



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Nuevos catalizadores NiMo/alúmina  
modificados con titania para la  
hidrodesulfuración del dibenzotiofeno”**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**JUAN ISRAEL BELLO BARRERA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2020**



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: JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ**  
**VOCAL: JUAN MARIO MORALES CABRERA**  
**SECRETARIO: TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA**  
**1er. SUPLENTE: RODOLFO RUIZ TREJO**  
**2° SUPLENTE: JOSE LANDEROS VALDEPEÑA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS, LABORATORIO 222,  
EDIFICIO DE INGENIERIA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD  
DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

M.C. en I.Q. LUIS JORGE RODRÍGUEZ CASTILLO

**SUSTENTANTE:**

---

JUAN ISRAEL BELLO BARRERA

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la institución que me formó académicamente.

A la Facultad de Química por los conocimientos y grandiosas experiencias que viví en ella.

A la Dra. Tatiana Klimova, por haberme permitido formar parte de su equipo, por su gran dirección y asesoría en este trabajo de tesis.

Al M.C. en I.Q. Luis Rodríguez, por su extraordinario acompañamiento en cada una de las etapas de esta tesis.

Al I.Q. Iván Puente Lee por los análisis de SEM y HRTEM.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por su apoyo en el análisis de muestras de DRX de polvos.

Al CONACyT, por el programa apoyo a ayudante de investigador CVU 890061.

Al al proyecto DGAPA-PAPIIT IN-114121 por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

## **DEDICATORIAS**

A mi familia, mis padres Juan Efren Bello Garcia e Hilaria Barrera Espinoza por su apoyo incondicional y alentarme a crecer profesionalmente, a mis hermanos Jorge Alejandro y David Adrián por su amable acompañamiento.

A mi novia Diana Milena Trujillo Rocha por alentarme y mostrarme su gran apoyo en mi formación profesional.

A Guadalupe Sánchez por su comprensión y valiosa guía.

A mis colegas y amigos Rafael Castellanos, Valeria Cervantes, Josue Basilio, Fernando Daniel Sánchez, Leonardo Quiñones y Raúl Fernandez por su amistad y consejo.

A Dios quien me ha colocado en el camino de maravillosos profesionales, por una familia amorosa.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 El petróleo .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 Hidrotratamiento .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Hidrodesulfuración (HDS).....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.1 Mecanismo de reacción de la HDS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2 Los catalizadores de HDS .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.2.1 La fase activa de los catalizadores de HDS.....</b>	<b>22</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Objetivo general .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Objetivos particulares.....</b>	<b>34</b>
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Síntesis de los soportes .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 Síntesis de los catalizadores .....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Técnicas de caracterización .....</b>	<b>40</b>
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2 Fisisorción de N<sub>2</sub> .....</b>	<b>48</b>
<b>5.3 Reducción a temperatura programada (TPR).....</b>	<b>52</b>
<b>5.4 Difracción de rayos X.....</b>	<b>54</b>
<b>5.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....</b>	<b>56</b>
<b>5.6. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA) .....</b>	<b>61</b>
<b>5.7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)     .....</b>	<b>63</b>

<b>5.8. Evaluación catalítica en HDS de dibenzotiofeno (DBT).....</b>	<b>66</b>
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>73</b>
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO 2 .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO 3 .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de petróleo en México en 2017 .....	9
Figura 2. Distintos procesos de hidrotratamiento catalítico. ....	11
Figura 3. Estrategias para la eliminación de azufre por medio de HDS.....	12
Figura 4. Relación de la reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración.....	13
Figura 5. Molécula de dibenzotiofeno (DBT) .....	15
Figura 6. Representación de sitios activos, a) hidrogenólisis, b) hidrogenación. .....	15
Figura 7. Esquema donde se muestran diferentes configuraciones de la fase activa.....	17
Figura 8. Representación de sitios activos (Mo), promotor (Ni) en la estructura del catalizador. ....	18
Figura 9. Mecanismo de la ruptura del enlace C-S por medio de la vía DSD en la fase activa $\text{MoS}_2$ . ....	18
Figura 10. Esquema de reacción de HDS de la molécula DTB .....	20
Figura 11. Curva de actividad de los diferentes sulfuros de distintos metales de transición para la conversión de la molécula de DBT en la reacción de HDS. .	23
Figura 12. Estructura hexagonal de $\text{MoS}_2$ que expone una arista de Mo y otra de S.....	24
Figura 13. Representación gráfica del modelo "rim-edge" propuesto por Chianelli . ....	25
Figura 14. a) Representación gráfica de un cristal de NiMoS, b) Imagen obtenida por medio de microscopía de tunelaje de la vista superior de un cristal de NiMoS .....	26
Figura 15. Efecto en la morfología de los cristales de $\text{MoS}_2$ por el dopaje de especies metálicas Fe, Co, Ni o Cu . ....	27
Figura 16. Esquema de formación de sitios en CyDTA-Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	28
Figura 17. Actividad relativa de los catalizadores preparados con agentes quelantes en (HDS) de dibenzotiofeno . ....	29
Figura 18. Diferentes tipos de poros .....	30
Figura 19. Distribución de tamaño de poro de los diferentes soportes estudiados por C.Pophal . ....	32
Figura 20. Conversión de HDS de la molécula DBT utilizando diferentes materiales híbridos. El número en paréntesis es el contenido de la $\text{TiO}_2$ en % en peso .....	33
Figura 21. Diagrama general del desarrollo experimental realizado para la síntesis, caracterización y evaluación de los materiales. ....	35
Figura 22. Control del pH en la preparación de la disolución utilizando ácido citríco como agente quelante, b) Solución de impregnación para soporte AT20 .....	39
Figura 23. Soporte AT20 impregnado. ....	39



Figura 24. Reactor tubular en forma de "U" empleado para la activación de los catalizadores. ....	44
Figura 25. Imágenes de SEM de los soportes sintetizados: a) $\gamma$ -alúmina, b) AT20, c) AT40, d) AT60, e) $\text{TiO}_2$ .....	46
Figura 26. Imágenes obtenidas por medio de TEM de los catalizadores. (A) NiMoAC/ $\gamma$ -alúmina, (B) NiMoAC/AT20, (C) NiMoAC/AT40, (D) NiMoAC/AT60, (E) NiMoAC/ $\text{TiO}_2$ . ....	47
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ de los soportes sintetizados.....	48
Figura 28. Distribuciones de tamaño de poros de adsorción para los soportes. ....	49
Figura 29. a) Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ y b) distribuciones de tamaño de poros de adsorción de los catalizadores NiMoAC. ....	51
Figura 30. Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T .....	53
Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los soportes: a) $\gamma$ -alúmina, b) AT20, c) AT40, d) AT60, e) titania anatasa .....	54
Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T.....	56
Figura 33. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes sintetizados. ....	57
Figura 34. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores.....	59
Figura 35. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes y de sus correspondientes catalizadores. ....	60
Figura 36. Termogramas de la desorción de $\text{NH}_3$ de los catalizadores.....	62
Figura 37. Micrografías de los catalizadores sulfurados: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T .....	65
Figura 38. Distribuciones de la longitud (A) y de número de pilas (B) de los cristales de $\text{MoS}_2$ en los catalizadores: (a) NiMoAC/A, (b) NiMoAC/AT20, (c) NiMoAC/AT40, (d) NiMoAC/AT60, (e) NiMoAC/T.. ....	65
Figura 39. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores NiMoAC durante las 8 horas de reacción.....	67
Figura 40. Mecanismo simplificado de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno .	68
Figura 41. Gráficos del ajuste lineal de los datos cinéticos obtenidos en la reacción de HDS de DBT con diferentes catalizadores a una cinética de pseudo-primer orden .....	69
Figura 42. Composiciones de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores DBT: (a)NiMoAC/A, (b) NiMoAC/AT20, (c) NiMoAC/AT40, (d) NiMoAC/AT60, (e) NiMoAC/T. ....	72
Figura 43. Función transformada de F(R) de la muestra NiMoAc/AT40.....	80

Figura 44. Tarjeta de identificación JCPDS 29-0063 correspondiente a la $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	81
Figura 45. Tarjeta de indentificació JCPDS 84-1285 óxido de titanio fase anatasa. ....	81

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Clasificación del petróleo.....	8
Tabla II. Diferentes crudos mexicanos clasificados en grados API con su contenido de azufre. ....	8
Tabla III. Compuestos de azufre presentes en el petróleo. ....	10
Tabla IV. Lista de reactivos y productos de la reacción de HDS de la molécula de DBT.....	19
Tabla V. Tamaño de poro respecto a la IUPAC .....	30
Tabla VI. Nomenclatura empleada para referirse a los soportes sintetizados. ....	37
Tabla VII . Nomenclatura utilizada para referirse a los catalizadores sintetizados.....	38
Tabla VIII. Rampas de calentamiento utilizadas en la preparación de los catalizadores. ....	40
Tabla IX. Propiedades texturales de los soportes sintetizados. ....	50
Tabla X. Propiedades texturales de los catalizadores. ....	52
Tabla XI. Tamaño de cristal de titania anatasa en los soportes. ....	55
Tabla XII. Energías de borde de absorción de los soportes. ....	58
Tabla XIII. Energías de borde de absorción de los catalizadores. ....	59
Tabla XIV. Características ácidas de los catalizadores de NiMoAC. ....	63
Tabla XV. Resultados de la caracterización de catalizadores sulfurados por medio de HRTEM.....	66
Tabla XVI. Conversiones de DBT y constantes de rapidez de reacción de HDS de DBT obtenidas para los catalizadores de NiMoAC.....	70
Tabla XVII. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT por los catalizadores de NiMoAC. ....	71
Tabla XVIII. Volumen de impregnación de los soportes.....	77
Tabla XIX. Masa de los precursores utilizados por soporte.....	79

## NOMENCLATURA

AC	Ácido cítrico
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
AT20	Material híbrido de alúmina con 20% en peso de TiO <sub>2</sub>
AT40	Material híbrido de alúmina con 40% en peso de TiO <sub>2</sub>
AT60	Material híbrido de alúmina con 60% en peso de TiO <sub>2</sub>
BF	Bifenilo
C <sub>DBT</sub>	Concentración de dibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> SH	Formula general de tioles
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
D <sub>p</sub>	Diámetro de poro
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa
EDTA	Ácido Etilendiaminotetracético
E <sub>g</sub>	Energía de borde de absorción
EN	Etilendiamina
FCC	Craqueo catalítico fluidizado (por sus siglas en Inglés, Fluid Catalytic Cracking)
f <sub>Mo</sub>	Fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales MoS <sub>2</sub>
g <sub>cat</sub>	Gramos de catalizador
H <sub>2</sub> /HC	Relación del consumo de hidrogeno por hidrocarburo

HDA	Hidrogenación de aromáticos (Hidrodearomatización)
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Ruta de hidrogenación
$k_{DBT}$	Constante de velocidad de HDS del dibenzotiofeno
$K_x$	Constante de equilibrio termodinámica
$k_x$	Contante de velocidad
LHSV	Velocidad Espacial
mL/min	Mililitros sobre minutos
$MoO_3$	Óxido de molibdeno(VI)
$MoS_2$	Disulfuro de molibdeno
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nitrato de níquel hexahidratado
NiMo	Catalizadores bimetálicos níquel-molibdeno
NiMoAC	Catalizadores níquel-molibdeno preparados con ácido cítrico
NiMoAC/A	Catalizador de Ni, Mo, AC soportado en $\gamma$ -alúmina
NiMoAC/AT20	Catalizador Ni, Mo, AC soportado en material híbrido con 20% en peso de $TiO_2$
NiMoAC/AT40	Catalizador Ni, Mo, AC soportado en material híbrido con 40% en peso de $TiO_2$
NiMoAC/AT60	Catalizador Ni, Mo soportado en material híbrido con 60% en peso de $TiO_2$
NiMoAC/T	Catalizador de Ni, Mo, AC soportado en titania

NTA	Ácido nitrilotriacético
$r_{DSD}$	Rapidez de ruta de desulfuración directa
$r_{HID}$	Rapidez de ruta de hidrogenación
R-S-S-R`	Formula general de disulfuros
$S_{BET}$	Área superficial específica calculada por el método BET.
SEM-EDX	Microscopia electrónica de barrido
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TiO <sub>2</sub>	Titania
TPDA	Desorción de amoníaco a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
$V_{imp.}$	Volumen de Impregnación
$V_p$	Volumen de poro
$V_{real}$	Volumen real, factor de corrección para obtener el volumen necesario para impregnar 1g de catalizador.
 (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> *4H <sub>2</sub> O Heptamolibdato de amonio tetrahidratado	
$[F(R)hv]^2$	Función de Kubelka-Munk
°API	Grados API; Densidad relativa del petróleo presentada por American Petroleum Institute
μm	Micrómetros
Å	Angstrom (unidad de longitud equivalente a 1x10 <sup>-10</sup> m)

## RESUMEN

El interés en aprovechar los yacimientos de crudos pesados y extra pesados representa un problema para la producción de diésel de ultra bajo contenido de azufre, que cumpla con la nueva norma mexicana que limita el contenido de azufre a 15 ppm a partir del 2008 [1]. Tradicionalmente, la eliminación de azufre de diferentes fracciones del petróleo se logra por medio de los procesos de hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso para eliminar el azufre de las moléculas orgánicas, utilizando hidrógeno a presión alta en presencia de un catalizador. En este trabajo se presenta el desarrollo de nuevos catalizadores con alta eficiencia en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios que sobreviven durante la HDS convencional [2]. En los catalizadores desarrollados se empleó níquel como promotor y molibdeno como fase activa. La preparación de catalizadores se realizó usando el método de co-impregnación húmeda incipiente con el uso del ácido cítrico (agente ligante) para estabilizar la disolución. Los soportes sintetizados fueron materiales híbridos de alúmina-titania,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$ , donde X = 20, 40, 60 % en peso de titania, y se realizó la comparación con la alumina y la titania puras (X = 0% o 100%, respectivamente). Los catalizadores de  $\text{NiMoAC/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$  se sintetizaron con cargas metálicas nominales de 3% en peso de NiO y 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ .

Los catalizadores fueron sometidos a las siguientes técnicas de caracterización:

- Fisisorción de nitrógeno (BET)
- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)
- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET)
- Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Finalmente los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Los resultados mostraron que la incorporación de nanopartículas de titania en los catalizadores de NiMo soportados en alúmina, así como el uso de ácido cítrico durante la preparación de catalizadores tuvieron un efecto benéfico en la actividad de los mismos en HDS profunda.

## 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos que contiene muchos compuestos del azufre al ser el heteroátomo más abundante; por ejemplo, los sulfuros intercalados en la cadena saturada o como sulfuros cíclicos, los disulfuros de fórmula general  $R-S-S-R'$ , los tioles de fórmula  $C_nH_{2n+1}SH$  en que el hidrógeno ligado al azufre tiene carácter ácido, los tiofenos en los que el azufre se inserta en ciclos aromáticos, etc. La concentración de azufre en petróleo oscila entre el 0.1% 8% en peso aproximadamente. Este contenido está relacionado con la calidad del crudo [3], ya que al tener una menor cantidad de azufre el crudo tiene un tratamiento más sencillo y barato en el proceso de refinación.

Durante el proceso de refinación del petróleo la presencia del azufre conlleva una serie de problemáticas debido a que causa envenamiento de los catalizadores de otros procesos, corrosión e incrustaciones en tuberías y equipos, lo que aumenta los costos operativos de las refinerías.

En la gama de productos obtenidos en la refinación del petróleo se encuentra el diésel que al contener azufre y al ser utilizado como combustible, produce óxidos de azufre ( $SO_x$ ) que son dañinos a la salud provocando irritación en las mucosas del tracto respiratorio. Incluso llegan a provocar enfermedades crónicas del sistema respiratorio como bronquitis y enfisema pulmonar. Los óxidos de azufre tienen la propiedad de ser solubles en agua y forman ácido sulfúrico y ácido sulfuroso que son los compuestos que generan la lluvia ácida teniendo consecuencias en la erosión de suelos, degradando materiales ocupados en la construcción como el mármol, piedra caliza y mortero, y afectando la salud de los seres vivos.

Dadas las consecuencias adversas que genera el azufre, ya sea en forma de óxido o en compuestos, es necesario mantener su concentración en valores que no sean perjudiciales para la industria química y a la salud. Por lo anterior la nueva norma mexicana (Norma Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006) limita el contenido de azufre a 15 ppm a partir del 2008 en el combustible diésel y de 30 a 80 ppm como máximo en gasolinas [1].



En México existen tres diferentes tipos de petróleo crudo que son el Maya que es pesado (3.4-3.8% en peso de S), el Istmo (1.8% en peso de S) que es mediano y el Olmeca que es un crudo ligero (0.7-1.0% en peso de S). Los crudos se clasifican con respecto a la densidad de grados API adoptada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API), en ligero, mediano, pesado y extra-pesado. En cuanto más alto sea el valor del índice °API menos denso es el crudo. Los crudos ligeros tienen un valor superior a los 31.1° API, los crudos medianos se encuentra en el rango de 29.9° a 22.0° API, los crudos pesados están entre 21.9° a 10.0° API y finalmente, los extra-pesados con valores inferiores a los 10.0° API [4]. Otra clasificación adicional de los tipos de petróleo se da con base en su contenido de azufre, en donde se considera dulce cuando tienen un 0.5% en peso y amargo cuando es 1.5% o mayor en peso [5].

De los tres tipos de petróleo en México, dos de ellos (Maya 22° API e Istmo 33° API) entran dentro de la clasificación de crudos amargos debido a su porcentaje de azufre que es mayor a 1.5% en peso [6], por lo que es necesario eliminar este elemento hasta límites permitidos.

El hidrotratamiento (HDT) consiste en la variedad de procesos catalíticos de hidrogenación en los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueven los átomos de S, N, O y metales de las diferentes corrientes en una refinería [7].

El proceso por el cual se eliminan los compuestos de azufre en las refinerías es la hidrodesulfuración (HDS). La HDS se realiza en condiciones de temperatura y presión elevadas, en atmósfera de hidrógeno, en presencia de un catalizador heterogéneo. Tradicionalmente se han usado catalizadores de Mo/W, promovidos por Ni/Co y soportados en la  $\gamma$ -alúmina [8]. Estos catalizadores presentan una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos tiofénicos, benzo- y dibenzotiofénicos no refractarios. Sin embargo, su actividad es muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios.

Por lo anterior, el problema de la producción de diésel de ultra bajo contenido de azufre, que cumpla con la nueva norma mexicana que limita el contenido de azufre a 15 ppm a partir de 2008, [1] radica principalmente en el desarrollo de nuevos catalizadores con alta eficiencia en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios que sobreviven durante la HDS convencional [2]. Para el desarrollo de un nuevo catalizador se consideran diferentes rubros: (i) la fase activa, (ii) el promotor, (iii) los nuevos soportes y, (iii) los nuevos aditivos para catalizadores convencionales. Siguiendo la línea de investigación, (i) la fase activa de  $\text{MoS}_2$  es de gran importancia en el incremento en la actividad en la reacción de HDS [9], (ii) el níquel (Ni) actúa como promotor de la fase de  $\text{MoS}_2$ , (iii) y en este trabajo se empleó la modificación del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{TiO}_2$  en diferentes proporciones. La alúmina es comúnmente usada como soporte para la reacción de HDS debido a sus propiedades texturales y a una alta resistencia mecánica y térmica. Sin embargo, este soporte tiene una fuerte interacción con las fases metálicas depositadas, lo que influye en el desempeño del catalizador. Comparado con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la  $\text{TiO}_2$  presenta una baja interacción metal-soporte y promueve la formación de la fase activa  $\text{MoS}_2$  con una buena actividad. No obstante la titanía anatasa muestra una baja área superficial y una pobre estabilidad térmica, lo que provoca dificultades en la implementación industrial [10]. Por lo anterior, en este trabajo se sintetizaron una serie de soportes de alumina-titanía con diferentes proporciones de estos materiales con el objetivo de evaluar el efecto de la composición del soporte en la actividad en la reacción de hidrodesulfuración [11]. Finalmente, (iv) el uso de agentes como el ácido cítrico durante la elaboración de la solución de impregnación tiene algunas implicaciones en la fase líquida, ya que las especies metálicas dependen de la concentración del agente quelante y el pH de la solución, lo que permite obtener las especies de coordinación estables [12,13], además aumentar la dispersión de los óxidos metálicos en la superficie del soporte, así como de la fase activa en los catalizadores [14-17].

En este trabajo, se estudió el efecto de la composición de los soportes híbridos compuestos por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , en diferentes proporciones, en los catalizadores de Ni y Mo preparados empleando ácido cítrico como agente quelante para promover la dispersión de los óxidos metálicos, así como la influencia del ácido

cítrico en la morfología de la fase activa con el fin de ser evaluados en la reacción de HDS de dibenzotiofeno. Para ello se estudiaron en primer lugar las propiedades texturales de los soportes por medio de la técnica de fisisorción de  $N_2$ . Posteriormente, se realizó la incorporación de los precursores de Ni y Mo a través del método de co-impregnación incipiente húmeda, por medio de una disolución en la que el ácido cítrico fue empleado como agente quelante para promover una alta dispersión de las fases metálicas en compuestos de coordinación estables.

Se esperaba que el efecto de los soportes compuestos y el uso del ácido cítrico como agente quelante pudiera mejorar el desempeño de los catalizadores de NiMo en la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 El petróleo

El petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos de hidrocarburos primarios, proveniente de formaciones rocosas subterráneas, generadas a lo largo de varios cientos de millones de años. Se formó a partir de los residuos de animales y plantas que al degradar la materia orgánica se transformaron en material asfáltico denominado kerógeno. En condiciones de calor y presión los agentes catalíticos presentes en las rocas transformaron el kerógeno en petróleo.

Los átomos diferentes al carbono y al hidrógeno se denominan heteroátomos. Los compuestos con nitrógeno y azufre, y los compuestos metálicos, tales como vanadio y níquel, están en pequeñas cantidades en comparación con los hidrocarburos. Sin embargo, tienen efectos negativos marcados en los procesos de refinación del petróleo [18].

La remoción de los heteroátomos del petróleo tiene como objetivo reducir o minimizar la corrosión en los equipos empleados en el proceso de refinación, cumplir con las regulaciones ambientales, evitar el envenenamiento de los catalizadores empleados en el proceso de refinación e incrementar la calidad de los combustibles aumentando el número de cetano.

El proceso de refinación del petróleo tiene como objetivo separar sus distintas fracciones y, posteriormente, someterlos a tratamientos químicos para transformarlos en productos de interés comercial. Algunos de los procesos que se llevan a cabo en el proceso de transformación del petróleo son [19]:

1. Destilación atmosférica
2. Destilación a vacío
3. Reformación catalítica
4. Hidrotratamiento
5. Craqueo catalítico FCC (Fluid Catalytic Cracking)

American Petroleum Institute (API) clasificó el petróleo de acuerdo a su densidad por medio de una escala medida en grados API como se muestra en la Tabla I.

Es decir, mientras más grande sea el valor en grados API se considera que es un crudo más ligero.

Tabla I. Clasificación del petróleo [5].

Clasificación	Densidad (°API)
<b>Extrapesado</b>	<10
<b>Pesado</b>	10.1-22.3
<b>Mediano</b>	22.4-31.1
<b>Ligero</b>	31.2-39
<b>Súperligero</b>	>39

En México existen diferentes tipos de crudo que se nombran según la región donde es extraído con distintas propiedades como los grados API y el porcentaje en peso de azufre. Esta clasificación se muestra en la Tabla II [6].

Tabla II. Diferentes crudos mexicanos clasificados en grados API con su contenido de azufre.

Tipo de Crudo	Clasificación	°API	S (% en peso)
Olmecca	Súperligero	38	0.98
Istmo	Ligero	33	1.43
Maya	Pesado	22	3.60

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos y para el caso de la mezcla mexicana el crudo pesado con alto contenido de azufre representa el 54% de la producción del país (Figura 1) [20].

