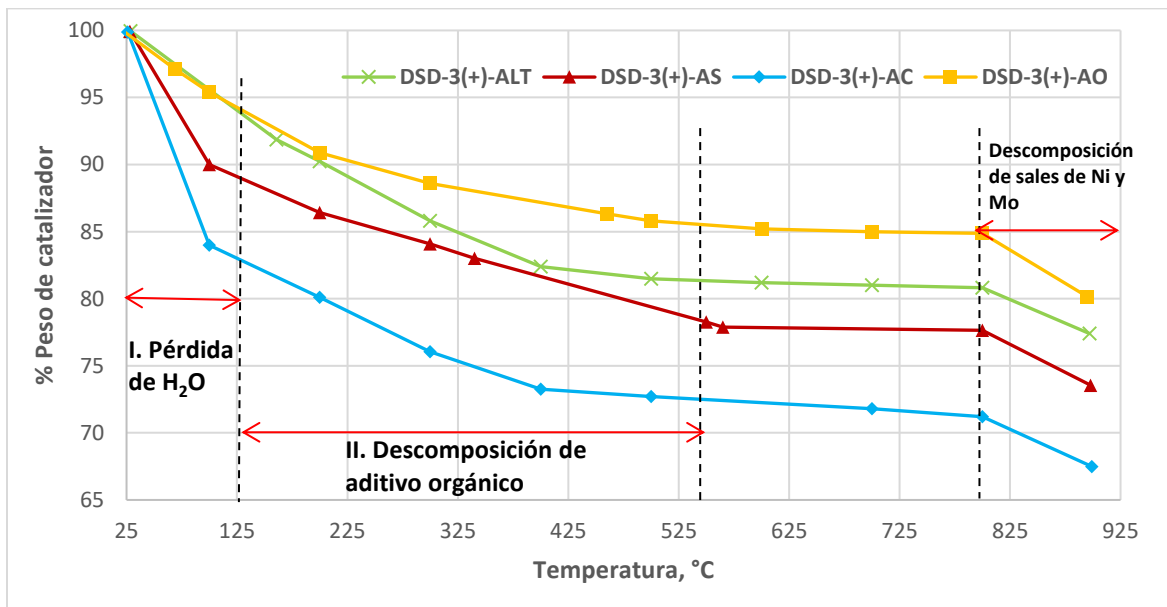


Figura 5.4.1. Análisis térmico de los catalizadores impregnados

Se puede observar que el catalizador más sensible al someterse a aumentos de temperatura es el catalizador DSD-3(+)-AC perdiendo cerca del 15% de su peso cuando se llegó a los 100°C mientras que para el catalizador impregnado con AO pierde menor cantidad de peso, manteniendo 90% de su peso hasta los 250°C. En el gráfico se puede dividir en dos regiones principales; la primera ubicada entre 70-150 °C la cual es atribuida a la desorción de H₂O remanente en los catalizadores impregnados y para la segunda zona podemos identificar la descomposición de los aditivos orgánicos que ocurre entre 150-500 °C. Finalmente a temperaturas superiores de los 800 °C se puede apreciar una tercera pérdida de peso, sin embargo, en esa zona ocurre la pérdida de sales de Ni(II) y Mo(VI).

En el gráfico se puede apreciar que el comportamiento en los termogramas de cada catalizador impregnado es diferente entre sí. Observamos que para la zona de “Descomposición del aditivo orgánico” mostrado en el gráfico anterior los intervalos de

temperatura comienzan en diferentes valores para cada catalizador impregnado, lo cual podría asociarse con el punto de fusión del respectivo aditivo donde el AC tiene un punto de fusión más alto. Finalmente, la pérdida de peso podría estar relacionada con el peso del catalizador final después de ser impregnado y secado y la masa molecular del aditivo orgánico, es decir, al impregnar el aditivo en una relación 1:1 molar, la cantidad en masa fue mayor por ser proporcional a la masa molecular. Por lo tanto, la pérdida de peso en el catalizador impregnado con AC fue más evidente y al ser el AO el aditivo con menor masa molecular, la pérdida de peso fue menor pronunciado su perfil.

5.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

5.5.1. Catalizadores impregnados y catalizador base fase óxido

En esta primera parte, se analizaron los catalizadores impregnados y secos, así como el catalizador DSD-3(+) por TPR con H₂ con el objetivo de conocer el patrón de las fases oxidadas presentes y cuantificar el grado de reducción buscando un aumento en la producción de Mo_{OH}. En la siguiente se presenta los perfiles de reducción de los catalizadores impregnados, tomando de referencia el catalizador DSD-3(+)

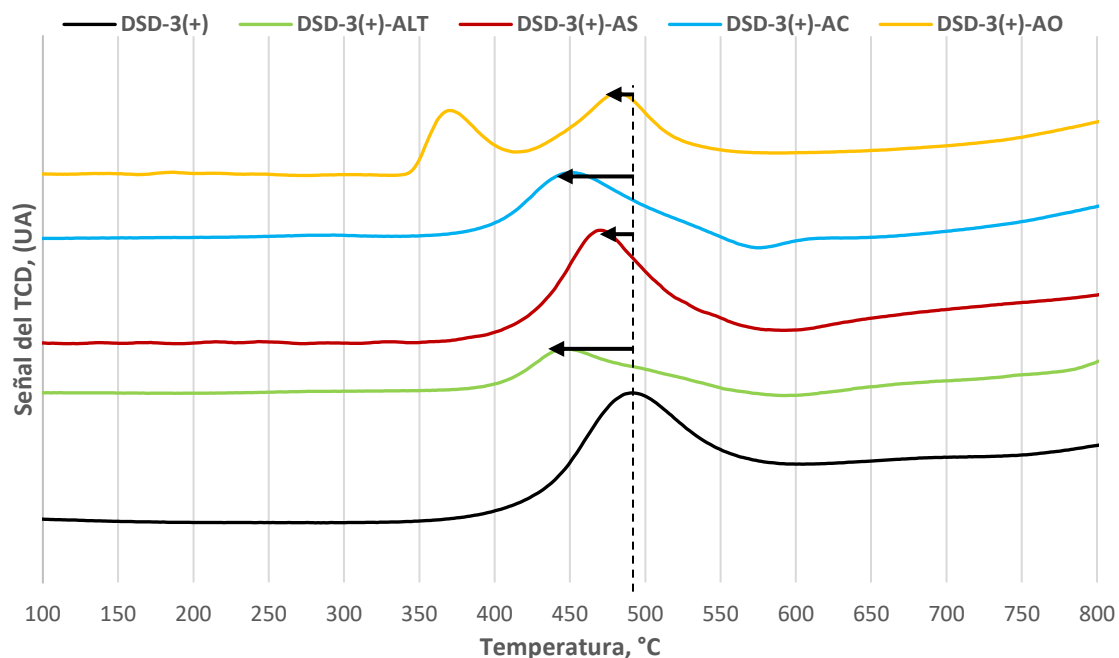


Figura 5.5.1.1. Perfiles de reducción de los catalizadores.

Previamente, la literatura ha reportado este tipo de perfiles donde se tiene bien identificados las señales de los picos de reducción[41],[42]. En el primer pico es atribuido a la reducción parcial de especies de molibdeno octaédrico a molibdeno tetraédrico ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$), así como heteropolimolibdatos y polimolibdatos con débil interacción con el soporte, los cuales muestran un rango de reducción entre los 300-500°C. En el segundo pico corresponde a la reducción total de las especies del molibdeno octaédrico, así como como de la reducción del $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ la cual se sitúa entre los 500-700°C. Finalmente el tercer pico se presenta



en temperaturas mayores a los 700°C donde se sitúa especies fuertemente enlazadas al soporte, como la reducción total del molibdeno tetraédrica ($Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$)

Con respecto al grafico anterior, se puede apreciar un pico de baja temperatura de reducción en todos los catalizadores, ubicado entre 430 °C y 490 °C, asociado a la reducción parcial del Mo_{Oh} . Para el caso de los catalizadores impregnados con AL, AS y AC, se observa que después de la señal de a baja temperatura de reducción, la señal disminuye casi hasta línea base, para después generar un hombro ubicado entre 550°C y 600°C siendo más notorio el comportamiento en el catalizador DSD-3(+)-AC. Para las señales tan bajas podría atribuirse a la descomposición del aditivo, como se evidencio a través de ATG, ubicando la última etapa de descomposición finalizar a 500°C. Posteriormente el hombro detectado en este catalizador se atribuye a la reducción Ni^{2+} , sin embargo, en el resto de los materiales esta señal no es evidente. Escobar *et al.*[43] mencionan que la presencia de aditivos orgánicos pueden unir estos comportamientos y en algunas ocasiones ser indetectables en TPR..

En general, observamos un primer efecto y fue la disminución en la temperatura de reducción en los catalizadores impregnados con respecto al catalizador base lo cual es un efecto de debilitamiento en las interacciones entre las especies de Mo con el soporte. En el caso del SA, observamos que el pico máximo de reducción se presenta a los 476°C mientras que los catalizadores DSD-3(+)-AC y DSD-3(+)-LT fueron los catalizadores con la temperatura de reducción más baja. Finalmente, observamos que la adición del OX, no generó un cambio significativo en la temperatura de reducción con respecto al catalizador DSD-3(+), aunque se puede observar a una temperatura más baja ubicado a 376°C, el cual podría atribuirse a un exceso de Mo en la superficie.

Con base a los consumos de H_2 se calculó el porcentaje de reducción con el objetivo de cuantificar las especies de Mo_{Oh} que son especies fácilmente reducibles. En la siguiente tabla, se muestra los resultados del porcentaje de reducción de los catalizadores:

Tabla 5.5.1.1. Consumo de H_2 de los catalizadores

| Material | % de reducción (200-600 °C) | % de reducción (600-860 °C) | Consumo total de H_2 (μL/mg cat.) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| DSD-3(+) | 27.92 | 72.08 | 353.47 |
| DSD-3(+)-ALT | 29.85 | 70.15 | 568.87 |
| DSD-3(+)-AS | 37.85 | 62.15 | 442.39 |
| DSD-3(+)-AC | 41.34 | 58.66 | 544.35 |
| DSD-3(+)-AO | 34.91 | 65.09 | 356.91 |

La estimación en los porcentajes de reducción se obtuvo de la integración de las señales detectadas en el TPR. La metodología para el cálculo de consumo de H_2 se muestran en el anexo 2.

En la tabla anterior, se muestran los resultados en el porcentaje de reducción tanto a baja como a alta temperatura, siendo la de baja donde se ubican las especies de Mo_{Oh} . Se observó un aumento de esta especie para todos los catalizadores impregnados con aditivos

orgánicos, observándose que para el catalizador DSD-3(+)-AC la mayor presencia de MoO_3 favoreciendo la reducibilidad, así como de molibdatos y heteropolimolibdatos siendo estas propiedades coinciden con las que tienen mayor actividad catalítica. Además, la disminución en la temperatura de reducción en todos los catalizadores impregnados por lo que garantiza una reducción de más especies de Mo.

5.5.2. Catalizadores sulfurados

Se empleó un análisis por TPR con H_2 sobre los catalizadores sulfurados con el propósito de monitorear la hidrogenación de cierta especie de azufre como sugiere Moulijn *et al.*[44] que relaciona con los sitios activos. En la siguiente gráfica se muestra los perfiles obtenidos de los catalizadores sulfurados (TPR-S)

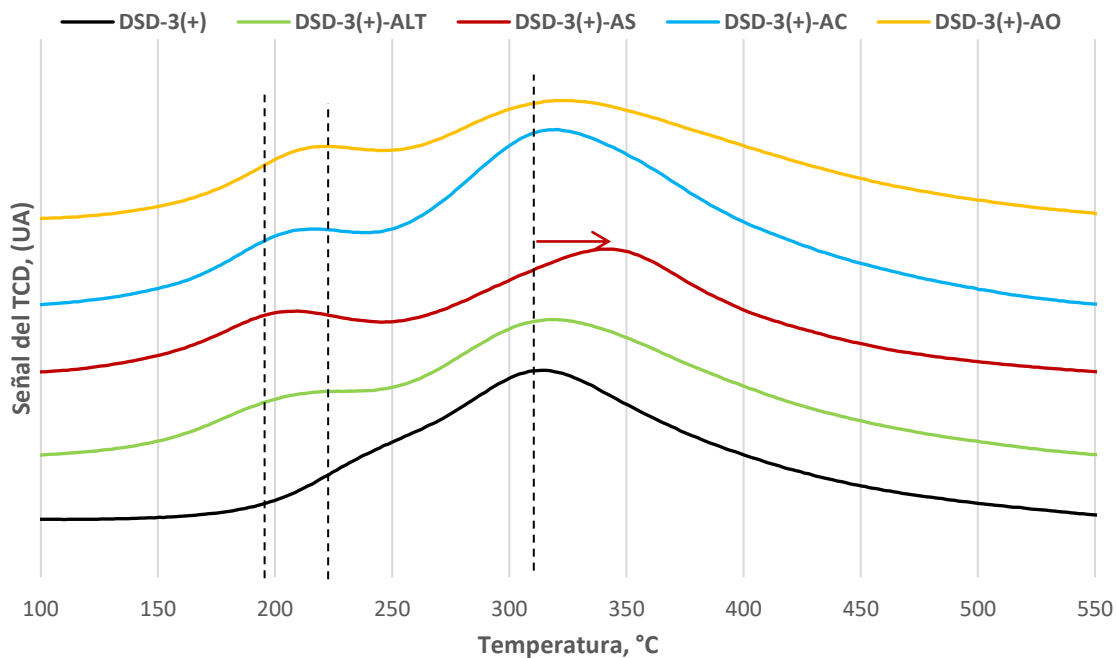


Figura 5.5.2.1. Perfil de TPR-S de los catalizadores sulfurados

Los perfiles en el gráfico anterior se presentan en un rango de temperaturas que abarca de 100 a 500°C. Previamente en literatura [44] se reportan picos característicos en este tipo de materiales. El primero de ellos ubicado entre 120-190°C, es debido a la reducción de exceso de sulfuro en los catalizadores. El segundo pico[45] se ubica a una temperatura entre 300°C-350°C, es comúnmente atribuido a la presencia de una especie Ni-Mo y comúnmente atribuida a la fase NiMoS[46].

