



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA

**CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS EN MATERIALES  
NANOESTRUCTURADOS DE TITANIA PARA LA HIDRODESULFURACION  
PROFUNDA**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**M.C. en I.Q. LUIS JORGE RODRÍGUEZ CASTILLO**

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM

COMITÉ TUTOR  
DRA. DORA A. SOLÍS CASADOS, CCIQS UAEM-UNAM  
DR. JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ, INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Saniger Blesa José Manuel  
Secretario: Dr. Roquero Tejeda Pedro  
1er. Vocal: Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.  
2do. Vocal: Dr. Pérez Ramírez José Guadalupe  
3er. Vocal: Dra. Chavira Martínez Elizabeth

El presente trabajo de doctorado se realizó en el Laboratorio de Nanocatálisis, Laboratorio 222, Conjunto "E" de la Facultad de Química, UNAM en el período de julio 2016 a marzo 2020.

## **TUTOR DE TESIS:**

NOMBRE

-----  
**Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las instituciones que participaron y apoyaron el desarrollo de este trabajo de investigación.

- A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de México por los servicios prestados durante el desarrollo de este proyecto
- Al Posgrado en Ingeniería por el apoyo brindado para la realización y difusión de este trabajo doctoral
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de doctorado clave CVU779087
- A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-UNAM), por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-114121.
- Al Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) de la Facultad de Química de la UNAM, por el apoyo financiero a través del proyecto PAIP 5000-9070.

**A mi Tutora:** Dra. Tatiana Klimova, por su apoyo incondicional, sus consejos, paciencia y por brindarme las herramientas necesarias, ya que sin ellos no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

**A mi Comité Tutor:** Dra. Dora A. Solís y Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, por su constante retroalimentación, correcciones y sugerencias para mejorar este trabajo, siempre agradeceré sus evaluaciones tan amenas, acertadas y su tiempo

**A mi Jurado:** Por su tiempo tomado para la revisión de este trabajo y propuestas realizadas, agradezco a la Dra. Tatiana Klimova, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez; Dr. José Manuel Saniger Blesa y Dr. Pedro Roquero Tejada.

### **Agradezco la asistencia técnica de:**

- I.Q. Rafael Iván Puente Lee (USAII-UNAM), por la ayuda brindada en el análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna (USAII-UNAM), por los análisis de difracción de rayos X y la facilitación de las tarjetas JCPDS.  
Dr. Luis Escobar Alarcón Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por la ayuda brindada en la obtención y análisis de los espectros Raman

**A mi padre:** Prof. Luis Jorge Rodríguez Parra, (QEPD) por todo tu apoyo y cariño desde el cielo este triunfo es tuyo también, muchas gracias papá.

**A mi madre:** Profa. Lucia Castillo León, por todo tu amor incondicional, madrecita esto es para ti y estaré por siempre agradecido contigo.

**A mi hermana:** M. en C. Georgina Rodríguez Castillo, por los momentos tan lindos en familia.

**A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Nanocatálisis 222:** Dra. Haydee Vargas, Dr. Fernando González, Dra. Lina Calzada, Dr. Julio Morales, Dr. Franklin Méndez, Dr. Alberto Sandoval, M.I. Daniel Hernandez, M. en C. Raúl Montoya, M. en C. Yaneli Osorio, Sr. José Olvera, Carlos Cid, Luis Molina, Mitsuo, a mis alumnos Juan Bello, Saul Torrijos, Christian Onofre, Hector Pozos. A todos y cada uno de ellos muchas gracias por los ratos tan amenos dentro y fuera del laboratorio. Los extrañaré mucho.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	1
<b>1. Introducción</b> .....	5
<b>2. Marco teórico</b> .....	9
2.1. El petróleo (panorama actual) .....	9
2.1.1. Origen del petróleo .....	10
2.1.2. Composición del petróleo .....	10
2.1.3. Clasificación del petróleo .....	11
2.1.4. Tipos de petróleo crudo en México .....	12
2.1.5. Contenido de azufre permitido en los combustibles fósiles .....	13
2.2. Refinación del petróleo .....	14
2.3. Hidrotratamiento .....	15
2.3.1. Hidrodesulfuración .....	18
2.3.2. Mecanismo de la reacción de HDS .....	21
2.3.3. Catalizadores para HDS profunda .....	23
2.3.4. La fase activa y el promotor .....	25
2.3.5. Teorías sobre el sitio activo de catalizadores de HDS .....	27
2.4. Efecto del soporte en catalizadores de Hidrodesulfuración .....	36
2.4.1. El óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) como soporte de catalizadores de HDS .....	40
2.4.2. Materiales nanoestructurados de titania .....	43
<b>3. Hipótesis</b> .....	50
<b>4. Objetivo</b> .....	51
<b>5. Desarrollo experimental</b> .....	52
5.1. Síntesis de los soportes .....	52
5.1.1. Alúmina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) convencional .....	53

5.1.2. Nanotubos de trititanato protónico -----	53
5.1.3. Nanotubos decorados con nanocristales de anatasa -----	55
5.2. Síntesis de los catalizadores -----	56
5.2.1. Síntesis de los catalizadores monometálicos -----	57
5.2.2. Síntesis de los catalizadores bimetálicos -----	58
5.3. Técnicas de caracterización -----	59
5.3.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> -----	59
5.3.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)-----	67
5.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS UV-Vis) -----	69
5.3.4. Espectroscopia FT-Raman -----	70
5.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR) -----	72
5.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) -----	73
5.3.7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) -----	74
5.4. Evaluación catalítica -----	75
5.4.1. Activación de los catalizadores -----	75
5.4.2. Pruebas de actividad catalítica -----	76
<b>6. Resultados -----</b>	<b>78</b>
6.1. Caracterización de los soportes -----	78
6.1.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución -----	78
6.1.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> -----	79
6.1.3. Difracción de rayos X de polvos -----	82
6.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) -----	83
6.1.5. Espectroscopia FT-Raman -----	85
6.2. Caracterización de los catalizadores en estado oxidado -----	86
6.2.1. Catalizadores monometálicos de Mo -----	86
6.2.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) -----	86
6.2.1.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> -----	87
6.2.1.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)-----	88
6.2.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) -----	89
6.2.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR) -----	91

6.2.1.6. Espectroscopia FT-Raman -----	93
6.2.2. Catalizadores bimetalicos de NiMo-----	95
6.2.2.1. Microscopia electronica de barrido (SEM-EDX) -----	95
6.2.2.2. Fisisorcion de N <sub>2</sub> -----	97
6.2.2.3. Difraccion de rayos X de polvos (DRX)-----	98
6.2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) -----	99
6.2.2.5. Reduccion a temperatura programada (TPR) -----	101
6.2.2.6. Espectroscopia FT-Raman -----	105
6.3. Caracterizacion de los catalizadores en estado sulfurado por microscopia electronica de transmision de alta resolucion -----	109
6.3.1. Catalizadores de Mo -----	109
6.3.2. Catalizadores de NiMo -----	113
6.4. Evaluacion de la actividad catalitica -----	117
6.4.1. Hidrodesulfuracion de DBT con catalizadores de Mo no promovidos -----	117
6.4.2. Hidrodesulfuracion con catalizadores promovidos de NiMo -----	121
6.4.2.1. Reaccion de hidrodesulfuracion de DBT -----	121
6.4.2.2. Reaccion de hidrodesulfuracion de 4,6-DMDBT-----	124
<b>7. Discusion de resultados -----</b>	<b>131</b>
7.1. Soportes sintetizados -----	132
7.2. Catalizadores de Mo no promovidos -----	135
7.3. Catalizadores de NiMo -----	138
<b>8. Conclusiones -----</b>	<b>145</b>
<b>Bibliografia -----</b>	<b>147</b>
<b>Anexo A</b> Tarjetas de difraccion de rayos X de polvos (H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> y TiO <sub>2</sub> anatasa) -	158
<b>Anexo B</b> Calculo de la energia de band gap (Eg) -----	160
<b>Anexo C</b> Calculo del consumo de hidrogeno -----	161

# Índice de figuras

## 1. Introducción

**Figura 1.1.** Reservas probadas de petróleo en los años 1998, 2008 y 2018 ----- 5

**Figura 1.2.** a) Producción y b) consumo de petróleo de los años 1993 al 2018 --- 6

## 2. Marco teórico

**Figura 2.1.** Esquema de una refinería de petróleo ----- 15

**Figura 2.2.** Incremento en tamaño y dificultad para la HDS ----- 20

**Figura 2.3.** Proceso de hidrodesulfuración profunda de diésel ----- 21

**Figura 2.4.** Esquema de reacción de la HDS del DBT ----- 22

**Figura 2.5.** Esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT ----- 23

**Figura 2.6.** Representación de la estructura de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  ----- 25

**Figura 2.7.** Curva de volcán de la HDS de DBT por sulfuros de diferentes metales de transición ----- 26

**Figura 2.8.** Modos de adsorción y sitios activos del 4,6-DMDBT ----- 27

**Figura 2.9.** Sitios activos para (a) hidrogenólisis e (b) hidrogenación ----- 29

**Figura 2.10.** Representación esquemática del modelo de la monocapa ----- 30

**Figura 2.11.** Localización de átomos del promotor en la estructura del  $\text{MoS}_2$  ----- 30

**Figura 2.12.** Características estructurales de las fases activas en catalizadores de CoMo ----- 31

**Figura 2.13.** Fases presentes en un catalizador sulfurado de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ----- 32

**Figura 2.14.** Modelo de "Rim-Edge" ----- 34

**Figura 2.15.** (a) Imagen de una partícula de Co-Mo-S por STM, (b) vista superior y (c-d) bordes de Mo y S ----- 35

**Figura 2.16.** Morfología y orientación de los cristales de  $\text{MoS}_2$  ----- 39

**Figura 2.17.** A) Celda elemental de la anatasa; esferas azules: átomos de Ti; esferas rojas: átomos de  $\text{O}_2$ . B) Estructura cristalina tetragonal ----- 40

**Figura 2.18.** Formación de los nanotubos de trititanato sódico ----- 46

**Figura 2.19.** Transiciones de fase entre los titanatos de sodio e hidrogeno, anatasa y rutilo vía procesos químicos húmedos ----- 48



## 5. Desarrollo experimental

<b>Figura 5.1.</b> Diagrama general de las actividades realizadas en este trabajo -----	52
<b>Figura 5.2.</b> Síntesis hidrotérmica de los nanotubos de trititanato sódico -----	54
<b>Figura 5.3.</b> Tratamiento post-sintético de los nanotubos de trititanato protónico.--	55
<b>Figura 5.4.</b> Modelos más comunes de la geometría de los poros -----	61
<b>Figura 5.5.</b> Tipos de poros -----	61
<b>Figura 5.6.</b> Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC -	63
<b>Figura 5.7.</b> Tipos de histéresis encontrados en la adsorción física de N <sub>2</sub> -----	64
<b>Figura 5.8.</b> Rayos X dispersados por átomos en una red ordenada, interfieren constructivamente en las direcciones dadas por la ley de Bragg -----	68
<b>Figura 5.9.</b> Espectros de DRS y energías de band gap de diferentes compuestos oxidados de molibdeno -----	70
<b>Figura 5.10.</b> Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman -----	72
<b>Figura 5.11.</b> Activación de los catalizadores en estado oxidado -----	75
<b>Figura 5.12.</b> Pruebas de actividad catalítica -----	77