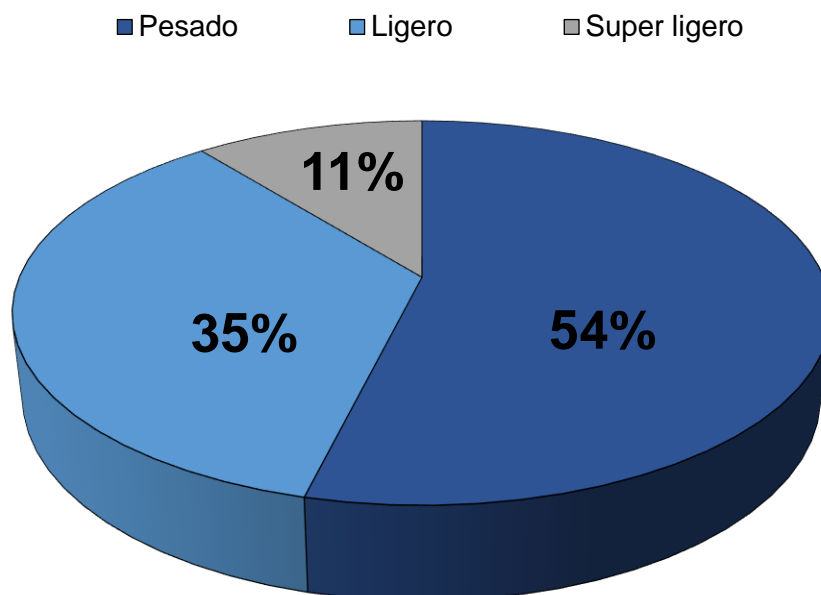
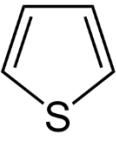
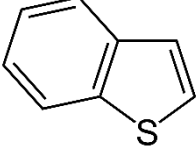
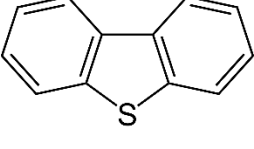
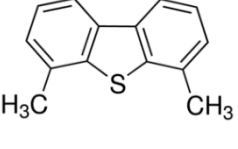


Figura 1. Producción de petróleo en México en 2017 [20].

El azufre puede estar presente en forma elemental o como compuestos inorgánicos: ácido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, o formando parte de moléculas orgánicas donde el azufre se intercala en una cadena saturada, en los tioles o mercaptanos que se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición, los tiofenos presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250 °C (Tabla III). En este último grupo el azufre se inserta en los ciclos aromáticos.

Tabla III. Compuestos de azufre presentes en el petróleo.

Compuesto	Formula			
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$			
Sulfuro de hidrogeno	$H_2S$			
Sulfuro de carbonilo	COS			
Sulfuros intercalados en la cadena saturada	$CH_3-CH_2-CH_2-S-(CH_2)_4-CH_3$ (propil pentil sulfuro)			
Tioles	R-S-H			
Tiofenos				
	tiofeno	benzotiofeno	dibenzotiofeno	4,6-dimetil dibenzotiofeno

## 2.2 Hidrotratamiento

Es el tratamiento de la remoción de heteroátomos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales presentes en diferentes fracciones de petróleo a través de tratamiento con  $H_2$  a temperatura y presiones altas en presencia de un catalizador heterogéneo. Este proceso es de gran importancia en el sector económico y ambiental, lo que impulsa la mejora continua de la calidad de los combustibles. El hidrotratamiento catalítico (HDT) es uno de los procesos más importantes dentro del esquema de la refinación del petróleo, que consiste en mezclar una fracción del crudo con una corriente de hidrogeno y hacerlos pasar a través de un lecho catalítico en condiciones adecuadas para la remoción de heteroátomos. Los catalizadores empleados para este proceso son variados

dependiendo de las propiedades químicas de las corrientes a tratar y las exigencias de los productos.

Dentro del proceso de HDT las reacciones que se realizan son: la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN), la hidrodesoxigenación (HDO), la hidrodesmetalización (HDM), la hidrogenación de aromáticos (HDA), la hidrogenación de olefinas (HGO), la hidrodesintegración, también conocida como hidrocraqueo catalítico [21]. En la Figura 2 se muestran los distintos tratamientos comprendidos en el HDT catalítico.

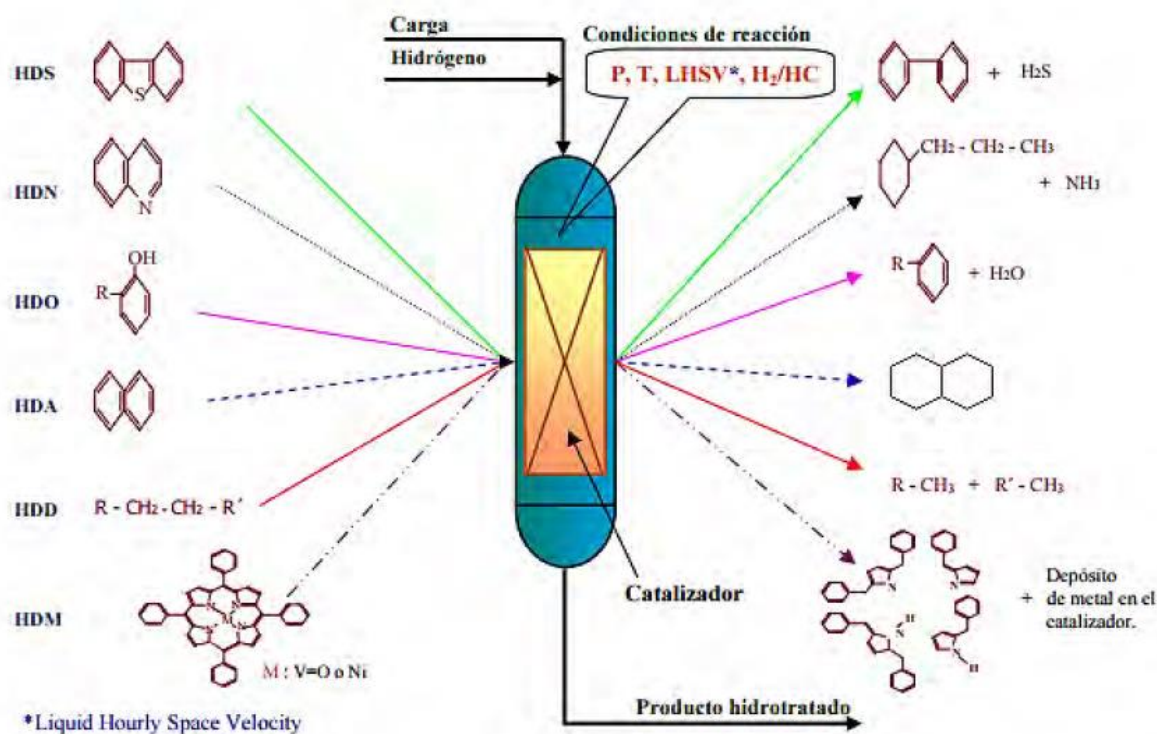


Figura 2. Distintos procesos de hidrotratamiento catalítico.

Las variables de operación del reactor de lecho catalítico para el proceso de hidrotratamiento son:

- Presión
- Temperatura
- Velocidad espacial (LHSV)
- Relación del consumo de hidrogeno por hidrocarburo ( $H_2/HC$ ).



## 2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso que se emplea para eliminar compuestos azufrados. Para los crudos como la mezcla mexicana, que tiene un alto contenido de azufre, se vuelve un tratamiento de gran relevancia.

Por lo general, las condiciones a las que se lleva a cabo este proceso son: temperaturas en el rango de 300 °C a 400 °C y presiones en el intervalo de 25-100 atm, bajo una atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo. Por lo general, los catalizadores empleados cuentan con MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> como fase activa, Ni o Co como promotor de la reacción, sobre un soporte de  $\gamma$ -alúmina[22].

Existen diferentes estrategias para la eliminación de azufre por medio de la reacción de HDS como lo ilustra la Figura 3. Estas estrategias dependen de las especificaciones ambientales y la de calidad necesarias para hacer del diésel y gasolina combustibles que puedan salir al mercado.



Figura 3. Estrategias para la eliminación de azufre por medio de HDS.

La dificultad para la remoción de compuestos azufrados aumenta conforme se tratan las fracciones de petróleo con un mayor punto de ebullición. Los compuestos azufrados tienen diferente reactividad que depende en gran medida de su estructura. Por lo que las fracciones ligeras de crudo, es decir; con bajos

puntos de ebullición presentan moléculas azufradas de tipo alifático (tioles, sulfuros, disulfuros) que requieren un menor costo energético para la remoción de este heteroátomo. Por el contrario, las fracciones de petróleo con un mayor punto de ebullición como la gasolina, el diésel, y la nafta ligera y pesada, contienen compuestos azufrados refractarios con una mayor dificultad para la remoción de azufre, por ejemplo, los tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos [23].

En la Figura 4 se muestra de manera cualitativa la relación entre la reactividad de los compuestos de azufre y el tamaño de la molécula. Además incluye información sobre las fracciones de petróleo que contienen diferentes compuestos de azufre, entre ellos refractarios.

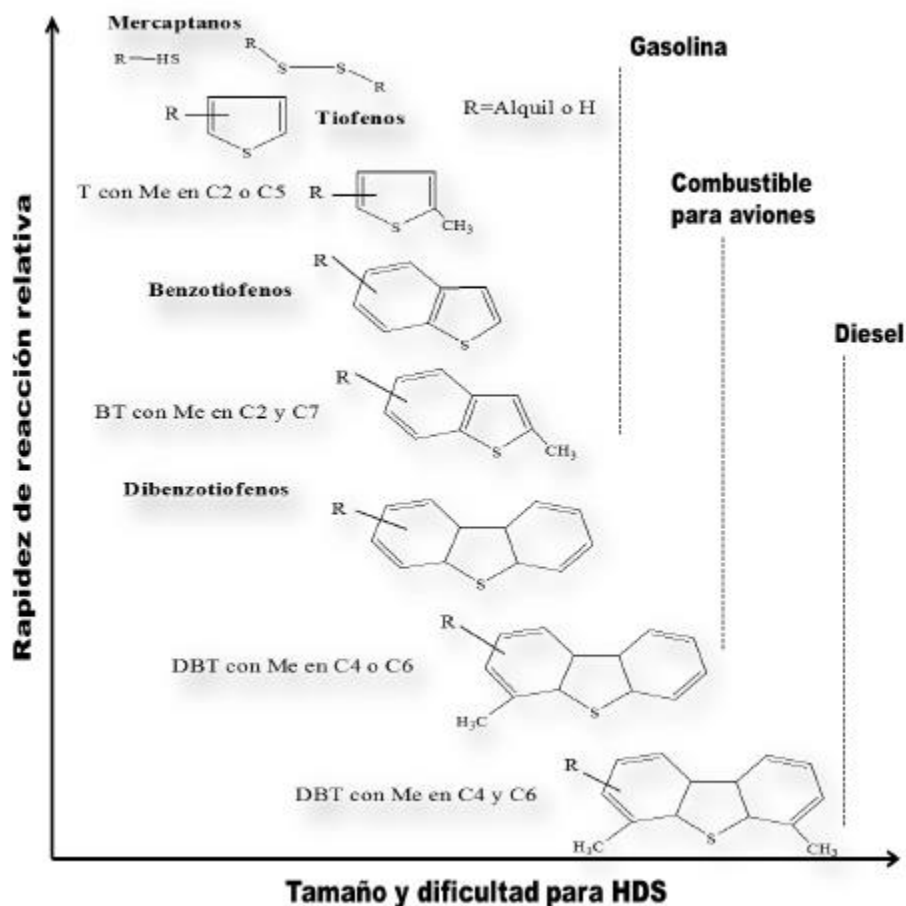


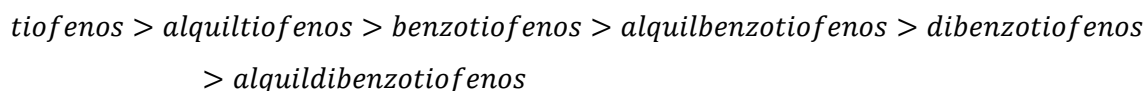
Figura 4. Relación de la reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración [23].

Existen diferentes tecnologías para realizar la eliminación de azufre como se presentan la Figura 3. Las técnicas se emplean con base en las propiedades de las fracciones de petróleo y en las especificaciones de los productos a la salida.

Es decir la HDS convencional se emplea en las fracciones ligeras de petróleo y las moléculas azufradas (tioles, sulfuros, disulfuros) presentes son removidas fácilmente. Sin embargo, conforme las moléculas que contienen azufre presentan estructura más compleja presentan inconvenientes en su tratamiento por HDS convencional. Por lo que es necesario realizar un tratamiento con catalizadores avanzados que presenten una mayor actividad o con un diseño de reactor más complejo con el objetivo de cumplir con las especificaciones del mercado y las normas ambientales.

Los compuestos de azufre con altos puntos de ebullición presentes en la fracción gasoleo de petróleo son los alquilbenzotiofenos y los alquildibenzotiofenos, los cuales son difíciles de remover por HDS convencional por ser compuestos refractarios y, por lo tanto, se requiere del proceso de hidrodesulfuración profunda, lo cual implica el uso de catalizadores de mayor actividad y condiciones de reacción más rigurosas.

El orden de la reactividad de los compuestos aromáticos de azufre presenta la siguiente tendencia:



### **2.3.1 Mecanismo de reacción de la HDS**

En la literatura se encuentra reportado que la eliminación de azufre de algunas moléculas azufradas como el dibenzotiofeno (Figura 5), ocurre a través de dos reacciones que se realizan en paralelo: (i) la ruta de hidrogenación y (ii) la ruta de la hidrogenólisis. En la ruta de hidrogenación, un anillo aromático se hidrogena, previamente a la eliminación de azufre, mientras que en la ruta de la hidrogenólisis, se rompe el enlace C-S por consecuencia del ataque directo del hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador en el átomo de azufre [24].

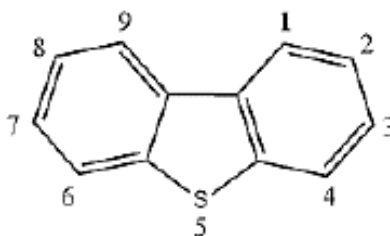


Figura 5. Molécula de dibenzotiofeno (DBT)

Bataille et al. [25] indica que la reacción de HDS de la molécula de DBT depende de dos pasos: (i) la adición de hidrógeno, (ii) el rompimiento del enlace C-S, estos pasos dependen de la naturaleza de los sitios catalíticos activos. Es decir, que un sitio correspondiente a la ruta de hidrogenación (HID) requiere una vacancia asociada con SH con un átomo de hidrogeno adsorbido a un átomo de Mo. Por otra parte, existen sitios asociados a dos vacancias asociadas a un azufre iónico, estos sitios promueven el rompimiento del enlace C-S por medio de la ruta de hidrogenólisis (DSD). Los diferentes sitios se ilustran en la Figura 6.

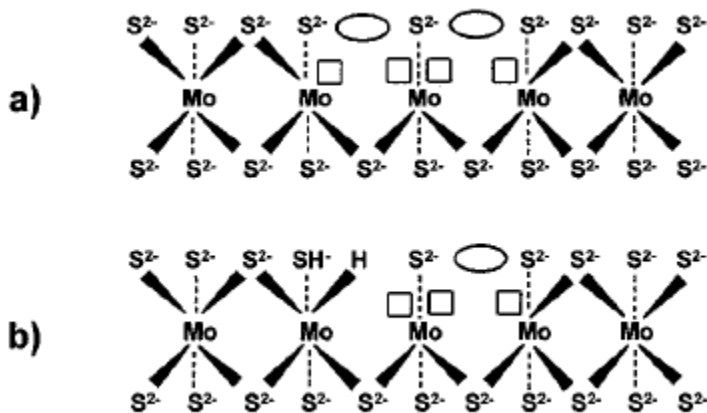


Figura 6. Representación de sitios activos: a) hidrogenólisis, b) hidrogenación [25].

Un sitio catalítico debe cumplir con las siguientes funciones:

(i) Para la adición de H<sub>2</sub>:

- Al menos una vacancia para adsorber el sustrato por medio de uno de los anillos aromáticos.
- Una vacancia para adsorber un átomo de hidrógeno por medio de un hidruro.
- Un átomo de S<sup>2-</sup> vecino para adsorber un hidrógeno.

(ii) Para el rompimiento del enlace C-S:

- Una vacante para adsorber el dihidro-, tetrahidro- o hexahidroidintermedio.
- Una vacante para "activar" (centro de tipo Lewis) y retener el átomo de azufre.
- Un átomo S<sup>2-</sup> que actúa como un sitio básico.

Como se muestra en la Figura 7, hay diferentes configuraciones de vacancias que promueven la ruta de hidrogenación (HID) o la ruta de hidrogenólisis (DSD). Estos centros catalíticos se encuentran en los bordes planos del cristal hexagonal de MoS<sub>2</sub>.

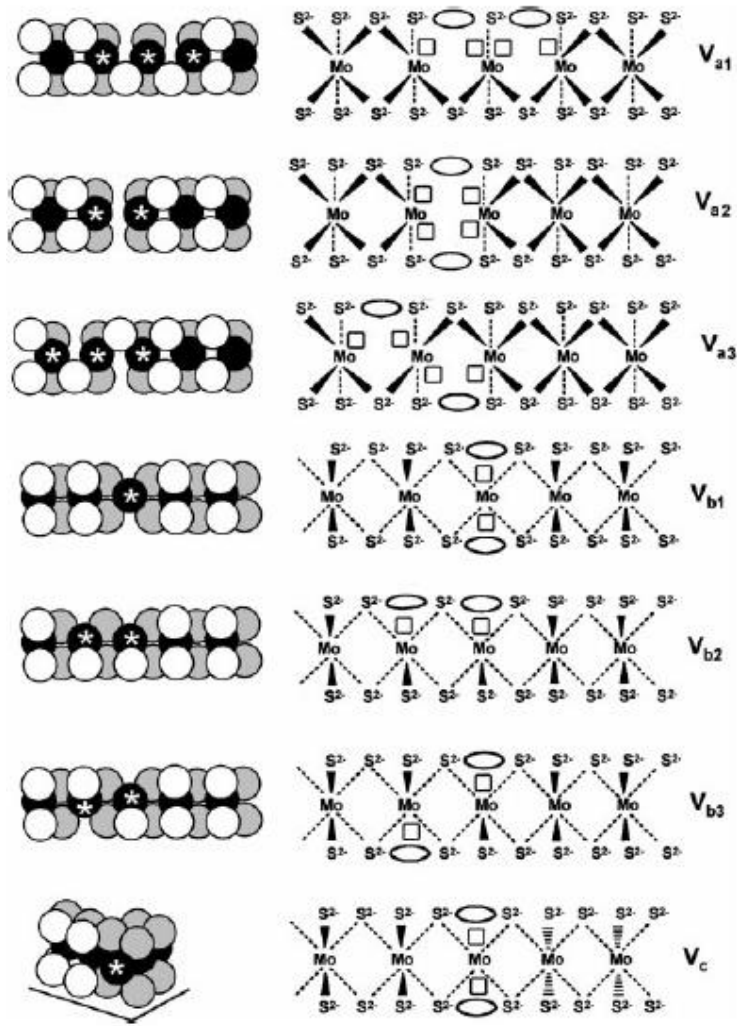


Figura 7. Esquema donde se muestran diferentes configuraciones de la fase activa [25].

Parte de la suposición es que el promotor disminuye la fuerza del enlace metal-azufre en el propio sulfuro [26] y aumenta la densidad electrónica sobre los átomos de azufre.

La siguiente Figura 8. muestra una representación del promotor Ni en la estructura del catalizador.

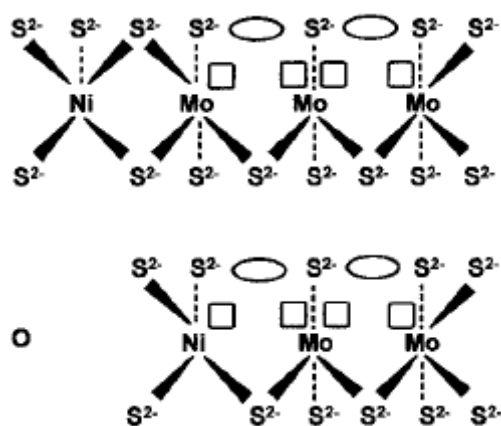


Figura 8. Representación de sitios activos (Mo), promotor (Ni) en la estructura del catalizador.

Por otra parte, el principal efecto del promotor es aumentar la relación entre la ruta de hidrogenólisis con respecto a la ruta de hidrogenación; es decir que el promotor influye en el efecto de aumentar la tasa de la vía de desulfuración directa. Esto es posible si se asume que la ruptura del enlace C-S se produce por medio de una eliminación como se muestra en la Figura 9.

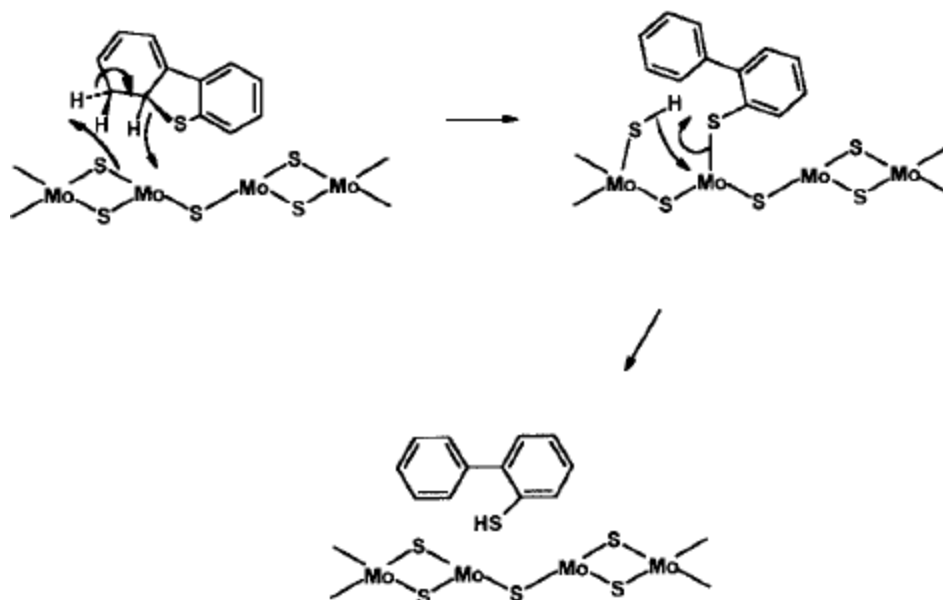


Figura 9. Mecanismo de la ruptura del enlace C-S por medio de la vía DSD en la fase activa MoS<sub>2</sub> [25].

La HDS de la molécula de DBT procede a través de dos vías: (i) desulfuración directa e (ii) hidrogenación las cuales involucran productos intermedios y finales que se enlistan en la Tabla IV.

Tabla IV. Lista de reactantes y productos de la reacción de HDS de la molécula de DBT.

<b>Molécula</b>	<b>Abreviatura</b>
Dibenzotiofeno	DBT
Tetrahidrodibenzotiofeno	THDBT
Hexahidrodibenzotiofeno	HHDBT
Ciclohexilbenceno	CHB
Diciclohexilo	DCH
Bifenilo	BF

Por lo siguiente, la desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD), consiste en la obtención de compuestos desulfurados sin la hidrogenación previa de los anillos aromáticos. En la molécula de dibenzotiofeno la ruta de DSD se lleva a cabo mediante la ruptura del enlace C-S para formar el producto bifenilo (BF). Sin embargo, la segunda ruta es la hidrogenación (HID), donde a diferencia de la DSD, se hidrogenan en primer lugar los anillos aromáticos en distintas etapas formando los productos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) para pasar a la ruptura del enlace C-S y formar el ciclohexilbenceno (CHB) para finalmente llegar al producto diciclohexilo (DCH), como lo muestra la Figura 10.