Se observa que, para el caso de los catalizadores impregnados, se observa un hombro a baja temperatura, ubicado entre los 190-200°C donde dicho hombro no se aprecia en el catalizador sulfurado DSD-3(+). Para la segunda señal de reducción se aprecia a 310°C para todos los catalizadores sulfurados, a excepción del catalizador DSD-3(+)-AS, la cual se observa una temperatura superior.

En general, estos perfiles presentan una serie de reducciones donde se ha establecido una correlación entre temperatura de hidrogenación de los catalizadores sulfurados con la actividad HDS[44], en la que los catalizadores sulfurados que muestran una temperatura más baja de hidrogenación de cristalitas de MoS_2 muestran la actividad HDS más alta. Este resultado de TPR-S es una confirmación de la formación de una especie sulfurada mixta que difiere de los sulfuros de Ni y Mo.

5.6. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los catalizadores sulfurados se analizaron a través de DRX de polvos con el propósito de observar las modificaciones que se presentan en los catalizadores por el empleo de aditivos orgánicos durante la impregnación. A continuación, se presentan los difractogramas obtenidos de los catalizadores sulfurados.

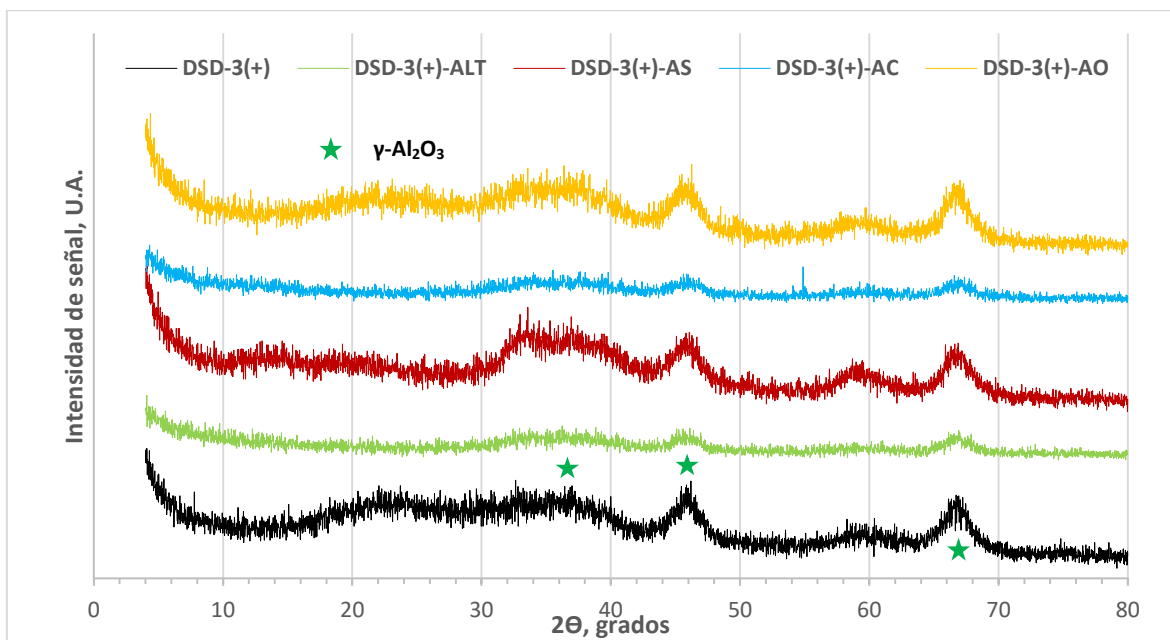


Figura 5.6.1. Patrones de difracción de los catalizadores sulfurados.

Se puede observar que los picos principales que corresponden a la fase cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenido a partir de la calcinación entre $400\text{-}600^\circ\text{C}$, Estos picos de la fase se ubicaron con apoyo de la tarjeta JCPDS 29-0063[47]. Dichas señales se ubicaron a $2\theta = 37^\circ$, 46° y 68° .

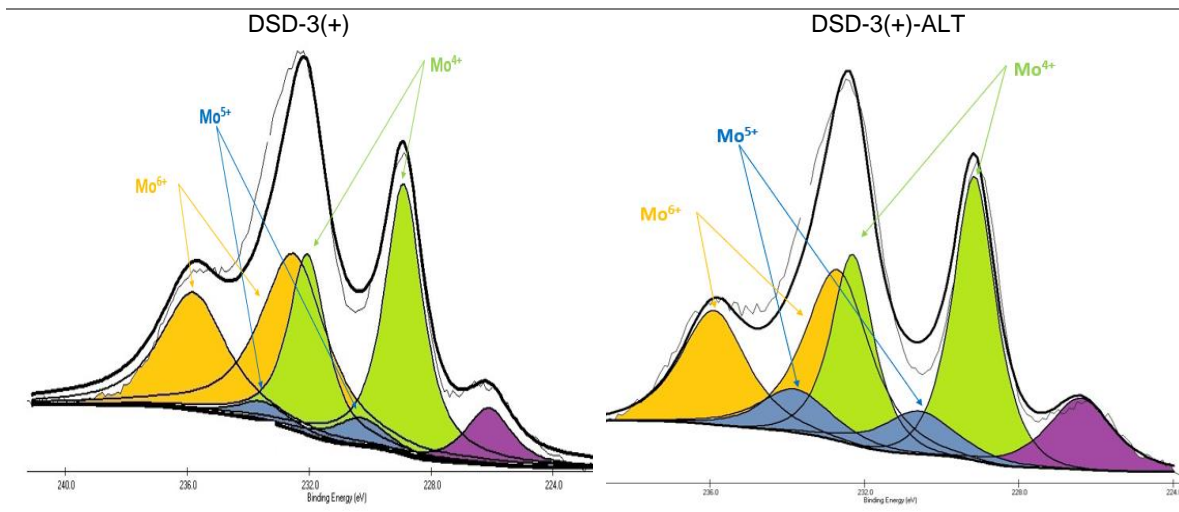
Debido a que no se aprecian picos de alta intensidad, las cuales pudiesen pertenecer a otras fases formadas por la adición de los metales activos (Ni y Mo), se podría asumir que no hay formación de microcristales. Debido a ello, podemos atribuir, con base a los difractogramas, que las fases activas han sido dispersadas homogéneamente y no hay formación de segregados que se puedan detectar sobre el soporte.

5.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los catalizadores sulfurados, después de ser evaluados en HDS de nafta, se caracterizaron a través Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Esta técnica se empleó con el propósito de conocer los elementos presentes en los catalizadores, así como cuantificar las fases de sulfuro y de óxido comparando los resultados obtenidos entre el catalizador base y los catalizadores que fueron impregnados con aditivo orgánico.

5.7.1. Descomposición de XPS de Mo_{3d}

En la figura siguiente se muestran los espectros generados por XPS de las especies de Mo en los catalizadores sulfurados. Dichos espectros se analizaron e integraron, con el propósito de cuantificar las contribuciones $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de cada especie de Mo tomando en cuenta los criterios de integración de Diaz-García et al.[48].



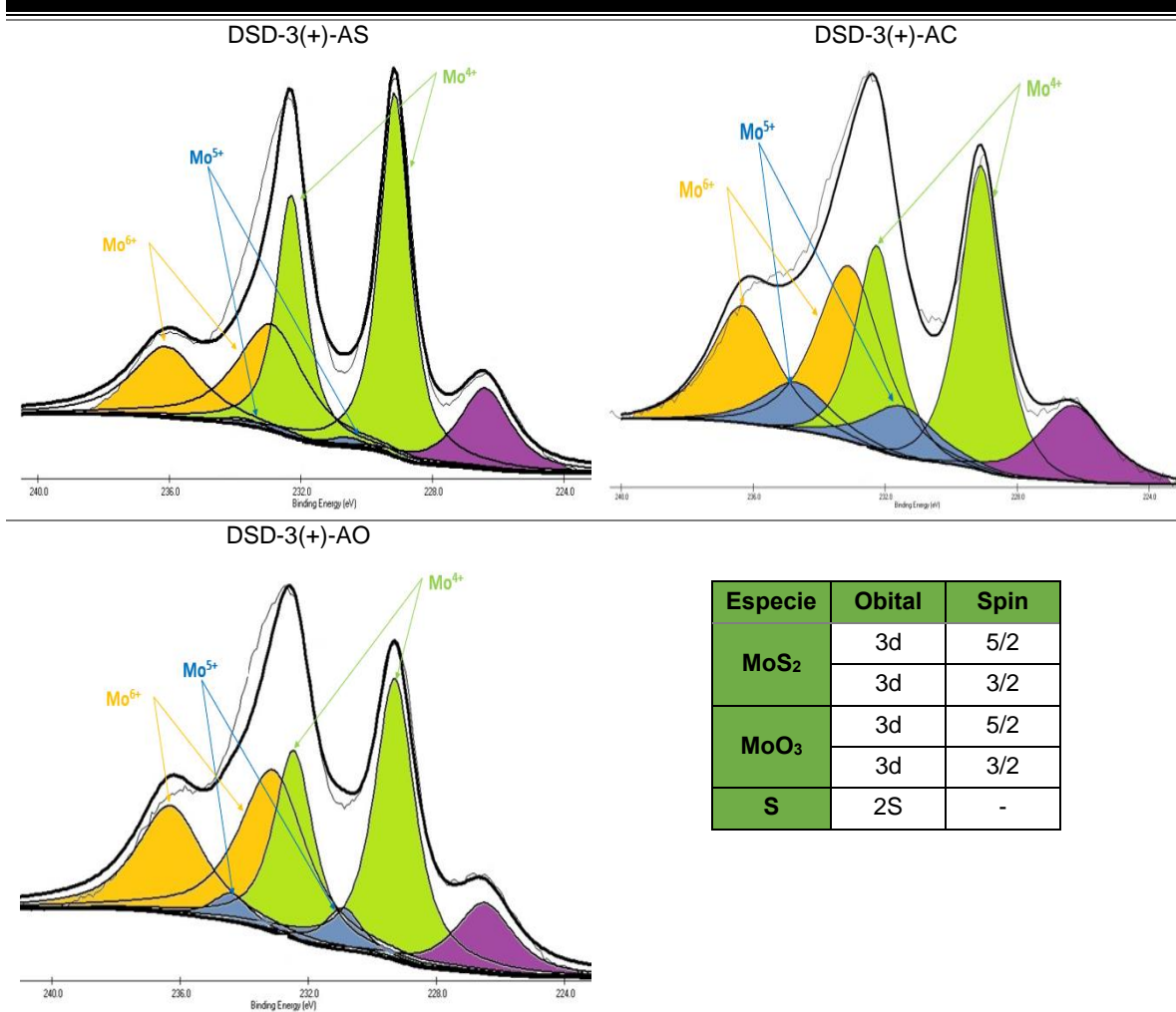


Figura 5.7.1.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, Mo_{3d}

La descomposición del espectro de Mo_{3d} y S_{2s} se ha reportado previamente, por diferentes autores[43], [48]. En la figura anterior, se puede ubicar el disulfuro de molibdeno (MoS₂, Mo⁴⁺) cerca de 229.15 eV (representados de color verde), Lo que respecta a la presencia del óxido de molibdeno (MoO₃, Mo⁶⁺), este se localiza cerca de 232.7 eV (representado de color amarillo). En el espectro anterior también se sitúa un pico adicional que se encuentra a niveles bajos de energía (226.5 eV) que corresponde al S_{2s} y que se atribuye a la presencia de sulfuros (S²⁻ representados de color morado) en el MoS₂.

La deconvolución de las señales correspondientes al Mo se resumen en la siguiente tabla. Para la integración de cada uno de los picos, se tomaron en cuenta la contribución de las especies de Mo⁴⁺ (MoS₂), Mo⁵⁺ (MoO_xS_y especie de oxisulfuro) y Mo⁶⁺ (MoO₃), mencionadas anteriormente y de sus respectivos dobletes, reportados en literatura[49].

**Tabla 5.7.1.1.** Resumen de energía de enlace para la contribución de Mo_{3d} de los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | MoS ₂ | | | MoO ₃ | | | MoO _x S _y | | |
|--------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|---|---------------------------------|----------------------|---|
| | Mo 3d _{5/2} | Mo 3d _{3/2} | (3d _{5/2} +3d _{3/2}) | Mo 3d _{5/2} | Mo 3d _{3/2} | (3d _{5/2} +3d _{3/2}) | Mo 3d _{5/2} | Mo 3d _{3/2} | (3d _{5/2} +3d _{3/2}) |
| | BE (eV) | BE (eV) | % atómico | BE (eV) | BE (eV) | % atómico | BE (eV) | BE (eV) | % atómico |
| DSD-3(+) | 228.90 | 232.05 | 44.10 | 232.50 | 235.70 | 49.69 | 230.30 | 233.50 | 6.21 |
| DSD-3(+)-ALT | 229.15 | 232.30 | 45.85 | 232.70 | 235.90 | 42.33 | 230.60 | 233.80 | 11.82 |
| DSD-3(+)-AS | 229.15 | 232.30 | 58.70 | 232.90 | 236.10 | 39.13 | 230.60 | 233.80 | 2.17 |
| DSD-3(+)-AC | 229.10 | 232.25 | 46.15 | 233.10 | 236.30 | 41.54 | 231.50 | 234.70 | 12.31 |
| DSD-3(+)-AO | 229.30 | 232.45 | 47.72 | 233.10 | 236.30 | 45.61 | 230.90 | 234.10 | 6.67 |

Se observa que existe un aumento de MoS₂ en los catalizadores sulfurados que fueron impregnados, por lo que se puede señalar que la presencia de estos sobre el catalizador base pudiese beneficiar la actividad de HDS de nafta, debido a la alta presencia de la fase activa de sulfuro. También se puede observar que los catalizadores DSD-3(+)-AS y DSD-3(+)-AO promueven un aumento notorio del MoS₂ con respecto al resto de los catalizadores. Con respecto a las especies de Mo⁶⁺ se puede apreciar que los catalizadores DSD-3(+)-AS y DSD-3(+)-AC disminuyen notoriamente dichas especies, lo cual, coincide con los porcentajes de reducción obtenidos por TPR-H₂ mostrando un mismo comportamiento para los catalizadores mencionados lo que resulta benéfico debido a que son esta especie la que se encuentran en mayor interacción con el soporte. Cabe señalar que, el porcentaje de óxidos presentes en los catalizadores sulfurados es alto con respecto a catalizadores fresco. Esto podría atribuirse a la síntesis del catalizador comercial, IMP-DSD-3(+), así como al procedimiento de activación de las muestras.