## 6. Resultados

<b>Figura 6.1.</b> Imágenes de HRTEM de los soportes sintetizados a) NT, b) NT24 y c) NT72 -----	79
<b>Figura 6.2.</b> Isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> <b>a)</b> y distribuciones de tamaño de poro <b>b)</b> de los soportes -----	81
<b>Figura 6.3.</b> Patrones de difracción de rayos X de polvos de soportes. Los símbolos indican: <b>+</b> , fase de trititanato protónico (H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , tarjeta JCPDS 47-0561) y <b>A</b> , fase de titania anatasa (TiO <sub>2</sub> , tarjeta JCPDS 84-1285) -----	83
<b>Figura 6.4.</b> Espectros de DRS UV-Vis de los soportes -----	84
<b>Figura 6.5.</b> Espectros FT-Raman de los soportes NT, NT24 y NT72. Inserto: Espectro FT-Raman del precursor de TiO <sub>2</sub> anatasa -----	86

<b>Figura 6.6.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> <b>a)</b> y distribuciones de tamaño de poro <b>b)</b> de los catalizadores de Mo -----	88
<b>Figura 6.7.</b> Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo. Los símbolos indican: <b>+</b> , fase de trititanato protónico (H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , tarjeta JCPDS 47-0561) y <b>A</b> , fase de titania anatasa (TiO <sub>2</sub> , tarjeta JCPDS 84-1285) -----	89
<b>Figura 6.8.</b> Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo -----	91
<b>Figura 6.9.</b> Perfiles de TPR de los catalizadores calcinados de Mo. Por comparación, se muestran los perfiles de sus correspondientes soportes en líneas punteadas -----	92
<b>Figura 6.10. a)</b> Espectros FT-Raman de los catalizadores de Mo en estado oxidado. Los modos activos de Raman de la TiO <sub>2</sub> anatasa están marcados con un asterisco. <b>b)</b> Magnificación de la región de 700 a 1100 cm <sup>-1</sup> . Inserto: Espectro Raman del catalizador Mo/TiO <sub>2</sub> -----	94
<b>Figura 6.11.</b> Mapeos de SEM-EDX de los catalizadores bimetalicos de NiMo sintetizados -----	96
<b>Figura 6.12.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> <b>a)</b> y distribuciones de tamaño de poro <b>b)</b> de los catalizadores de NiMo -----	98
<b>Figura 6.13.</b> Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo. Los símbolos indican: <b>+</b> , fase de trititanato protónico (H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , tarjeta JCPDS 47-0561) y <b>A</b> , fase de titania anatasa (TiO <sub>2</sub> , tarjeta JCPDS 84-1285) -----	99
<b>Figura 6.14.</b> Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiMo -----	101
<b>Figura 6.15.</b> Perfiles de TPR de los catalizadores de NiMo en estado oxidado. Por motivos de comparación, se muestran los perfiles de sus correspondientes soportes en líneas punteadas -----	104
<b>Figura 6.16. a)</b> Espectros FT-Raman de los catalizadores de NiMo en estado oxidado. Los modos activos de Raman de la TiO <sub>2</sub> anatasa están marcados con un	

asterisco. <b>b)</b> Magnificación de la región de 700 a 1100 $\text{cm}^{-1}$ . Inseto: Espectro FT-Raman del catalizador NiMo/TiO <sub>2</sub> -----	108
<b>Figura 6.17.</b> HRTEM de catalizadores sulfurados de Mo: <b>a</b> Mo/NT, <b>b</b> Mo/NT24, <b>c</b> Mo/NT72, <b>d</b> Mo/TiO <sub>2</sub> y <b>e</b> Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	110
<b>Figura 6.18.</b> Distribuciones de longitud <b>(a)</b> y apilamiento <b>(b)</b> de los cristales de MoS <sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados de Mo -----	111
<b>Figura 6.19.</b> HRTEM de catalizadores sulfurados de NiMo: <b>a</b> NiMo/NT, <b>b</b> NiMo/NT24, <b>c</b> NiMo/NT72, <b>d</b> NiMo/TiO <sub>2</sub> y <b>e</b> NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	114
<b>Figura 6.20.</b> Distribuciones de longitud <b>(a)</b> y apilamiento <b>(b)</b> de los cristales de MoS <sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados de NiMo -----	115
<b>Figura 6.21.</b> Rutas de reacción de la HDS de DBT -----	119
<b>Figura 6.22.</b> Composición de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de Mo soportados en <b>(a)</b> NT, <b>(b)</b> NT24, <b>(c)</b> NT72, <b>(d)</b> TiO <sub>2</sub> y <b>(e)</b> $\lambda$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	120
<b>Figura 6.23.</b> Composición de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados en <b>(a)</b> NT, <b>(b)</b> NT24, <b>(c)</b> NT72, <b>(d)</b> TiO <sub>2</sub> y <b>(e)</b> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	123
<b>Figura 6.24.</b> Rutas de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT -----	129
<b>Figura 6.25.</b> Composición de productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados en <b>(a)</b> NT, <b>(b)</b> NT24, <b>(c)</b> NT72, <b>(d)</b> TiO <sub>2</sub> y <b>(e)</b> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	130

## Índice de tablas

### 2. Marco teórico

<b>Tabla 2.1.</b> Composición química promedio del petróleo crudo -----	10
<b>Tabla 2.2.</b> Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a los grados API-----	11
<b>Tabla 2.3.</b> Condiciones de operación típicas en HDT -----	17

### 5. Desarrollo experimental

<b>Tabla 5.1.</b> Volumen de impregnación para soportes y catalizadores de Mo -----	56
<b>Tabla 5.2.</b> Nomenclatura de los catalizadores sintetizados -----	59

### 6. Resultados

<b>Tabla 6.1.</b> Características texturales, tamaño de cristal de anatasa y energía de band gap ( $E_g$ ) de los soportes -----	80
<b>Tabla 6.2.</b> Composición química, características texturales y energía de band gap ( $E_g$ ) de los catalizadores de Mo -----	87
<b>Tabla 6.3.</b> Composición química, características texturales y energía de band gap ( $E_g$ ) de los catalizadores de NiMo -----	97
<b>Tabla 6.4.</b> Patrón de reducción de los catalizadores oxidados de NiMo -----	105
<b>Tabla 6.5.</b> Morfología de los catalizadores sulfurados de Mo -----	112
<b>Tabla 6.6.</b> Morfología de los catalizadores sulfurados de NiMo -----	116
<b>Tabla 6.7.</b> Actividad y selectividad de los catalizadores de Mo en la Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)-----	118
<b>Tabla 6.8.</b> Actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) -----	122
<b>Tabla 6.9.</b> Actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la Hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) -----	125
<b>Tabla 6.10.</b> Comparación de la eficiencia en la remoción de azufre de los catalizadores de NiMo a 8 horas de reacción -----	127

## Nomenclatura

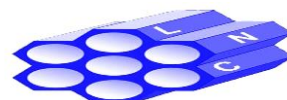
$\alpha$	Grado de reducción de especies oxidadas
<b>API</b>	Instituto Americano del petróleo por sus siglas en inglés
<b>BET</b>	Método de Brunauer-Emmett-Teller
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>BF</b>	Bifenilo
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenceno
<b>DCH</b>	Diciclohexilo
<b>DMBF</b>	Dimetilbifenilo
<b>DMCHB</b>	Dimetilciclohexilbenceno
<b>DMDCH</b>	Dimetildiciclohexilo
<b>4,6-DMDBT</b>	4,6-Dimetildibenzotiofeno
$D_p$	Diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción
<b>DRS UV-Vis</b>	Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X de polvos
<b>DSD</b>	Ruta de desulfuración directa en HDS
<b>EDX</b>	Espectroscopia de energía dispersiva
$E_g$	Energía de band gap (eV)
$f_{Mo}$	Fracción estimada de átomos de Mo en la superficie de los cristales de $MoS_2$
<b>HID</b>	Ruta de hidrogenación en HDS
<b>HDS</b>	Hidrodeshulfuración
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HH-DMDBT</b>	4,6-Hexahidrodimetildibenzotiofeno
<b>HRTEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución por sus siglas en inglés
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada por sus siglas en inglés
<b>JCPDS</b>	Comité conjunto en estándares de difracción de polvos por sus siglas en inglés

<b><i>k</i></b>	Constante de rapidez de reacción (L/ g <sub>cat</sub> *s)
<b>LMTC</b>	Transferencia de carga ligando a metal por sus siglas en inglés
<b>MCHT</b>	Metilciclohexiltolueno
<b>Mb/d</b>	Millones de barriles por día
<b>Mo</b>	Catalizador de Mo
<b>NiMo</b>	Catalizador de Mo promovido Ni
<b>NT</b>	Nanotubos de trititanato protónico
<b>NT24</b>	Nanotubos tratados por 24 hrs con una solución 0.05M de HNO <sub>3</sub>
<b>NT72</b>	Nanotubos tratados por 72 hrs con una solución 0.05M de HNO <sub>3</sub>
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial calculada por el método BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>TH-DMDBT</b>	4,6-Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Óxido de titanio (IV)
<b>TPR</b>	Reducción a temperatura programada por sus siglas en inglés
<b>ULDS</b>	Diésel de Ultra Bajo contenido de Azufre por sus siglas en inglés
<b>V<sub>p</sub></b>	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)

## RESUMEN

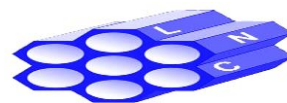
Con el fin de disminuir las emisiones de contaminantes atmosféricos del tipo  $\text{SO}_x$  en zonas urbanas, es de vital importancia erradicar los compuestos organosulfurados presentes en los combustibles derivados del petróleo. Para lograr este objetivo, comúnmente se emplea el proceso de hidrodesulfuración (HDS) que es fundamental para obtener combustibles fósiles más limpios y asegurar el cumplimiento de las legislaciones ambientales vigentes, las cuales son día con día más severas. El éxito del proceso de HDS está íntimamente relacionado con la síntesis de catalizadores más eficientes y económicos. En los últimos años muchos esfuerzos han conducido a nuevas, más económicas y mejores formulaciones para la producción del diésel de ultra bajo contenido de azufre (menor a 15 ppm de S) a partir de las fracciones previamente tratadas mediante la HDS convencional en las refinerías de petróleo.