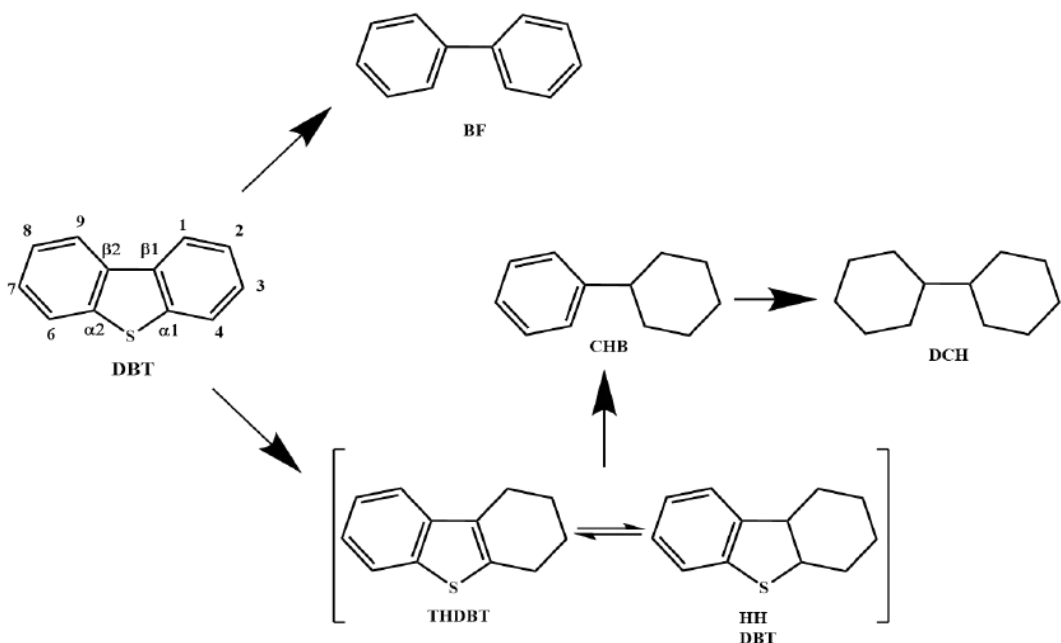


Figura 10. Esquema de reacción de HDS de la molécula DBT [27].

La reacción de la HDS ocurre de forma simultánea entre la ruta de desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID) para la molécula DBT. La tendencia por una ruta o la otra se estima calculando el cociente entre los productos que para este caso son el CHB y el BF, de tal manera que si el cociente es menor a uno se concluye que la ruta que es mayoritaria en el mecanismo es la DSD. Por otra parte, si el cociente tiene un valor mayor a uno se concluye que la ruta que tiene mayor presencia es la HID.

### 2.3.2 Los catalizadores de HDS

Los catalizadores usados para la hidrodesulfuración han sido desarrollados por varios años con la finalidad de remover moléculas azufradas de las corrientes de petróleo. El proceso de HDS se realiza a altas condiciones de temperatura y presión, bajo una atmosfera de hidrógeno en la presencia de un catalizador heterogéneo. Los catalizadores que se emplean en este proceso generalmente presentan una fase activa bimetálica sulfurada, donde los metales comúnmente usados como la fase activa son el Mo o el W, y los promotores son el Ni o el Co.

Estos catalizadores son soportados sobre materiales mesoporosos como la  $\gamma$ -alúmina, titania anatasa [27,30], materiales nano-estructurados como el SBA-15 "Santa Barbara Amorphous" [26], el MCM-41 "Mobil Composition of Matter Nº 41" [30–32], titano-silicato ETS-10 presentado en el trabajo de S. Ren et al. [33]. También las zeolitas son empleados como soporte como en el trabajo presentado por Solís et al. [34]. Con la finalidad de incrementar la actividad en la reacción de HDS, los catalizadores se sintetizan modificando sus propiedades texturales o químicas por medio del uso de nuevas disoluciones acuosas de precursores de Ni y/o Mo que son utilizadas en el método de impregnación incipiente húmeda para depositar la fase activa y el promotor en la superficie del soporte. En el proceso de elaboración de disoluciones acuosas de la fase metálica Ni y/o Mo se puede emplear agentes quelantes para la preparación de catalizadores con el fin de aumentar la estabilidad de las disoluciones de impregnación.

Existe una variedad de ácidos orgánicos empleados como agentes quelantes tales como el ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CyDTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA), ácido cítrico (AC) entre otros más que son utilizados para modificar las características la reacción de HDS bajo la presencia de un catalizador [35–38].

Por otra parte, el trabajo realizado por Cattaneo et al. [39] se estudió el efecto que ejercen un cierto número de agentes quelantes sobre catalizadores bimetalicos de níquel y molibdeno. Se notó un efecto llamado "protección" que consistió en evitar la coordinación tetraédrica de los iones de níquel y los grupos silanoles del soporte de  $\text{SiO}_2$ , dicho efecto está encaminado en aumentar la formación de sitios altamente activos para la reacción de HDS. Sin embargo, cuando se presentan concentraciones altas del agente quelante pueden interferir en el desempeño de la actividad catalítica.

En el trabajo [40], el ácido cítrico (AC) fue usado para mejorar la dispersión de la fase activa y prevenir la sulfuración de Co a bajas temperaturas. Esto llevó a un incremento de la actividad en el tratamiento de diesel comercial. Los catalizadores bimetalicos de NiMo soportados sobre  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , que fueron preparados con la adición de ácido cítrico o EDTA y sulfurados sin previa

calcinación, mostrarán una alta actividad catalítica en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno [41].

El ácido cítrico se emplea como agente quelante. El uso de esta especie implica un control estricto en las condiciones de experimentación, donde el pH presenta una delicada variable en la formación de especies de coordinación estables. Además, el uso del ácido cítrico modifica la morfología de la fase activa promoviendo una dispersión de las especies oxidadas sobre la superficie del soporte, influyendo en la actividad de las especies sulfuradas activas [42]. Por otra parte, el uso del ácido cítrico puede promover una débil interacción entre el metal y el soporte facilitando la reducción de las especies metálicas como se presenta en la literatura [43]. Además en los trabajos [42,44] fueron preparados una serie de catalizadores NiMo/SBA-15 usando una solución de impregnación (pH=9) con diferentes cantidades de ácido cítrico. Estos catalizadores fueron sulfurados sin previa calcinación y mostrarán alta selectividad en la ruta de la desulfuración directa (DSD) de la molécula DBT.

### **2.3.2.1 La fase activa de los catalizadores de HDS**

La fase activa de un catalizador es un elemento con las características catalíticas necesarias para efectuar una reacción química. La fase activa de catalizadores de HDS está compuesta por sulfuros de metales de transición. Estos metales poseen la propiedad de que sus orbitales "d" interactúen con los orbitales "p" del azufre para formar un enlace estable [45]. No obstante, la familia del grupo VIII que incluye elementos (Ru, Os, Rh, Pt y Pd) son capaces de tener una mayor actividad en la reacción de HDS como lo ilustra la Figura 11 [46]. Sin embargo, estos metales presentan una limitante económica para ser llevados a una escala industrial debido a su elevado costo. Es por ello que el W y el Mo son los metales mayormente utilizados en el proceso de eliminación de azufre por medio del proceso de HDS.

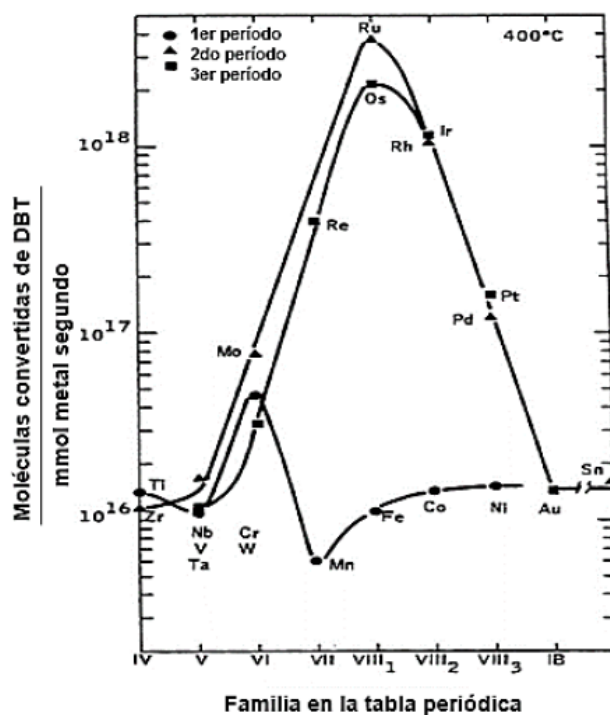


Figura 11. Curva de actividad de los sulfuros de diferentes metales de transición para la conversión de la molécula de DBT en la reacción de HDS [46].

El disulfuro de molibdeno  $\text{MoS}_2$  presenta las propiedades catalíticas necesarias para llevar a cabo la reacción de HDS, debido a su actividad relativamente alta, además de presentar resistencia al envenenamiento por el azufre [47].

Existen diferentes modelos que han sido usados para describir la estructura de la fase activa de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Como el modelo de Byskov et al. [35–37] que presentó un modelo de cadena que solo contenía un eslabón de S-Mo-S construido por dos prismas de  $\text{MoS}_6$ , mientras que por otra parte Raybaud et al., [38–42] usó un modelo que contiene dos hojas de S-Mo-S que presentan bordes de Mo y S intercalados alternados en la forma de un hexágono. Tanto el “modelo de cadena” y el “modelo de dos hojas” se repiten alternadamente de forma periódica a lo largo de direcciones perpendiculares a la superficie del cristal. Estos cristales contienen un número finito de átomos en forma de un hexágono, como se muestra en la Figura 12 [56], que contienen una sola capa de S-Mo-S, el cual fue propuesto por Kasztelan et al.

La configuración cristalina que presentan los cristales de  $\text{MoS}_2$  muestra una estructura formada por cationes de  $\text{Mo}^{4+}$  ubicados entre dos capas de aniones de  $\text{S}^{2-}$ , formando de esta manera una capa de  $\text{MoS}_2$ , donde cada átomo de Mo se coordina con seis átomos de azufre en la forma de un prisma trigonal [48]. La estructura del disulfuro de molibdeno presenta un papel protagónico en dos temas de gran importancia, el primero es la selectividad que presenta el catalizador y el segundo, es la actividad catalítica del material. La estructura del material es estable a condiciones de operación.

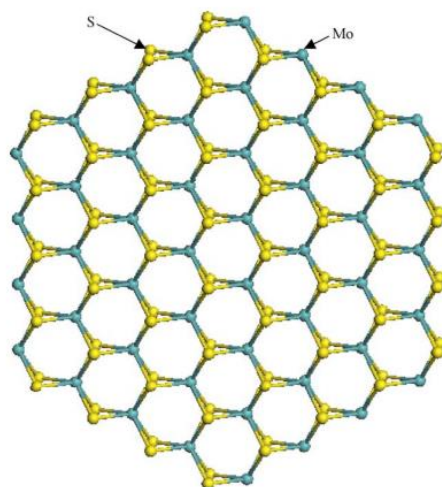


Figura 12. Estructura hexagonal de  $\text{MoS}_2$  que expone una arista de Mo y otra de S.

Las partículas de  $\text{MoS}_2$  forman capas de la misma especie, que se apilan una sobre otras. Otra teoría de los sitios activos de la HDS dice que las estructuras de  $\text{MoS}_2$  pueden ser de dos tipos: (i) la Fase I y (ii) la Fase II las cuales presentan una actividad catalítica diferente.

- (i) La Fase I se presenta en el momento en que la sulfuración no es completa y esto presenta una mayor interacción entre la fase metálica y el soporte, es decir: que las especies de Mo que no fueron sulfuradas presentan una interacción de tipo Mo-O-Al con el soporte de alúmina. Esta interacción con el soporte repercute en la dificultad de sulfurar completamente el Mo sobre la superficie del catalizador.
- (ii) La Fase II se muestra en el momento en el que el soporte interactúa pobremente con la fase metálica del catalizador, permitiendo que ocurra una sulfuración completa [45,46].

Los cristales de la fase activa se apilan dependiendo de las propiedades del soporte y los parámetros de preparación de los catalizadores. El primer parámetro comenta sobre la interacción de la superficie del soporte con óxidos metálicos y el segundo parámetro habla sobre el control en la experimentación en la fase de impregnación y calcinación de los catalizadores.

Los estudios de Chianelli et al. presentan un modelo de fase activa conocido como "rim-edge" (bordes y tapas) [59], en el cual, de acuerdo a lo presentado por el autor, la hidrogenólisis (DSD) se relaciona con los sitios "edge"; por otra parte los sitios "rim" se relacionan con dos de las rutas características de una reacción de HDS, la hidrogenólisis (DSD) y la hidrogenación (HYD). La morfología de los cristales juega un claro papel en la proporción de los sitios "rim-edge"; es decir que la longitud y altura de los cristales influye en la relación de ambos sitios. Esto juega un papel de gran importancia en el comportamiento del catalizador en reacción (Figura 13).

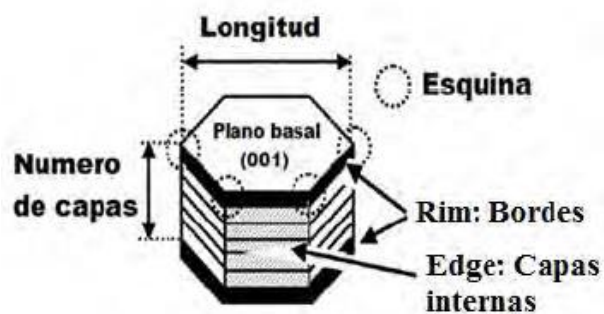


Figura 13. Representación gráfica del modelo "rim-edge" propuesto por Chianelli et al. [59].

### 2.3.2.2 El promotor

La reacción de HDS llevada a una escala industrial emplea catalizadores que presentan promotores como el Ni y el Co en la estructura de la fase activa. Los promotores son especies metálicas que se insertan en la estructura del catalizador en pequeñas cantidades previo a la sulfuración del catalizador. Estos a su vez presentan una influencia en la selectividad del catalizador, así como una mejora en la actividad catalítica del mismo. Respecto a lo presentado por S. Damnyanova y colaboradores [60], la adición de níquel lleva a la formación de especies octaédricas de iones  $Ni^{2+}$  los cuales son responsables de un incremento en la actividad catalítica de los materiales de NiMo con respecto a los catalizadores, donde el Mo es el único metal presente en el material. De acuerdo a la literatura, en el modelo "Ni-Mo-S" la fase activa  $MoS_2$  y el promotor Ni forman una fase mixta (Figura 14), donde la fase metálica del promotor se inserta entre los enlaces de azufre según el modelo propuesto por Topsøe et al. [61].

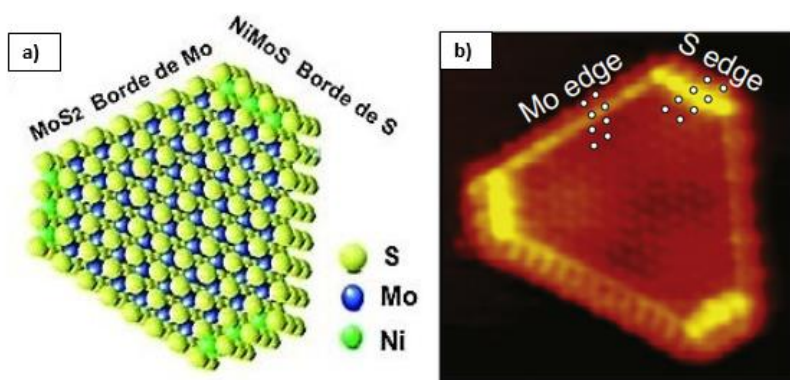


Figura 14. a) Representación gráfica de un cristal de NiMoS, b) Imagen obtenida por medio de microscopía de tunelaje de la vista superior de un cristal de NiMoS [61].

No obstante en la literatura se muestra un estudio de distintos promotores, [62] mostrando un abanico más amplio sobre especies metálicas empleadas con este fin. Entre las especies metálicas estudiadas fueron el Ni, Co, Fe y Cu, que se presentan como un caso de estudio con el fin de lograr un comparativo de los dopantes similares debido a que pertenecen a los últimos metales de transición

3d. Con base en la literatura se ha presentado que el Fe y el Cu tienen una ausencia o influencia contraproducente en el efecto de la actividad en la HDS [62]. No obstante, los estudios [62] presentan las especies metálicas "Me" que en combinación con el MoS<sub>2</sub> forman una fase "MeMoS" (Me = Fe, Co, Ni o Cu) capaz de incorporar en los bordes de las nano-partículas de MoS<sub>2</sub> de una sola capa. Este dopaje tiene una gran influencia en la morfología de los cristales de "MeMoS" como se presenta en la Figura 15 [63].

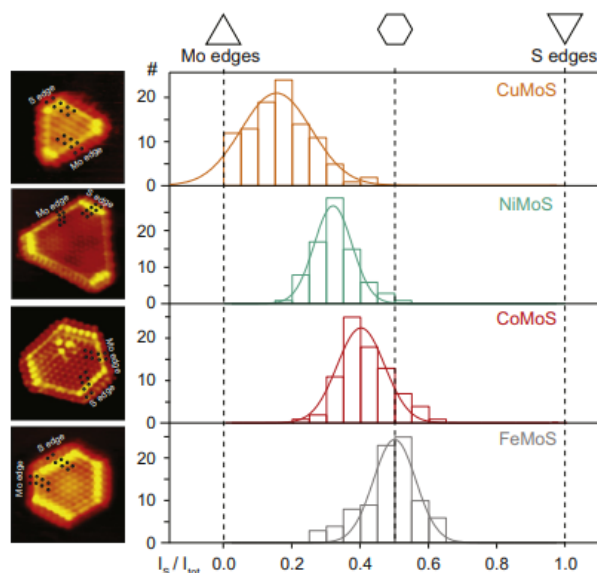


Figura 15. Efecto en la morfología de los cristales de MoS<sub>2</sub> por el dopaje con especies metálicas Fe, Co, Ni o Cu [63].

### 2.3.2.3 Efecto de los agentes quelantes

Los catalizadores heterogéneos empleados en la reacción de HDS son preparados de manera convencional siguiendo los siguientes pasos: (i) impregnación de las especies metálicas, (ii) calcinación y (iii) sulfuración de las especies metálicas. (i) La impregnación de las especies metálicas se lleva a cabo, generalmente por el método de impregnación incipiente húmeda que consiste en poner en contacto el soporte con una disolución del precursor en un determinado volumen de agua. Este volumen de agua debe ser el necesario para llenar los poros del soporte y así aproximarse a la dispersión de la disolución sobre toda la superficie del soporte.



Existen modificaciones en el método de impregnación incipiente húmeda, en el cual se adicionan agentes quelantes, como el ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido ciclohexanodiaminotetracético, ácido cítrico (AC), etilendiamina (EN), etc. con el fin de incrementar la solubilidad de los precursores metálicos en agua y evitar la formación de precipitados, como lo son, por ejemplo, las sales de Anderson.

Otha y colaboradores [64] mostraron en su trabajo el efecto de varios agentes quelantes en la formación de especies de Co-Mo, Ni-W, Ni-Mo, así como la interacción con el soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta investigación muestra que en ausencia de los agentes quelantes, los iones  $\text{Co}^{2+}$  pueden reaccionar con el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  o formar especies que son menos activas como  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Por otra parte, los iones  $\text{Co}^{2+}$  también interactúan libremente con el Mo e interfieren en la formación de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . En presencia de un agente quelante, como el EDTA, los iones de  $\text{Co}^{2+}$  forman complejos estables que permiten una mejor interacción con los iones de Mo y formación de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , así como poca o nula interacción con el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como lo muestra la Figura 16.

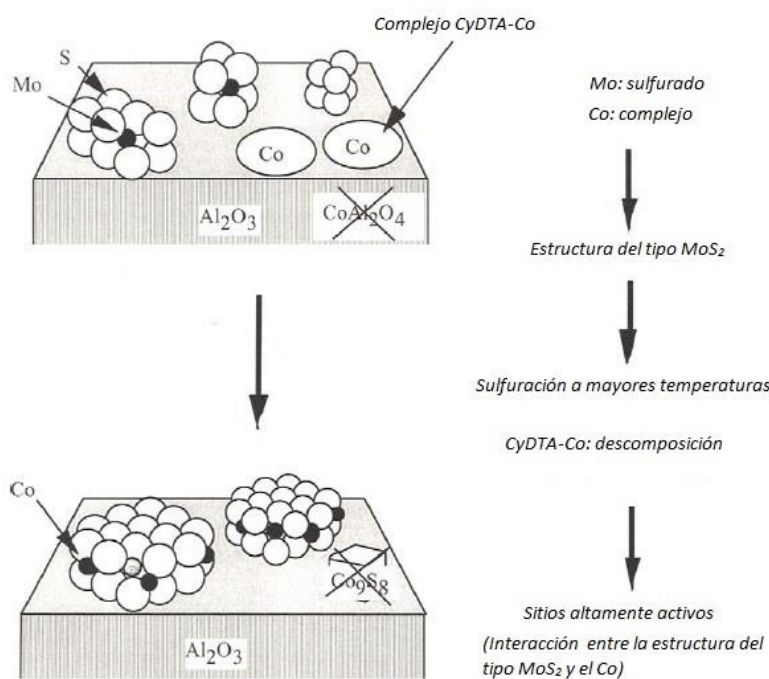


Figura 16. Esquema de formación de sitios en CyDTA-Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [64].

De esta manera, el uso de agentes quelantes permite que las especies metálicas se dispersen de mejor manera sobre la superficie del soporte permitiendo la formación de especies más activas y minimizando la interacción de la fase metálica con el soporte.

Los agentes quelantes no presentan el mismo efecto para todas las especies metálicas como lo mostró Shimizu y colaboradores [65], que evaluaron el efecto de los ligantes en catalizadores bimetálicos. Los resultados de la investigación muestran un incremento en la actividad en la reacción de HDS para los casos (a) y (b) (Figura 17) con respecto al catalizador que no fue preparado con algún ligante. Por otra parte, en el caso (c) (Figura 17) no se presentó cambio en la actividad del catalizador de NiMo con la adición de los ligantes.

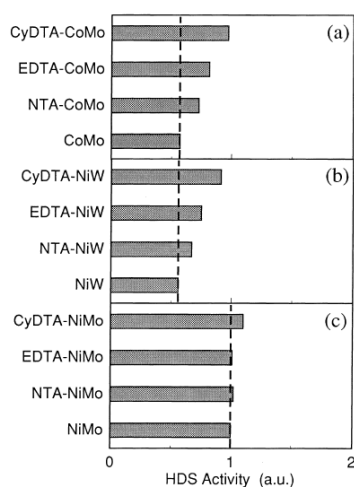


Figura 17. Actividad relativa de los catalizadores preparados con agentes quelantes en (HDS) de dibenzotiofeno [65].

El uso del ácido cítrico (AC) como agente quelante fue evaluado en diferentes etapas de síntesis de catalizadores [66], donde se siguieron diferentes caminos de síntesis llegando a la conclusión de que se ejerce una mayor actividad catalítica en la preparación, donde primeramente se colocó el ácido cítrico antes que los metales activos. Además la adición de esta especie no presentó alteraciones en la morfología de la fase activa. [67]

Los agentes quelantes son utilizados con el fin de mejorar la dispersión de las especies metálicas, optimizar las velocidades de sulfuración, reducir la interacción entre las especies metálicas y el soporte.

### 2.3.2.4 Los soportes

Un catalizador heterogéneo se compone de varias partes, una de ellas es el soporte que es un material que presenta poros que se pueden clasificar de acuerdo a la IUPAC en tres diferentes grupos con base en su diámetro, como se muestra en la Tabla V.

Tabla V. Tamaño de poro respecto a la IUPAC [68].

<b>Poro</b>	<b>Diámetro de poro (<math>D_p</math>)</b>
Microporo	$< 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} \leq D_p \leq 50 \text{ nm}$
Macroporo	$> 50 \text{ nm}$

Los poros pueden presentar una variedad de formas y morfologías tan diversas como lo ilustra la Figura 18.