5.7.2. Descomposición de XPS de Ni_{2p}

A continuación, se presentan los espectros de XPS para las especies de Ni de los catalizadores sulfurados. Los picos en los espectros se integraron y los resultados se muestran en la *Tabla 5.7.2.1* para sus respectivas contribuciones de 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de Ni.

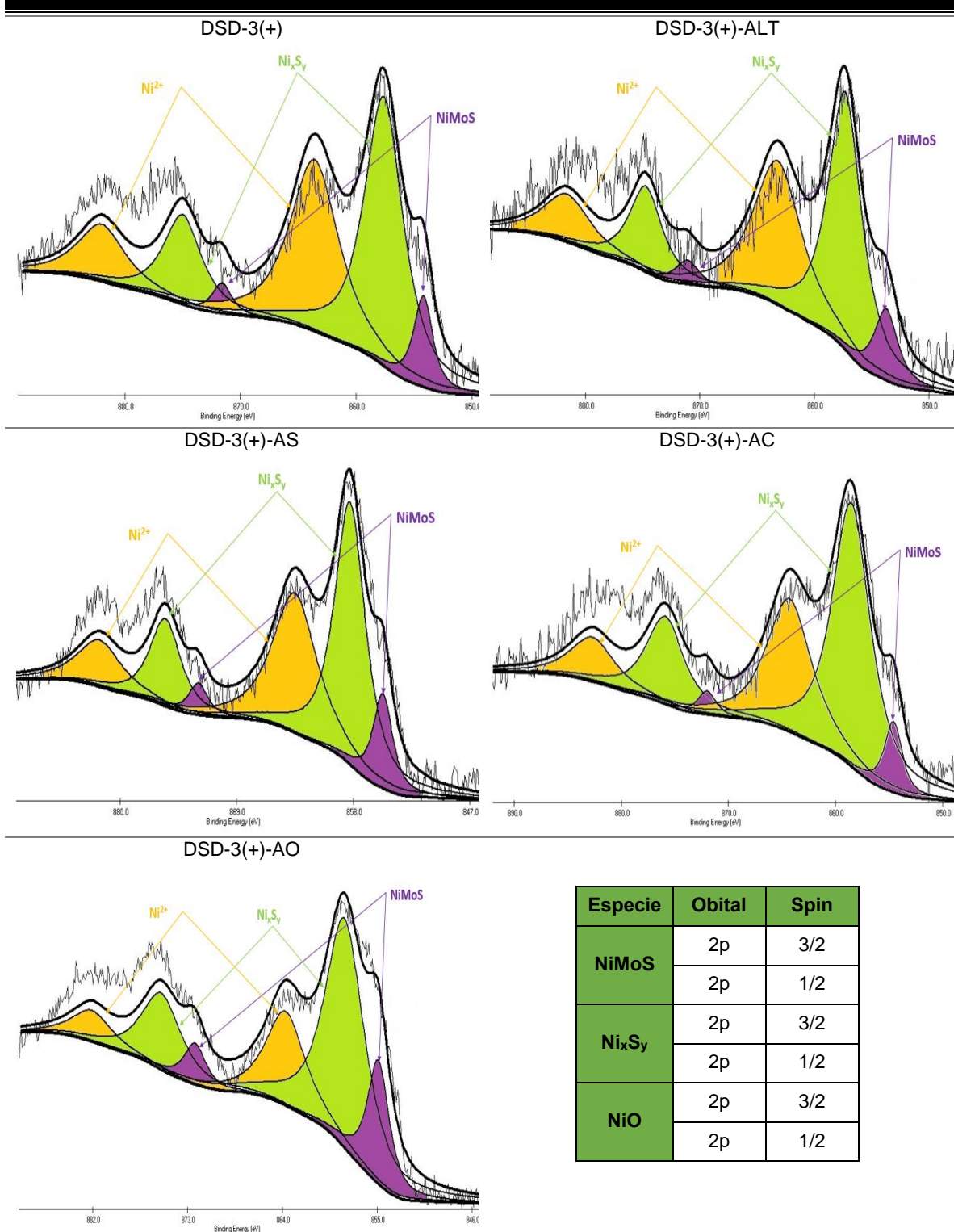


Figura 5.7.2.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, Ni_{2p}

En los espectros mostrados, se tomaron en cuenta 3 picos con sus respectivos dobletes para el Ni. El primero atribuido al sulfuro de níquel (Ni_xS_y) de la que puede deberse su origen por tres especies: NiS, Ni₂O₃ y Ni₉S₈, y que se posiciona cerca de 857.6 eV (indicado de color verde). El segundo pico de Ni está asociada a las especies del óxido (NiO, Ni²⁺) y se



puede ubicar cercano a los 863.6 eV (indicado de color amarillo). Finalmente se puede ubicar la fase NiMoS una especie altamente activa y que ha reportado en literatura[23] por su arreglo en las caras laterales del cristal MoS₂ la cual se sitúa cerca de 854 eV (indicado de color morado).

Tabla 5.7.2.1. Resumen de energía de enlace para la contribución de Ni_{2p} en los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | NiMoS | | Ni _x S _y | | NiO | | % atómico | | |
|--------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|--------------------------------|-------|
| | Ni 2p _{3/2} | Ni 2p _{1/2} | Ni 2p _{3/2} | Ni 2p _{1/2} | Ni 2p _{3/2} | Ni 2p _{1/2} | NiMoS | Ni _x S _y | NiO |
| | BE (eV) | BE (eV) | BE (eV) | BE (eV) | BE (eV) | BE (eV) | | | |
| DSD-3(+) | 854.20 | 871.60 | 857.60 | 875.00 | 863.60 | 882.00 | 8.62 | 50.86 | 40.52 |
| DSD-3(+)-ALT | 853.70 | 871.10 | 857.30 | 874.70 | 863.20 | 881.60 | 10.00 | 50.00 | 40.00 |
| DSD-3(+)-AS | 855.20 | 872.60 | 858.30 | 875.70 | 863.50 | 881.90 | 11.48 | 50.24 | 38.28 |
| DSD-3(+)-AC | 854.60 | 872.00 | 858.50 | 875.90 | 864.30 | 882.70 | 7.30 | 58.39 | 34.31 |
| DSD-3(+)-AO | 854.90 | 872.30 | 858.10 | 875.50 | 863.70 | 882.10 | 17.53 | 58.44 | 24.03 |

La deconvolución del espectro de Ni arrojan contribución 2p_{3/2} y 2p_{1/2} y se encuentran resumidas en la tabla anterior, donde se muestran las especies anteriormente mencionadas con sus respectivos dobletes según la literatura[49].

Primeramente, observamos que para los catalizadores DSD-3(+)-ALT y DSD-3(+)-AS la contribución por parte del Ni_xS_y se mantiene casi en el mismo valor, sin embargo, las contribuciones de la especie NiMoS aumenta para los catalizadores sulfurados que fueron impregnados con aditivo orgánico previamente, lo que podría impactar benéficamente en la actividad HDS, además las especies de NiO se ven disminuidas mostrando mejor resultados en el catalizador sulfurados DSD-3(+)-AO. Este resultado podría vincularse con lo obtenido a través de Absorción atómica, donde observamos que el contenido de Ni y Mo aumento para el caso del catalizador impregnado con AC atribuyendo que tal efecto tendría impacto benéfico en la etapa de activación, obteniendo mayor fase activa. Dichas observaciones se pueden apreciar en un aumento en de la especie de Ni_xS_y mostrada en la tabla anterior.

5.7.3. Descomposición de XPS de S_{2p}

En la siguiente figura, se muestran los espectros de XPS de las especies de S para los catalizadores sulfurados. Los picos de los espectros se integraron tomando en cuenta las contribuciones 2p_{3/2} y cuyos valores se presentan en la *Tabla 5.7.3.1.*

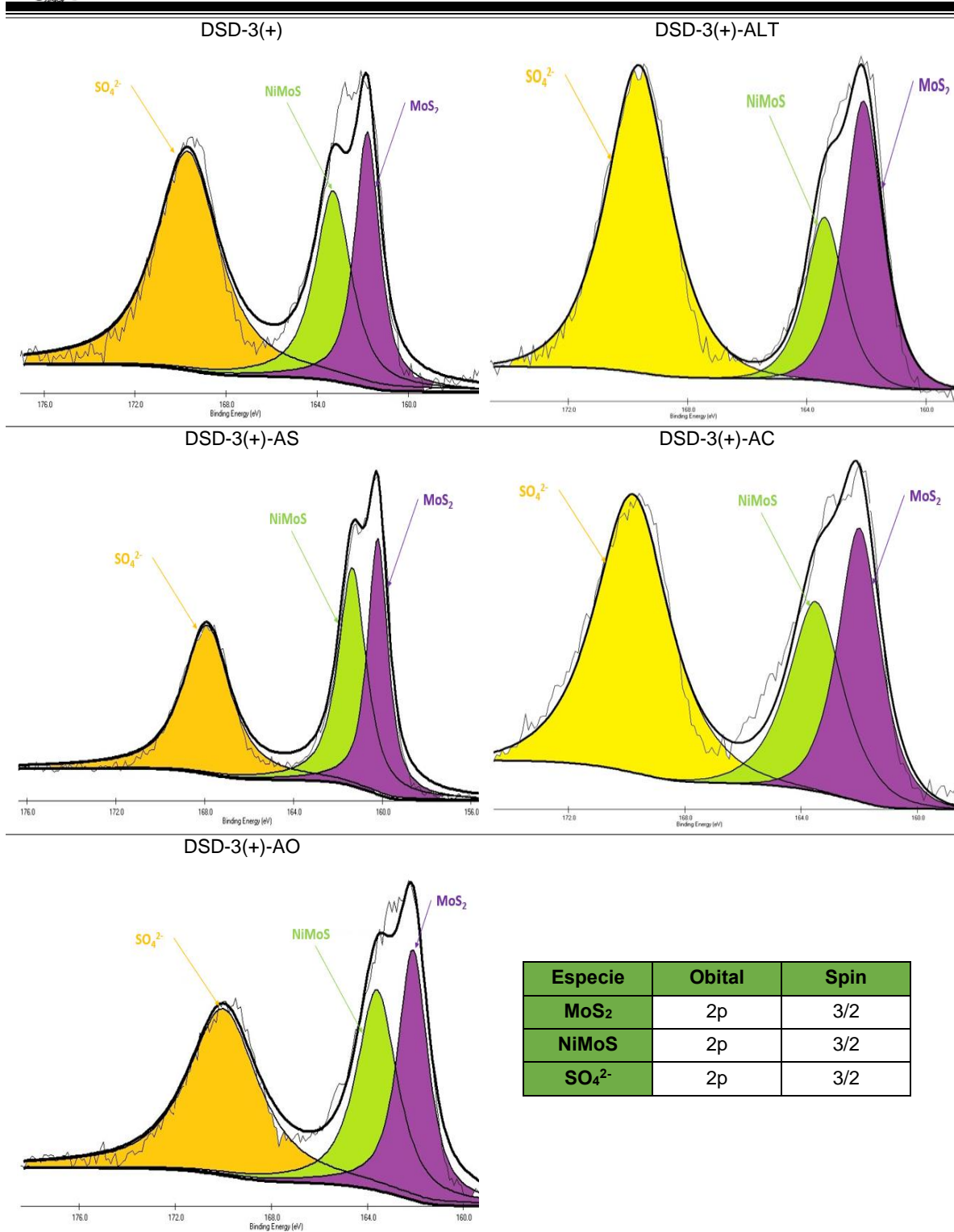


Figura 5.7.3.1. Descomposición de los espectros XPS de los catalizadores sulfurados, S_{2p}

En la descomposición de los picos de S_{2p} , representados en la figura anterior, son atribuidas al S^{2-} proveniente de especies formadas con el Ni y Mo. La primera especie se presenta en la fase de MoS_2 la cual se ubica en los niveles de energía de 162 eV. La segunda especie de S^{2-} es la que se forma en la fase $NiMoS$ y esta se ubica cerca de 163.3 eV. Finalmente,



se sitúa un azufre (que se observa como S^{6+}) en forma de sulfato y este se ubica cerca de los niveles de 169.7 eV[50].

Los parámetros de las energías de enlace para cada catalizador se encuentran resumidas y detalladas en la tabla siguiente, así como la contribución de cada especie.

Tabla 5.7.3.1. Resumen de energía de enlace para la contribución de S_{2p} en los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | MoS ₂ | NiMoS | SO ₄ ²⁻ | % atómico | |
|--------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|-----------|----------|
| | S2p _{3/2} | S2p _{3/2} | S2p | Sulfuros | Sulfatos |
| | BE (eV) | BE (eV) | BE (eV) | | |
| DSD-3(+) | 161.80 | 163.30 | 169.70 | 48.98 | 51.02 |
| DSD-3(+)-ALT | 162.10 | 163.40 | 169.70 | 46.67 | 53.33 |
| DSD-3(+)-AS | 160.20 | 161.35 | 167.90 | 62.07 | 37.93 |
| DSD-3(+)-AC | 162.00 | 163.50 | 169.80 | 51.40 | 48.60 |
| DSD-3(+)-AO | 162.10 | 163.60 | 170.00 | 57.14 | 42.86 |

Observamos que, los catalizadores sulfurados que fueron impregnados previo a la etapa de activación, muestran una tendencia ascendente en la presencia de sulfuros en comparación al catalizador base. Además, se observa una fracción considerable de especies de sulfato lo cual se atribuye a la re-oxidación de los iones sulfuro debido a la exposición al aire y al agua durante el almacenamiento o la transferencia de la muestra y observado por varios autores[51], [52].