En el presente trabajo, se estudió el efecto del soporte en catalizadores de NiMo soportados en nanomateriales de óxido de titanio, los cuales fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de dos moléculas modelo que contienen azufre: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Los catalizadores desarrollados fueron comparados con los catalizadores de referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y NiMo/ $\text{TiO}_2$ . Como soportes catalíticos novedosos fueron utilizados nanoestructuras de titania (nanotubos de trititanato protónico y aquellos decorados con nanocristales de anatasa). En la hidrodesulfuración del DBT, todos los catalizadores soportados en materiales nanoestructurados de titania mostraron una actividad similar a la del catalizador convencional de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, su selectividad hacia la ruta de hidrogenación fue significativamente más alta que la de la referencia soportada en alúmina. En la HDS de 4,6-DMDBT, las actividades de las muestras sintetizadas soportadas en nanomateriales de titania fueron alrededor de un 50% superior que la de la referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La presencia de pequeños cristales de titania anatasa en los soportes nanoestructurados tuvo un ligero efecto positivo en la actividad catalítica de los



catalizadores de NiMo en la HDS de 4,6-DMDBT, así como un efecto más notable en el incremento de su habilidad hidrogenante.

Con los resultados obtenidos se pudo constatar la importancia de las características fisicoquímicas, propiedades texturales y electrónicas de los soportes basados en titania sobre la dispersión de la fase activa de NiMoS y su desempeño catalítico en la HDS profunda.



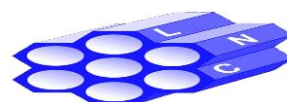


## ABSTRACT

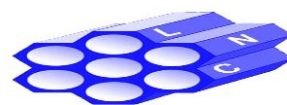
In order to reduce emissions of atmospheric pollutants of the  $\text{SO}_x$  type in urban areas, it is of vital importance to eradicate the organosulfur compounds present in petroleum-derived fuels. To achieve this objective, the hydrodesulfurization (HDS) process is commonly used, which is essential to obtain cleaner fossil fuels and ensure compliance with current environmental laws, which are stricter day by day. The success of the HDS process is closely related to the synthesis of more efficient and economic catalysts. In recent years, many efforts have led to new, cheaper and better formulations for the production of ultra-low sulfur diesel (less than 15 ppm S) from fractions previously treated using conventional HDS in refineries of petroleum.

In the present work, the effect of the support in the NiMo catalysts supported on titanium oxide nanomaterials was studied. The catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization reaction of two sulfur-containing model molecules: dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). The developed catalysts were compared with the NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and NiMo/ $\text{TiO}_2$  reference catalysts. Titania nanostructures (protonic trititanate nanotubes and those decorated with anatase nanocrystals) were used as novel catalytic supports. In the hydrodesulfurization of DBT, all catalysts supported on titania nanostructured materials showed an activity similar to that of the conventional NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. However, its selectivity towards the hydrogenation route was significantly higher than that of the alumina supported reference. In the 4,6-DMDBT HDS, the activities of the synthesized samples supported on titania nanomaterials were about 50% higher than that of the NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  reference. The presence of small crystals of titania anatase in the nanostructured supports had a slight positive effect on the catalytic activity of the NiMo catalysts in the 4,6-DMDBT HDS, as well as a more notable effect in increasing its hydrogenating ability.

With the obtained results, it was possible to demonstrate the importance of the physicochemical characteristics, textural and electronic properties of the titania-



based supports on the dispersion of the NiMoS active phase and its catalytic performance in deep HDS.



## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

El uso del petróleo como combustible inició a mediados del siglo XIX cuando en Pennsylvania, USA, se perforó el primer pozo petrolero. A partir de ese momento y hasta nuestros días, la economía mundial se ha desarrollado gracias al petróleo. Se sabe que éste es responsable de aproximadamente el 2.5% del PIB mundial y representa un tercio del suministro de energía primaria de la humanidad. Debido a su importancia, el mundo no puede prescindir del “oro negro”, ya que es indispensable en la economía y el desarrollo actual, así mismo, los derivados del petróleo mueven la generación de energía eléctrica, las industrias y el transporte, entre muchas otras aplicaciones.

El 2018 fue un año de altibajos para los mercados internacionales del petróleo, aun así, la producción mundial de petróleo se incrementó en 2.2 Mb/d (siendo la mayor parte de este incremento representado por los Estados Unidos de Norteamérica). Para fines del 2018, las reservas globales sumaron 1730 billones de barriles, 2 billones de barriles más con respecto al 2017. La relación reservas/producción mostró que las reservas mundiales en 2018 alcanzarían para 50 años de la producción actual. Actualmente las mayores reservas del petróleo se encuentran en Medio Oriente, en países como Arabia Saudita, Irán e Irak como se muestra en la **Figura 1.1**.

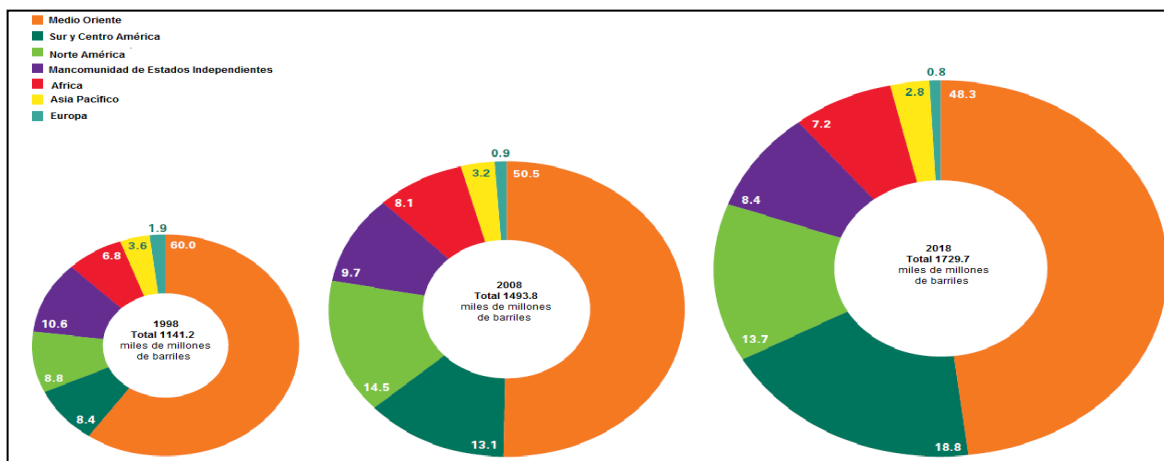
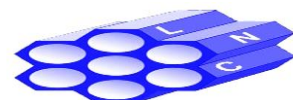
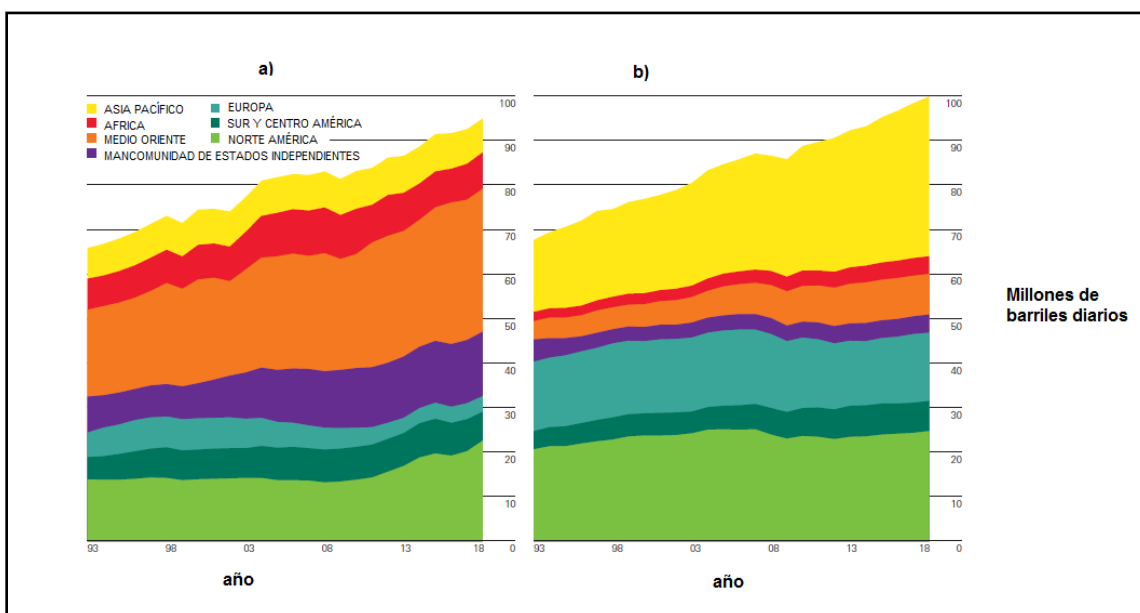


Figura 1.1. Reservas probadas de petróleo en los años 1998, 2008 y 2018 [1].



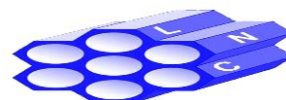
1. En la **Figura 1.2** se presentan los datos de a) producción y b) consumo de petróleo por región en el periodo de veinticinco años (de 1993 a 2018). Para el año 2018, los países como los Estados Unidos de Norteamérica (2.2 Mb/d), Canadá (410,000 b/d) y Arabia Saudita (390,000 b/d) concentraron el mayor aumento en la producción del petróleo, mientras que el consumo de petróleo en el mundo creció por encima del promedio a razón de 1.4 Mb/d, siendo China (680,000 b/d) y los Estados Unidos de Norteamérica (500,000 b/d), las naciones más consumidoras.



**Figura 1.2.** a) Producción y b) Consumo de petróleo en los años de 1993 al 2018 [1].

El contenido de azufre en el aceite crudo varía significativamente con su origen y se incrementa progresivamente con el aumento del punto de ebullición de la fracción en cuestión.

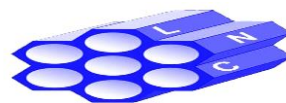
En el año 2018, México fue considerado el onceavo país con mayores reservas de petróleo en el mundo. Sin embargo, el petróleo mexicano concentra altas cantidades de heteroátomos y metales difíciles de remover. En nuestro país se producen tres tipos de crudos, de los cuales, el de mayor volumen de producción es el crudo Maya, que se caracteriza por ser pesado (21° a 22° API) y amargo (3.4



- 3.8% de azufre en peso) por lo que brinda menores rendimientos de gasolina y diésel en esquemas de refinación simples en comparación con crudos más ligeros [2].

En la actualidad, el uso de combustibles fósiles más limpios es fundamental para mitigar los efectos nocivos en la salud humana, derivados de la contaminación atmosférica, al disminuir las emisiones de compuestos del tipo  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ , mejorando de esta manera la calidad del aire en zonas urbanas. Así, se han creado regulaciones ambientales en muchos países, con el fin de producir combustibles prácticamente libres de contaminantes como el caso del diesel de Ultra Bajo Contenido de Azufre por sus siglas en inglés (ULSD) [3].