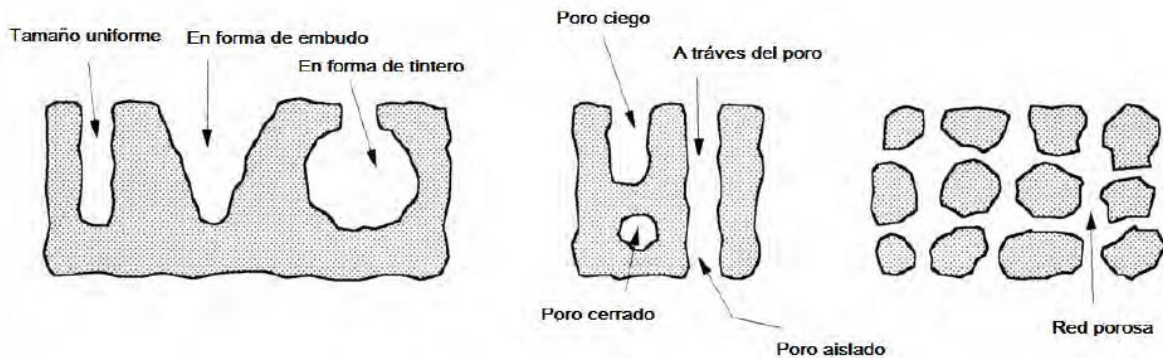


Figura 18. Diferentes tipos de poros [68].

Los soportes presentan diferentes comportamientos dependiendo de su composición química, diámetro de poro y morfología. Estos comportamientos se aprovechan en diferentes áreas de estudio debido a la habilidad que presentan en la adsorción de diferentes especies.

Existen una variedad de alúminas, pero principalmente la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es ampliamente usada como soporte en el campo de la catálisis heterogénea, porque posee fuertes centros ácidos de Lewis [69]. Adicionalmente, este material presenta una red porosa en su estructura, lo que le confiere atractivas propiedades texturales; es decir, que presenta una alta área superficial y un diámetro de poro adecuado para la reacción de HDS, así como también una alta estabilidad térmica y resistencia mecánica. Sin embargo, la actividad catalítica intrínseca (calculada por un átomo metálico) de los catalizadores soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es menor con respecto a catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe a que la titania, al presentar una menor fuerza de interacción con la fase metálica del catalizador, le confiere la propiedad de dispersar de mejor manera la fase metálica sobre la superficie del soporte, así como también la formación de óxidos que son fácilmente reducibles por medio de sulfuración para la formación de la fase activa del catalizador.

Por otra parte, tanto la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como la  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades de gran relevancia para la reacción de HDS. Es por ello se ha estudiado la mezcla de ambos materiales [69] en la formación de soportes híbridos con el fin de analizar su efecto sinérgico.

Los soportes híbridos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  que son una mezcla de ambos soportes, han sido estudiados [48,58,59] debido al potencial industrial de la alúmina en catalizadores de Mo promovidos por Ni o Co en el proceso de hidrodesulfuración de los componentes de azufre presentes en el petróleo. Con la intención de mejorar este proceso se ha estudiado la  $\text{TiO}_2$  debido al efecto de aumentar la reducibilidad de las especies de Mo y su actividad en la reacción de HDS [60–64] con respecto a los catalizadores de Mo soportados solamente en alúmina [77]. No obstante, los soportes de titania no cuentan con un sistema poroso adecuado [70], por lo que su área específica es mucho más pequeña que el área específica de la alúmina. Esta característica dificulta la formación de pellets o extruidos de titania [77], haciendo que el  $\text{TiO}_2$  utilizado como soporte en los catalizadores presente desventajas en la aplicación industrial.

Con respecto a los estudios presentados por C. Pophal y colaboradores [70], los grupos Al-OH son substituidos sobre la superficie de  $\gamma$ -alúmina en forma de Al-O-Ti. El hecho que las lecturas de los grupos Al-OH desaparezcan y que el decremento está relacionado a la carga de  $\text{TiO}_2$  indica que la titania se dispersa de buena forma sobre la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este hecho se ve directamente relacionado con las propiedades texturales de los materiales híbridos. Es decir, que al aumentar la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el área específica y el volumen de poro disminuyen como se puede apreciar en la Figura 19.

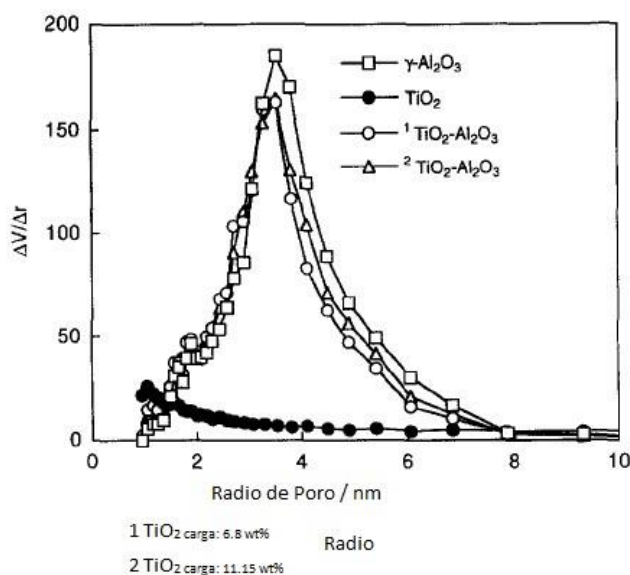


Figura 19. Distribución de tamaño de poro de los diferentes soportes estudiados por C.Pophal et al. [70].

No obstante la titania en combinación con la alúmina en un soporte híbrido ejerce un efecto que modifica la superficie del catalizador de tal manera que optimiza la formación de los óxidos precursores a través de la formación de estructuras de polimolibdeno con coordinación octaédrica de Mo y Ni [60].

La reducibilidad de las especies metálicas presenta un diferente comportamiento que depende de la interacción con el soporte, lo que lleva la formación de sitios activos en un cambio de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoS}_2$  mediante la sulfuración [78]. El número de sitios activos es mayor en soportes de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  comparado con un soporte puros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta razón provoca que exista una mayor actividad catalítica en materiales sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  como lo ilustra la Figura 20.

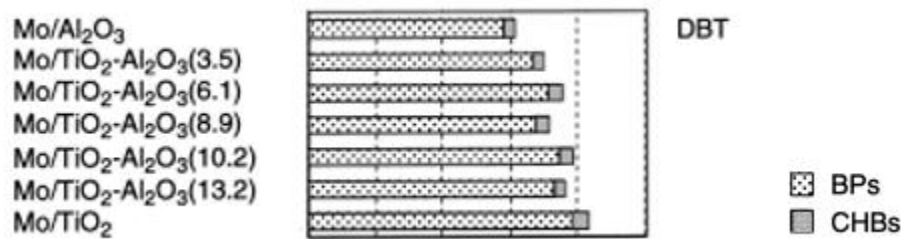


Figura 20. Conversión de HDS de la molécula DBT utilizando diferentes materiales híbridos. El número en paréntesis es el contenido de la TiO<sub>2</sub> en % en peso [71].

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo general**

El objetivo del presente trabajo consiste en la síntesis de una serie de catalizadores bimetálicos de NiMo preparados con ácido cítrico, soportados en materiales híbridos de alúmina-titania nanoestructurada de diferentes composiciones para estudiar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y determinar la composición óptima del soporte sintetizado.

#### **3.2 Objetivos particulares**

- Sintetizar y caracterizar los soportes híbridos de alúmina-titania en sus diversas composiciones químicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$ , donde  $\text{X} = 0, 20, 40, 60$  y  $100$  % en peso de titania).
- Sintetizar y caracterizar catalizadores de NiMo preparados con ácido cítrico soportados en alúmina-titania ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$ ).
- Realizar pruebas de actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en HDS de dibenzotiofeno.
- Estudiar el efecto de la composición del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores de NiMo en HDS.

## 4. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el trabajo experimental realizado para la síntesis de los diferentes soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$ , catalizadores de Mo promovidos por Ni, preparados con ácido cítrico, así como su caracterización. Por último, se realizaron las pruebas de actividad catalítica de cada uno de los materiales preparados en la reacción de HDS de DBT.

En la Figura 21 se muestra el diagrama general del procedimiento experimental realizado.

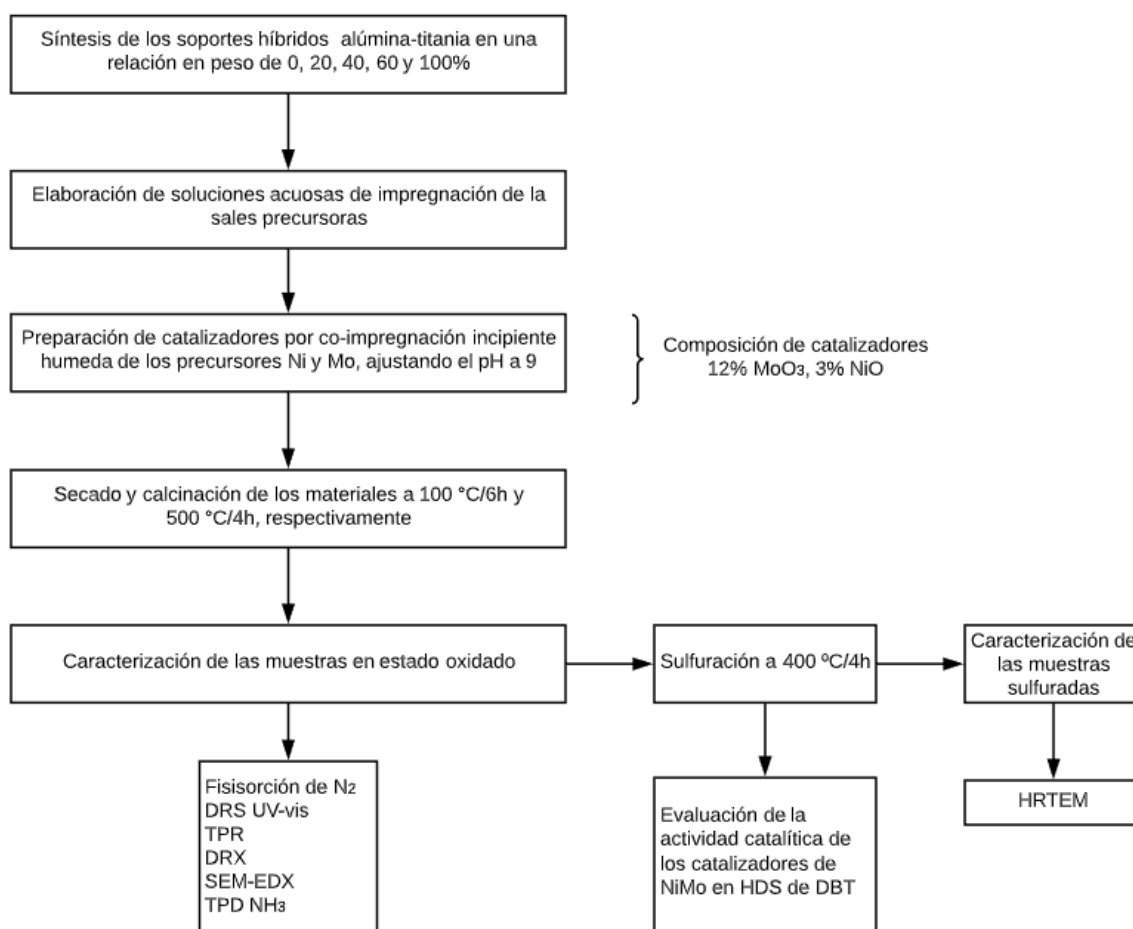


Figura 21. Diagrama general del desarrollo experimental realizado para la síntesis, caracterización y evaluación de los materiales.

### 4.1 Síntesis de los soportes



Primeramente, fueron sintetizados dos soportes puros de referencia: la  $\gamma$ -alúmina (A) y la titania anatasa (T). Posteriormente, se prepararon materiales híbridos de  $\gamma$ -alúmina y titania nanoestructurada de diferentes composiciones. En lo siguiente se describe la metodología que se utilizó para la síntesis de dichos materiales.

Para la síntesis de la  $\gamma$ -alúmina (A) se utilizó el siguiente procedimiento:

En primer lugar se preparó un gel conocido como "binder", que está constituido por 10 g de boehmita catapal B (Sasol), ácido fórmico al 5% en peso y agua desionizada. La pasta fue vertida en una jeringa seca, para ser extruida sobre una superficie de vidrio, en donde se dejó secar por 24 horas. Seguida de una calcinación a 500°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min obteniéndose la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para la síntesis del soporte de titania anatasa (T) se utilizaron 300 ml de NaOH 10 M y 13.5 g de TiO<sub>2</sub> en polvo (Sigma-Aldrich), los cuales se pusieron en agitación (300 rpm) en un vaso de teflón, manteniéndose por 20 horas a 140°C en la autoclave. Posteriormente, se puso a enfriar la mezcla, seguido de una serie de 3 lavados con H<sub>2</sub>O desionizada, un filtrado al vacío y por último se puso a secar el soporte a 120°C por 6 horas a 1°C/min.

Una vez obtenidos los trititanatos sódicos se utilizaron 12 g de éste para la síntesis de los nanotubos de trititanato protónico. Se preparó primeramente una solución 0.1 M de HCl y por cada 2 g de los nanotubos sódicos se utilizaron 100 ml de la solución anterior con lo cual se realizaron los intercambios catiónicos entre el sodio y el hidrógeno. Acto seguido, se filtraron al vacío, se lavaron con agua desionizada y fueron secados a temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente se secaron a 120°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min, obteniendo los trititanatos protónicos.

### **Síntesis de soportes híbridos de $\gamma$ -alúmina (A) y titania anatasa (T)**

Los soportes híbridos fueron preparados usando el método de peptización de boehmita Catapal B como fuente de  $\gamma$ -alúmina (A) [31]. Así mismo se utilizó la titania nanoestructurada como precursor de titania anatasa (T). Se sintetizaron

2 g de cada soporte híbrido, modificando la cantidad de precursor de titania en boehmita Catapal B de acuerdo con la relación en % peso deseado. La nomenclatura utilizada para estos materiales se presenta en la Tabla VI.

Tabla VI. Nomenclatura empleada para referirse a los soportes sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
<b>Soportes individuales</b>	
<b>A</b>	Material de referencia de $\gamma$ -alúmina
<b>T</b>	Material de referencia de titania anatasa
<b>Soportes híbridos</b>	
<b>AT20</b>	Material híbrido de alúmina-titania con 20% en peso de $\text{TiO}_2$
<b>AT40</b>	Material híbrido de alúmina-titania con 40% en peso de $\text{TiO}_2$
<b>AT60</b>	Material híbrido de alúmina-titania con 60% en peso de $\text{TiO}_2$

Los soportes híbridos de alúmina-titania se prepararon en 3 diferentes composiciones:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{X})$ , donde X = 20, 40, 60 % en peso de titania. Al mezclar los dos soportes se formó una pasta que fue vertida en una jeringa, para ser extruida sobre una superficie de vidrio, en donde se dejó secar por 24 horas. Continuando el proceso, los soportes fueron sometidos a calcinación con una rampa de calentamiento de: 3 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 500 °C por 2 horas. Al concluir el tratamiento térmico los soportes híbridos fueron triturados y tamizados con la finalidad de lograr un tamaño de partícula homogéneo que no obstruya el plato poroso del reactor. El tamiz que fue utilizado está en el intervalo de 105 a 149  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores de NiMo fueron sintetizados siguiendo el método de impregnación incipiente húmeda. La carga metálica nominal de los materiales fue de 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO<sub>3</sub>. Las siguientes sales fueron utilizadas como precursoras: heptamolibdato de amonio,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (Merck, 99%), y nitrato de níquel, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Baker).

Tabla VII . Nomenclatura utilizada para referirse a los catalizadores sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
Catalizadores de referencia	
<b>NiMoAC/A</b>	Catalizador de Ni y Mo soportado en $\gamma$ -alúmina
<b>NiMoAC/T</b>	Catalizador de Ni y Mo soportado en titania
Catalizadores soportados en materiales híbridos	
<b>NiMoAC/AT20</b>	Catalizador de Ni y Mo soportado en material híbrido AT20
<b>NiMoAC/AT40</b>	Catalizador de Ni y Mo soportado en material híbrido AT40
<b>NiMoAC/AT60</b>	Catalizador de Ni y Mo soportado en material híbrido AT60

Para la preparación de catalizadores, primero se elaboró la solución acuosa de las sales precursoras (heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel), a la cual le fue adicionado ácido cítrico como agente quelante, ajustando el valor de pH a 9.

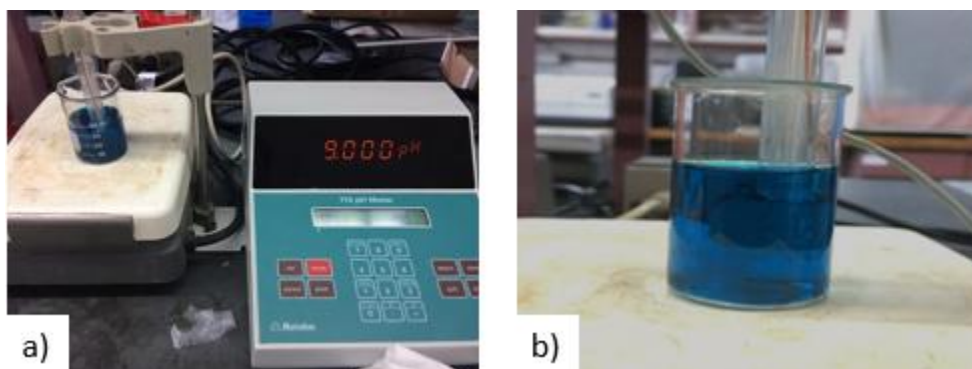


Figura 22. Control del pH en la preparación de la disolución utilizando ácido cítrico como agente quelante, b) Solución de impregnación para soporte AT20

Los soportes se impregnaron tomando la cantidad específica del volumen de impregnación, con la intención de que la solución acuosa se incorpore en los poros de los soportes (Figura 23). Para ello se determinó de manera experimental el volumen de impregnación de los cinco soportes tomando 1 g de cada material y por goteo se midió la cantidad de agua desionizada suficiente para humedecer los poros del soporte.



Figura 23. Soporte AT20 impregnado.

Los cálculos para la preparación de los catalizadores se encuentran en el Anexo 1.

Como paso siguiente después de la impregnación de los materiales, éstos se dejaron secar por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, los

catalizadores soportados en materiales individuales e híbridos fueron secados y calcinados usando las condiciones mostradas en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Rampas de calentamiento utilizadas en la preparación de los catalizadores.

<b>No. rampa</b>	<b>Velocidad de calentamiento (°C/min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
1	1	100	6
2	3	500	4

### 4.3 Técnicas de caracterización

#### Fisorción de N<sub>2</sub>

El análisis de las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores se realizó en un equipo 3-FLEX de Micrometrics. Los materiales fueron preparados por medio de la técnica de desgasificación en un equipo Smart Prep de Micrometrics, la cual consiste en someterlos a una temperatura de 270 °C por 5 horas en una corriente de nitrógeno que ejerce una limpieza de la superficie de las muestras.

Posteriormente con los datos de fisorción de N<sub>2</sub>, fueron calculados las propiedades texturales como distribución de tamaño de poro y el área BET ( $S_{BET}$ ). La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> fue obtenida al ejercer un vacío a una presión menor a los 5  $\mu\text{m Hg}$  a una temperatura de 77 K e introduciendo pulsos de N<sub>2</sub> en el intervalo de presiones relativas  $P/P_0$  de 0-0.99, donde P es la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas y  $P_0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de 77 K.

## **Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)**

Con respecto a los soportes, la técnica de DRS UV-Vis sirvió para conocer la coordinación de las especies de  $Ti^{4+}$ , así como también el grado de aglomeración de  $TiO_2$  en los materiales. Para el caso de los catalizadores, los espectros de DRS pueden relacionarse con la coordinación y el grado de aglomeración de las especies de  $Mo^{6+}$  y  $Ni^{2+}$  que fueron incorporadas al soporte. La técnica de DRS brinda información de forma cualitativa sobre el orden de mayor o menor dispersión de las especies de  $Mo^{6+}$  entre las muestras. Las que absorben a menor longitud de onda se asocian con especies con un mayor grado de dispersión y viceversa. La posición de la banda de absorción se encuentra relacionada con el grado de aglomeración de las especies de  $MoO_3$  y  $NiO$ .

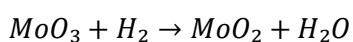
Con los datos obtenidos a través de la técnica DRS fueron calculados los valores de energía de borde de absorción ( $E_g$ ) por medio de la función de Kubelka-Munk (SKM). Para esto se realiza la gráfica  $(F(R) h\nu)^2$  en función de la energía en eV (como se muestra en el Anexo 2), donde  $F(R)$  es la función SKM, que se obtiene por medio de la técnica DRS,  $R$  es el cociente entre la intensidad relacionada por la muestra de un patrón no absorbente,  $h$  es la constante de Planck ( $4.1357 \times 10^{-15}$  eV $\times$ s) y  $\nu$  es la frecuencia calculada [68].

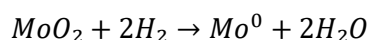
El equipo que se utilizó para realizar las pruebas de DRS UV-vis fue un espectrofotómetro Cary 100 de la marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis usando tetrafluoroetileno como referencia. El intervalo de longitud de onda en que se adquirieron los espectros de las muestras fue de 200-800 nm.

## **Reducción a temperatura programada (TPR)**

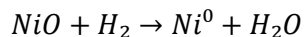
Esta técnica de caracterización de catalizadores sólidos permite obtener termogramas de reducción como resultado del monitoreo del consumo de  $H_2$  por las especies oxidadas y conocer la temperatura a la que estas especies se reducen. La reducción de las especies oxidadas del presente trabajo se realiza de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Reducción del  $MoO_3$ :





Reducción del NiO:



El equipo utilizado fue un AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica. Se hizo pasar un flujo de 50 mL/min de una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> en la proporción 90%/10% mol/mol con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 1000 °C. Como tratamiento previo las muestras fueron sometidas por 2 horas a 400 °C para lograr la completa formación de especies oxidadas.

### **Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)**

La técnica de TPDA se utilizó para caracterizar la acidez de los catalizadores. Para los análisis de TPDA se usó el equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics. Previamente a la adsorción de amoníaco, los materiales fueron pretratados a 500 °C por 30 min en un flujo de helio con el objetivo de eliminar la humedad y otras impurezas. Posteriormente, las muestras fueron enfriadas a 120 °C para exponerlas a una mezcla de NH<sub>3</sub>/He (90%/10% mol/mol y 20 mL/min) por 30 min. Posteriormente, las muestras se purgaron con helio y la temperatura fue elevada a 500°C con la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Por medio de esta técnica se obtuvieron los patrones de difracción correspondientes a las fases cristalinas que se encuentran en los soportes y catalizadores. El equipo que se empleó para la DRX de polvos fue SIEMENS D5000, a 35 kV y 30 mA con radiación CuK<sub>α</sub> (λ=1.5406 Å). El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° (2θ) con una velocidad de 1° (2θ)/min.

### **Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)**

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy por sus siglas en inglés) proporciona información sobre la morfología y topografía de la superficie de los soportes y catalizadores, además de un análisis de la composición química de los anteriores. Para obtener esta información se realiza la incidencia de un haz de electrones de alta energía sobre la superficie del sólido, de tal manera que al momento en que impactan en la superficie se producen distintos tipos de señales como de electrones retro-dispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías. Todas las señales se utilizan en el estudio de superficie. No obstante, las energías más usuales son las que corresponden a los electrones retro-dispersados y secundarios.

El equipo utilizado fue el microscopio JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

### **Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

La técnica HRTEM fue empleada para la caracterización de los soportes de titania y alúmina, proporcionando información sobre su estructura y morfología. Los catalizadores sulfurados fueron sometidos a la prueba de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en el equipo JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Durante el procedimiento de caracterización se tomó una muestra estadística de aproximadamente 100 micrografías de diferentes regiones de la muestra con el objetivo de obtener las distribuciones de longitud y apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> en cada material.