5.8. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HTEM)

Los catalizadores sulfurados fueron analizados después de ser evaluados en HDS a través de HRTEM con el propósito observar cambios en la distribución de los cristalitos de MoS₂ entre los catalizadores impregnados postratamiento y el catalizador base. Posteriormente se analizaron los cristalitos en longitud y apilamientos presentes en estos con apoyo del software *Digital Micrograph* para determinar si hubo un cambio en la distribución de estos.

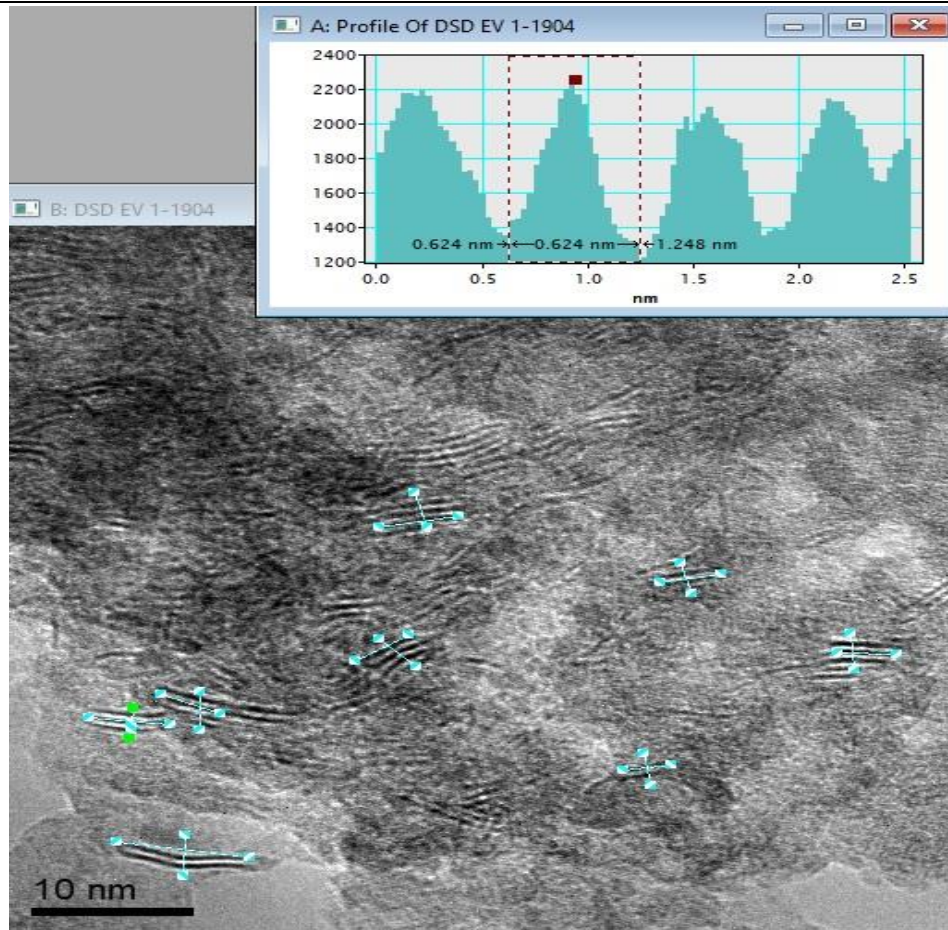


Figura 5.8.1. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+).

Cabe señalar que la distancia entre los pilares o cristalitos de MoS₂ se mantienen equidistantes entre si cuando forma apilamientos o multicapas esta distancia se aproxima a 0.62 nm siendo un valor típico reportado[53]. Se ha observado que hay una relación entre la morfología del sulfuro de molibdeno y la actividad del catalizador, lo que provoca que la reacción tome un camino para la desulfuración[54].

En la figura anterior, se muestra la micrografía para el catalizado DSD-3(+). Para este catalizador se analizaron una serie de micrografías de diferentes regiones tomadas en una escala de 10 nm. La distancia interlamina promedio obtenida fue de 0.632 nm y se observó un apilamiento (número de capas) de promedio 2.69, de los cuales se contó un total de 85 cristalitos. Finalmente, la longitud promedio medida de estos fue de 3.51 nm. La distribución de apilamientos se muestra en la *tabla 5.8.1*.

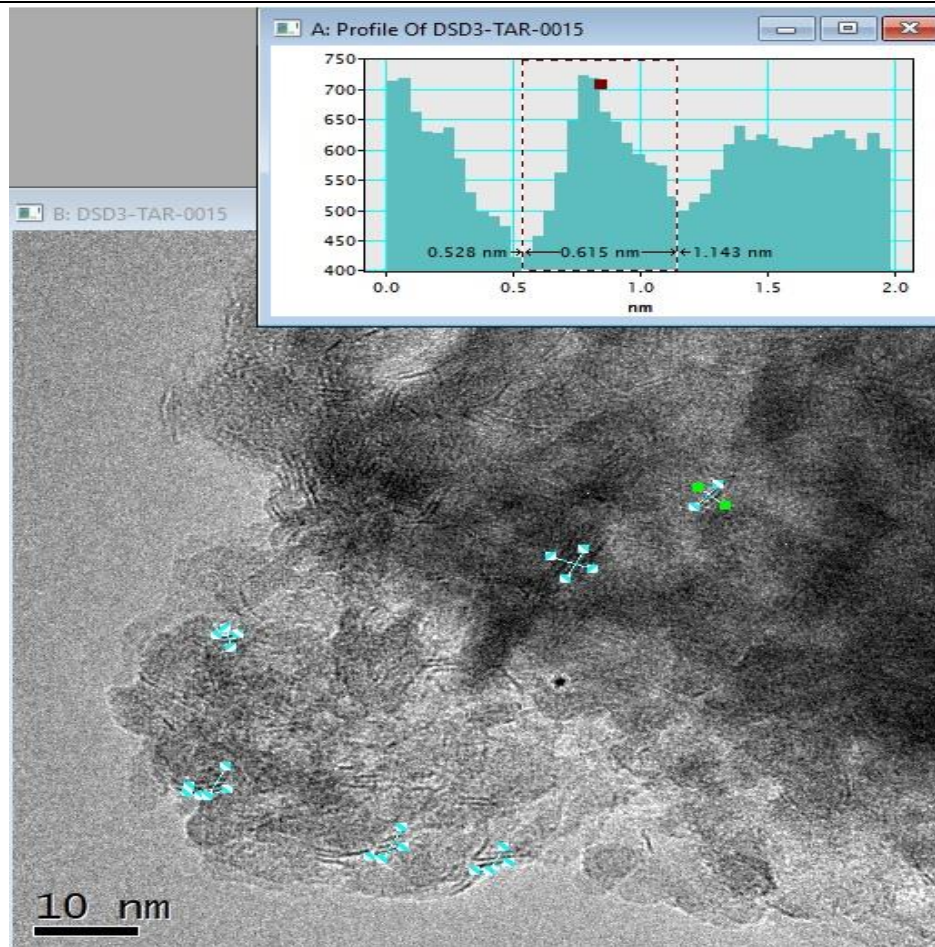


Figura 5.8.2. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT

En la *figura 5.8.2*, se muestra la micrografía para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT. En este, se observa que la distancia interlamina promedio fue de 0.613 nm y un apilamiento promedio de 2.02, un valor ligeramente menor con respecto al catalizador original, y del cual se contabilizó un total de 90 cristalitas obtenidos de una serie de micrografías de diferentes regiones tomadas en una escala de 10 nm. Finalmente, la longitud promedio medida de estos fue de 2.89 nm lo que implica ligera modificación en la distribución en comparación al catalizador base. La distribución de apilamientos se muestra en la tabla 5.8.1.

En la figura siguiente, se muestra la micrografía para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AS. Se aprecia que la distancia interlamina promedio fue de 0.624 nm y el apilamiento promedio observado de 2.79 apilamientos, que a diferencia del catalizador base no se aprecia un cambio notorio. Finalmente se contó un total de 100 cristalitas y la longitud promedio medida de estos fue de 4.09 nm. Las características en los cristales de MoS_2 se obtuvieron de una serie de micrografías de diferentes regiones tomadas en una escala de 10 nm. La distribución de apilamientos se muestra en la tabla 5.8.1.

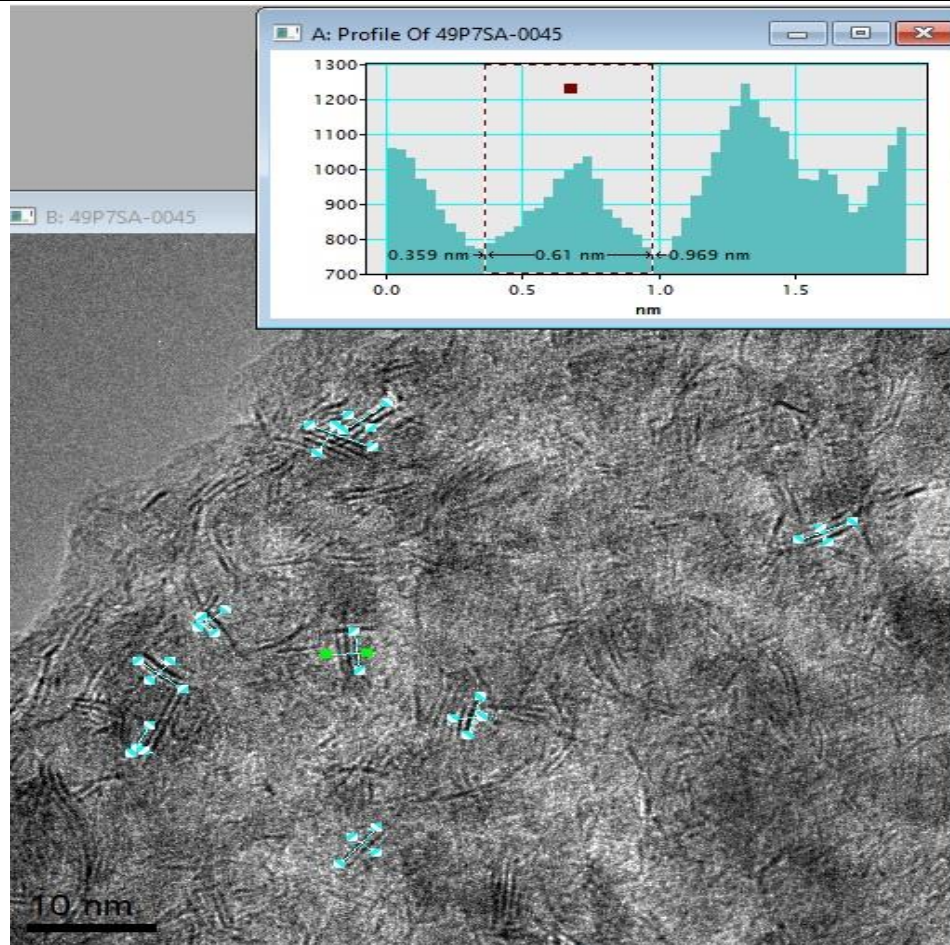


Figura 5.8.3. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AS

Para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AC, mostrado en la *figura 5.8.4*, se muestra que la distancia interlaminar promedio fue de 0.619 nm y se observaron en promedio 2.05 apilamientos, un valor muy similar al obtenido en el catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT y del cual se contó un total de 80 cristalitas obtenidos de una serie de micrografías de diferentes regiones tomadas en una escala de 10 nm. Finalmente, la longitud promedio medida de estos fue de 2.83 nm, hecho que impacta en una modificación en la distribución en la superficie del catalizador. La distribución de apilamientos se muestra en la tabla 5.8.1.

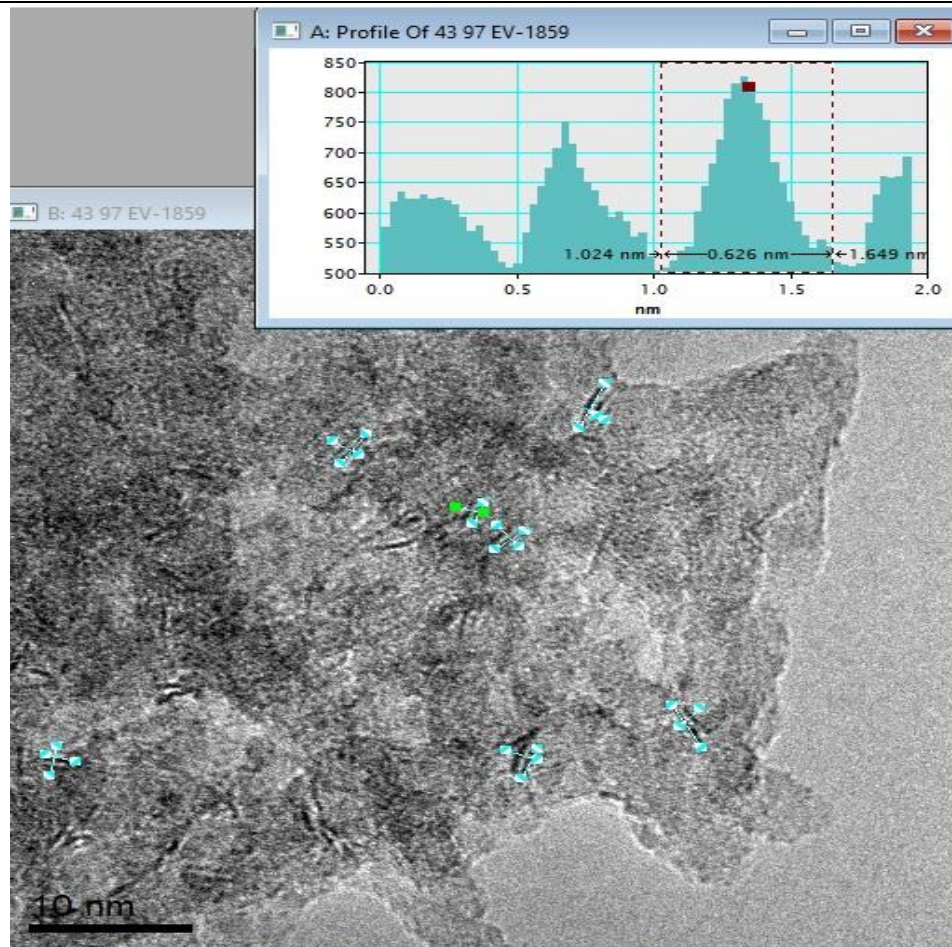


Figura 5.8.4. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AC

Por último, en la siguiente figura se muestra el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AO. Se puede señalar que la distancia interlaminar promedio fue de 0.641 nm y se observaron en promedio 2.19 apilamientos, siendo este el valor más bajo que el obtenido para el catalizador base, y del cual solo se pudieron contar un total de 65 cristalitas obtenidos de una serie de micrografías de diferentes regiones tomadas en una escala de 10 nm. Finalmente, la longitud promedio medida de estos fue de 3.38 nm. Cabe señalar que la impregnación del AO postratamiento, a través de absorción atómica, mostró una menor cantidad de metales activos y al analizarse por HRTEM pudo ocasionar una baja promoción.