La Norma Oficial Mexicana (NOM-EM-005-CRE-2015) limita el contenido máximo de azufre en el diésel a 15 ppm y en gasolinas a 30 ppm [4]. Para llegar a estos contenidos de azufre en las refinerías se utiliza el proceso llamado el hidrotratamiento (HDT). El HDT se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación donde se saturan hidrocarburos insaturados y se remueven S, N, O y metales de las diferentes corrientes de petróleo. La hidrodeshulfuración (HDS) se utiliza para eliminar los compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo. La HDS se realiza en la industria a temperaturas y presiones elevadas, en atmósfera de hidrógeno, utilizando catalizadores heterogéneos con base en sulfuros de metales de transición como Mo/W, promovidos por Ni/Co y soportados en la  $\gamma$ -alúmina. Sin embargo, para alcanzar la completa eliminación de los compuestos azufrados, se necesitan catalizadores de HDS más eficientes que los tradicionales, ya que éstos exhiben una pobre actividad (hasta un orden de magnitud menor) en la remoción de azufre de dibenzotiofenos refractarios (presentes en las fracciones más pesadas del petróleo) que contienen grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula [5]. Así, debido a que los sulfuros de níquel-molibdeno (NiMoS) y cobalto- molibdeno (CoMoS) han sido establecidos como las especies activas para el catalizador comercial de hidrodeshulfuración, la

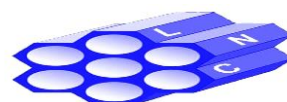


síntesis de nuevos y mejores soportes se ha convertido en un objetivo primordial de la investigación catalítica actual [6].

A la fecha se tienen muchas evidencias de que el catalizador de HDS puede ser mejorado mediante el reemplazo de la alúmina por otros soportes. En los últimos años, se han evaluado una gran variedad de materiales en calidad de soportes de catalizadores de HDS, dentro de estos, la titania ha resultado uno de los soportes más promisorios [7]. Así, los catalizadores de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$  anatasa presentan una actividad intrínseca (calculada por un átomo de Mo) en hidrodesulfuración de tiofeno tres veces mayor que sus análogos soportados en alúmina ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [8].

En este trabajo, se estudió el efecto del soporte de nanotubos de trititanato de hidrógeno decorados con nanocristales de titania anatasa en catalizadores de NiMo para hidrodesulfuración profunda. Los catalizadores sintetizados fueron comparados con los catalizadores de referencia de  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\text{TiO}_2$ .

Se esperaba que la modificación de la estructura superficial de los nanotubos en combinación con las características atractivas de la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  anatasa lleve a las formulaciones catalíticas con una actividad alta en HDS, capaces de eliminar compuestos refractarios de azufre (DBT y 4,6-DMDBT) difíciles de eliminar en la HDS convencional.



## CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO

### 2.1. El Petróleo (panorama actual)

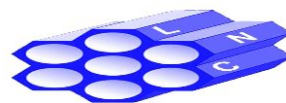
#### El petróleo es energía y la energía es riqueza

Desafortunadamente, en la actualidad, los combustibles fósiles acumulados durante años de actividad geológica son consumidos irreversiblemente a una velocidad un millón de veces más rápida de la con que se formaron.

El uso histórico de las fuentes de energía más baratas y concentradas, como el petróleo, es una de las causas más directas del crecimiento económico y aún más importante, mejora considerablemente la condición humana. Este efecto es enorme, la energía generada a bajo costo y de manera abundante ayuda a levantar a las naciones de la pobreza, mientras que no garantizar su suministro las condena a colapsar.

El petróleo es energía de alta calidad. Es líquido, lo que lo hace fácil de mover y almacenar. Es estable y libera una gran cantidad de energía. También es mucho más limpio que el carbón. Si no fuera por las emisiones de CO<sub>2</sub> que genera, el petróleo y el gas serían una fuente de energía casi perfecta. A pesar de ello, el petróleo es riqueza para cualquiera que lo utilice. Se lo considera como uno de los contaminantes más fuertes que se pueden conocer. Esto es así debido a que no sólo puede dañar severamente la salud de los seres vivos que entran en contacto con él sino porque puede generar complicaciones muy serias en el medio ambiente, por ejemplo, cuando hay derrames del petróleo o contaminaciones de recursos naturales como ríos, terrenos, etc.

Este panorama requiere que desde casa tomemos conciencia, utilicemos con más inteligencia la energía que hoy tenemos disponible y encontremos fuentes alternativas y renovables. Tomar medidas desde ahora podrá ayudar a salvar millones de vidas dentro de unos años, la solución depende de todos nosotros.



### 2.1.1. Origen del petróleo

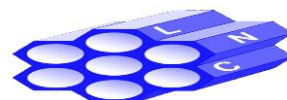
Existen diversas teorías sobre el origen y la formación del petróleo. Sin embargo, la más aceptada es la teoría orgánica la cual supone que este combustible se originó a partir de una materia prima formada fundamentalmente por remanentes de organismos vivos acuáticos, vegetales y animales que vivían en los mares, las lagunas, las desembocaduras de los ríos y en las cercanías del mar. Estos restos fueron atacados en los fondos fangosos por bacterias anaerobias que consumieron su oxígeno dejando únicamente moléculas de carbono e hidrógeno llamadas hidrocarburos.

### 2.1.2. Composición del petróleo

Aunque la composición del petróleo no depende mucho de su origen, ciertamente, si cambia con su tiempo de formación, almacenaje y de los diferentes estratos terrestres a través de los cuales fluye. Consiste en una mezcla homogénea de varios hidrocarburos de estructuras lineales y cíclicas, insaturadas, saturadas y aromáticas. La composición del petróleo está dada principalmente en términos de sus constituyentes principales: carbono e hidrogeno, seguido de otros elementos de importancia como lo son el azufre, el oxígeno, nitrógeno y los metales, los cuales son tratados como impurezas debido a sus propiedades inherentes como olor, color, corrosividad, etc. (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1.** Composición química promedio del petróleo crudo [9,10].

Elemento	% Peso
Carbono	84-86
Hidrógeno	11-14
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.5-6.0
Metales (Ni y V)	<1000 ppm





### 2.1.3. Clasificación del petróleo

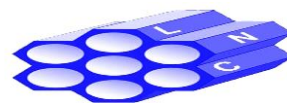
Los aceites derivados del petróleo son mezclas complejas de hidrocarburos que incluyen cuatro importantes series de compuestos: parafinas, naftenos, olefinas y aromáticos. Estos difieren en su contenido de hidrógeno en el orden antes listado, siendo las parafinas las más altas y los aromáticos los menores. En petróleos de origen natural, las primeras dos series predominan; mientras en productos de craqueo formados por la descomposición de aceites naturales, grandes cantidades de olefinas y aromáticos pueden estar presentes.

La densidad °API (American Petroleum Institute) se utiliza para clasificar los crudos (**Tabla 2.2**). Es bien sabido que un crudo ligero posee un mayor valor económico en el mercado que uno pesado, esto debido a que el primero contiene más fracciones ligeras (por ejemplo, gasolina) y menos constituyentes pesados indeseables del tipo asfáltico, por lo que no requeriría costosos tratamientos posteriores para la eliminación de tales impurezas.

**Tabla 2.2.** Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a los grados API [11]

Tipo de crudo	Densidad °API
Extrapesado	< 10
Pesado	10.1-22.3
Mediano	22.4-31.1
Ligero	31.2-39
Superligero	> 39

El azufre se encuentra en la mayoría de los crudos en cantidades variables. Sin embargo, su contenido en el petróleo generalmente se presenta en el intervalo del 1 al 4 % en peso. Los crudos con los contenidos de azufre menores a 1% en peso



son conocidos como petróleos de bajo azufre y aquellos por arriba del 1% en peso como de alto contenido de azufre.

#### **2.1.4. Tipos de petróleo crudo en México**

En 2018 nuestro país fue considerado el onceavo país con mayores reservas de petróleo crudo en el mundo, el cual es la principal fuente de energía utilizada para generar electricidad, combustible, plástico entre otros. Sin embargo, algunas de estas reservas concentran altas cantidades de heteroátomos y metales difíciles de remover. Como se mencionó anteriormente, el petróleo crudo se clasifica dependiendo de los grados API, considerando valores menores a 30 pesados y por arriba de 30 se definen como ligeros. En México se extraen principalmente tres tipos del petróleo: Olmeca, Istmo y Maya, que tienen diferentes características y densidad API [12].

##### **Crudo Olmeca**

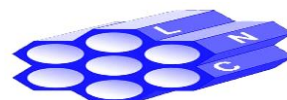
Considerado crudo "Extra Ligero" debido a sus características que lo hacen un buen productor de lubricantes y petroquímicos, como lo son una densidad de 0.83 g/cm<sup>3</sup>, 38-39 ° API y 0.7-1.0 % de azufre en peso.

##### **Crudo Istmo**

Crudo "Ligero" que tiene la característica de dar mayores rendimientos en la refinación de gasolina y destilados intermedios, esto debido a contener una densidad de 0.83-0.87 g/cm<sup>3</sup>, 32-33 ° API y 1.3-1.8 % de azufre en peso.

##### **Crudo Maya**

Este tipo de crudo constituye casi la mitad del total de la producción petrolera en México, se caracteriza por ser pesado, poseer una densidad de 0.92-1.0 g/cm<sup>3</sup>, 21-22 ° API y amargo (3.4-3.8% de azufre en peso), por lo que brinda menores rendimientos de gasolina y diésel en esquemas de refinación simples en comparación con crudos más ligeros. [2].



## 2.1.5. Contenido de azufre permitido en los combustibles fósiles

En muchos países alrededor del mundo, se han introducido regulaciones ambientales para disminuir el contenido de azufre en el diésel y gasolinas a niveles ultra bajos (10-15 ppm) con la intención de reducir las emisiones contaminantes de compuestos del tipo  $SO_x$  y mejorar la calidad del aire en zonas urbanas. En México, la norma NOM-EM-005-CRE-2015 establece las especificaciones de calidad de los combustibles de origen fósil como se describe a continuación [4]:

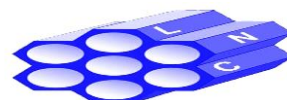
### Diésel:

A partir del 1º de diciembre de 2015, se suministra diésel ultra bajo azufre (UBA), esto es, con un contenido de 15 partes por millón (ppm) de azufre. Esta medida busca reducir sustancialmente la emisión de óxidos de azufre ( $SO_x$ ) y, partículas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  a la atmósfera, relacionados a afecciones respiratorias y cardíacas.

### Gasolina:

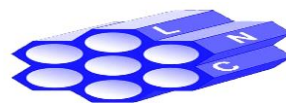
A partir del 31 de enero de 2016, toda la gasolina en México debe ser ultra baja en azufre (UBA), esto es, su contenido de azufre debe ser de 30 ppm en promedio, sin rebasar un máximo de 80 ppm (anteriormente se permitía 1000 ppm de azufre en gasolina Magna).

Aunque las nuevas regulaciones ambientales que limitan los niveles de azufre en el combustible diésel a muy bajos niveles son benéficas desde el punto de vistas de la situación medio ambiental y de salud pública, alcanzar tales especificaciones representa retos operacionales y económicos muy grandes para la industria de la refinación. Se requiere realizar una desulfurización ultra profunda de las corrientes de alimentación del diésel en las refinerías de petróleo, por lo cual las unidades convencionales de hidrotratamiento tendrían que ser modificadas para la producción del diésel de ultra bajo contenido de azufre (UBA) [3].