## Activación de los catalizadores

Los catalizadores NiMo/A, NiMo/AT20, NiMo/AT40, NiMo/AT60 y NiMo/NT fueron sometidos a un proceso de sulfuración con el fin de obtener la fase activa de MoS<sub>2</sub>.

En primer lugar, se pesaron 0.15 g de catalizador (previamente secado a 100 °C) para ser colocado en un reactor tubular "U" de vidrio (Figura 24), en que se introdujo una corriente de N<sub>2</sub> por 15 minutos a una temperatura de 150 °C con el objetivo de introducir una atmósfera inerte. Una vez terminado el procedimiento anterior, se cambió el flujo de gas a una corriente de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% volumen de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 20 mL/min, que se mantuvo a una temperatura de 400 °C por 4 horas.

Al final del proceso, el sólido toma una coloración negra debido a la formación de las especies sulfuradas de MoS<sub>2</sub> y NiS<sub>2</sub>. Para evitar que el catalizador activo se oxide, se mantiene en una atmósfera de N<sub>2</sub> dentro del reactor hasta el momento de la prueba de actividad.

Las ecuaciones que describen la activación del catalizador son las siguientes:

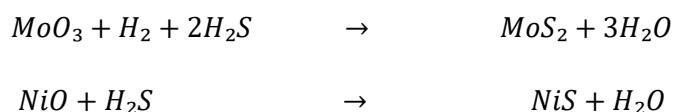


Figura 24. Reactor tubular en forma de "U" empleado para la activación de los catalizadores.

## Pruebas de evaluación catalítica

Los catalizadores previamente sulfurados fueron evaluados en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT). Para ello se ocupó una disolución de 1300 ppm de S (azufre) de DBT en hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, Aldrich, 99%).

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes, con una masa de catalizador de 0.15 g y 40 mL de la disolución antes mencionada a una presión de hidrógeno de 7.5 MPa con una agitación constante y una temperatura de 300 °C, durante 8 horas.

Las muestras recolectadas cada hora fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar HP-1 no polar de metilsiloxano (50 m x 0.32 mm de diámetro interno y un espesor de película de 0.52 μm). La recolección de datos fue cada hora para dar un seguimiento de la conversión de los reactivos y el porcentaje de formación de productos. El porcentaje de conversión se calculó de la siguiente manera:

$$Conv_{DBT}(\%) = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) (100) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de DBT y C es la concentración en los diferentes tiempos de reacción (t, h).

La constante de velocidad ( $k_{DBT}$ ) fue calculada asumiendo que la reacción de HDS es de pseudo-primer orden, donde:  $k$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden expresada en (h<sup>-1</sup>) ó (L s<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>),  $X$  es la conversión del DBT y  $t$  el tiempo de reacción (h).

$$k = -\frac{1}{t} \ln (1 - X) \quad \text{Ecuación 2}$$

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

#### Soportes

A continuación (Figura 25) se muestran las micrografías de los soportes sintetizados. Las imágenes que corresponden a los materiales híbridos AT20, AT40, AT60 se muestran en la Figura 25 (b), (c), (d), respectivamente. Adicionalmente se pueden apreciar partículas dispersas sobre la superficie con forma irregular, este comportamiento podría ser atribuido al efecto del tratamiento térmico.

En la imagen (a) presenta un soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), así como la imagen (e) presenta un soporte de TiO<sub>2</sub> (T), estos dos últimos son soportes puros.

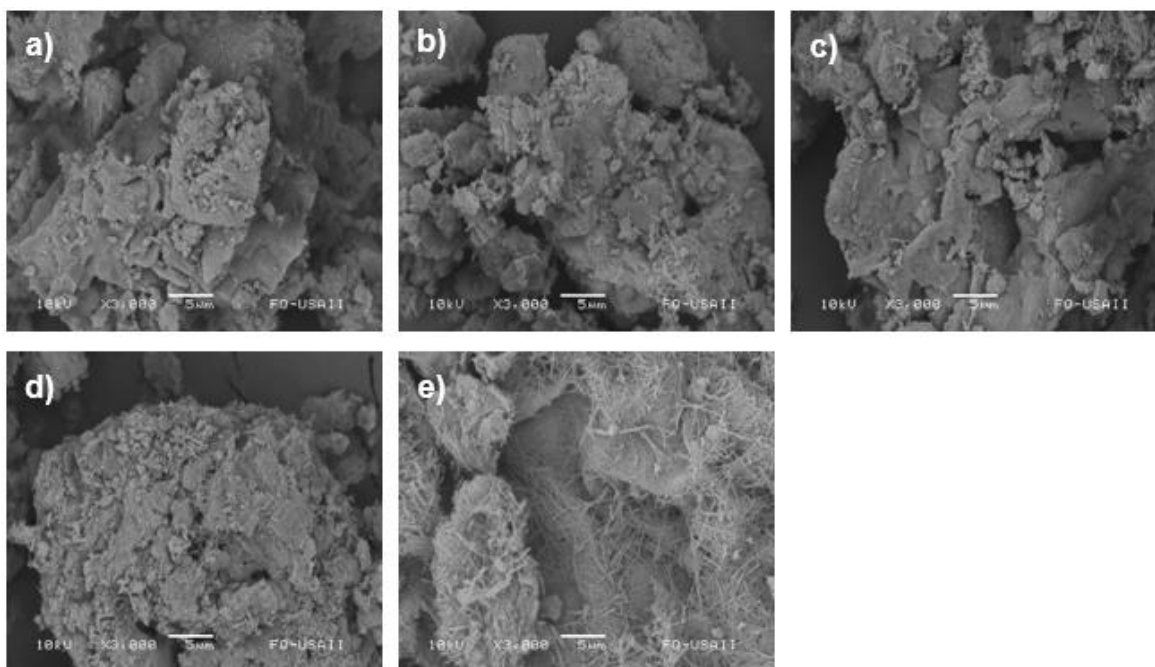


Figura 25. Imágenes de SEM de los soportes sintetizados: a)  $\gamma$ -alúmina, b) AT20, c) AT40, d) AT60, e) TiO<sub>2</sub>.

A continuación, en la Figura 26 se presentan micrografías de los catalizadores sintetizados, donde se puede observar la distribución de las fases metálicas en los materiales.

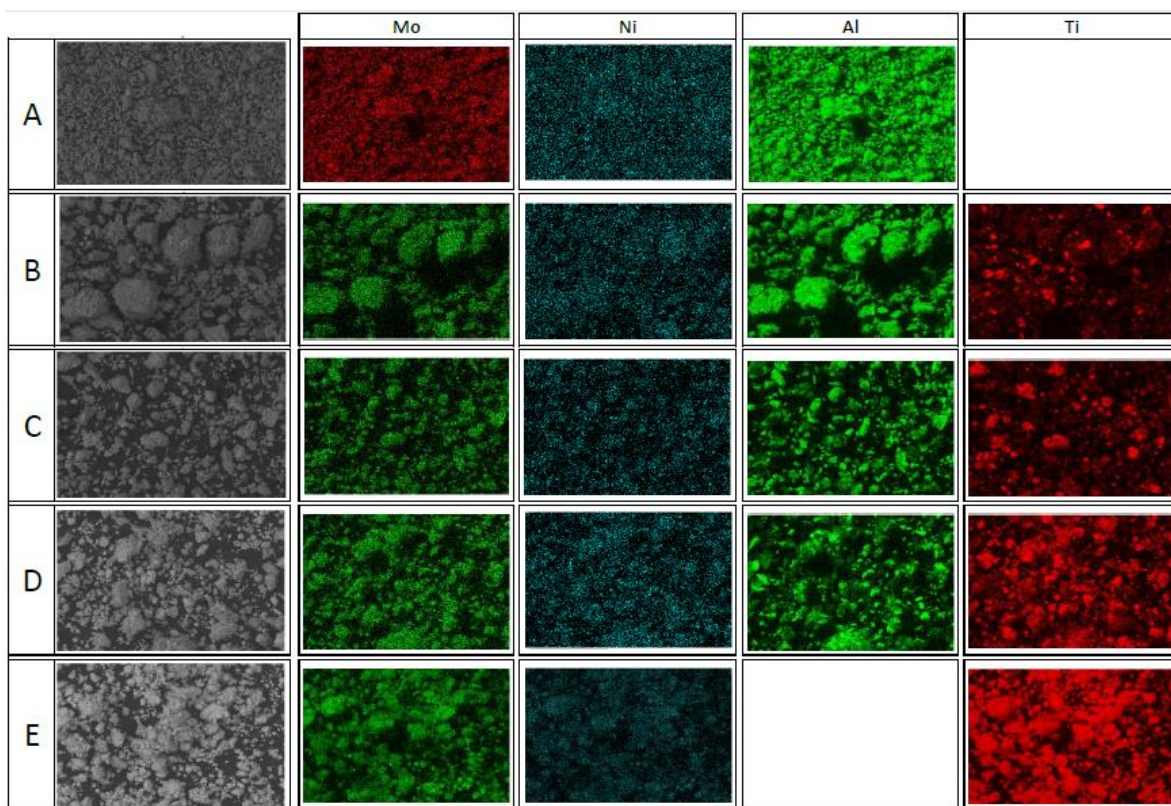


Figura 26. Imágenes obtenidas por medio de SEM-EDX de los catalizadores. (A) NiMoAC/ $\gamma$ -alúmina, (B) NiMoAC/AT20, (C) NiMoAC/AT40, (D) NiMoAC/AT60, (E) NiMoAC/TiO<sub>2</sub>.

Para los cinco materiales que fueron impregnados con Mo y Ni se puede apreciar una buena dispersión de la especies metálicas sobre los soportes. La buena dispersión de las especies metálicas podría ser atribuida a la adición del ácido cítrico.

Adicionalmente, en las filas: A, B, C, D y E (Figura 26), en la columna de Ti se aprecia un aumento en la intensidad de la señal directamente proporcional a la carga de titania anatasa en los valores 0, 20, 40, 60 y 100% en peso. Por otra parte, en las filas: A, B, C, D y E, en la columna de Al se aprecia un decremento en la intensidad de la señal de acuerdo a la disminución de la carga de la  $\gamma$ -alúmina.

## 5.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

### Soportes

Por medio de la técnica de fisisorción de nitrógeno se determinaron las propiedades texturales de los soportes, así como de los catalizadores. Los materiales sintetizados presentaron una isoterma tipo IV (materiales mesoporosos) con respecto a la clasificación de la IUPAC [68].

De acuerdo con la Figura 27 para los soportes puros, el material  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó la histéresis tipo H2, que es característica de materiales con poros con forma de cuello de botella de tamaño irregular. El soporte de titania pura (T) presentó la histéresis tipo H3 que tiene la propiedad de pertenecer a aglomerados que forman poros en forma de rejilla de tamaño irregular. Para los materiales híbridos se puede identificar que adsorbieron un volumen mayor de N<sub>2</sub>. Estos materiales presentan un ciclo de histéresis compuesto por H2, similar a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por H3 característico de titania. Se puede identificar una tendencia en el comportamiento del ciclo de histéresis conforme al aumento de la carga de TiO<sub>2</sub> que se presenta más semejanza al tipo de histéresis H3 [68].

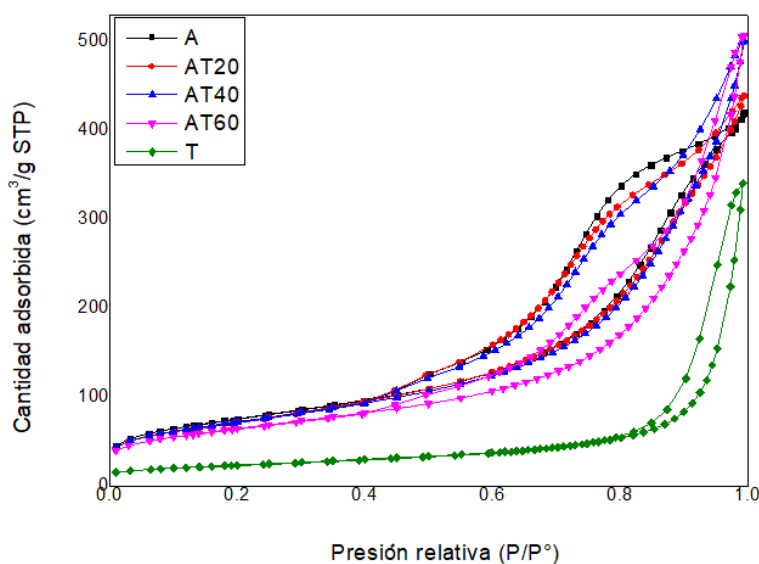


Figura 27. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes sintetizados.

En la Figura 28 se muestran las distribuciones de tamaño de poros de adsorción de los materiales sintetizados. El material de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene una distribución de tamaño de poros monomodal centrada en  $130 \text{ \AA}$  (Figura 28), que se atribuye a un tamaño interno de poros en forma de tintero. El material de  $\text{TiO}_2$  de igual manera presenta una distribución de poros monomodal, pero centrada en  $400 \text{ \AA}$  que se puede atribuir a los espacios entre los aglomerados de las partículas de titania.

En los materiales híbridos se puede identificar un comportamiento diferente. Para el material AT20 la distribución de poros sigue siendo monomodal centrada en  $135 \text{ \AA}$ . Sin embargo, se puede identificar una disminución en el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido respecto al material de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 28). Este comportamiento se puede atribuir a la carga de 20% en peso del soporte de titania. En los materiales AT40 y AT60 se identifican distribuciones de poro bimodales. Dicho comportamiento puede atribuirse al aumento de la carga de  $\text{TiO}_2$  a 40% y 60%, respectivamente, lo que genera un aumento en e los espacios entre aglomerados de titania representado en el pico ancho localizado en el intervalo aproximado de  $250$  a  $1100 \text{ \AA}$ . Así mismo, se observa un aumento de dicho hombro con el porcentaje de titania incorporado en el soporte.

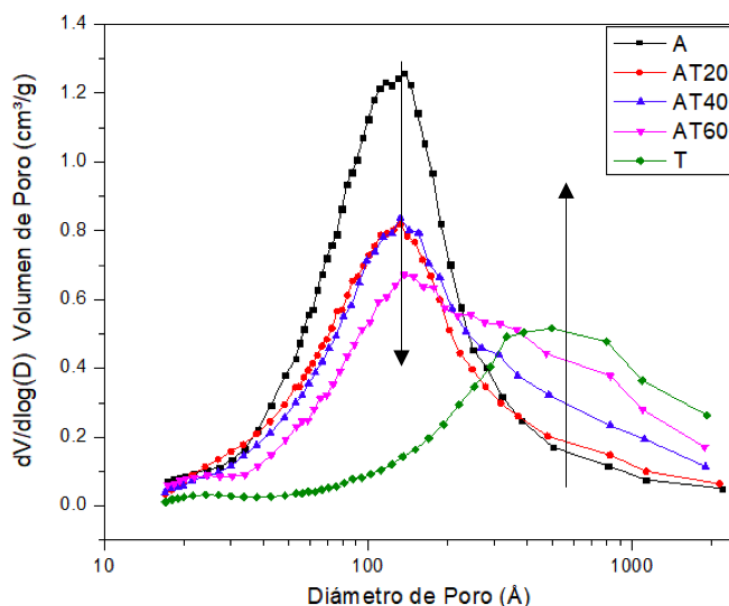


Figura 28. Distribuciones de tamaño de poros de adsorción para los soportes.

En la Tabla IX se muestran las propiedades texturales de los soportes sintetizados.

El soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta el valor más alto en área superficial ( $S_{BET}$ ). Conforme la carga del TiO<sub>2</sub> aumenta, el valor de  $S_{BET}$  disminuye como en el caso de los materiales híbridos. Es decir, para el AT20 el valor del área superficial disminuyó en un 3%, en el material AT40 disminuyó en un 4% y finalmente para el material AT60 disminuyó en un 14% con respecto al soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de TiO<sub>2</sub> que es el material de área superficial más baja que la de alúmina. Esta conclusión se confirma con el hecho, que el área de los soportes híbridos disminuye conforme aumenta la cantidad de titanía. El soporte de TiO<sub>2</sub> (T) presentó un área superficial más baja de la serie de materiales sintetizados.

Tabla IX. Propiedades texturales\* de los soportes sintetizados.

<b>Soporte</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>V_p</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b><math>D_p</math> (Å)<sup>c</sup></b>
<b>A</b>	267	0.64	96
<b>AT20</b>	259	0.67	104
<b>AT40</b>	256	0.76	120
<b>AT60</b>	228	0.78	136
<b>T</b>	82	0.52	252

$S_{BET}$ , Área superficial específica calculada por el método BET,  $V_p$ , Volumen de poro,  $D_p$ , Diámetro de poro.

## Catalizadores

La presencia de las especies oxidadas de Mo y Ni depositados en los soportes por el método de co-impregnación incipiente húmeda no presentó un cambio significativo en la forma de las isothermas de los materiales, como lo ilustra la Figura 29. Es decir que los catalizadores conservaron la forma de la isoterma tipo IV, y para la familia de los materiales híbridos un tipo de histéresis es intermedio entre H2 y H3, y para el catalizador soportado sobre  $\text{TiO}_2$  la histéresis es H3 y para el catalizador soportado en alúmina es H2. Sin embargo, se aprecia que el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen de poro ( $V_p$ ) y el diámetro de poro ( $D_p$ ) se vieron disminuidos en comparación a los soportes originales (Tabla X).

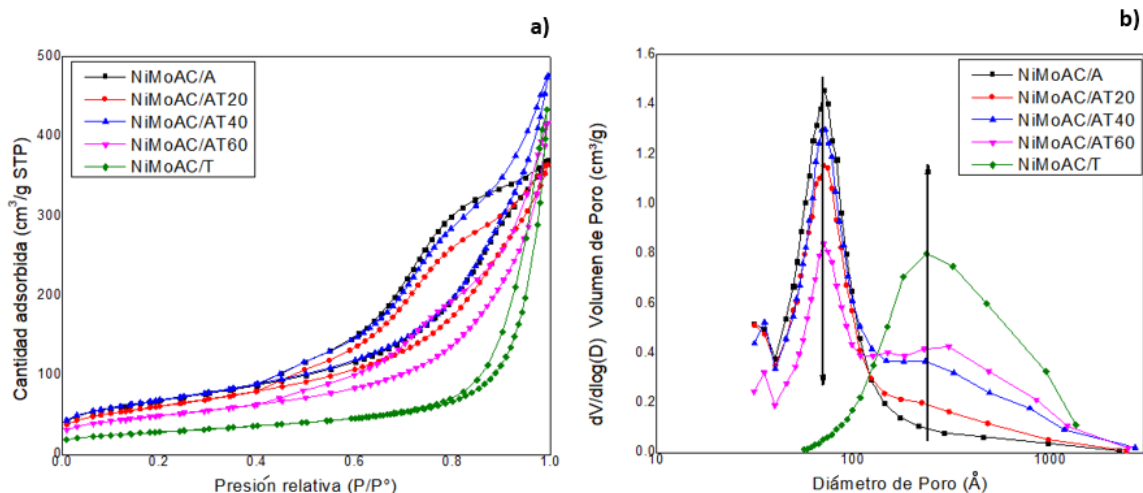


Figura 29. a) Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y b) distribuciones de tamaño de poros de adsorción de los catalizadores NiMoAC.

En la Tabla X se muestran las propiedades texturales ( $S_{\text{BET}}$ ,  $V_p$ ,  $D_p$ ) de los catalizadores, donde es posible apreciar el efecto de la deposición de los metales sobre los soportes. Este efecto tuvo mayor injerencia en el catalizador NiMoAc/T con un decremento en el área del 28% (Tabla IX y X). Dicho decremento puede atribuirse a la deposición de las especies metálicas dentro de los poros de los soportes boqueando algunas aberturas.



Tabla X. Propiedades texturales\* de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)<sup>a</sup></b>	<b>V<sub>p</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)<sup>b</sup></b>	<b>D<sub>p</sub></b> <b>(Å)<sup>c</sup></b>
<b>NiMoAC/A</b>	242	0.56	94
<b>NiMoAC/AT20</b>	218	0.55	102
<b>NiMoAC/AT40</b>	192	0.59	122
<b>NiMoAC/AT60</b>	174	0.63	146
<b>NiMoAC/T</b>	59	0.41	282

S<sub>BET</sub>, Área superficial específica calculada por el método BET, V<sub>p</sub>, Volumen de poro, D<sub>p</sub>, Diámetro de poro.

### 5.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados pertenecientes a la caracterización de reducción a temperatura programada (TPR) se presentan en la Figura 30. Los termogramas de reducción de los catalizadores presentaron perfiles semejantes al catalizador de referencia NiMoAC/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 30, a) con la excepción del catalizador NiMoAC/TiO<sub>2</sub>. El material de referencia NiMoAC/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó tres picos de reducción con los máximos en 390, 540 y 755 °C. De acuerdo con la literatura [10], el primer pico que se presenta a temperaturas más bajas (300-500 °C) corresponde a la primera etapa de reducción de especies oxidadas de molibdeno (VI) en coordinación octaédrica (Mo<sup>6+</sup> → Mo<sup>4+</sup>) con diferentes grados de aglomeración. El segundo pico a (500-700 °C) se puede atribuir a la reducción de especies poliméricas de molibdatos en coordinación octaédrica, así como especies de NiMoO<sub>4</sub> (Mo<sup>4+</sup> → Mo<sup>0</sup> y Ni<sup>2+</sup> → Ni<sup>0</sup>). Con respecto al tercer pico, se puede atribuir a la segunda etapa de reducción de especies de Mo<sup>6+</sup> en coordinación octaédrica

o a la primera etapa de reducción de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica en fuerte interacción con el soporte. Se puede apreciar una disminución en las temperaturas de reducción de las especies Mo en esta tercera etapa de reducción (700-1000 °C) conforme la carga de TiO<sub>2</sub> aumenta en los soportes. Este comportamiento se puede adjudicar al debilitamiento de la interacción metal-soporte, provocando una disminución en el efecto de polarización de los iones Al<sup>3+</sup>, mejorando la facilidad de reducción de las especies de Mo [79].

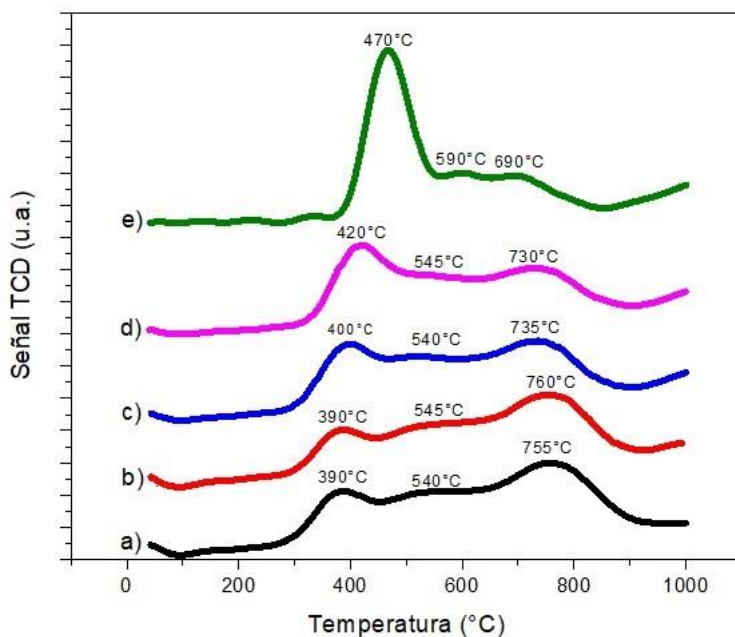
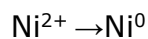
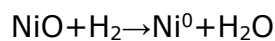
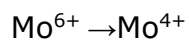
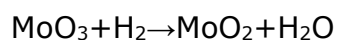
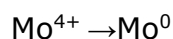
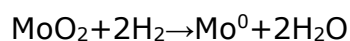


Figura 30. Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T.