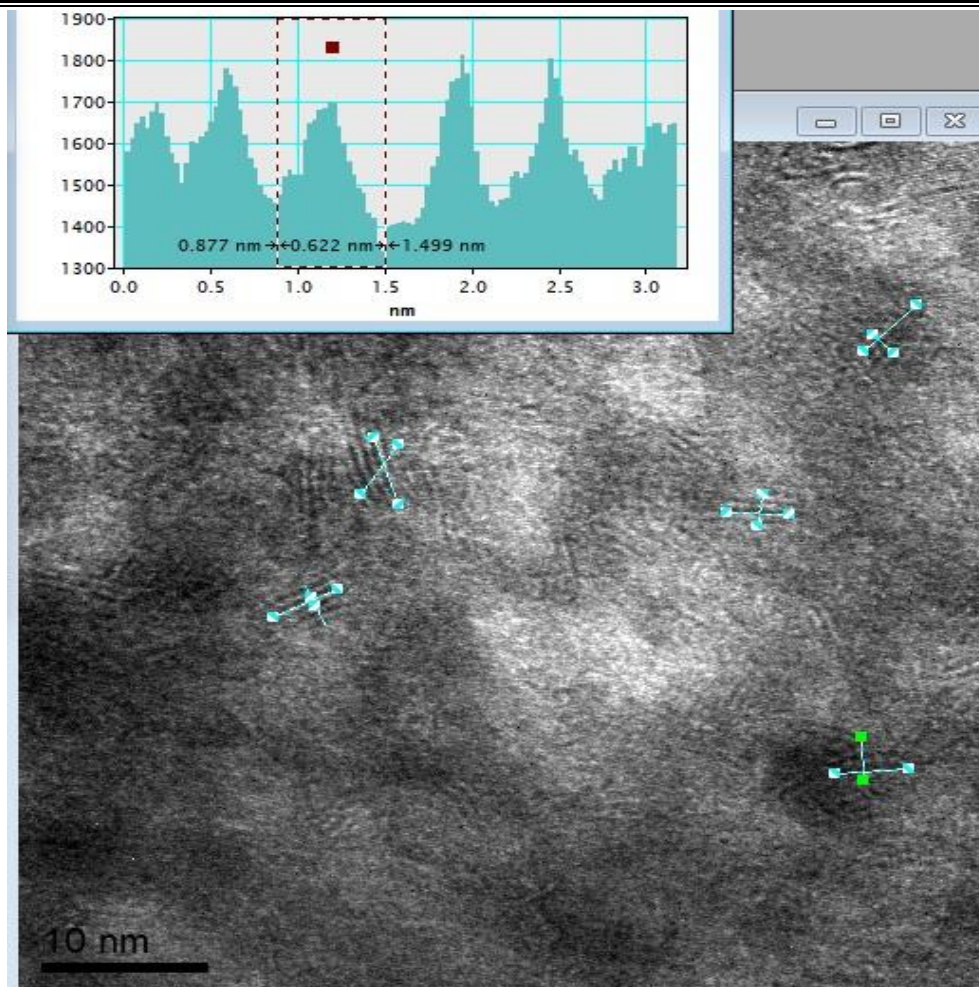


Figura 5.8.5. Micrografía por HRTEM del catalizador sulfurado DSD-3(+)-AO

En la siguiente tabla, se resumen los resultados obtenidos de los cristales de MoS_2 medidos a través de las micrografías en los catalizadores sulfurados.

Tabla 5.8.1. Resumen de micrografías por HRTEM en los catalizadores sulfurados.

| Catalizador | DSD-3(+) | DSD-3(+)-ALT | DSD-3(+)-AS | DSD-3(+)-AC | DSD-3(+)-AO |
|--|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Distancia interlaminar promedio, nm | 0.632 | 0.613 | 0.624 | 0.619 | 0.641 |
| Longitud promedio, nm | 3.51 | 2.89 | 4.09 | 2.83 | 3.38 |
| Apilamientos (# de capas) promedio | 2.69 | 2.02 | 2.79 | 2.05 | 2.19 |
| Total de cristalitas de MoS_2 medidos | 85 | 90 | 100 | 80 | 65 |

Primeramente, se observa que la presencia de los aditivos orgánicos postratamiento de ALT y AC sobre el catalizador base fase óxido, provocan una ligera disminución en el parámetro de apilamiento (o generación de multicapas), así como en la longitud de los cristalitas de MoS_2 . Este comportamiento nos indica una modificación, e incluso se podría hablar de un aumento, en la dispersión de la fase activa sulfurada. Para el caso del

catalizador DSD-3(+)-AS donde se observa cristalitas de MoS_2 más largos y más apilados y que la literatura cataloga como sitios tipo II[27].

En general, no se aprecian cambios notorios en la morfología de los cristalitas de MoS_2 por la impregnación de aditivos orgánicos postratamiento, sin embargo, si se puede hablar de una modificación en la distribución de estos, pero no contribuye a una re-dispersión.

A continuación, se muestran la distribución en la longitud y apilamiento cuantificado en los cristalitas de MoS_2 en los catalizadores sulfurados.

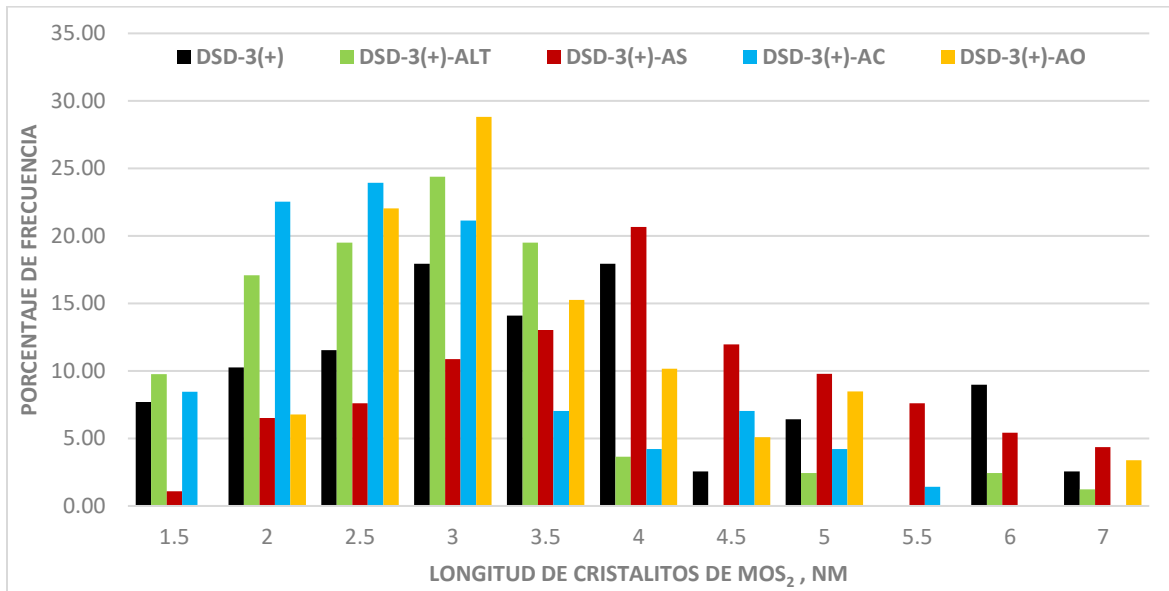


Figura 5.8.6. Distribución de la longitud de los pilares en los catalizadores sulfurados

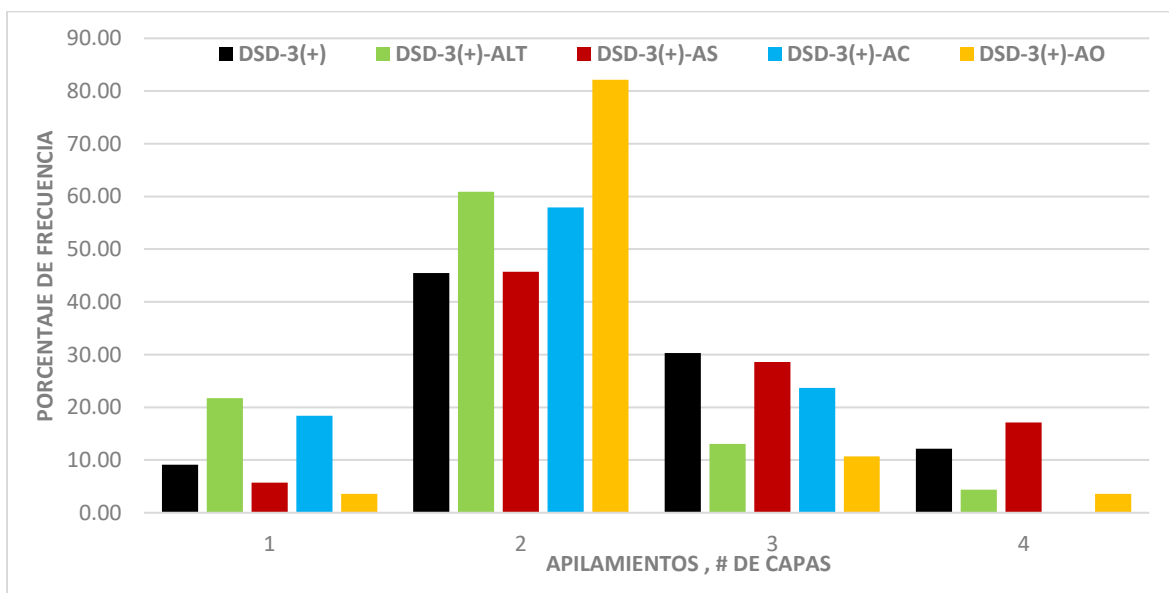


Figura 5.8.7. Distribución de apilamientos en los catalizadores sulfurados



Klimova et. al.[35] observaron un comportamiento similar en catalizadores sulfurados tipo NiMo utilizando AC como aditivo orgánico a través de HRTEM, concluyendo que el grado de sulfuración de las especies de Ni y Mo fue notable en los catalizadores preparados con este aditivo, atribuyendo a una mejor dispersión de las especies sulfuradas, facilitando su reducción obteniendo mejor desempeño en HDS en los catalizadores.

5.9. Evaluación catalítica

En esta sección se enfocó principalmente en el cálculo de los parámetros cinéticos asociados a la reacción de HDS de nafta y a contrastar las diferencias obtenidas entre los catalizadores impregnados postratamiento y el catalizador base. A continuación, se muestra la metodología empleada para el cálculo de dichos parámetros cinéticos. Cabe señalar que se recabaron datos de desempeño de HDS en los catalizadores a tres condiciones diferentes de temperatura: 260, 280, 300, 320°C. Cabe señalar que todos los catalizadores, fueron activados en un mismo esquema de sulfuración (previamente descrito). Recordar que, el objetivo analizar el efecto que provoca la impregnación postratamiento de aditivos orgánicos sobre el catalizador base fase óxido y encontrar si los cambios provocados por dicha adición impactan benéficamente en su desempeño.

5.9.1. Parámetros cinéticos para la reacción HDS de nafta

5.9.1.1. Constante de rapidez aparente de reacción de desulfuración

A continuación, se detalla la metodología que se llevó a cabo para el cálculo de los parámetros cinéticos de la reacción de HDS de nafta como lo son la constante de rapidez aparente de HDS (k_{HDS}), la energía de activación (E_A) y el factor pre-exponencial (A_0) a las temperaturas correspondientes para el estudio y mostradas anteriormente.

Primero, se calculó la constante de rapidez aparente para cada una de las temperaturas a partir de los datos de azufre inicial y final (ambos en ppm de S) de la corriente de nafta de productos líquidos haciendo uso de la siguiente ecuación[55]:

$$k_{HDS} = \frac{LHSV}{n-1} \left(\frac{1}{S_p^{n-1}} - \frac{1}{S_f^{n-1}} \right)$$

k_{HDS} = Constante de rapidez aparente de HDS, ppm $S^{-0.5} h^{-1}$

$$LHSV = \frac{\text{Flujo liquido por hora} \left(\frac{mL}{h} \right)}{\text{Volumen de catalizador}} [=] h^{-1}$$

n = orden de reacción de HDS

S_p = Azufre remante en productos líquidos, ppm

S_f = Azufre inicial en corriente de nafta, ppm

Para el presente estudio, se utilizó un LHSV igual a 1.5 h^{-1} (dato real utilizado en planta). Para el dato de orden de reacción global de desulfuración, se utilizó el valor de $n = 1.5$ debido a que es característico para una corriente de nafta de coquizadora[56] como se llevó



a cabo en el presente estudio. Cabe señalar, que la temperatura tiene un impacto en la k_{HDS} aparente de la reacción, por lo que, se obtuvo un dato para cada temperatura.