## 2.2. Refinación del petróleo

Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles. La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de una sociedad. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodesulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros. Los productos petrolíferos se obtienen a partir de una serie de procesos. La destilación primaria es la fase inicial en la refinación del petróleo crudo. Las fracciones obtenidas se dirigen a procesos adicionales como los de hidrodesulfuración, reformación de naftas, desintegración catalítica y térmica y reducción de viscosidad que dan origen a los derivados del crudo que se comercializan en el mercado: gasolina automotriz, diésel, combustóleo, turbosina y coque de petróleo. [13].



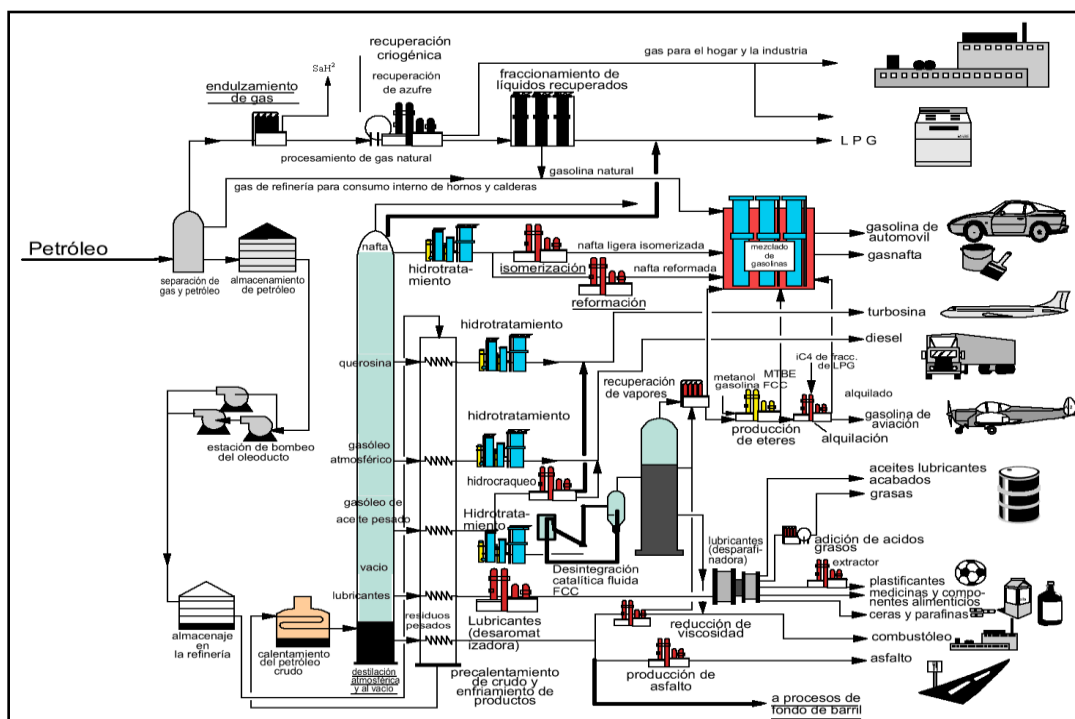
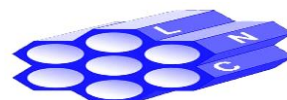


Figura 2.1. Esquema de una refinería de petróleo [12].

### 2.3. Hidrotratamiento

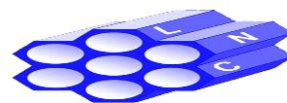
Las impurezas relativas al azufre en productos manufacturados a partir del petróleo crudo son consideradas indeseables. Por muchos años fue posible obtener gasolinas de calidad a partir de crudos “dulces” de bajo contenido de azufre. Los crudos amargos contienen azufre en diversas formas: como sulfuro de hidrógeno disuelto, mercaptanos, sulfuros orgánicos, tiofenos, benzo- y dibenzotiofenos, azufre elemental en varias cantidades, etc. Estos crudos pueden “endulzarse” por procesos químicos variados. Sin embargo, los crudos con alto contenido de azufre son más difíciles de desulfurar. Durante los años 50’s se desarrollaron catalizadores de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El método de activación de estos materiales consistió en la formación de sulfuros metálicos, cuando el catalizador era pre-sulfurado antes de usarse. Se encontró que los destilados ligeros, keroseno e incluso aceites crudos podían ser tratados con estos catalizadores con una gran efectividad.



Las condiciones de operación dependían del intervalo del punto de ebullición de la fracción a tratar. La temperatura de operación de este catalizador era usualmente limitada a alrededor de 400°C a fin de evitar una deposición excesiva de carbón, mientras la presión total era incrementada de 300-500 psig para destilados de bajos puntos de ebullición hasta 700-1000 psig para aquellos con altos puntos de ebullición o alimentaciones craqueadas. Hacia mediados de los años 60's, el uso del hidrotratamiento se extendió hacia el queroseno, gasóleos y gasóleos pesados de vacío, mientras que las regulaciones ambientales se hicieron más exigentes y se dispuso de mejores catalizadores de molibdeno-cobalto. A finales de los años 70's los residuos atmosféricos y de vacío comenzaron a ser desulfurados.

El hidrotratamiento (HDT), se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación en los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueven compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las diferentes corrientes de petróleo en una refinería [5]. En las refinerías de petróleo modernas se utilizan ampliamente catalizadores con base en CoMo y NiMo para la purificación de las distintas fracciones del petróleo crudo. Estas incluyen:

- ❖ Naftas ligeras usadas como alimentación para el reformado catalítico y procesos de reformado con vapor. Estas deben contener azufre y nitrógeno en cantidades menores a 1 ppm para evitar el envenenamiento de los catalizadores de reformado de platino o níquel.
- ❖ Gasolina de craqueo, para eliminar compuestos indeseables de azufre y nitrógeno, sin hidrogenar olefinas.
- ❖ Destilados medios tales como diésel, queroseno, combustible para aviones, combustible para calentamiento doméstico, para remover azufre por razones ambientales. El hidrotratamiento se utiliza también para aumentar el número de cetano al hidrogenar los componentes aromáticos.

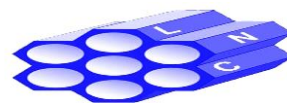


- ❖ Gasóleos de vacío, usadas como alimentación en las unidades de craqueo o hidrocrqueo catalítico, para remover azufre, nitrógeno e impurezas metálicas.
- ❖ Residuos atmosféricos y de vacío a fin de proveer de combustibles de bajo contenido de azufre, son también utilizados para hidrogenar asfaltenos y porfirinas, reduciendo de esta forma tanto el contenido de carbón Conradson como de metales.

Mientras el punto de ebullición y la gravedad específica de las fracciones del petróleo se incrementan, se requiere de condiciones de operación más severas para el hidrotratamiento. A continuación, se presenta un breve resumen de las condiciones típicas de operación en los procesos de hidrotratamiento (**Tabla 2.3**).

**Tabla 2.3.** Condiciones de operación típicas del proceso de HDT [14].

	Fracción			
	Nafta	Gasóleo	Gasóleo de vacío	Residuo atmosférico
Intervalo de ebullición (°C)	66-200	240-380	350-560	560+
Velocidad líquida espacial (h <sup>-1</sup> )	6-10	2-4	1-2	0.2-0.5
Relación hidrógeno/aceite	60	240	350	7500
Temperatura (°C)	280-320	340-360	360-400	400-420
Presión (atm)	10-25	20-40	30-60	80-100
Intervalo de regeneración	1-3 años	1-2 años	1 año	0.5-1 año
Contenido S alimentación (%)	0.05-0.15	1-2	2-3	4-5
Contenido S producto final (%)	< 0.0001	0.1-0.3	0.2-0.4	0.6-0.8
Remoción de nitrógeno (%)	99	45	40-45	45

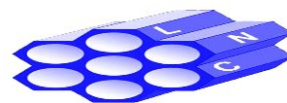


Los siguientes pasos químicos y/o reacciones ocurren durante el proceso de hidrotratamiento (dependiendo de las impurezas presentes):

- ❖ Remoción de azufre, también conocida como desulfuración o hidrodesulfuración (HDS), en la cual, el azufre es eliminado de los compuestos orgánicos azufrados en forma de sulfuro de hidrógeno.
- ❖ Remoción de nitrógeno, también referida como desnitrogenación o hidrodesnitrogenación (HDN), en la cual el nitrógeno es eliminado de los compuestos orgánicos nitrogenados en forma de amoníaco.
- ❖ Remoción de metales, también llamada hidrodesmetalización, en los cuales los metales contenidos en compuestos organometálicos son convertidos en sus respectivos sulfuros metálicos.
- ❖ Remoción de oxígeno o hidrodesoxigenación (HDO), en donde el oxígeno contenido en los compuestos orgánicos oxigenados es eliminado en forma de agua.
- ❖ Saturación de olefinas, en donde los compuestos orgánicos que contienen dobles enlaces son convertidos en sus homólogos saturados.
- ❖ Saturación de aromáticos, también referida como hidrodesaromatización en la cual los compuestos aromáticos son convertidos a naftenos.

### 2.3.1. Hidrodesulfuración

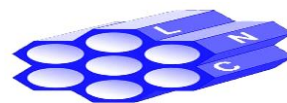
La hidrodesulfuración (HDS) ocurre vía la eliminación de azufre en forma de  $H_2S$  de las moléculas azufradas presentes en el petróleo. Las condiciones típicas de operación van desde los 300 a 400 °C y de 0.7 a 5 MPa de presión de hidrógeno para los destilados de bajos y medios puntos de ebullición. Este proceso tiene la finalidad entre otras cosas de cumplir con las disposiciones ambientales vigentes,