#### Primera etapa de reducción



#### Segunda etapa de reducción



## 5.4 Difracción de rayos X

### Soportes

Con el propósito de identificar las fases cristalinas, los soportes sintetizados se caracterizaron por medio de la técnica de difracción de rayos X de polvos. El soporte puro de alúmina (Figura 31, a) presentó tres señales localizadas en  $37.2^\circ$ ,  $46.3^\circ$ ,  $66.8^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponden a la fase cristalina de  $\gamma$ -alúmina (tarjeta JCPDS 010-0425). El material correspondiente al soporte de titania (Figura 31, e) presentó señales localizadas en  $25.3^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $62.5^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponden a la fase de titania anatasa (tarjeta JCPDS 084-1285). Con respecto a los materiales híbridos (Figura 31, b,c,d), ellos presentaron señales representativas de ambos materiales ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  anatasa), lo que indica que los materiales (AT20, AT40, AT60) presentan ambas fases cristalinas. Se evidenció además un notable aumento en la intensidad de la señal en  $25.3^\circ$  ( $2\theta$ ) de la fase de titania (tarjeta JCPDS 084-1285) conforme al aumento del porcentaje en peso de este material en los soportes.

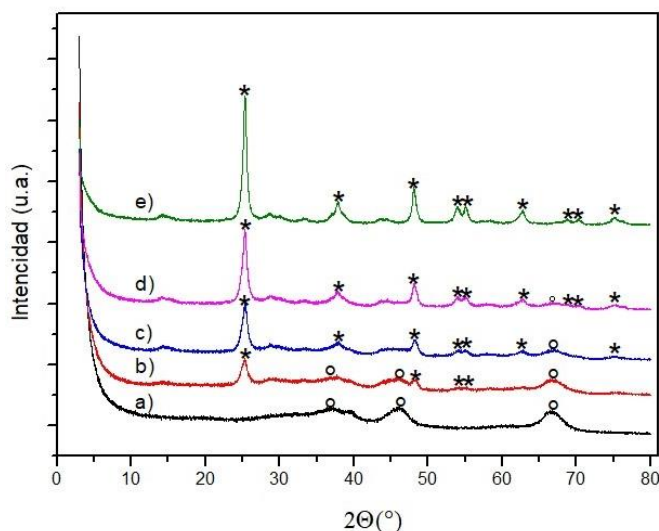


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los soportes: a)  $\gamma$ -alúmina, b) AT20, c) AT40, d) AT60, e) titania anatasa.

**\* = titania anatasa (JCPDS card 084-1285)**

**° =  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS card 010-0425)**

Por otra parte, se estimó el tamaño de cristales de anatasa por medio de la ecuación de Scherrer (Anexo II). La señal que se tomó en cuenta para realizar el cálculo fue a 25.3° (2 $\theta$ ). Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla XI. Tamaño de cristal de titanía anatasa en los soportes.

Material	Tamaño de Cristal (nm)
<b>AT20</b>	9.06
<b>AT40</b>	10.09
<b>AT60</b>	12.08
<b>T</b>	15.04
<b>NPA</b>	37.41

Se observó un aumento en el tamaño de cristal de titanía de acuerdo a la Tabla XI conforme al aumento de la carga de TiO<sub>2</sub> incorporada al soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Catalizadores**

Los catalizadores fueron caracterizados por medio de la técnica DRX con la cual se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 32. Los patrones de difracción de los catalizadores conservan las señales características de las fases cristalinas correspondientes a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa tanto en los soportes puros (A y T) como en los soportes híbridos (AT20, AT40 y AT60) (Figura 32). Es decir, las fases cristalinas de la  $\gamma$ -alúmina y titanía anatasa no se vieron afectadas por el efecto de la incorporación de especies metálicas de Ni y Mo una vez que fueron impregnadas y no surgieron nuevas fases.

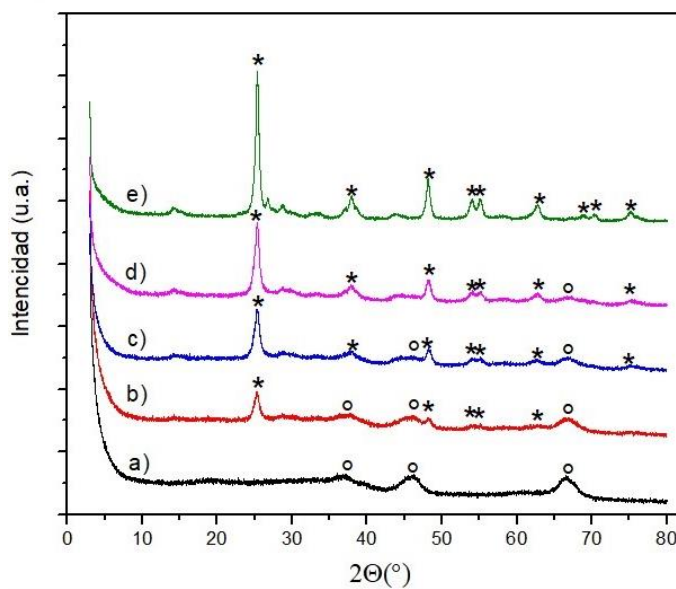


Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T.

**\* = titania anatasa (JCPDS card 084-1285)**

**o =  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS card 010-0425)**

## 5.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

### Soportes

Los soportes sintetizados fueron analizados por medio de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis con el objetivo de conocer el estado de coordinación y de aglomeración de las especies de  $\text{TiO}_2$  presentes en los materiales. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se muestran en la Figura 33.

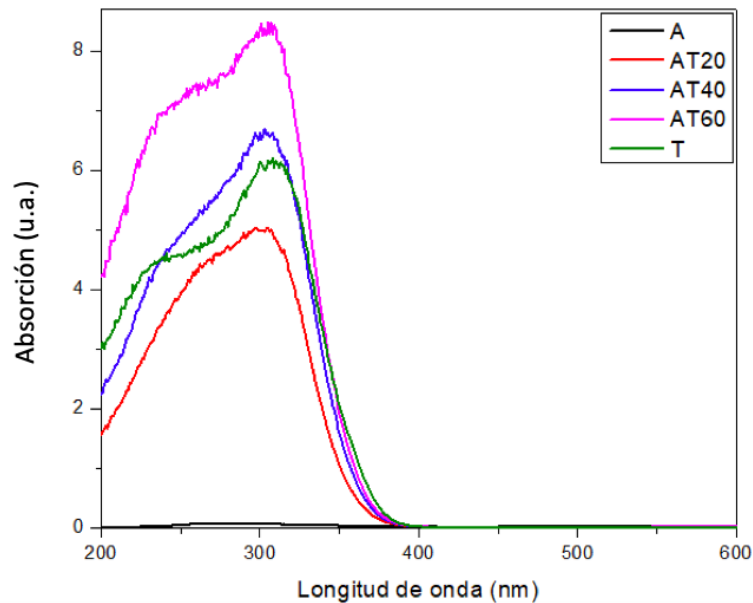


Figura 33. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes sintetizados.

A partir de los espectros de reflectancia difusa se determinó el valor de la energía de borde ( $E_g$ ) para los materiales sintetizados transformando la función  $F(R)$  del espectro obteniendo en una gráfica  $(F(R) \cdot hv)^2$  que muestra el producto al cuadrado de la función  $F(R)$  por  $hv$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  la frecuencia en función de la energía de borde ( $E_g$ ).

Los resultados de la caracterización por medio de DRS se presentan en la Tabla XII. Para los soportes puros el material de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no presentó un espectro de absorción de la radiación en el intervalo de los 200 nm a 800 nm (Figura 33), lo que concuerda con la literatura ya que es un material aislante [69]. El espectro del soporte de titania anatasa mostró un borde de absorción alrededor de los 375 nm debido a la transferencia de la carga de ligando al metal entre el anión  $\text{O}^{2-}$  y el catión  $\text{Ti}^{4+}$  que de acuerdo con su energía de borde ( $E_g = 3.31$  eV, TablaXII) muestra propiedades de un material semiconductor, lo que concuerda con la información reportada en la literatura [80].

Los soportes híbridos AT20, AT40, AT60 mostraron un borde de absorción de 350, 355, 365 nm, así mismo presentaron las energías de borde de absorción ( $E_g$ ) de: 3.54, 3.50, 3.40 eV, respectivamente (Tabla XII). Esto muestra que el incremento en la carga de  $\text{TiO}_2$  resulta en una disminución del valor de bandgap

de los soportes, lo cual promueve una tendencia en el comportamiento de los soportes hacia un semiconductor.

Cabe mencionar que el valor del bandgap ( $E_g$ ) es inversamente proporcional al tamaño de partícula de titania.

Tabla XII. Energías de borde de absorción de los soportes.

<b>Soporte</b>	<b>Borde de absorción (nm)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
<b>A</b>	-	-
<b>AT20</b>	350	3.54
<b>AT40</b>	355	3.50
<b>AT60</b>	365	3.40
<b>T</b>	375	3.31

## **Catalizadores**

Para obtener información sobre la dispersión de la especies metálicas Ni y Mo en las muestras preparadas con ácido cítrico, los catalizadores también se analizaron por medio de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS), los resultados de esta caracterización se muestran en la Figura 34.

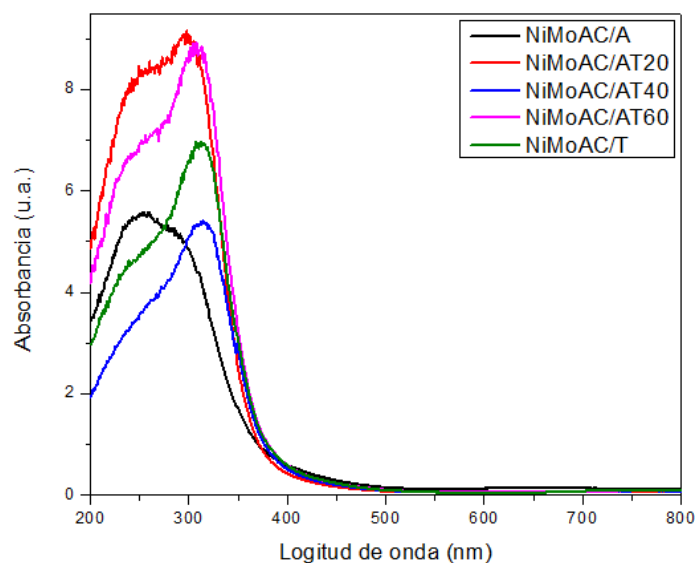


Figura 34. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores.

Los espectros de los catalizadores muestran una banda de absorción en el intervalo de 200 a 400 nm, relacionada a la carga de transferencia ligando-metal (LMCT)  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ . Las posiciones de estas bandas dependen de la coordinación de los cationes de Mo(IV), los cuales pueden ser octaédricos (Oh) o tetraédricos (Td), así como también del tamaño de los aglomerados de las especies de óxidos de Mo [81]. Esta serie de catalizadores que fueron preparados con la adición de ácido cítrico mostraron la energía de borde de absorción entre 3.40 y 3.12 eV (Tabla XIII), lo cual señala una buena dispersión del Mo octaédrico. Sin embargo, para los catalizadores con una carga de titania anatasa de 0, 20 y 40% existe la presencia de especies de polimolibdato.

Tabla XIII. Energías de borde de absorción de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Borde de absorción (nm)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
<b>NiMoAC/A</b>	365	3.40
<b>NiMoAC/AT20</b>	370	3.36
<b>NiMoAC/AT40</b>	380	3.27
<b>NiMoAC/AT60</b>	395	3.14
<b>NiMoAC/T</b>	398	3.12



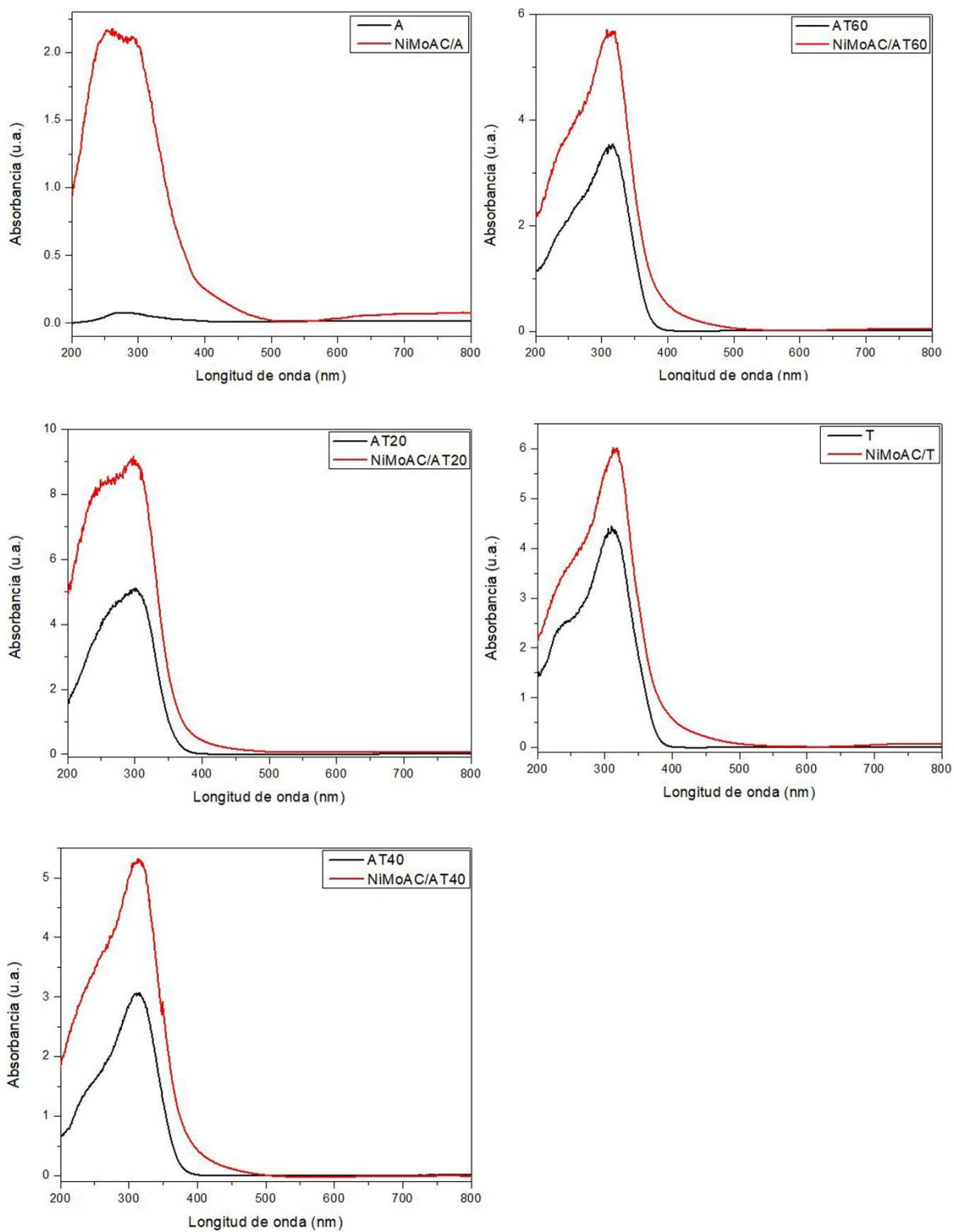


Figura 35. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes y de sus correspondientes catalizadores.

La comparación de los espectros de reflectancia difusa de los soportes con los de los catalizadores correspondientes (Figura 35), mostró que todos los materiales presentaron bandas de absorción en el intervalo de 200 a 400 nm, presentándose un corrimiento de los bordes de absorción hacia longitudes de onda mayores en los espectros de DRS de los catalizadores con respecto a sus respectivos soportes. Por lo que las energías de borde de absorción de los catalizadores caracterizan la aglomeración de las especies oxidadas de molibdeno.

### **5.6. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)**

Los catalizadores fueron caracterizados por medio de la técnica TPDA para obtener información sobre las propiedades ácidas de las muestras. En la Figura 36 se presentan las curvas de desorción de amoníaco de los catalizadores sintetizados.

Para el catalizador NiMoAC/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede observar que en la región de menor temperatura (en el intervalo de 120 a 200°C) se presenta un máximo en 189°C. Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de sitios ácidos débiles. Los catalizadores soportados en materiales híbridos con carga de titania anatasa de 20, 40 y 60% en peso, presentaron los picos con máximos en 188, 186, 186 °C, respectivamente. Esto muestra un fuerte efecto de la  $\gamma$ -alúmina en los soportes al mostrar un valor muy cercano al del catalizador NiMoAC/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, el catalizador NiMoAC/TiO<sub>2</sub> presentó un pico con un máximo en 176°C atribuido a la presencia de sitios ácidos más débiles que los de la alúmina.

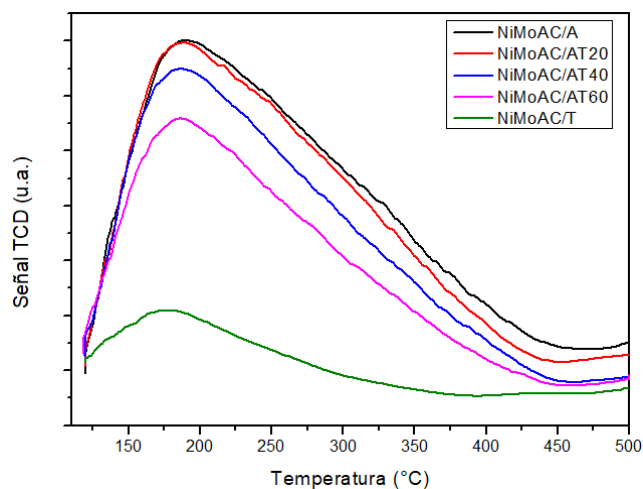


Figura 36. Termogramas de la desorción de  $\text{NH}_3$  de los catalizadores.

Los resultados de la caracterización de TPDA de los catalizadores se muestran la Tabla XIV. De la serie de catalizadores sintetizados, el material  $\text{NiMoAC}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró una mayor cantidad de sitios ácidos ( $576 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ), por otra parte el catalizador  $\text{NiMoAC}/\text{TiO}_2$  presentó la menor cantidad de sitios ácidos ( $159 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ). Los catalizadores híbridos  $\text{NiMoAC}/\text{AT}(x)$  presentaron valores intermedios de acidez total (Tabla XIV).

Tabla XIV. Características ácidas de los catalizadores de NiMoAC.

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad de sitios ácidos</b> ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )			
	<b>Total</b> ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	<b>Débiles</b> (120-200) $^\circ\text{C}$	<b>Medios</b> (200-400) $^\circ\text{C}$	<b>Fuertes</b> (400-500) $^\circ\text{C}$
<b>NiMoAC/A</b>	576	173	291	112
<b>NiMoAC/AT20</b>	543	191	310	42
<b>NiMoAC/AT40</b>	532	189	273	70
<b>NiMoAC/AT60</b>	391	160	215	16
<b>NiMoAC/T</b>	159	70	62	27

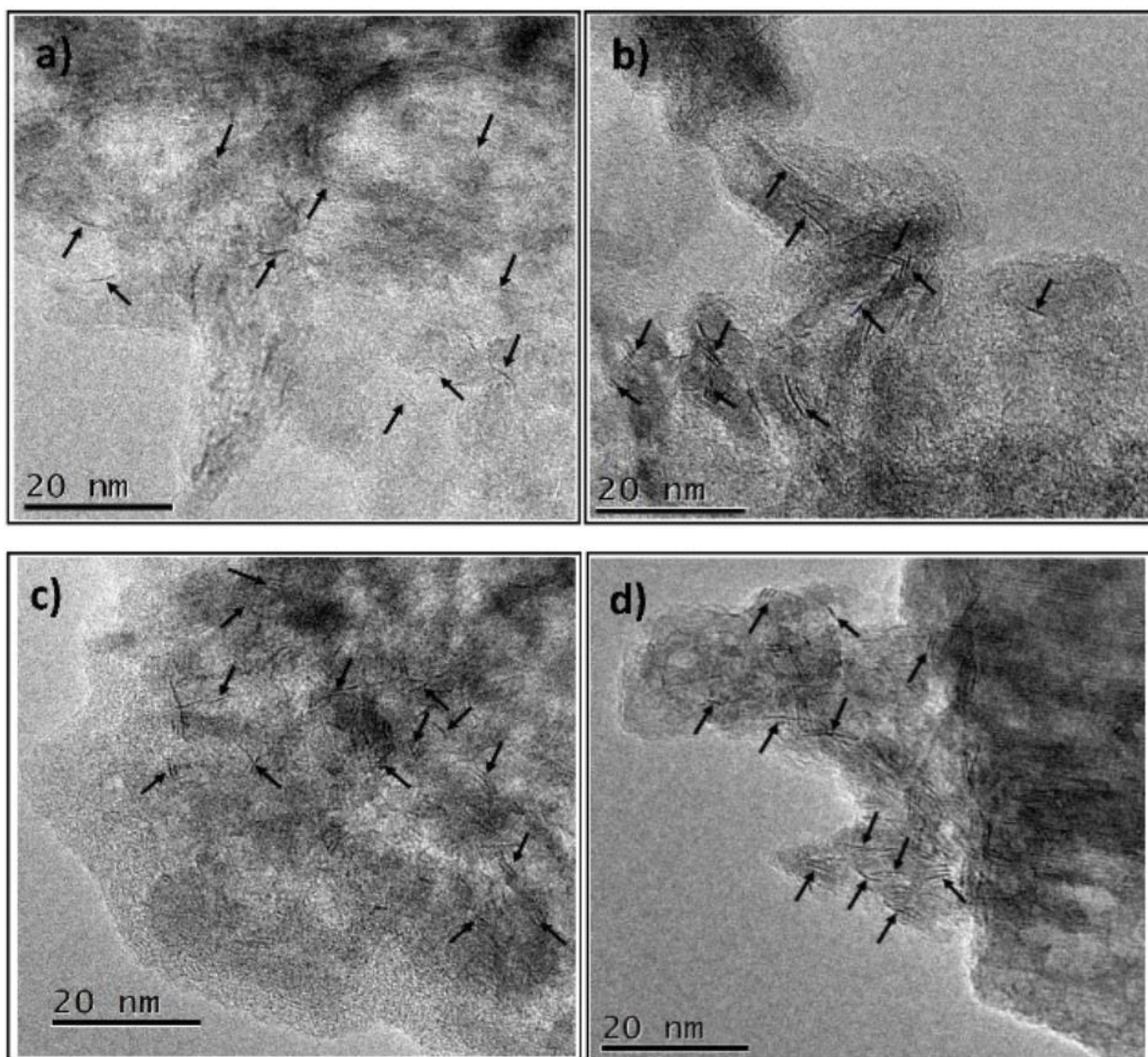
### 5.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por medio de la técnica HRTEM con el fin de obtener información sobre la morfología y dispersión de la fase activa  $\text{MoS}_2$ . Las micrografías de los catalizadores se presentan en la Figura 37, donde se señalan con flechas los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Esta especie química presenta una estructura lamelar con la distancia típica entre planos de 6.1 Å. Para determinar la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  se examinaron al menos 200 partículas de la fase activa  $\text{MoS}_2$  por catalizador, cuantificando su longitud y apilamiento con las cuales se obtuvieron las distribuciones que se muestran en la Figura 38.

El catalizador de referencia NiMoAC/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró cristales de  $\text{MoS}_2$  con una longitud promedio de 2.9 nm. Sin embargo, la longitud de mayor presencia en el material se encuentra en el intervalo de 2.1 a 4 nm con un apilamiento dominante de 1 capa, no obstante el catalizador presentó apilamientos de hasta 5 capas. Esta amplia distribución en la longitud y apilamiento de los cristales de

MoS<sub>2</sub> se puede atribuir a la presencia de óxidos de Mo de diferentes tipos en el catalizador.

El catalizador NiMoAC/TiO<sub>2</sub> presentó cristales de MoS<sub>2</sub> en una mayor cantidad en el intervalo 2.1 a 4 nm de longitud, así mismo mostró un apilamiento en 1 sola capa. Para los catalizadores híbridos NiMoAC/AT(X) se observó que se mantiene una morfología de la fase activa de manera más homogénea con la longitud de los cristales de MoS<sub>2</sub> en el intervalo de 2.1 a 4 nm, no obstante se presenta un incremento en los cristales que tienen una longitud menor a 2 nm para los catalizadores soportados, en donde la TiO<sub>2</sub> representa la menor parte de la composición del soporte (AT20 y AT40).