5.9.1.2. Energía de activación y factor pre-exponencial asociados

Siguiendo el modelo de Arrhenius, la cual expresa la dependencia de la constante de rapidez de la reacción con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esta, a partir de los datos obtenidos en planta, se calculará los parámetros asociados que hacen falta, como se observa en la siguiente ecuación:

$$k(T) = A_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$k(T)$ = Parametro cinetico (a diferentes temperaturas)

A_0 = factor pre – exponencial o frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo

E_A = energía de activación, $\frac{cal}{mol}$

R = Constante universal de los gases = $1.9872 \frac{cal}{molK}$

T = Temperatura, K

Para un manejo más sencillo de la ecuación anterior, se aplicó logaritmo natural (ln) a ambas partes de la ecuación con el propósito de linealizar los datos y calcular los parámetros cinéticos restantes, quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Se observa que la ecuación anterior, ya tiene la forma; $y = mx + b$, la cual corresponde a la ecuación de recta, donde el eje “y” corresponde al $\ln(k_{HDS})$ y el eje “x” al inverso de la temperatura ($1/T$ en Kelvin, K). A partir de los anterior se obtiene A_0 que corresponde a la ordena al origen, según la ecuación y E_A se obtendrá de la siguiente manera:

$$-m = \frac{E_A}{R} \rightarrow -m * R = E_A$$

5.9.1.3. Estandarización $\ln(k)$ vs. $1/T$

A continuación, se muestran los gráficos de la estandarización obtenidos para los catalizadores sulfurados que fueron probados para HDS:

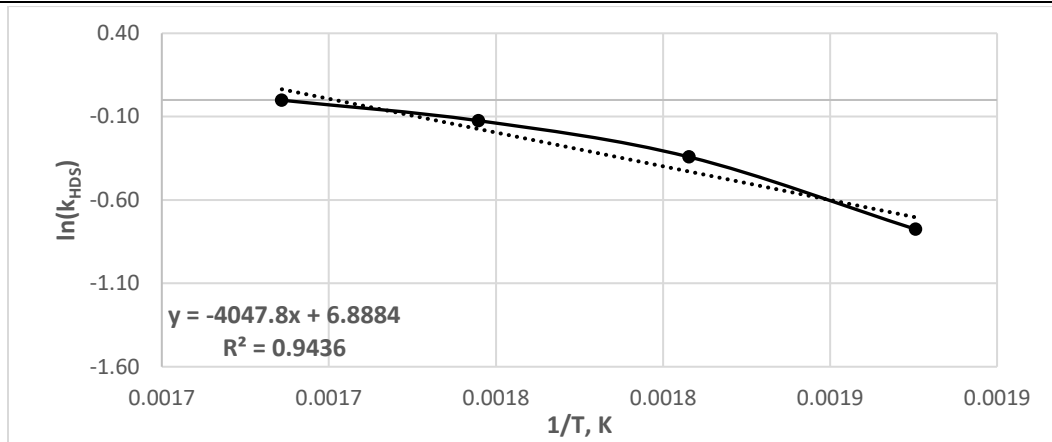


Figura 5.9.1.3.1. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)

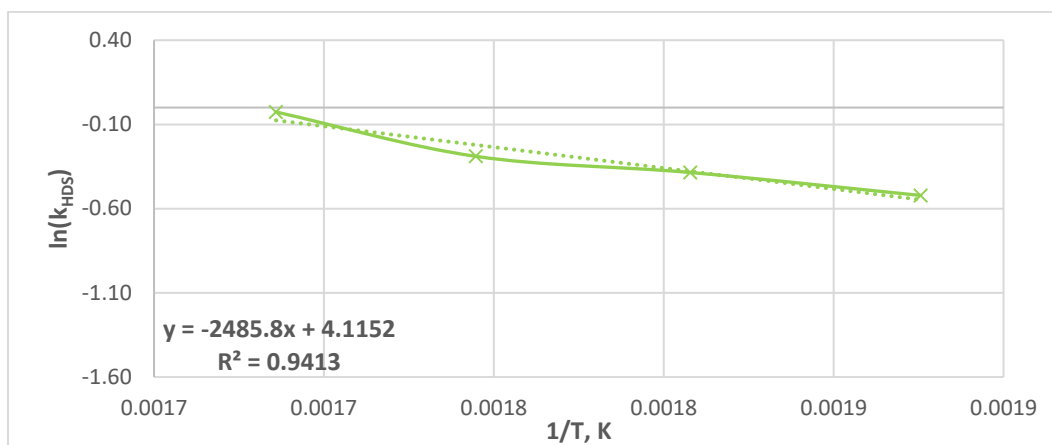


Figura 5.9.1.3.2. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT

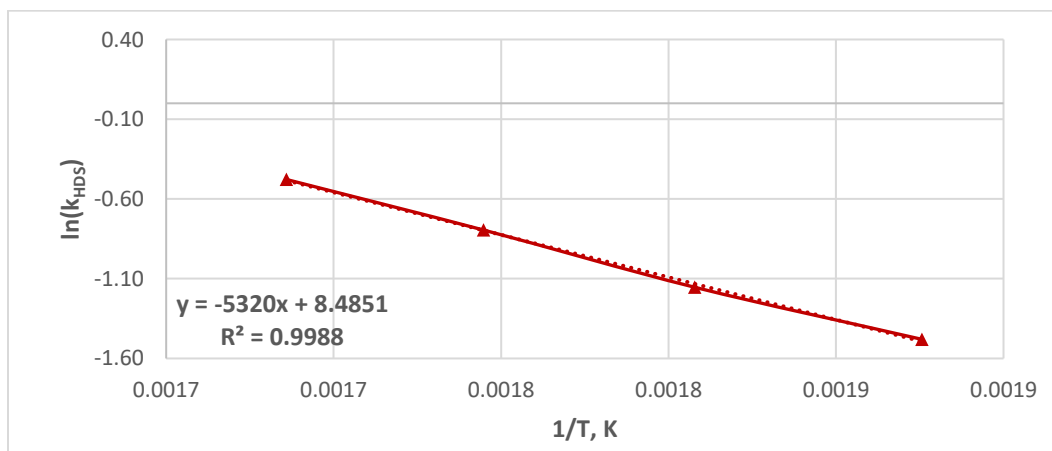


Figura 5.9.1.3.3. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AS

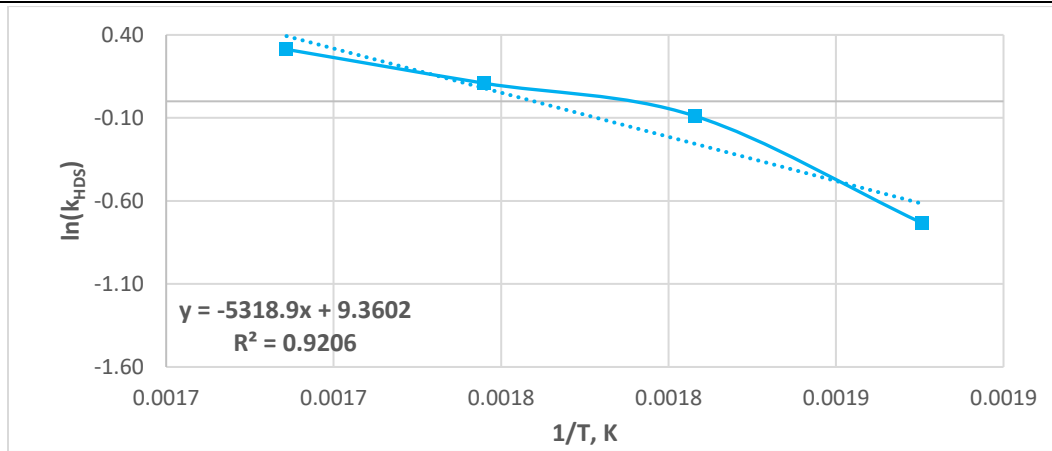


Figura 5.9.1.3.4. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AC

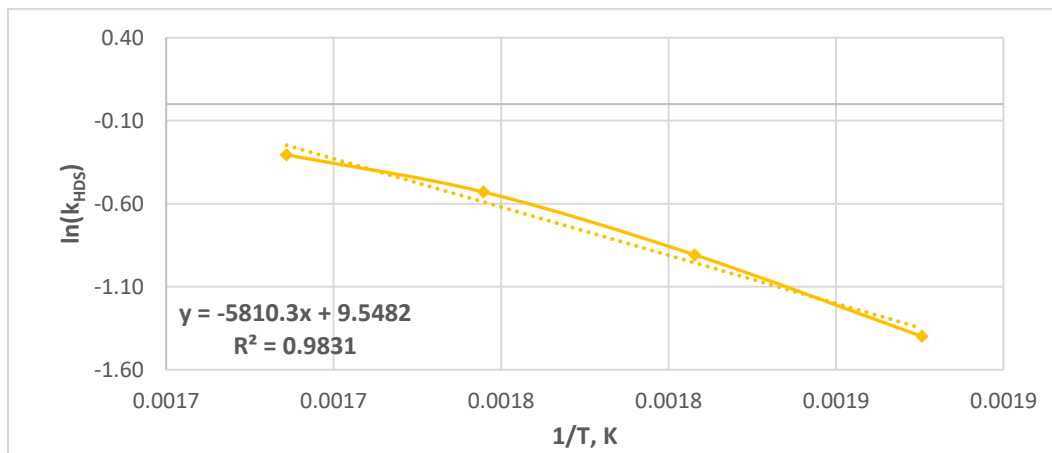


Figura 5.9.1.3.5. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para el catalizador sulfurado DSD-3(+)-AO

Con base a las ecuaciones de ajuste para los datos experimentales, mostrados en los gráficos anteriores de los catalizadores sulfurados medidos para HDS, y la metodología empleada para el cálculo de los parámetros cinéticos asociados a la reacción de HDS, en la tabla siguiente se resumen resultados obtenidos.

Tabla 5.9.1.3.1. Resultados de parámetros cinéticos de la reacción de HDS de los catalizadores.

| | DSD-3(+) | DSD-3(+)-ALT | DSD-3(+)-AS | DSD-3(+)-AC | DSD-3(+)-AO |
|-------------------|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| (k_{HDS}) a 260 | 0.460 | 0.593 | 0.228 | 0.481 | 0.247 |
| (k_{HDS}) a 280 | 0.711 | 0.680 | 0.315 | 0.915 | 0.403 |
| (k_{HDS}) a 300 | 0.883 | 0.749 | 0.452 | 1.116 | 0.589 |
| (k_{HDS}) a 320 | 0.999 | 0.974 | 0.620 | 1.367 | 0.737 |
| E_A , kcal/mol | 8.044 | 4.940 | 10.572 | 10.570 | 11.546 |
| A_0 | 5.129 | 4.115 | 8.485 | 9.360 | 9.548 |

Se observa que las energías de activación (E_A) en los catalizadores sulfurados, tiene un valor entre los 4.9-11.6 kcal/mol. Ancheyta *et al.*[56] estudiaron tres diferentes corrientes de destilados intermedios. Obtuvieron valores de E_A en reacciones de HDS entre 14 y 42 kcal/mol, sin embargo, estos resultados están sujetos también a factores como la naturaleza

de la corriente, condiciones de operación, tipo de catalizador y orden de reacción[57]. En el gráfico siguiente se muestra las energías de activación obtenidas para los catalizadores evaluados.

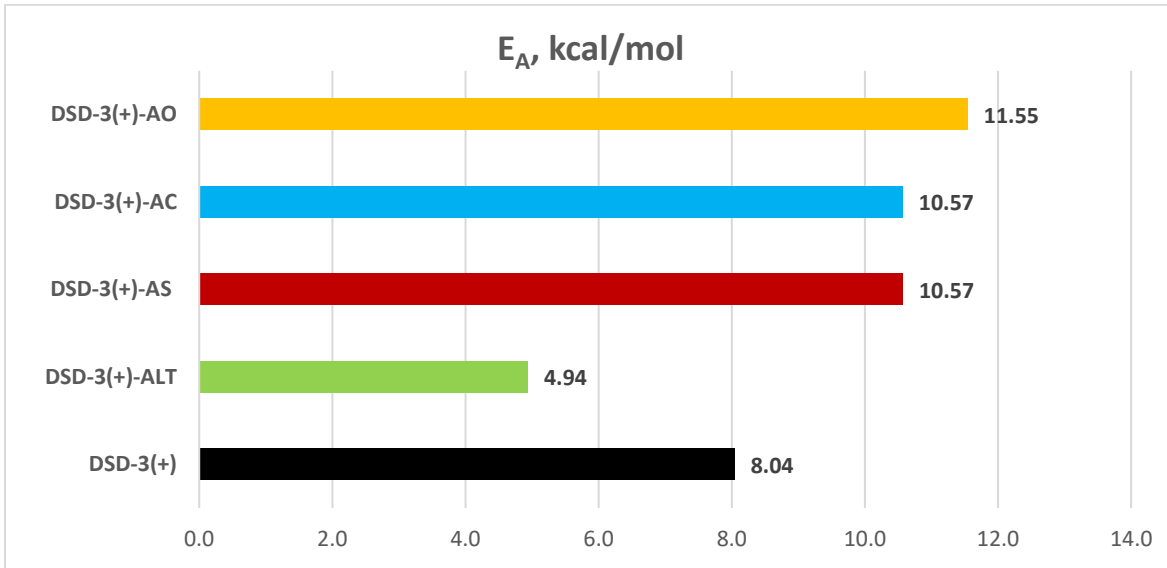


Figura 5.9.1.3.6. Energía de activación para los catalizadores

Se puede observar que la E_A proporciona un valor menor al arranque del estudio para el catalizador DSD-3(+)-ALT con respecto al catalizador base, DSD-3(+), requiriendo 38% menos energía para comenzar con la reacción de HDS, mientras que para el catalizador DSD-3(+)-AO se puede apreciar que el valor de E_A es el más alto obtenido entre los catalizadores estudiados. Cabe mencionar que a medida que la E_A aumenta también lo hace la barrera que tiene que abatir los reactivos para que se lleve a cabo la reacción, por lo anterior, se puede explicar el comportamiento de HDS para este catalizador.