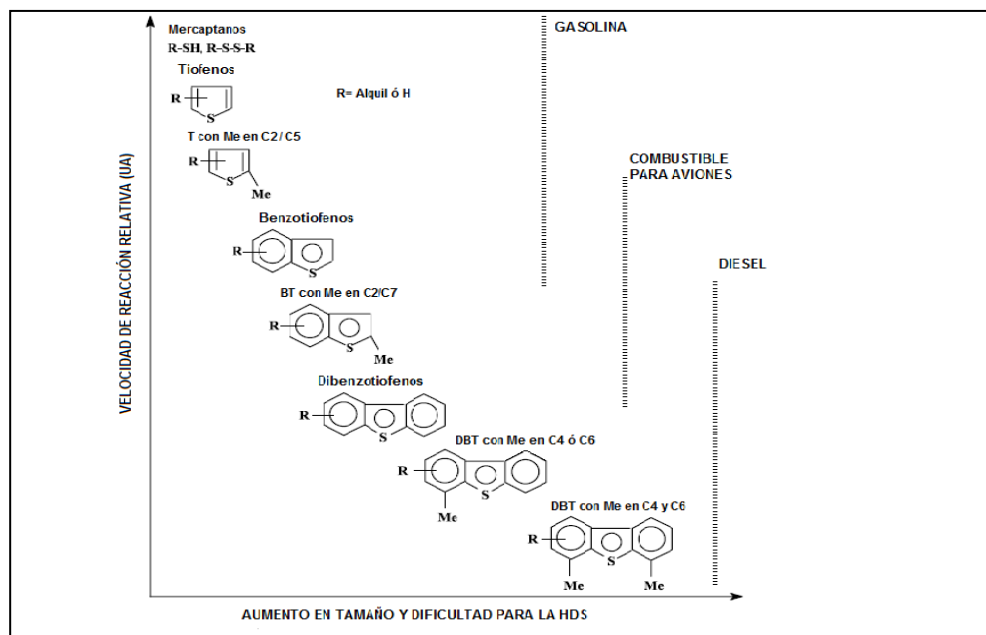


disminuir la corrosión y formación de coque durante la refinación, mejorar el olor en los productos finales, evitar el envenenamiento de los catalizadores utilizados en reformación del crudo, etc. El azufre se encuentra presente en las diferentes fracciones de petróleo en la forma de cientos de diferentes compuestos azufrados, los cuales pueden clasificarse en los siguientes tipos: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, sulfuro de hidrógeno, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y los dibenzotiofenos sustituidos. A medida que crece la temperatura de ebullición desde la nafta hasta el residuo atmosférico, aumenta el contenido de azufre en las fracciones del petróleo. La relativa facilidad de remoción de azufre (reactividad) de una fracción de hidrocarburos depende críticamente del tamaño y de la estructura de las moléculas que contienen azufre. Los compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles pueden variar ampliamente en sus reactividades en la hidrodesulfuración catalítica. En las naftas, el azufre está presente en forma de mercaptanos, tioles, sulfuros y disulfuros, los cuales son de fácil eliminación; pero, otras moléculas orgánicas que contienen azufre como el tiofeno son mucho menos reactivas que las moléculas arriba mencionadas.

Similarmente, en las fracciones de gasóleos y residuos del petróleo, la mayoría del azufre se encuentra en forma de benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos, en los cuales el azufre es aún más difícil de remover. La reactividad de estos compuestos depende fuertemente del número de anillos aromáticos presentes en ellos. Dichas especies se encuentran en las fracciones más pesadas, como los gasóleos de vacío, los cuales son más difíciles de tratar que los gasóleos ligeros. Dentro de los compuestos tiofénicos arriba mencionados, el tiofeno es el más reactivo y el dibenzotiofeno el de menor reactividad. En la familia de los dibenzotiofenos sustituidos, los cuales están presentes en las fracciones más pesadas del petróleo como gasoleo, los grupos alquilo presentes en las posiciones 4 o 4 y 6 de la molécula (grupos sustituyentes adyacentes al átomo de S), conducen a reducciones en la reactividad de hasta un orden de magnitud (retardan la HDS), debido a efectos estéricos, mientras que los grupos alquilo situados en otras

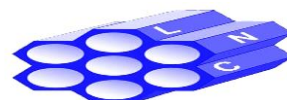


posiciones (distantes del átomo de S) tienen poco efecto en la reactividad o incrementan la misma, un efecto atribuido al aumento de la densidad electrónica en el átomo de azufre (efecto inductivo) [5,15-16]. La **Figura 2.2**, presenta una relación cualitativa entre el tipo y tamaño de las moléculas azufradas en varias fracciones de destilados del petróleo y sus reactividades relativas.



**Figura 2.2.** Incremento en tamaño de la molécula azufrada y aumento de la dificultad para la HDS [17].

El reto en la HDS profunda del combustible diésel es la dificultad de remover los compuestos refractarios azufrados, especialmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno con las tecnologías utilizadas en la hidrodesulfuración convencional. Consecuentemente, en la HDS profunda, la conversión de estos dibenzotiofenos sustituidos es la “clave” que determina en gran medida las condiciones requeridas del proceso, ya que son estas especies azufradas las que permanecen después de la reducción del azufre a niveles por debajo de 500 ppm en la HDS tradicional. El problema del azufre en los combustibles diésel se está convirtiendo en una situación seria, ya que, por una parte, mientras el contenido de azufre se requiere de reducir a niveles de un orden de magnitud, por otra, el contenido de azufre en los crudos





se muestra un esquema de reacción de la HDS del dibenzotiofeno (DBT). Pruebas con moléculas modelo han demostrado que la reacción de HDS de dibenzotiofeno no sustituido progresa generalmente vía la ruta de extracción directa del azufre (DSD). Los sustituyentes alquílicos afectan la HDS del DBT en dos formas: (i) reducen su reactividad en HDS y (ii) cambian la relación entre las velocidades de las rutas. [3,16-18, 20-21]. La ruta de HID se vuelve la predominante con la introducción de grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 de las moléculas de DBT. Houalla *et al.* [22], encontraron que los dibenzotiofenos con grupos metilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula, experimentaron más la hidrogenación previa a la desulfuración que los dibenzotiofenos sin dichos sustituyentes alquílicos.

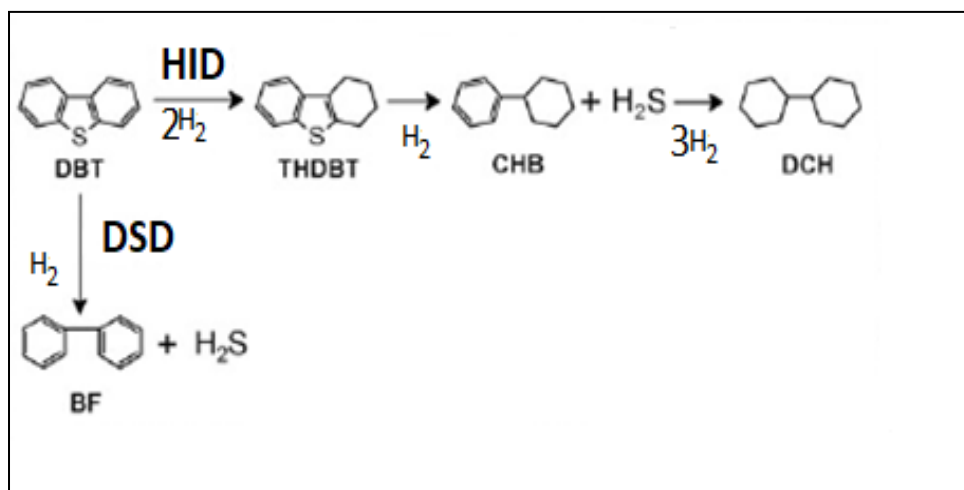
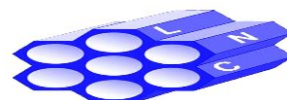
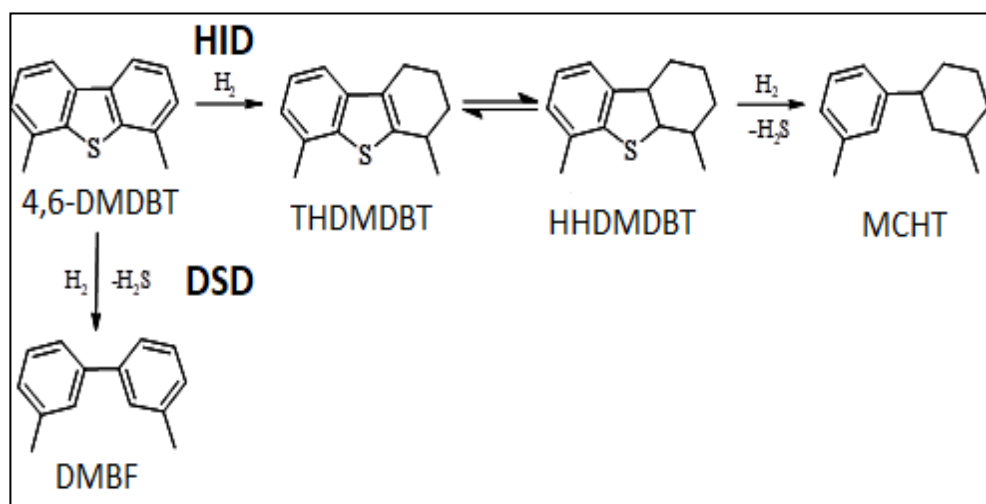


Figura 2.4. Esquema de reacción de la HDS del DBT [23].

La transformación del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ocurre a través de dos rutas paralelas, donde la ruta de desulfuración directa (DSD) resulta en la formación del 3,3-dimetilbifenilo (DMBF), mientras que la ruta de hidrogenación (HID) está dando inicialmente 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (TH-DMDBT) y 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (HH-DMDBT). Estos intermediarios posteriormente se desulfuran formando a 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (DMCHB o metilciclohexiltolueno, MCHT) y 3,3'-dimetildiclohexilo (DMDCH) [24]. En la **Figura 2.5** se muestra un esquema de reacción de hidrodesulfuración para el 4,6-DMDBT.





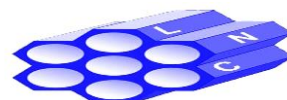
**Figura 2.5.** Esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT [16].

### 2.3.3. Catalizadores para HDS profunda

En el proceso de HDS generalmente se utilizan catalizadores heterogéneos sólidos, los cuales pueden ser separados fácilmente de los reactivos y productos en fase gaseosa o líquida. Estos catalizadores consisten de tres componentes fundamentales: la fase activa, el soporte y el promotor.

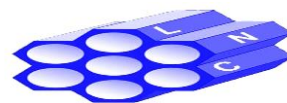
La composición básica de los catalizadores actuales de hidrotratamiento está representada por sulfuros de metales de transición como el molibdeno o tungsteno, promovidos por cobalto o níquel y soportados en  $\gamma-Al_2O_3$  (por ejemplo, Co-Mo/ $Al_2O_3$ , Ni-Mo/ $Al_2O_3$ , etc.). Frecuentemente estos catalizadores son modificados con diferentes aditivos (boro, fosforo, sílice, etc.) o más promotores (Ni-Co-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ ).

Los enfoques de diseño para la síntesis de catalizadores más activos se basan en la idea de adaptar la fase activa a las reacciones deseadas. A fin de mantener los requerimientos de procesamiento y refinación de petróleo en el futuro, la nueva generación de catalizadores basada en los sulfuros de metales de transición deberá poseer mayores actividades, selectividades a los productos deseados y resistencia al envenenamiento.



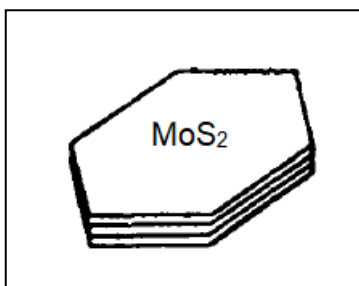
Los nuevos enfoques en el diseño de los procesos de HDS profunda requieren centrar la atención hacia un cambio en el paradigma del pensamiento; ya sea: (1) mejorar la actividad catalítica utilizando nuevas y mejores formulaciones de los catalizadores para la HDS de 4,6-DMDBT, (2) hacer más severas las condiciones de reacción y de proceso, (3) diseñar nuevas configuraciones del reactor y (4) desarrollar nuevos procesos. De estos enfoques, el mejoramiento de la actividad catalítica con la síntesis de nuevos catalizadores más eficientes en la remoción de azufre de los compuestos refractarios del petróleo es la opción más factible, debido al menor costo de operación en su utilización.