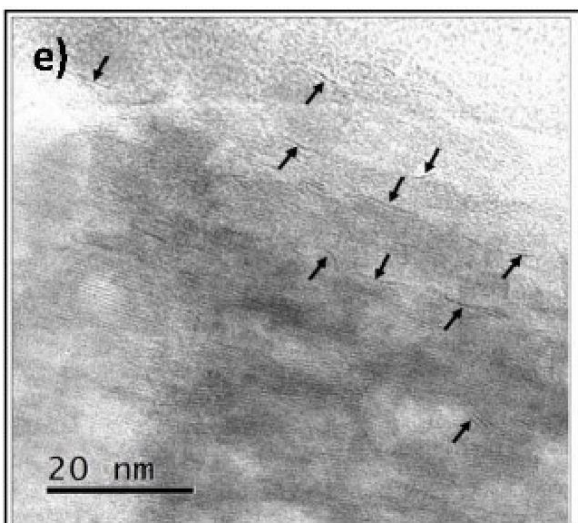


Figura 37. Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados: a) NiMoAC/A, b) NiMoAC/AT20, c) NiMoAC/AT40, d) NiMoAC/AT60, e) NiMoAC/T.

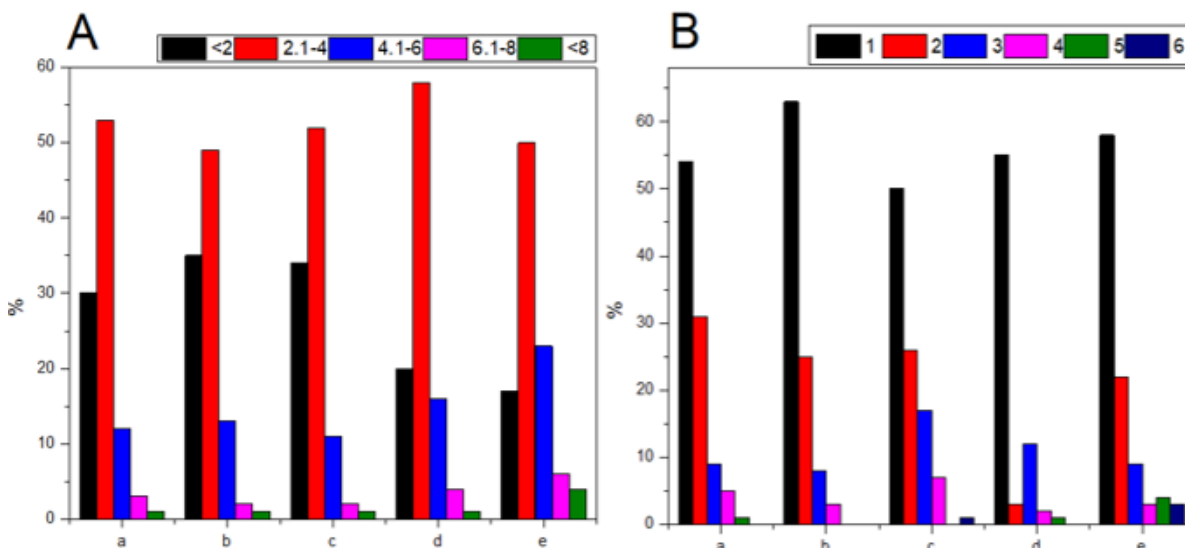


Figura 38. Distribuciones de la longitud (A) y de número de pilas (B) de los cristales de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores: (a) NiMoAC/A, (b) NiMoAC/AT20, (c) NiMoAC/AT40, (d) NiMoAC/AT60, (e) NiMoAC/T.

En la Tabla XV se presentan los resultados de la caracterización de HRTEM de los catalizadores sulfurados NiMoAc, donde se estimó la fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales MoS<sub>2</sub> ( $f_{Mo}$ ). Esta fracción se puede considerar como un indicador de la cantidad de especies sulfuradas de Mo en la superficie catalíticamente activa de las partículas de MoS<sub>2</sub>. La fracción de  $f_{Mo}$  de los catalizadores sintetizados NiMoAC se estimó con base en lo indicado en la literatura [82] con la consideración de que los cristales de MoS<sub>2</sub> tienen la forma

de hexágonos perfectos. Los valores que se muestran en la tabla presentan una mayor presencia de las especies de Mo ( $f_{Mo}=0.41$ ) en la superficie catalíticamente activa para los catalizadores sulfurados soportados en los materiales híbridos con una carga de titania anatasa de 20 y 40 %, respectivamente. Por otra parte el catalizador NiMoAC que presentó una menor cantidad de la especies de Mo superficiales ( $f_{Mo}=0.32$ ) fue él soportado en TiO<sub>2</sub>. Estos resultados muestran que el uso del ácido cítrico en la preparación de los catalizadores, así como una proporción en 20 y 40% de titania anatasa en los soportes híbridos, presentan buenos resultados en la dispersión de la fase activa de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores NiMoAC.

Tabla XV. Resultados de la caracterización de catalizadores sulfurados por medio de HRTEM\*.

<b>Catalizador</b>	<b>L (nm)</b>	<b>N</b>	<b><math>f_{Mo}</math></b>
<b>NiMoAC/A</b>	2.9	1.5	0.39
<b>NiMoAC/AT20</b>	2.8	1.5	0.41
<b>NiMoAC/AT40</b>	2.8	1.7	0.41
<b>NiMoAC/AT60</b>	3.2	1.7	0.36
<b>NiMoAC/T</b>	3.7	1.8	0.32

L= longitud promedio de las partículas MoS<sub>2</sub>

N= apilamiento promedio de las partículas MoS<sub>2</sub>

$f_{Mo}$ = fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales MoS<sub>2</sub>.

### **5.8. Evaluación catalítica en HDS de dibenzotiofeno (DBT)**

Los catalizadores NiMoAC fueron sometidos a una evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la molécula modelo de dibenzotiofeno (DBT) durante 8 horas. Para caracterizar el desempeño de los catalizadores en

esta reacción se obtuvieron las conversiones de DBT a diferentes tiempos de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 39.

Todos los catalizadores evaluados mostraron conversiones de DBT superiores al 90%. No obstante, los catalizadores soportados en materiales híbridos, NiMoAC/AT20 y NiMoAC/AT40, mostraron las conversiones mayores que otras muestras evaluadas, con un 97% de conversión de DBT al término de la reacción (en 8 h). Por otro lado, el catalizador que resultó en la menor conversión de DBT fue el catalizador NiMoAC/T presentando una conversión de 90% al término de la reacción.

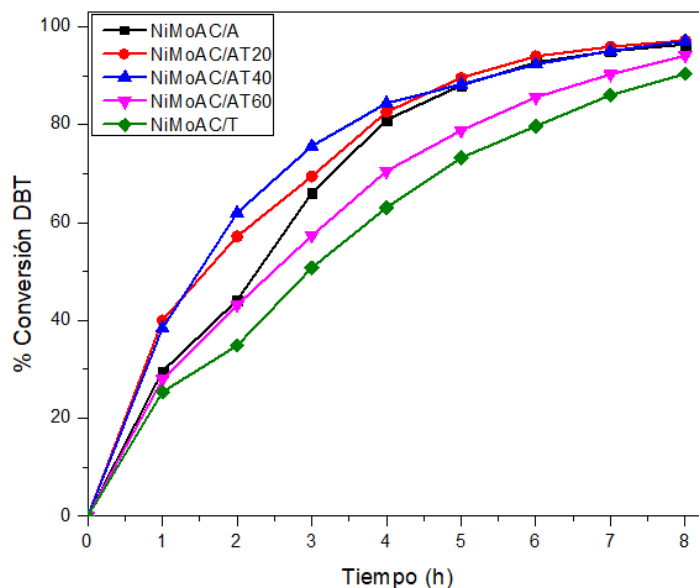


Figura 39. Conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores NiMoAC durante las 8 horas de reacción.

### Análisis cinético

El modelo cinético empleado se basó en asumir la existencia de dos tipos de sitios activos en los catalizadores sulfurados. El primero es el sitio activo donde se realiza la desulfuración directa (hidrogenólisis del enlace C-S), y el segundo sitio activo realiza la reacción de hidrogenación. Según el modelo cinético propuesto por Farag [83], la expresión de la velocidad total de la reacción es:



$$r_{\text{TOTAL}} = k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} = r_{\text{DSD}} + r_{\text{HID}} = k_1 K_1 C_{\text{DBT}} + k_2 K_2 C_{\text{DBT}} = (k_1 K_1 + k_2 K_2) C_{\text{DBT}}$$

Ecuación 3

Donde  $k_{\text{DBT}} = (k_1 + k_2)$  es la constante de velocidad total;  $k_1$ ,  $k_2$  son las constantes de velocidad intrínsecas para la reacción de desulfuración directa e hidrogenación, respectivamente. Por otra parte,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de adsorción del dibenzotiofeno sobre los dos tipos de sitios activos. La primera constante ( $K_1$ ) está relacionada con reacción de desulfuración directa y la segunda constante ( $K_2$ ) se relaciona con hidrogenación. La Figura 40 representa el esquema simplificado de reacción propuesto por Farag [83].

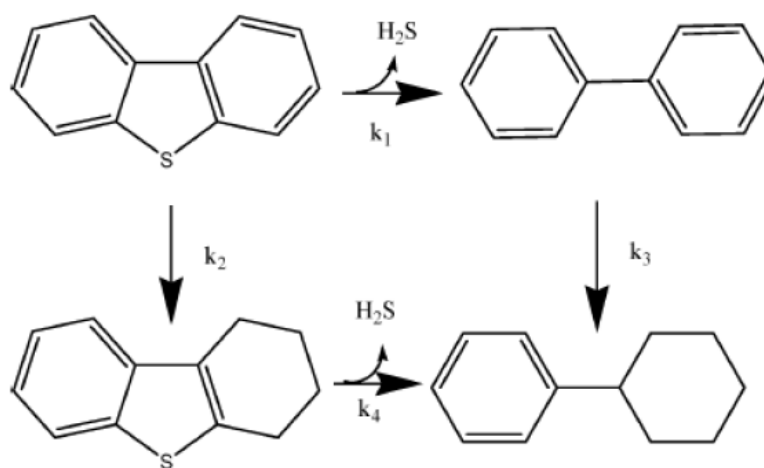


Figura 40. Mecanismo simplificado de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno [83].

Las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores NiMoAC se obtuvieron considerando una reacción de pseudo-primer orden con respecto al DBT. El orden de la reacción para hidrógeno se consideró de cero, ya que la reacción fue efectuada bajo un exceso de hidrógeno, lo que permite considerar que la concentración de hidrógeno fue constante durante la reacción.

Para el cálculo de la constante de velocidad total ( $k_{\text{DBT}}$ ) se realizó un ajuste lineal de la cinética de la curva (con forma  $[-\ln(1-X_{\text{DBT}})=k_{\text{DBT}}t]$ ) por el método de

mínimos cuadrados de los datos experimentales. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 41.

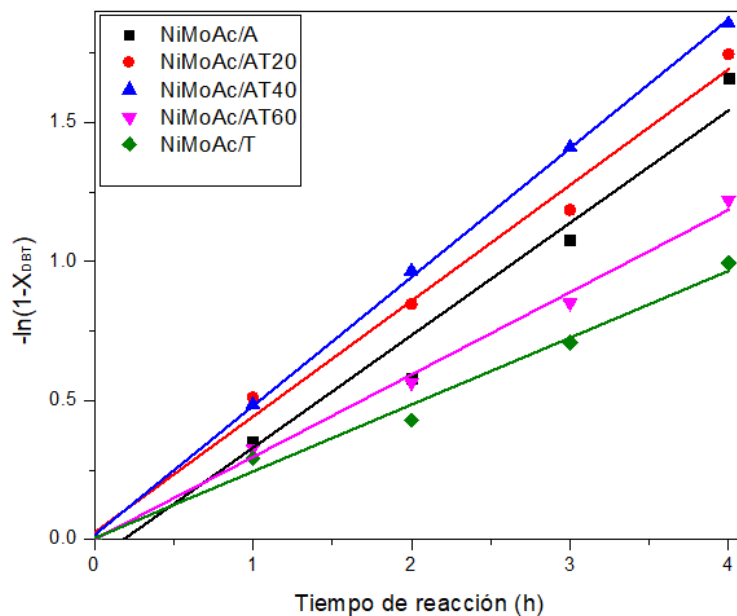


Figura 41. Gráficos del ajuste lineal de los datos cinéticos obtenidos en la reacción de HDS de DBT con diferentes catalizadores a una cinética de pseudo-primer orden.

Los valores de las constantes de velocidad se muestran en la Tabla XVI. El catalizador de NiMoAC soportado en material híbrido AT40 mostró el mayor valor de la constante de velocidad ( $3.43 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ); es decir, este catalizador presentó la mayor actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT. Sin embargo, el catalizador con una composición del 20% de titania anatasa en el soporte (NiMoAC/AT20) presentó un valor muy cercano a la constante de velocidad del primer catalizador ( $3.08 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Ambos catalizadores mencionados anteriormente mostraron las constantes de velocidad superiores al catalizador de referencia NiMoAc/A ( $2.99 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

Por otra parte, los materiales que presentaron la menor actividad catalítica fueron el NiMoAC/AT60 y NiMoAC/T con valores de la constante de velocidad de  $2.15 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  y  $1.78 \times 10^{-5} \text{ Ls}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente, lo que representa un 63% y 52% de la actividad que presentó el catalizador más activo de NiMoAC/AT40.

Tabla XVI. Conversiones de DBT y constantes de rapidez de reacción de HDS de DBT obtenidas para los catalizadores de NiMoAC.

Catalizador	Conversión DBT (%)				$k_{DBT} \times 10^5$ ( $Ls^{-1}g_{cat}^{-1}$ )
	2h	4h	6h	8h	
<b>NiMoAC/A</b>	44	81	93	96	2.99
<b>NiMoAC/AT20</b>	57	82	94	97	3.08
<b>NiMoAC/AT40</b>	62	84	92	97	3.43
<b>NiMoAC/AT60</b>	43	70	86	94	2.15
<b>NiMoAC/T</b>	35	63	80	90	1.78

### Distribución y relación de productos

Las distribuciones de productos obtenidos al 50% de conversión del DBT se muestran en la Tabla XVII.

Se puede apreciar una tendencia que relaciona dos características: (i) el cociente CHB/BF, que es un indicador de la relación de las rutas de HYD y DSD, y (ii) la composición del soporte que cambia desde la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura hasta la titania TiO<sub>2</sub> pura pasando por los materiales compuestos con 20, 40 y 60 % en peso de titania anatasa. Estas dos características muestran una relación directamente

proporcional entre la relación de los productos: ciclohexilbenceno y bifenilo (CHB/BF) y al aumento del contenido de titania anatasa en los soportes, con excepción del catalizador NiMoAC/A. Es decir, la titania anatasa promueve la ruta de hidrogenación. Sin embargo, la ruta que predomina en el mecanismo de reacción de HDS de DBT con todos los catalizadores sintetizados es la ruta de desulfuración directa, ya que a las conversiones menores de 90% hay un mayor rendimiento del producto BF que del producto CHB como lo muestran la Figura 42 y la Tabla XVII.

Tabla XVII. Composición de productos obtenidos al 50% de conversión de DBT los catalizadores NiMoAC.

<b>Catalizador</b>	<b>Productos de reacción (%)</b>				
	<b>BF</b>	<b>THDBT</b>	<b>CHB</b>	<b>DCH</b>	<b>CHB/BF</b>
<b>NiMoAC/A</b>	33.17	0.00	16.17	0.00	0.49
<b>NiMoAC/AT20</b>	33.23	0.00	15.19	0.00	0.46
<b>NiMoAC/AT40</b>	34.85	0.00	15.65	0.00	0.43
<b>NiMoAC/AT60</b>	32.05	0.00	19.68	0.00	0.61
<b>NiMoAC/T</b>	31.89	0.00	18.56	0.00	0.58

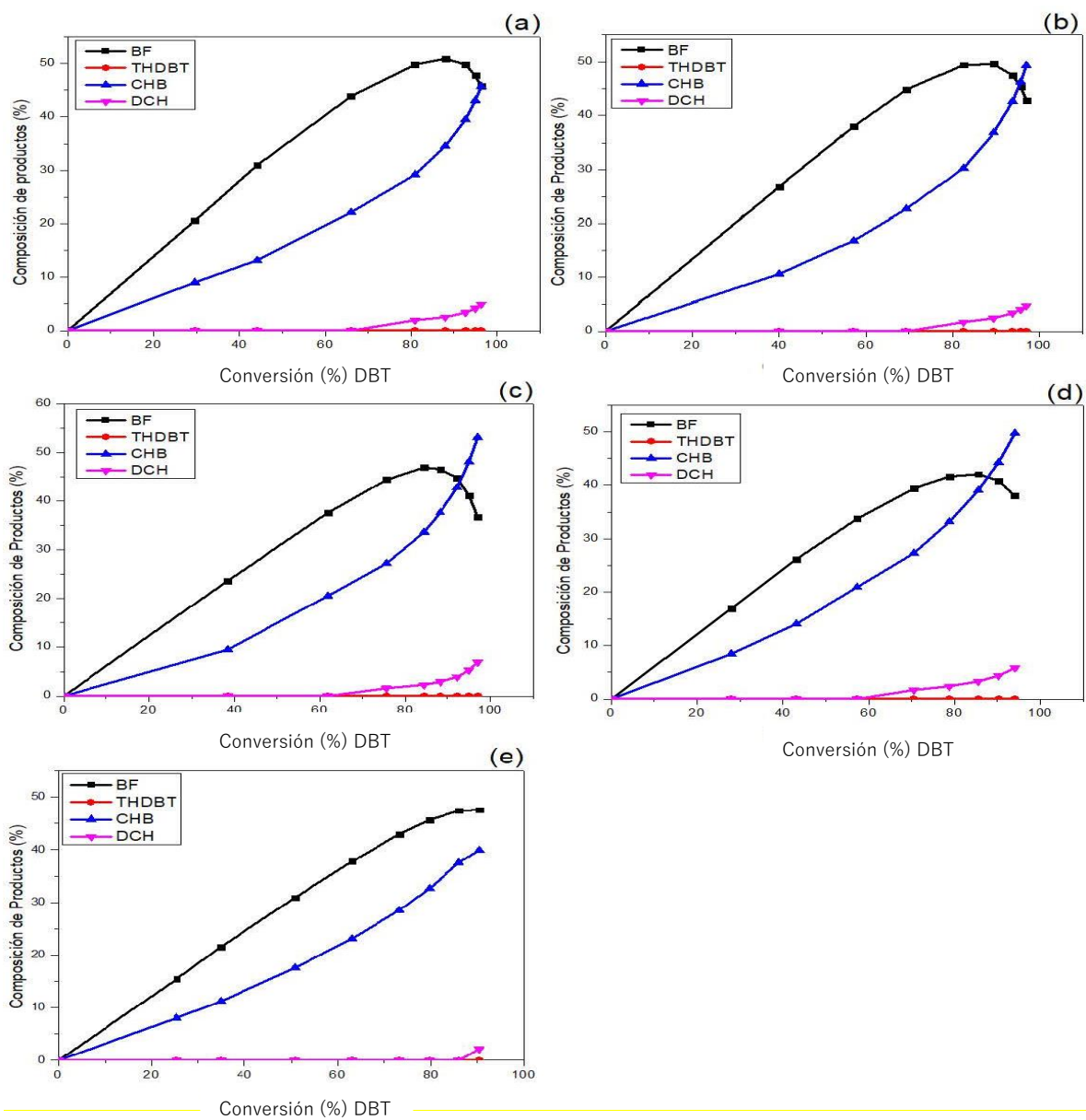


Figura 42. Composiciones de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores: (a) NiMoAC/A, (b) NiMoAC/AT20, (c) NiMoAC/AT40, (d) NiMoAC/AT60, (e) NiMoAC/T.

## 6. Discusión de resultados

Los soportes, así como los catalizadores sintetizados corresponden a materiales mesoporosos ya que su diámetro de poro está dentro del intervalo de 20 a 500 Å, y la isoterma que presenta es de tipo IV (según la clasificación de la IUPAC), con un ciclo de histéresis tipo H2 y H3.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se apreció un cambio notable en la morfología de los diferentes materiales preparados de acuerdo con la composición química de los soportes híbridos. Además, se observó una buena dispersión de los materiales depositados.

Los difractogramas de rayos X de polvos mostraron un crecimiento en el tamaño del cristal de la fase de titania anatasa de acuerdo con el aumento del porcentaje en peso de este material en los soportes híbridos (picos más estrechos de anatasa). Este resultado se correlaciona bien con la disminución de la energía de borde de absorción según los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. Este surgimiento de la fase cristalina de anatasa se debe al tratamiento térmico a 500°C, al que fueron sometidos los materiales híbridos de alúmina y titania durante su preparación.

Los óxidos de Ni y Mo presentaron una buena dispersión en los catalizadores que fue comprobada con las imágenes obtenidas a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

La presencia de la especie  $\text{Mo}^{6+}$ :  $\text{MoO}_3$  con la coordinación octaédrica de Mo(VI) favorece la actividad catalítica. La proporción de Mo octaédrico fue mayor en los catalizadores soportados en los materiales híbridos que en la referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Así también, se pudo observar que la primera y segunda señal de reducción para los catalizadores NiMo/A y NiMo/ANT20 fue muy similar debido al contenido de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ , que compone mayormente al catalizador, evidenciando la mayor presencia de molibdatos aislados con Mo(VI) en coordinación tetraédrica. De manera inversa para los catalizadores NiMo/ANT60 y NiMo/NT, mientras

aumenta la cantidad de titania en el soporte, la temperatura de la segunda etapa de reducción ( $Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$ ) disminuye (Figura 30).

El ácido cítrico utilizado en la impregnación simultánea de Ni y Mo forma quelatos con níquel(II) ayudando a tener una disolución de impregnación homogénea y estable para la preparación de catalizadores. Lo que repercute de manera favorable en la actividad del catalizador, logrando conversiones altas de 90% al 97%.

Por medio de la evaluación catalítica se pudo llegar a la conclusión de que los catalizadores presentaron valores de conversión final de DBT semejantes; es decir, cuando el tiempo de reacción fue de 8 horas. Sin embargo, los catalizadores presentaron una actividad catalítica diferente en las primeras horas de reacción, donde los valores de conversión mostraron una mayor diferencia. Se destaca el catalizador NiMo/ANT40 que presentó la conversión más alta en el tiempo igual a 3 horas con un valor de conversión de 75%. Se observó un efecto notorio de la presencia de anatasa en los soportes sobre la habilidad hidrogenante de los catalizadores sintetizados.

## 7. Conclusiones

Se lograron sintetizar catalizadores de NiMo soportados en materiales compuestos de alúmina-titania de diferentes composiciones con una carga nominal de 3% en peso de NiO y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>, los cuales fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Los resultados de caracterización mostraron que las características principales de los soportes utilizados se mantuvieron en los catalizadores sintetizados (fisisorción de nitrógeno, DRX, HRTEM).

En los catalizadores oxidados de NiMo, se observó la presencia de dos tipos de especies oxidadas de Mo<sup>6+</sup>: MoO<sub>3</sub> con la coordinación octaédrica de Mo(VI) y molibdatos aislados con Mo(VI) en coordinación tetraédrica (TPR, DRS). La proporción de Mo octaédrico fue mayor en catalizadores soportados en materiales con titania que en la referencia de NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La mejor dispersión de la fase activa (NiMoS) fue obtenida en los catalizadores NiMoAC/AT20 y NiMoAC/AT40, donde la fracción de molibdeno disponible ( $f_{Mo}$ ) fue de 0.41 en ambos casos, superando a la referencia de NiMoAC/A (0.39). Lo anterior demostró que la incorporación de la titania en el soporte de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunado a la adición del ácido cítrico influyó en la formación de especies de Mo bien dispersas y más fácilmente reducibles a la temperatura de activación de los catalizadores (400 °C).