Con respecto a los resultados experimentales de la k_{HDS} aparente de la reacción de HDS entre las temperaturas de estudio para los catalizadores evaluados, fueron graficados con el propósito de observar el comportamiento durante su estudio. En el siguiente gráfico se muestra la tendencia de los catalizadores.

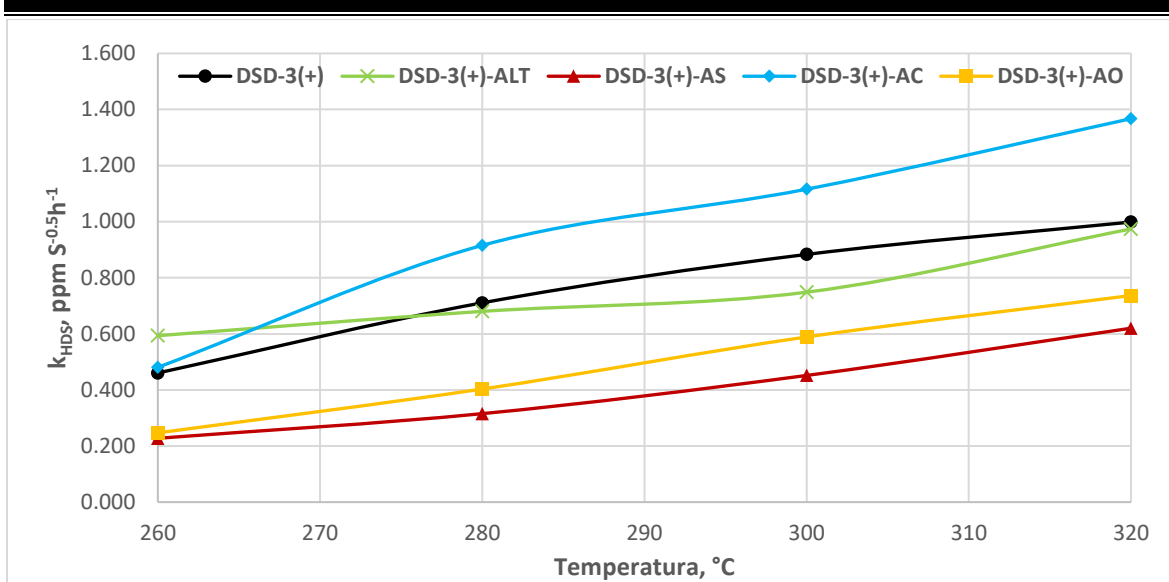


Figura 5.9.1.3.7. Constante rapidez aparente (k_{HDS}) vs. T , °C de los catalizadores

Los resultados señalan que a la temperatura más baja en la que se evaluaron los catalizadores en HDS (260°C), se obtuvo una k_{HDS} 22% más alta para el catalizador DSD-3(+)-ALT en comparación con el resto de los otros catalizadores y posteriormente, el catalizador DSD-3(+)-AC. Se puede observar estos catalizadores mostraron desempeños más altos por la presencia de aditivos orgánicos mostrando un efecto positivo la impregnación postratamiento sobre el catalizador base. Además, es deseable que un catalizador opere a temperaturas bajas para un evitar la pérdida de fase activa, o sinterización, así como formación de coque que obstruya sitios activos[58]. Al término del estudio, se observa que el catalizador DSD-3(+)-AC concluye con valores de k_{HDS} más elevados.

Ramírez *et al.*[37] señalaron que la impregnación postratamiento de EDTA como aditivo orgánico sobre catalizadores tipo NiMo fase óxido presento efectos positivos en los resultados de la contante de rapidez de HDS aumentando un 40% con respecto al catalizador base. Atribuyen este comportamiento a una mejor promoción al eliminar el Ni de los compuestos inactivos presentes en los catalizadores calcinados, favoreciendo la formación adicional de la fase NiMoS.

Por otro lado, Rinaldi *et al.*[59] observaron que los catalizadores tipo NiMo que eran impregnados con ácido cítrico (AC) postratamiento mostraron mejores resultados en la contante de rapidez de HDS. Explicaron que eso era debido al aditivo orgánico que disminuía especies cristalinas de MoO_3 en el catalizador calcinado además de mejorar la dispersión en los cristallitos de MoS_2 en la superficie del catalizador después de la sulfuración.

Yashioka *et al.*[60] abordaron la impregnación postratamiento de ácido cítrico (AC) como aditivo orgánico sobre catalizadores fase óxido tipo CoMo, donde apreciaron mejorías en la constante de rapidez de HDS de hasta 2.5 veces más altas en comparación con el catalizador que no contenía AC. Adjudican dichos resultados a un aumento en la dispersión



de los cristalitas de MoS_2 . Además, observaron por DRX que el ácido cítrico consume partículas cristalinas de MoO_3 y CoMoO_4 y, probablemente, coexistiendo grupos de óxido de Mo bien dispersados. De forma muy similar Mazoyer *et al.*[61] trabajaron con catalizadores del mismo tipo pero utilizando EDTA observando aumentos en la constante de rapidez en los catalizadores eran impregnados postratamiento. Su explicación fue que el EDTA consumía la fase cristalina de CoMoO_4 no deseada y, por lo tanto, dispersa las especies de Co^{2+} en la superficie del catalizador de una manera mejor para promover la fase de CoMoS después de la sulfuración.

Escobar *et al.*[36] también estudiaron el efecto de la impregnación postratamiento del ácido cítrico (AC) sobre catalizadores tipo NiMo sin embargo los resultados obtenidos para la constante de rapidez de HDS fueron inferiores en comparación al mostrado en el catalizador NiMo oxidado, observando similitud en nuestros resultados para los catalizadores DSD-3(+)-AS y DSD-3(+)-AO. Concluyeron que dicha disminución, a una disminución de especies de Mo_{Oh} detectadas por un estudio de TPR- H_2 y que el efecto de la impregnación postratamiento de aditivos orgánicos no tuvo el efecto de la dispersión de las fases, como se menciona anteriormente, siendo un efecto perjudicial el uso de aditivos orgánicos sobre catalizadores en fase óxido.

En general, estos resultados pueden tener relación con lo observado por HRTEM donde se detectó una modificación en la distribución en los cristalitas de MoS_2 del catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT, hecho que podría beneficiar la densidad de fase activa. También, a través de XPS observamos que, para el catalizador DSD-3(+)-ALT sulfurado, hubo un aumento en la fase de MoS_2 en la deconvolución de $\text{Mo}_{3\text{d}}$, para el caso de $\text{Ni}_{2\text{p}}$, aumento la fase combinada NiMoS y la fase de NiO fue reducida con respecto al catalizador original. Finalmente se observó que por TRR- H_2 , del catalizador impregnado y secado, un porcentaje de reducción mayor para DSD-3(+)-ALT y, por lo tanto, un aumento de especies de Mo_{Oh} que al observado para el catalizador base.



6. CONCLUSIONES

- Los aditivos orgánicos, impregnados postratamiento al catalizador base fase óxido, que contiene uno o más grupos carboxilos interactúan con el soporte del catalizador disminuyendo la interacción entre este y el Mo a través de los grupos OH beneficiando el desempeño a temperaturas bajas.
- Se apreciaron modificaciones en las propiedades texturales de los catalizadores impregnados; el área superficial aumento atribuido a la formación de carbón por la descomposición de los aditivos orgánicos además el diámetro de poro disminuyo debido a la generación de poros de menor tamaño por la presencia de aditivos sobre el catalizador oxidado.
- A través de AFM, se observaron cambios a nivel de relieve en los catalizadores impregnados con respecto al catalizador oxidado base, lo cual se puede atribuir por la presencia de aditivos orgánicos.
- El la descomposición térmica de los aditivos orgánicos fue monitoreada por ATG, mostrando la descomposición de estos entre 150°C y 500°C,
- Los perfiles de reducción indicaron un aumento en las especies de Mo_{OH} para los catalizadores impregnados con aditivo orgánico, además de observarse una disminución en la temperatura de reducción para los catalizadores DSD-3(+)-ALT y DSD-3(+)-AC con respecto al catalizador oxidado.
- Después de la evaluación de actividad, se analizaron las especies activas de los catalizadores sulfurados por TPR- H_2 encontrando sitios de menor temperatura de reducción que no aparecen en el catalizador DSD-3(+), por lo que podrían ser especies que provocaron un aumento en la constante de rapidez de HDS.
- Por DRX se observó que, para los catalizadores sulfurados DSD-3(+)-ALT y DSD-3(+)-AC los espectros generados disminuyeron las señales de estos atribuyendo que la impregnación de aditivos orgánico postratamiento modifica la distribución de las fases metálicas oxidadas.
- A través de XPS se obtuvo un aumento en la contribución de la fase combinada NiMoS en el catalizador sulfurado DSD-3(+)-ALT, así como un aumento de las fases de sulfuro y oxisulfuro, adjudicando este comportamiento en la mejoría de desempeño del catalizador en HDS.
- Se llevo un estudio por HRTEM en los catalizadores sulfurados, observando una disminución en la longitud y apilamiento (# de capas) de los cristalitas de MoS_2 en el



catalizador DSD-3(+)-ALT por lo que, en comparación al catalizador base, se pudo evidenciar una modificación en la distribución y se podría hablar de un aumento en la dispersión de los cristalitos, responsables de la mejora en el desempeño de HDS.

- En la medición de HDS de nafta se observó que temperaturas bajas del estudio, la constante de rapidez (k_{HDS}) aumento para el catalizador DSD-3(+)-ALT con respecto al catalizador base., así como también, el parámetro de energía de activación (E_A) mostro resultados inferiores, por lo que se requieren condiciones menos severas para que el proceso de HDS inicie beneficiando, además, la vida del catalizador.
- Por lo tanto, el catalizador DSD-3(+)-ALT mostro mejores resultados para HDS de nafta a temperaturas bajas del estudio y se puede atribuir a una modificación en la distribución de los cristalitos de MoS_2 , fase activa del catalizador. Además, la presencia de especies de MoO_3 , especies que se reducen a baja temperatura y benefician a los catalizadores en la etapa de sulfuración o activación, pudieron haber influenciado en la mejora del desempeño de actividad de HDS. Finalmente, la adición postratamiento del aditivo orgánico, ALT, pudo haber generado una modificación en la distribución de fase oxidada del catalizador DSD-3(+) provocando una disminución en las interacciones de especies de Mo oxidadas con el soporte, hecho que podría evidenciarse a través porcentaje de reducción donde se puedo observar un aumento.

**ANEXOS****A. ANEXO 1**

Para llevar a cabo la impregnación a través de la técnica de llenado de volumen de poro se determinó el factor de porosidad del catalizador DSD-3(+) fase óxido. Dicho material previamente fue secado por 3 h en una estufa a 120 °C. Posteriormente se midió un volumen conocido y se goteó este sobre 1 g de catalizador hasta la saturación del material. Se llevaron a cabo tres mediciones y se tomó un valor promedio para el representar el factor de porosidad:

$$\bar{F}_p = 0.637 \frac{\text{mL solución}}{\text{g catalizador}}$$

A partir de este valor se puede calcular el volumen de disolución que se podrá impregnar sobre una cantidad de catalizador deseada por la siguiente ecuación:

$$V_{disol} = F_p * masa_{cat} [=] \text{mL disolución}$$

La preparación de la disolución amoniacal debe estar en una relación volumétrica [4:1] de [NH₄OH: H₂O] con el propósito de homogenizar las sales de MoO₃. Posteriormente en esta disolución se mezclarán las sales precursoras de Ni y Mo, así como el aditivo orgánico. Finalmente, la impregnación se llevará a cabo simultáneamente sobre el catalizador base postratamiento. La adición de las sales metálicas será del 0.5% en peso para la preparación de 9 g de catalizador fase óxido, DSD-3(+). Los cálculos se muestran a continuación

$$9 \text{ g catalizador} \left(\frac{0.005 \text{ g Mo}}{1 \text{ g catalizador}} \right) \left(\frac{\text{mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{\text{mol MoO}_3}{\text{mol Mo}} \right) \left(\frac{143.94 \text{ g MoO}_3}{\text{mol MoO}_3} \right) \dots$$

$$\dots \left(\frac{100 \text{ g MoO}_3 \text{ imp}}{99.9 \text{ g MoO}_3} \right) = 0.0676 \text{ g MoO}_3 \text{ imp}$$

Para depositar 0.5% en peso de Ni a partir de NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O es la siguiente

$$9 \text{ g catalizador} \left(\frac{0.005 \text{ g Ni}}{1 \text{ g catalizador}} \right) \left(\frac{\text{mol Ni}}{58.69 \text{ Ni}} \right) \left(\frac{\text{mol } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{5 \text{ mol Ni}} \right) \dots$$

$$\dots \left(\frac{587.5 \text{ g } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{\text{mol } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{100 \text{ g } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O imp}}{99.9 \text{ g } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= 0.0901 \text{ g } 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O imp}$$

I. Adición de ácido L- tartárico (ALT)

Para la adición del aditivo orgánico se manejó una relación molar de [aditivo promotor total: aditivo orgánico] igual a 1,

$$0.00391 \text{ mol Ni} \left(\frac{\text{mol ácido L - tartárico}}{\text{mol Ni}} \right) \left(\frac{150.09 \text{ g ácido L - tartárico}}{\text{mol L tartárico}} \right) \dots$$



$$\dots \left(\frac{100 \text{ g ácido } L - \text{ tartárico imp}}{99 \text{ g ácido } L - \text{ tartárico}} \right) = \mathbf{0.5928 \text{ g ácido } L - \text{ tartárico}}$$

II. Adición de ácido salicílico (AS)

De manera análoga, se manejó la misma relación molar de Ni total/aditivo orgánico igual a 1 para el ácido salicílico:

$$0.00391 \text{ mol Ni} \left(\frac{\text{mol ácido salicílico}}{\text{mol Ni}} \right) \left(\frac{138.121 \text{ g ácido salicílico}}{\text{mol ácido salicílico}} \right) \dots$$
$$\dots \left(\frac{100 \text{ g ácido salicílico imp}}{99 \text{ g ácido salicílico}} \right) = \mathbf{0.5455 \text{ g ácido salicílico}}$$

III. Adición de ácido cítrico (AC)

De igual forma, en el ácido cítrico se manejó la misma relación molar de Ni total/aditivo orgánico igual a 1.

$$0.00391 \text{ mol Ni} \left(\frac{\text{mol ácido cítrico}}{\text{mol Ni}} \right) \left(\frac{192.124 \text{ g ácido cítrico}}{\text{mol ácido cítrico}} \right) \dots$$
$$\dots \left(\frac{100 \text{ g ácido cítrico imp}}{99 \text{ g ácido cítrico}} \right) = \mathbf{0.7588 \text{ g ácido cítrico}}$$

IV. Adición de ácido oxálico (AO)

Finalmente, en el ácido oxálico se manejó la misma relación molar de Ni total/aditivo orgánico igual a 1.

$$0.00391 \text{ mol Ni} \left(\frac{\text{mol ácido oxálico}}{\text{mol Ni}} \right) \left(\frac{126.07 \text{ g ácido oxálico}}{\text{mol ácido oxálico}} \right) \dots$$
$$\dots \left(\frac{100 \text{ g ácido cítrico imp}}{99.9 \text{ g ácido cítrico}} \right) = \mathbf{0.4934 \text{ g ácido oxálico}}$$

B. ANEXO 2

Para el cálculo del consumo de H₂ durante la reducción de los catalizadores impregnados, se hizo uso del software que viene integrado en el equipo ZETON ALTAMIRA modelo AMI-200 el cual nos permite visualizar y los perfiles de reducción de las muestras,

La metodología que se utilizó para el cálculo de áreas en los termogramas se llevó a cabo dando importancia en los picos principales de los perfiles. Para el primer perfil se integró el primer pico de baja temperatura, donde el límite inferior se situó alrededor de los 300°C y el límite superior se ubicó cerca de los 600°C[41]. Esta región es señalada de color azul (Figura 1 Anexo 2) misma que es atribuida a la reducción del Mo_{OH}.