La modificación de las formulaciones catalíticas se puede lograr por varias vías: (1) incrementar la habilidad hidrogenante del catalizador para mejorar la hidrogenación del anillo aromático del 4,6-DMDBT, (2) incorporar una característica ácida en el catalizador a fin de inducir la isomerización de los grupos metilo localizados en las posiciones 4 y 6, (3) mejorar la remoción de inhibidores ( $H_2S$ ) adaptando las condiciones de reacción a funciones catalíticas específicas. Las nuevas formulaciones catalíticas de NiMo, CoMo y NiW pueden mejorar su actividad: (i) al sustituir el soporte convencional de alúmina por diferentes soportes (carbón,  $TiO_2$ ,  $TiO_2-Al_2O_3$ , HY, MCM-41, SBA-15, etc.), (ii) incrementando la carga de la fase activa (Mo,W, etc), (iii) al añadir un metal base más (Ni a CoMo o Co a NiMo) y (iv) al incorporar un metal noble (Pt, Pd, Ru, etc).



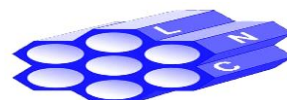
### 2.3.4. La fase activa y el promotor

Como su nombre lo indica, la fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas y se caracteriza por la habilidad de poder llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, la fase activa puede tener un costo muy elevado como en el caso de los metales nobles (Pt, Pd, Rh, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura y atmósfera (casos de los sulfuros de Mo y Co), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas [25]. La fase activa en HDS es el sulfuro de molibdeno,  $\text{MoS}_2$  (o de tungsteno,  $\text{WS}_2$ ), un compuesto que tiene una estructura en capas, en ella, el Mo(IV) se encuentra enlazado a seis iones de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ) en coordinación prismática trigonal. El  $\text{MoS}_2$  tridimensional posee una estructura hexagonal bien organizada (Figura 2.6).

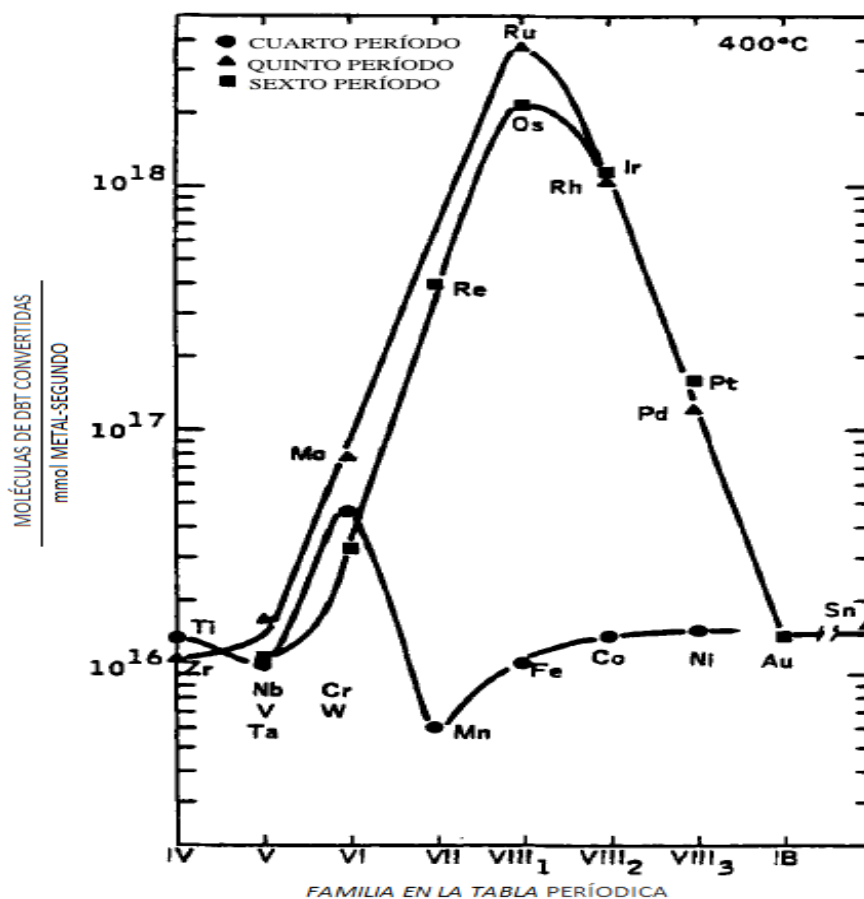


**Figura 2.6.** Representación de la estructura de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  [26].

La habilidad de los sulfuros de metales de transición para catalizar la HDS de compuestos azufrados depende de la posición del metal en la tabla periódica de los elementos. Así, la actividad catalítica de los metales del grupo IVB y del grupo VIIB varía por más de tres órdenes de magnitud, dando lugar a curvas del tipo “volcán” para el quinto y sexto períodos de elementos, con máximos ocurriendo en el grupo VIIB. Mientras tanto, los elementos del cuarto período son relativamente inactivos. Una comparación de los sulfuros de metales de transición como catalizadores de

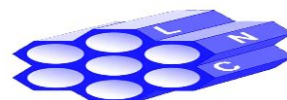


hidrodesulfuración de dibenzotiofeno muestra el comportamiento descrito anteriormente según la posición que ocupa el metal en la tabla periódica (**Figura 2.7**). La máxima actividad entre los metales del quinto y sexto periodos se observó para los sulfuros de Ru y Os, respectivamente.



**Figura 2.7.** Curva de volcán de la HDS de DBT por sulfuros de diferentes metales de transición [27].

El promotor es aquella sustancia que adicionada en pequeñas cantidades durante la síntesis del catalizador modifica las características de la fase activa e incrementa su actividad. Los promotores utilizados en la HDS son el Ni y el Co, los cuales forman las fases mixtas de NiMoS o CoMoS modificando la interacción Mo-S,

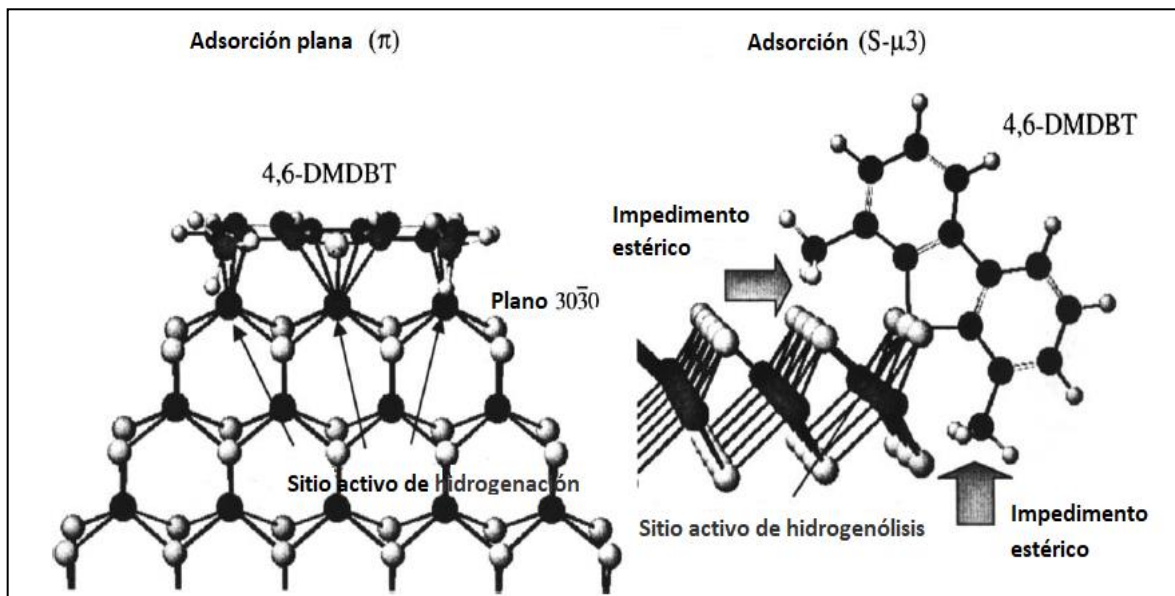




actuando como los promotores electrónicos, y, además, mejoran la dispersión de la fase activa actuando como los promotores geométricos.

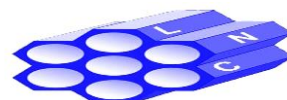
### 2.3.5. Teorías sobre el sitio activo de catalizadores de HDS

La **Figura 2.8** muestra dos tipos de patrones de quimisorción del 4,6-DMDBT sobre  $\text{MoS}_2$ , la adsorción plana ( $\pi$ ) y la adsorción tipo S- $\mu$ 3. Tanto el DBT como el 4,6-DMDBT pueden interactuar bien con el plano  $30\bar{3}0$  de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  por quimisorción plana. Sin embargo, la quimisorción de 4,6-dialquildibenzotiofenos por el tipo de coordinación S- $\mu$ 3 es difícil debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6, lo que lo hace diferente de la adsorción de DBT no sustituido.



**Figura 2.8.** Modos de adsorción y sitios activos del 4,6-DMDBT [18].

Las numerosas etapas envueltas en la HDS de moléculas del tipo DBT (**Figuras 2.4 y 2.5**) pertenecen a dos categorías: (i) la adición de  $\text{H}_2$  y (ii) el rompimiento del enlace C-S por eliminación. Bataille *et al.* [20], estudiaron la naturaleza de los centros catalíticos responsables de estos dos pasos principales. Propusieron que los centros activos debían ser capaces de activar (adsorber) los anillos aromáticos de las moléculas del sustrato con el fin de hacer posible su hidrogenación. (ii) deben



adsorber y disociar el hidrógeno y (iii) los catalizadores debían ser capaces de retener átomos de S que resulten de la hidrogenólisis de enlaces C-S de la molécula orgánica, por lo que los centros catalíticos debían cumplir con las siguientes funciones:

❖ **Para adición de hidrógeno:**

Poseer al menos una vacancia para adsorber el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos;

Poseer una vacancia para adsorber un átomo de hidrógeno con carácter de hidruro;

Poseer un átomo vecino de  $S^{2-}$  para adsorber un átomo de hidrógeno como un protón.