En general, los catalizadores NiMoAC/AT20 y NiMoAC/AT40 resultaron ser más activos comparados con la referencia de NiMoAC/A al ser evaluados catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración de la molécula modelo de DBT. Esto fue respaldado por los valores de las constantes de rapidez global de dichos materiales las cuales fueron de  $3.08 \times 10^{-5}$  y  $3.43 \times 10^{-5}$  (Ls<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>),



respectivamente. En conclusión, en la reacción de HDS de DBT la actividad catalítica aumentó en el siguiente orden:

NiMoAc/T < NiMoAc/AT60 < NiMoAc/A < NiMoAc/AT20 ~ NiMoAc/AT40.

Con respecto a la selectividad, la relación de CHB/BF siguió la tendencia:

NiMoAc/AT20 < NiMoAc/A < NiMoAc/AT40 < NiMoAc/T < NiMoAc/AT60

## Anexo 1

### Medición de volumen de impregnación

- Se tomaron 0.2 g del soporte ya tamizado, y se dejó secando la muestra a 100°C por 2 horas.
- Una vez lista la muestra se agregó por goteo la cantidad de agua desionizada necesaria para impregnar la muestra.
- Una vez obtenido el valor de volumen de agua necesario para impregnar la muestra se determinó el siguiente cociente:

$$V_{impregnación} = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{masa de la muestra}} [=] \frac{ml}{g}$$

Tabla XVIII. Volumen de impregnación de los soportes

Muestra	Volumen de Impregnación (ml/g)
A	0.97
AT20	1.23
AT40	1.37
AT60	1.45
T	1.92

### Determinación de la cantidad de precursores a utilizar

- El catalizador está constituido de la siguiente manera: 12% en peso MoO<sub>3</sub>, 3% en peso NiO, 85% en peso del soporte.
- Se tomó como base de cálculo 1g de catalizador:

$$0.12g MoO_3 \times \frac{1 \text{ mol } MoO_3}{143g MoO_3} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O}{1 \text{ mol } MoO_3} \\ \times \frac{123.86g (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O}{1 \text{ mol } (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O} = 0.1471g (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$$

$$0.03gNiO \times \frac{1 \text{ mol } NiO}{143g \text{ NiO}} \times \frac{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } NiO} \times \frac{123.86g \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O}$$

$$= \mathbf{0.1167gNi(NO_3)_2 * 6H_2O}$$

$$0.12gMoO_3 \times \frac{1 \text{ mol } MoO_3}{143g \text{ MoO}_3} \times \frac{1.3 \text{ mol } \textit{Ac. Cítrico}}{1 \text{ mol } MoO_3} \times \frac{210.14 \text{ g } \textit{Ac. Cítrico}}{1 \text{ mol } \textit{Ac. Cítrico}}$$

$$= \mathbf{0.227g \textit{Ac. Cítrico}}$$

Para 1 gramo de soporte se tomaron las siguientes cantidades de precursores en base a la siguiente expresión:

$$\frac{(0.1471g(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O) \times (1g \text{ soporte})}{(0.85g \text{ soporte})} = \mathbf{0.1730g (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O}$$

$$\frac{(0.1167gNi(NO_3)_2 * 6H_2O)(1g \text{ soporte})}{(0.85g \text{ soporte})} = \mathbf{0.1374g Ni(NO_3)_2 * 6H_2O}$$

$$\frac{(0.227g \textit{Ac. Cítrico})(1g \text{ soporte})}{(0.85g \text{ soporte})} = \mathbf{0.2678g \textit{Ac. Cítrico}}$$

- Posteriormente se determinó la cantidad de los precursores para una solución de 25 mL para impregnar los soportes a través de la siguiente forma:

$$MP = \frac{(masa \text{ de los precursores}) \times (volumen \text{ a preparar})}{volumen \text{ de impregnación}}; [g]$$

Ejemplo para  $\gamma$ -alúmina (A)

$$MP = \frac{(0.1730g(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O) \times (25ml \text{ disol.})}{(0.9694ml)}$$

$$= \mathbf{4.4615g (NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O}$$

$$MP = \frac{(0.1374gNi(NO_3)_2 * 6H_2O) \times (25ml\ disol.)}{(0.9694ml)} = 3.5434g\ Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$$

$$MP = \frac{(0.2678\ g\ Ac.\ C\acute{it}rico) \times (25\ ml\ disol.)}{(0.9604g\ soporte)} = 6.901g\ Ac.\ C\acute{it}rico$$

Tabla XIX. Masa de los precursores utilizados por soporte.

Muestra	Masa precursores [g]		
	Ac. C\acute{it}rico	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$	$Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$
<b>A</b>	6.90	4.46	3.54
<b>AT20</b>	5.43	3.51	2.79
<b>AT40</b>	4.88	3.16	2.51
<b>AT60</b>	4.61	2.98	2.37
<b>T</b>	4.74	2.24	1.78

#### Impregnaci3n de soportes

- Se sec3 1 gramo de soporte
- Se midieron las cantidades necesarias para 25 ml de Ac. C\acute{it}rico,  $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$
- Se disolvi3 lentamente el  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$
- Siguiendo con el procedimiento se disolvi3 el Ac. C\acute{it}rico, cuidando de que el pH de la disoluci3n no llegue a 1 y se mantuvo aproximadamente a pH=4.5 con soluci3n acuosa de amoniac
- Se cuantific3 la cantidad de \acute{e}ste a lo largo del proceso.
- Una vez disuelto el Ac. C\acute{it}rico la disoluci3n se lleva a pH=9 con soluci3n de amoniac.
- Para la disoluci3n del  $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$  se debe mantener el pH en el intervalo  $8 < pH < 9$
- Al t\acute{e}rmino de la disoluci3n de  $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$  ajustar a pH=9
- Finalmente se midi3 el volumen total de la disoluci3n y se realiza un factor de correcci3n  $V_{real} = \frac{V_{total}}{V_{inicial}}$  para ser multiplicado por el Volumen

de poro. Para obtener la cantidad necesaria para impregnar 1g de soporte con la disolución de Ni-Mo.

- Se tomó la cantidad calculada de la disolución de Ni-Mo y se agregó lentamente al soporte, homogenizando el líquido
- Se dejó secar los soportes impregnados o catalizadores a temperatura ambiente por 12 horas.

## Anexo 2

Cálculo de energía de borde

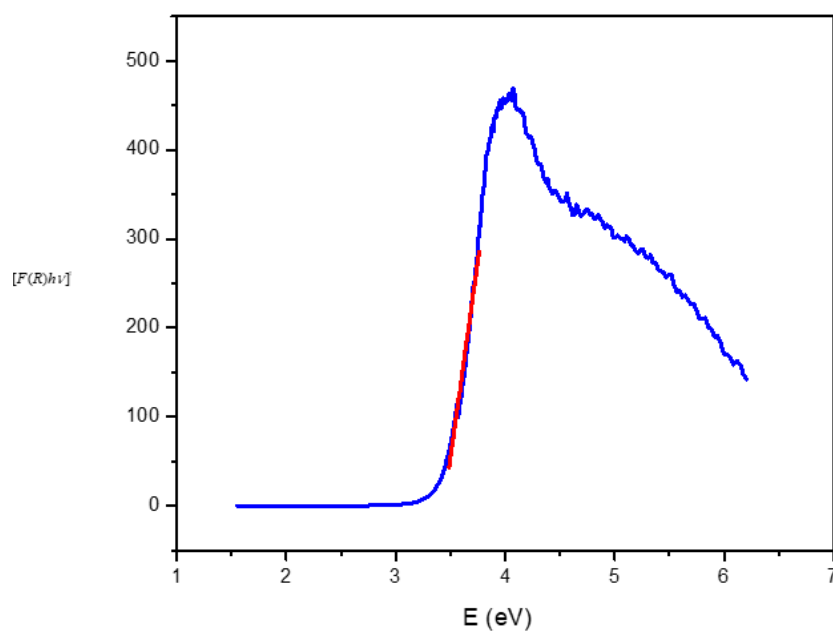


Figura 43. Función transformada de F(R) de la muestra NiMoAc/AT40

Donde  $[F(R)hv]^2 = mEg + b$ ; m es la pendiente y b la ordenada al origen.

$$E_g = h * \nu ; \nu = c/\lambda$$

## Anexo 3

El anexo contiene las tarjetas JCPDS utilizadas para identificar las señales correspondientes a las especies cristalinas presente en los soportes y en los catalizadores.

29-0063		Wavelength= 1.5418				
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l
Aluminum Oxide		19.596	35b	1	1	1
		31.962	45b	2	2	0
		37.635	65b	3	1	1
		39.524	40b	2	2	2
		45.827	80b	4	0	0
		60.511	10b	5	1	1
		66.822	100b	4	4	0
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5418	Filter:	d-sp:			
Cut off:	Int.:	l/leor.:				
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)						
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)				
a: 7.924	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 10.9	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.709	Dm:	SS/FOM: F $\gamma$ = B(0.092 . . 9)				

Al<sub>2</sub> Mg O4 type.  
 \* Revised from 4.33.  
 PSC: cP54.50. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 497.55.

Figura 44. Tarjeta de identificación JCPDS 29-0063 correspondiente a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

84-1285		Wavelength= 1.54060					C
TiO <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	
Titanium Oxide		25.306	999*	1	0	1	
		36.954	60	1	0	3	
		37.80	188	0	0	4	
Anatase, syn		38.570	72	1	1	2	
		48.039	246	2	0	0	
		53.894	152	1	0	5	
		55.064	152	2	1	1	
		62.112	27	2	1	3	
		62.692	113	2	0	4	
		68.767	48	1	1	6	
		70.291	52	2	2	0	
		74.067	5	1	0	7	
		75.055	79	2	1	5	
		76.038	21	3	0	1	
		78.669	1	2	0	6	
		80.756	4	0	0	8	
		82.163	5	3	0	3	
		82.680	39	2	2	4	
		83.161	17	3	1	2	
Dx: 3.895	Dm:	ICSD #: 202242					

Peak height intensity. R-factor: 0.037. O<sub>2</sub> Ti type. PSC: U12. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.26.

Figura 45. Tarjeta de indentificació JCPDS 84-1285 óxido de titanio fase anatasa.

## Referencias

- [1] N. SEMARNAT, "NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI," 2006.
- [2] B. Gates and H. Topsøe, "Polyhedron," 1997, pp. 3213–3217.
- [3] J. Wauquier, "El Refino del Petróleo," 2004, pp. 9–10.
- [4] J. R. Vilorio, "Fuentes de Energía," 2008, p. 133.
- [5] J. Speight, "The Chemistry and technology of petroleum," in *Fuel Process Technol*, 1982, pp. 325–6.
- [6] P.M.I. Comercio Internacional, "P.M.I. Comercio Internacional," 2019. <http://www.pmi.com.mx/Paginas/Tipoproducto.aspx?IdSec=14&IdPag=53>.
- [7] A. Stanislav, A. Marafi, and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catal. Today*, vol. 153, pp. 1–68, 2010.
- [8] I. Lecrenay, E.; Skanishi, K.; Mochida, "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme," *Catal. Today*, vol. 39, no. 13–20, 1997.
- [9] D. Valencia and T. Klimova, "Citric acid loading for MoS<sub>2</sub>-based catalysts supported in SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 137–145, 2013.
- [10] L. Chao, Z. Zhiming, H. Yongli, C. Zhenming, and Y. Weikang, "Support Effects on Thiophene Hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 22, pp. 383–391, 2014.
- [11] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, and M. Lacroix, "Hydrodesulfurization Activity and Characterization of Sulphided Molybdenum and Cobalt-Molybdenum Catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 52, pp. 211–223, 1989.
- [12] M. Che, O. Clause, C. Marcilly, I. G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp, "Preparation of Solid Catalysts," Wiley-V., 1999, pp. 315–340.
- [13] A. V. Dillen, R. Terorde, D. Lensveld, J. Geus, and K. D. Jong, "Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes," *J. Catal.*, vol. 216, pp. 257–264, 2003.
- [14] Y. Sung, J. Park, B. Lee, Y. Kim, and J. Yi, "Preparation of Mesoporous Catalyst Supported on Silica with Finely Dispersed Ni Particles," *Catal. Letters*, vol. 81, pp. 89–96, 2002.
- [15] L. Espinosa-Alonso, K. Jong, and B. Weckhuysen, "Effect of the Nickel Precursor on the Impregnation and Drying of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Bodies: A

- UV–Vis and IR Microspectroscopic Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 7201–7209, 2008.
- [16] M. Lelias, E. Le Guludec, L. Mariey, J. van Gestel, A. Travert, "Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 267, pp. 14–23, 2009.
- [17] M. Rana, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ancheyta, and L. Cedeño, "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent," *J. Catal.*, vol. 246, pp. 100–108, 2007.
- [18] A. Borgna, J. D. Cosimo, and N. Fílogi, "Petroleo Y Gas Natural Reservas, procesamiento y Usos," Santa Fe, Argentina : Centro de Publicaciones UNL, 2001.
- [19] D. S. J., Jones, *Elements of petroleum processing*. England: John Wiley & Sons, 1995.
- [20] PEMEX, "P. A. E. 2017:24." [www.pemex.com](http://www.pemex.com).
- [21] J. David S. J. and P. Peter P, "Handbook of Petroleum Processing the Netherlands," in *Handbook of Petroleum Processing the Netherlands*, Springer, 2008.
- [22] E. Lecrenay, K. Skanishi, and I. Mochida, "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme," *Catal. Today*, vol. 39, pp. 13–20, 1997.
- [23] C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catal. Today*, vol. 86, pp. 211–263, 2003.
- [24] N. S. El-Gendy and J. G. Speigth, *Handbook of Refinery Desulfutization*. 2016.
- [25] F. Bataille, J. Lemberton, P. Michuad, G. Pérot, M. Vriant, M. Lemaire, E. Shultz, M. Bretsse, S. Kasztelan, "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect Reactivity, and Reaction Mechanism," *J. Catal.*, vol. 191, pp. 409–422, 2000.
- [26] J. Morales, R. Ortega, P. Hernández, X. Bokhimi, and T. Klimova, "HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania," *Catal. Today*, vol. 271, pp. 127–139, 2016.
- [27] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, and H. Topsøe, "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 189, pp. 205–215, 1999.
- [28] P. Vozka, D. Orazgaliyeva, P. Šimáček, J. Blažeka, and G. Kilazb, "Activity comparison of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts in hydroprocessing of middle petroleum distillates and their blend with rapeseed oil," *Fuel Process. Technol.*, vol. 167, pp. 684–694, 2017.
- [29] T. Klimova, D. Solis, J. Ramírez, and A. López-Agudo, "Preparation and



- characterization of HNaY-alumina supports and their impregnated Mo catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 127, pp. 373–376, 1999.
- [30] Y. J. Ying and P. C. W. Mehnert, "Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials.," *Angew Chem Int Ed*, vol. 38, pp. 56–77, 1999.
- [31] F. Shüth, "Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials", *Chem. Mater.* vol. 13, pp. 3184–3195, 2001.
- [32] Y. Wan and D. Zhao, "On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates," *Chem Rev*, vol. 107, pp. 2821–60, 2007.
- [33] S. Ren, J. Li, B. Freng, Y. Wang, W. Zhang, G. Wen, Z. Zhang. B. Shen, "A novel catalyst of Ni, W-surface-Ti-rich-ETS-10/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Its role and potential of HDS performance for steric hindered sulfur compound 4,6-DMDBT.," *Catal. Today*, vol. 263, pp. 136–40, 2016.
- [34] D. Solís-Casados, T. Klimova, R. Cuevas, J. Ramírez, and A. López-Agudo, "Hydrodesulfurization of gasoils over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H(or Ni)NaY zeolite hybrid catalysts," *Catal. Today*, vol. 98, no. 201–6, pp. 201–6, 2004.
- [35] S. Badogaa, K. Chandra Moulia, K. K. Soni, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 67–84, 2012.
- [36] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and N. J.W., "Sulfidation and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Nickel Tungsten Sulfide Model Catalysts, Prepared without and with Chelating Agents," *J. Catal.*, vol. 196, pp. 180–189, 2000.
- [37] M. A. Lélias, E. Le Guludec, L. Mariey, J. van Gestel, A. Travert, L. Oliviero, F. Maugé, "Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts," *Catal. Today*, vol. 150, pp. 179–185, 2010.
- [38] 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, pp. 100–108, 2007.
- [39] R. Cattaneo, T. Shido, and R. Prins, "The relationship between the structure of NiMo/SiO<sub>2</sub> catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts," *J. Catal.*, vol. 185, pp. 199–212, 1999.
- [40] N. Rinaldi, Usmana, K. Al-Dalama, T. Kubota, and Y. Okamoto, "Preparation of Co–Mo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 360, pp. 130–136, 2009.
- [41] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, and J. A. Colín, "Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 287, pp. 33–40, 2008.

- [42] D. Valencia and T. Klimova, "Citric acid loading for MoS<sub>2</sub>-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 137–145, 2013.
- [43] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, and H. Nie, "Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 403, pp. 75–82, 2011.
- [44] D. Valencia and T. Klimova, "Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Catal. Commun.*, vol. 21, pp. 77–81, 2012.
- [45] E. Benavente, M. S. Ana, F. Mendizábal, and G. Gonzáles, "Intercalation chemistry of molybdenum disulfide," *Coord. Chemistry Rev.*, vol. 224, pp. 87–109, 2002.
- [46] R. R. Chianelli, G. Berhaul, and B. Torres, "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application," *Catal. Today*, vol. 147, pp. 275–286, 2009.
- [47] S. M. Y and J. Lunsford, "The role of hydrogen in the reaction of water with surface carbon to form methane," *J. Catal.*, vol. 77, p. 97, 1982.
- [48] L. Byskov, B. Hammer, J. Norskov, B. C. Y, and H. Topsøe, "Sulfur bonding in MoS<sub>2</sub> and Co-Mo-S structures," *Catal. Letters*, vol. 47, pp. 177–182, 1997.
- [49] L. Byskov, J. Norskov, B. Clausen, and H. Topsøe, "DFT Calculations of Unpromoted and Promoted MoS<sub>2</sub>-Based Hydrodesulfurization Catalysts," *J. Catal.*, vol. 187, pp. 109–122, 1999.
- [50] L. Byskov, J. Norskov, B. Clausen, and H. Topsøe, "Edge termination of MoS<sub>2</sub> and CoMoS catalyst particles," *Catal. Letters*, vol. 64, pp. 95–99, 2000.
- [51] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, and H. Toulhoat, "Adsorption of Thiophene on the Catalytically Active Surface of MoS<sub>2</sub>: An Ab Initio Local-Density-Functional Study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 1481, 1998.
- [52] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, and H. Toulhoat, "Structural and electronic properties of the MoS<sub>2</sub>(1010) edge-surface," *Surf. Sci.*, vol. 407, pp. 237–250, 1998.
- [53] H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, and J. Hafner, "Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back to Sabatier with first principle calculations," *Catal. Today*, vol. 50, pp. 629–636, 1999.
- [54] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, and H. Toulhoat, "Ab Initio Study of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Gas-Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites," *J. Catal.*, vol. 189, pp. 129–146, 2000.
- [55] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, and H. Toulhoat, "Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS<sub>2</sub> Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study," *J.*

- Catal.*, vol. 190, pp. 128–143, 2000.
- [56] M. Sun, J. Adjaye, and A. E. Nelson, "Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 263, pp. 131–143, 2004.
- [57] H. Schulz, W. Böhringer, P. Waller, and F. Ousmanov, "Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics," *Catal. Today*, vol. 49, pp. 87–97, 1999.
- [58] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. W. Qian, and T. Kabe, "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts," *Appl. Catalysis*, vol. 289, pp. 163–173, 2005.
- [59] M. Daage and R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The Rim-Edge Model," *J. Catal.*, vol. 149, pp. 414–427, 1994.
- [60] S. Damyanova, A. Spojakina, and K. Jiratova, "Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 125, pp. 257–269, 1995.
- [61] H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis Science and Technology," in *Science and Technology*, Alemania: Springer-Verlag, 1996, p. 459.
- [62] A. Walton, J. Lauritsen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, "MoS<sub>2</sub> nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 306–318, 2013.
- [63] J. Kibsgaard A. Tuxten, K. Knudsen, M. Brorson, H. Topsøe, "Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS<sub>2</sub> hydrotreating catalysts," *J. Catal.*, vol. 272, pp. 195–203, 2010.
- [64] Y. Ohta, T. Shimizu, T. Honma, and M. Yamada, "Effect of Chelating Agents on HDS and Aromatic Hydrogenation over CoMo- and NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 127, pp. 161–168, 1999.
- [65] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, and M. Yamada, "Highly Active Hydrotreatment Catalysts Prepared with Chelating Agents," *Catal. Today*, vol. 45, pp. 271–2786, 1998.
- [66] J. Escobar, M. C. Barrera, A. W. Gutierrez, and J. E. Terrazas, "Benzothiophene 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.
- [67] P. Afanasiev, "Calculation of MoS<sub>2</sub> slabs morphology descriptors from transmission electron microscopy data revisited. Case study of the influence of citric acid and treatment conditions on the properties of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 529, pp. 10–19, 2017.
- [68] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 207–219, p. 41, 1998.

- [69] A. Guitierrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, G. Busca, and J. Ramírez, "Characterization of alumina-titania mixed oxide supports Part II: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based supports," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 23, pp. 265–275, 1998.
- [70] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, and K. Segawa, "Hydrodesulfurization of debenzothiophene derivatives over TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported sulfided molybdenum catalyst," *Catal. Today*, vol. 39, pp. 21–32, 1997.
- [71] S. Yoshinaka and K. Segawa, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum catalyst supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Catal. Today*, vol. 45, pp. 293–298, 1998.
- [72] K. Ng and E. Gulari, "Molybdena on titania: II. Thiophene hydrodesulfurization activity and selectivity," *J. Catal.*, vol. 95, pp. 33–40, 1985.
- [73] Y. Okamoto, Y. Maezawa, and T. Imanaka, "Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> for hydrodesulfurization and hydrogenation," *J. Catal.*, vol. 120, pp. 29–45, 1989.
- [74] A. Nishijima, H. Shimada, Y. Yoshimura, T. Sato, and N. Matsubayashi, "Deactivation of Molybdenum Catalysts by Metal and Carbonaceous Deposits During the Hydrotreating of Coal-Derived Liquids and Heavy Petroleum," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 34, pp. 39–58, 1987.
- [75] A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, T. Yoshimura, and J. Hiraishi, "Support effects on hydrocracking and hydrogenation activities of molybdenum catalysts used for upgrading coal-derived liquids," *Polyhedron*, vol. 5, p. 243, 1986.
- [76] H. Shimada, T. Sato, A. Nishijima, Y. Yoshimura, and J. Hiraishi, "Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts," *J. Catal.*, vol. 110, pp. 275–284, 1988.
- [77] K. Segawa, T. Soeya, and D. Kim, "Supported molybdena catalysts: Characterization of oxidized, reduced, and sulfided MoO<sub>3</sub> prepared by an adsorption method," *Chem. Intermed.*, vol. 15, p. 129, 1991.
- [78] P. Arnoldy, J. V. D. Heijkant, G. Bok, and J. Moulun, "Temperature-programmed sulfiding of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *J. Catal.*, vol. 92, pp. 35–55, 1985.
- [79] J. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, J. Rynkowski, and M. Ziółtek, "Hydrodesulfurization catalysts supported on alumina-titania," *Appl. Catal.*, vol. 250, pp. 95–103, 2003.
- [80] X. Gao and I. Wachs, "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties," *Catal. Today*, vol. 51, pp. 233–254, 1999.
- [81] R. Weber, "Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides," *J. Catal.*, vol. 151, pp. 470–474, 1995.

- [82] O. Gutiérrez and T. Klimova, "Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT," *J. Catal.*, vol. 281, pp. 50-62, 2011.
- [83] H. Farag, "Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network," *Energy Fuels*, vol. 20, pp. 1815-1821, 2006.