Para el segundo pico que se observa en los termogramas, se integró a partir de los 600°C hasta el terminó del análisis TPR que fue hasta 850°C y que esta señala en la siguiente figura de color naranja. En esta señal, se atribuye a la reducción del Mo tetraédrico.

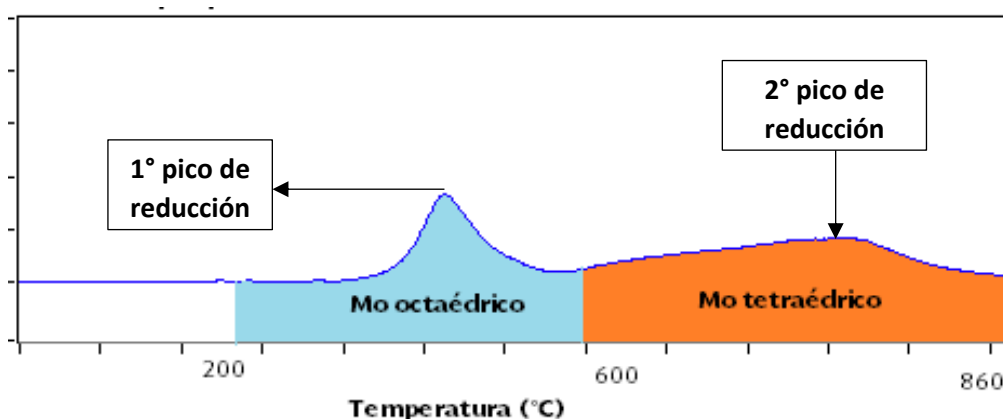


Figura 1 Anexo 2. Integración de los picos de reducción

En la siguiente tabla, se muestra la contribución de área para cada pico para los catalizadores impregnados. Con esto se calculó el flujo de H₂ y después el porcentaje de reducción, como se muestra en la última ecuación.

Tabla 1. Anexo 2. Valores de área de las señales detectadas en el TPR-H₂

| Material | Área (U.A.) | | |
|-------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| | Área total | Área Mo ⁶⁺ | Área Mo ⁴⁺ |
| DSD3(+) | 1,120,043 | 312,719 | 807,324 |
| DSD3(+)-ALT | 1,257,348 | 375,329 | 882,019 |
| DSD3(+)-AS | 1,613,769 | 610,864 | 1,002,905 |
| DSD3(+)-AC | 1,245,726 | 514,965 | 730,761 |
| DSD3(+)-AO | 1,413,671 | 493,469 | 920,202 |

$$\% \text{ de reducción} = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ por región}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ total}} * 100$$

**REFERENCIAS**

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catal. Today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, 2010.
- [2] "Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental." [Online]. Available: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2107972&fecha=30/01/2006. [Accessed: 24-Jun-2018].
- [3] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, J. Escobar-Aguilar, C. Angeles-Chavez, J. Navarrete-Bolaños, and E. López-Salinas, "Upgrading HDS activity of MoS₂ catalysts by chelating thioglycolic acid to MoOx supported on alumina," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 213, pp. 106–117, 2017.
- [4] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, and P. Dufresne, "Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 212, no. 1, pp. 76–85, 2002.
- [5] A. Guerrero Martínez, J. Ángel Dávila Gómez, and M. de Lourdes Delgado Núñez, "Pirólisis e hidrogenación in situ de crudos pesados con naftas," 2009.
- [6] "Los crudos mexicanos, sus características." [Online]. Available: <https://www.ineel.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>. [Accessed: 24-Jun-2018].
- [7] J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum refining: technology and economics*. M. Dekker, 2001.
- [8] PEMEX, "Refinación," pp. 1–31, 2008.
- [9] J. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum."
- [10] G. Rios Caloch, "Uso de agentes quelantes en la obtención de catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂ para la producción de diésel de bajo azufre (Tesis de Maestría)," Instituto Politécnico Nacional.
- [11] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel &," vol. 86, pp. 211–263, 2003.
- [12] D. P. Galvis Pinzon, "Estado del conocimiento del proceso de hidrotreatmento de nafta de coquización retardada y su aplicabilidad en la refinería de Cartagena," *J. Vis. Lang. Comput.*, vol. 11, no. 3, pp. 287–301, 2000.
- [13] L. Kellberg, P. Zeuthen, and H. J. Jakobsen, "Deactivation of hdt catalysts by formation of silica gels from silicone oil. Characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR," *Journal of Catalysis*, vol. 143, no. 1, pp. 45–51, 1993.
- [14] Mario Humberto Guzmán Jiménez, "Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodesulfuración de naftas de coquización.," Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2013.
- [15] "Hydrocarbon Processing's Refining Processes 2006 Handbook," 2006.
- [16] K. G. K. Rasmus Breivik, "Process for the catalytic hydrotreating of silicon containing hydrocarbon feed stock," 2010.
- [17] Secretaria de Energía, "Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2014-2028 obtenido el día 27 de febrero de 2017 de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44327/Prospectiva_Petroleo_Crudo_y_Petroliferos.pdf," p. 209, 2014.



- [18] E. I. Meneses Domínguez, "Catalizadores NiMoP/Al₂O₃ sintetizados con agente orgánico y su efecto en la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario (Tesis de Licenciatura)," Instituto Politécnico Nacional Escuela, 2015.
- [19] R. Chianelli, "Catalysis Reviews : Science and Engineering Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 26, no. January 2014, pp. 361–393, 1984.
- [20] R. R. Chianelli and T. A. Pecoraro, "Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 7, pp. 1426–1427, 1981.
- [21] V. J. De Ita Lozada, "Nuevos soportes híbridos alúmina-titania nanoestructurada para HDS (Tesis de Licenciatura)," Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [22] H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis," *Catalysis*, pp. 1–269, 1996.
- [23] H. Topsøe, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, no. SUPPL., pp. 3–8, 2007.
- [24] M. Marafi and A. Stanislaus, "Effect of initial coking on hydrotreating catalyst functionalities and properties," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 159, no. 1–2, pp. 259–267, 1997.
- [25] M. Daage and R. R. Chianelli, "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The 'Rim-Edge' model," *Journal of Catalysis*, vol. 149, no. 2, pp. 414–427, 1994.
- [26] H. Topsøe *et al.*, "The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 12–22, 2005.
- [27] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, and H. Topsøe, "A density functional study of the chemical differences between Type I and Type II MoS₂-based structures in hydrotreating catalysts," *J. Phys. Chem. Part B Condens. Matter, Mater. Surfaces, Interfaces Biophys.*, vol. 109, no. 6, pp. 2245–2253, 2005.
- [28] D. Romualdo Escobar, "Análisis de la promoción en catalizadores de HDS, NiMo soportados en SiO₂-Al₂O₃ preparados con agente quelante," Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [29] L. Coulier, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, "Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The influence of chelating agents," *J. Catal.*, vol. 197, no. 1, pp. 26–33, 2001.
- [30] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, and M. Yamada, "Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents," *Catal. Today*, vol. 45, no. 1–4, pp. 271–276, 1998.
- [31] R. Cattaneo, T. Shido, and R. Prins, "The relationship between the structure of NiMo/SiO₂ catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts," *J. Catal.*, vol. 185, no. 1, pp. 199–212, 1999.
- [32] A. Sánchez Trujillo, "Efecto de adición de ácido tartárico en el desempeño de catalizadores de NiMo en HDS (Tesis de Maestría)," Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [33] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, and S. K. Maity, "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent," *J. Catal.*, vol. 246, no. 1, pp. 100–108, 2007.
- [34] Nino Rinaldi, Tekeshi Kubota, and Y. Okamoto, "Effect of Citric Acid Addition on Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ Catalysts Prepared by a Post-Treatment Method Nino," *Jc 173-295*, vol. 303,



- pp. 295–303, 1998.
- [35] T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, and P. Hernández-Hipólito, “Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *J. Catal.*, vol. 304, pp. 29–46, 2013.
- [36] J. Escobar, M. C. Barrera, A. W. Gutiérrez, and J. E. Terrazas, “Benzo thiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 156, pp. 33–42, 2017.
- [37] J. Ramírez, D. Romualdo-Escobar, P. Castillo-Villalón, and Aída Gutiérrez-Alejandre, “Improved NiMoSA catalysts: Analysis of EDTA post-treatment in the HDS of 4,6-DMDBT,” *Catal. Today*, no. December 2017, p. 98230V, 2016.
- [38] P. A. Nikulshin, D. I. Ishutenko, A. A. Mozhaev, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, “Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions,” *J. Catal.*, vol. 312, pp. 152–169, 2014.
- [39] H. Wang, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, and X. Bao, “Preparation of hydrotreating catalysts via an oxalic acid-assisted hydrothermal deposition method,” *J. Catal.*, vol. 260, no. 1, pp. 119–127, 2008.
- [40] A. Montesinos Castellanos, “Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al₂O₃ y catalizadores soportados con base en platino (Tesis de Maestría),” Universidad Autónoma Metropolitana, 2002.
- [41] L. Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman, and R. Prins, “MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports,” *J. Catal.*, vol. 215, no. 1, pp. 7–13, 2003.
- [42] K. Al-Dalama and A. Stanislaus, “Temperature programmed reduction of SiO₂-Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 67–74, 2011.
- [43] J. Escobar *et al.*, “Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 564–575, 2009.
- [44] B. Scheffer, N. J. J. Dekker, P. J. Mangnus, and J. A. Moulijn, “A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts,” *J. Catal.*, vol. 121, no. 1, pp. 31–46, 1990.
- [45] N. K. Nag, D. Fraenkel, J. A. Moulijn, and B. C. Gates, “Characterization of hydroprocessing catalysts by resolved temperature-programmed desorption, reduction and sulfiding,” *J. Catal.*, vol. 66, no. 1, pp. 162–170, 1980.
- [46] M. Jia, P. Afanasiev, and M. Vrinat, “The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 278, no. 2, pp. 213–221, 2005.
- [47] T. A. Le, T. W. Kim, S. H. Lee, and E. D. Park, “CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases,” *Korean J. Chem. Eng.*, no. November, pp. 0–10, 2017.
- [48] L. Díaz-García *et al.*, “Electronic binding of sulfur sites into Al₂O₃-ZrO₂ supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization,” *Catal. Today*, vol. 282, pp. 230–239, 2017.
- [49] C. D. Wagner, W. M. Rigs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elm. U.S.A., 1979.



- [50] A. Sánchez Trujillo, "Caracterización de los sitios activos de un catalizador de hidrotreatmento de diésel lavado in-situ a nivel planta piloto (Tesis de Licenciatura)," Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [51] L. Portela, P. Grange, and B. Delmon, "XPS and NO adsorption studies on alumina supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures," *J. Catal.*, vol. 156, pp. 243–254, 1995.
- [52] L. Qiu and G. Xu, "Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 11, pp. 3413–3417, 2010.
- [53] P. A. Nikulshin, V. A. Salnikov, A. V. Mozhaev, P. P. Minaev, V. M. Kogan, and A. A. Pimerzin, "Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions," *J. Catal.*, vol. 309, no. April, pp. 386–396, 2014.
- [54] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 29–39, 2011.
- [55] L. Díaz-García *et al.*, "Influence of alumina crystal size on the hydrotreating activity of supported NiMo catalysts using real feedstock," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 5, pp. 485–506, 2006.
- [56] J. Ancheyta, M. J. Angeles, M. J. Macías, G. Marroquín, and R. Morales, "Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks," *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 1, pp. 189–193, 2002.
- [57] P. Steiner and E. A. Blekkan, "Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components," vol. 79, pp. 1–12, 2002.
- [58] P. Forzatti and L. Lietti, "Catalyst deactivation," *Catal. Today*, vol. 52, no. 2–3, pp. 165–181, 1999.
- [59] N. Rinaldi, T. Kubota, and Y. Okamoto, "Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 228–236, 2010.
- [60] N. Rinaldi, M. Yoshioka, T. Kubota and Y. Okamoto "Hydrodesulfurization Activity of Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts Prepared with Citric Acid: Post-treatment of Calcined Catalysts with High Mo Loading," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 374, no. 5, pp. 228–236, 2010.
- [61] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loidant, and M. Lacroix, "Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 75–79, 2008.