❖ **Para el rompimiento del enlace C-S:**

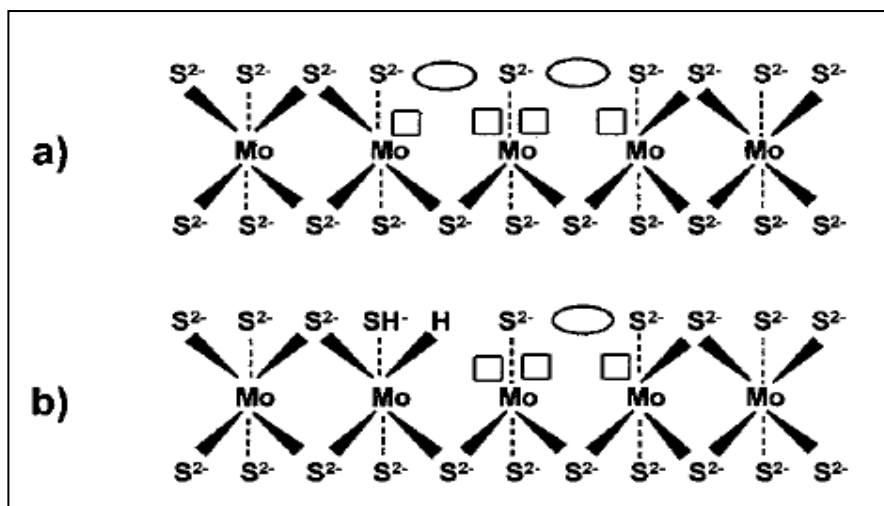
Contar con una vacancia para adsorber el dihidro-, tetrahidro- o hexahidro-intermediario.

Contar con una vacancia para “activar” y retener el átomo de azufre (centro Tipo Lewis).

Contar con un átomo de  $S^{2-}$  que actúa como un sitio básico.

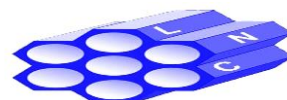
Finalmente, de estas investigaciones concluyeron que los sitios involucrados en las etapas de hidrogenación debían estar compuestos por una vacancia asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de Mo, mientras que los sitios involucrados en la ruta de desulfuración directa o más generalmente, en el rompimiento del enlace C-S debían estar compuestos por dos vacancias asociadas con un átomo de azufre aniónico (**Figura 2.9**).

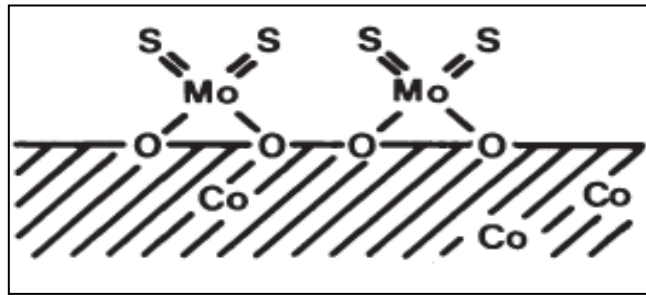




**Figura 2.9.** Sitios activos para (a) hidrogenólisis e (b) hidrogenación [20].

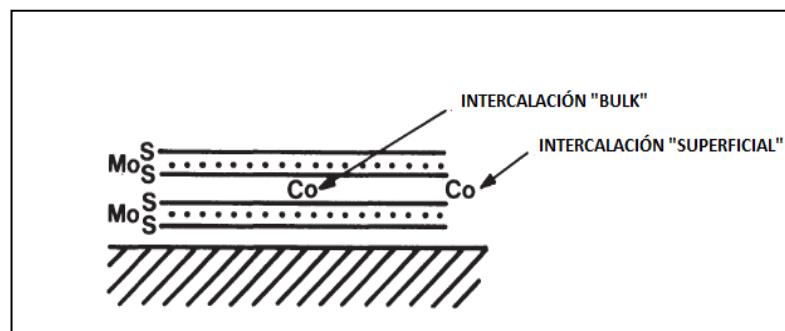
Con el fin de obtener una base firme del entendimiento de las propiedades de los catalizadores de HDS, es altamente deseable obtener una completa descripción de las estructuras y de los sitios activos donde la catálisis toma lugar. La información estructural acerca de los catalizadores empleados en la hidrosulfuración ha sido interpretada en términos de varios modelos, a continuación, se describen algunos de los modelos estructurales más importantes: En el modelo de la monocapa (**Figura 2.10**), dos átomos de S de una capa superior están enlazados a un átomo de Mo localizado en una segunda capa debajo de la primera. En su turno, los átomos de molibdeno se encuentran enlazados a dos átomos de oxígeno localizados en la superficie del soporte de alúmina. Los sitios activos son creados cuando un átomo de S es removido de la superficie por reducción del  $\text{Mo}^{5+}$  a  $\text{Mo}^{3+}$ . El efecto promotor es debido a la presencia del Co incorporado en las capas subyacentes del soporte de alúmina que es empujado hacia arriba a la segunda capa de iones aluminio en sitios tetraédricos. Cada átomo de azufre de la primera capa es después enlazado a dos átomos de molibdeno. Por lo tanto, una vacancia de azufre liberará dos átomos de molibdeno en vez de uno por sitio de adsorción [5,29].



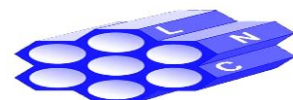


**Figura 2.10.** Representación esquemática del modelo de la monocapa [29].

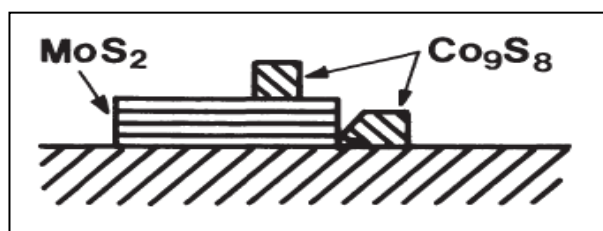
En el modelo de intercalación propuesto por Voorhoeve y Stuiver [30], se asume que el catalizador sulfurado contiene  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) en la superficie del soporte de alúmina. Las estructuras de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) consisten de láminas ("slabs"), cada uno de los cuales comprende un plano de átomos de Mo(W) intercalados entre dos planos hexagonales de átomos de azufre con empaquetamiento compacto. Los iones del promotor (Co o Ni) ocupan posiciones de intercalación octaédricas en la brecha de Van der Waals entre las láminas. Más adelante se asumió que la intercalación está restringida a los bordes superficiales en la estructura del  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$  (pseudo-intercalación). En la **Figura 2.11**, se ilustran de forma esquemática la estructura y localización de los átomos del promotor propuestos por el modelo de intercalación en bulk y de superficie.



**Figura 2.11.** Localización de átomos del promotor en la estructura del  $\text{MoS}_2$  [30].

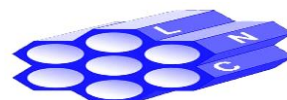


El modelo de contacto sinérgico desarrollado por a Delmon *et al.* [31], es otro modelo basado en el molibdeno presente como  $\text{MoS}_2$  (**Figura 2.12**). Debido a las dificultades de la caracterización de los catalizadores soportados, los autores estudiaron catalizadores de CoMo no soportados los cuales exhibieron efectos de promoción comparables a los de los catalizadores soportados. Los catalizadores no soportados mostraron la presencia de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en bulto y de  $\text{MoS}_2$ , proponiendo que estas fases estuvieran presentes también en los catalizadores soportados. El efecto promotor del Co fue atribuido al contacto entre las fases de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y  $\text{MoS}_2$ . Se sugirió que este contacto dio como resultado un efecto de derrame (“spillover”) del hidrógeno del  $\text{Co}_9\text{S}_8$  al  $\text{MoS}_2$ , de esta forma aumentando la actividad intrínseca del  $\text{MoS}_2$ .

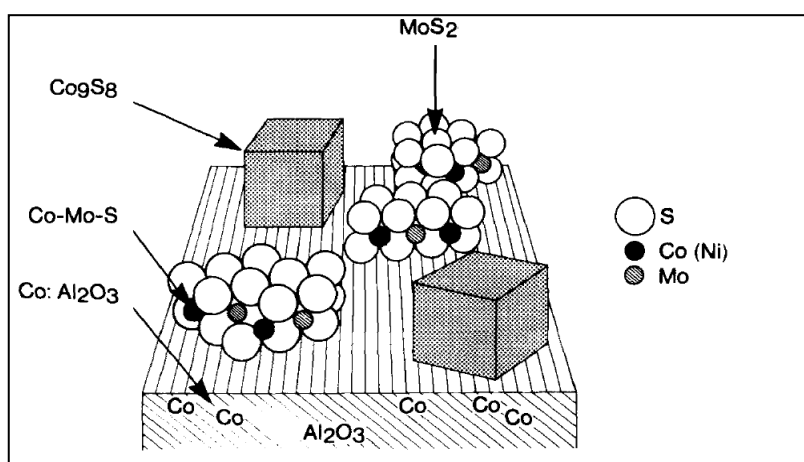


**Figura 2.12.** Características estructurales de las fases activas en catalizadores de CoMo [31].

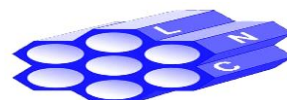
Actualmente, uno de los modelos más utilizados es el de Topsøe *et al.* [32]. En este modelo, a través de la observación directa de una fase Co-Mo-S o Ni-Mo-S en catalizadores de CoMo y NiMo, respectivamente, identificada principalmente por estudios de espectroscopia Mössbauer *in-situ*, espectroscopia de absorción de rayos X extendida y espectroscopia infraroja, se realizó una descripción estructural detallada de los catalizadores promovidos y se propuso una nueva explicación del fenómeno de la promoción. La fase Co-Mo-S o Ni-Mo-S fue mostrada como estructuras del tipo nanocristales de  $\text{MoS}_2$  con los átomos del promotor localizados en los bordes en sitios coordinados quintuples (con una geometría del tipo pirámide tetragonal) localizados en los planos laterales del  $\text{MoS}_2$ . Se sugirió que los átomos de Co o Ni inhiben la formación de vacancias aniónicas como aquellas presentes en los catalizadores no promovidos de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Se encontró también que los átomos del promotor son accesibles a la superficie de la fase de molibdeno como estructuras de  $\text{MoS}_2$  bidimensionales sobre la superficie de la alúmina y que el Co o Ni pudieran estar localizados en los bordes de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  [5, 32]. Se han observado estructuras Ni(Co)-Mo-S simples y múltiples dependiendo de ciertos parámetros de preparación y activación, tipo de soporte, carga metálica, etc. Para los catalizadores soportados en alúmina, las estructuras simples (llamadas Ni(Co)-Mo-S tipo I) interactúan fuertemente con el soporte a través de enlaces del tipo Mo-O-Al localizados en los bordes. Existe una sulfuración incompleta del Mo, una más baja coordinación de S del Mo y Co(Ni), las partículas subyacentes de  $\text{MoS}_2$  se encuentran altamente dispersas en una pila. Para las formas múltiples (llamadas Ni(Co)-Mo-S tipo II) las interacciones con el soporte son pequeñas. El soporte actúa ligeramente, permitiendo la completa sulfuración de molibdeno, presentan una coordinación de S más grande del Mo y Co(Ni), además de que las partículas de  $\text{MoS}_2$  subyacentes se caracterizan por tener una menor dispersión y un mayor grado de apilamiento [33-34]. Las estructuras Ni(Co)-Mo-S tipo I son catalíticamente menos activas que las de Ni(Co)-Mo-S tipo II. Los estudios *in-situ* demostraron que otras fases aparte de las ya mencionadas (Co)-Mo-S pueden estar presentes en catalizadores típicos de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 2.13**).

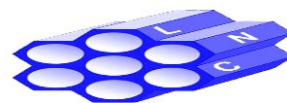


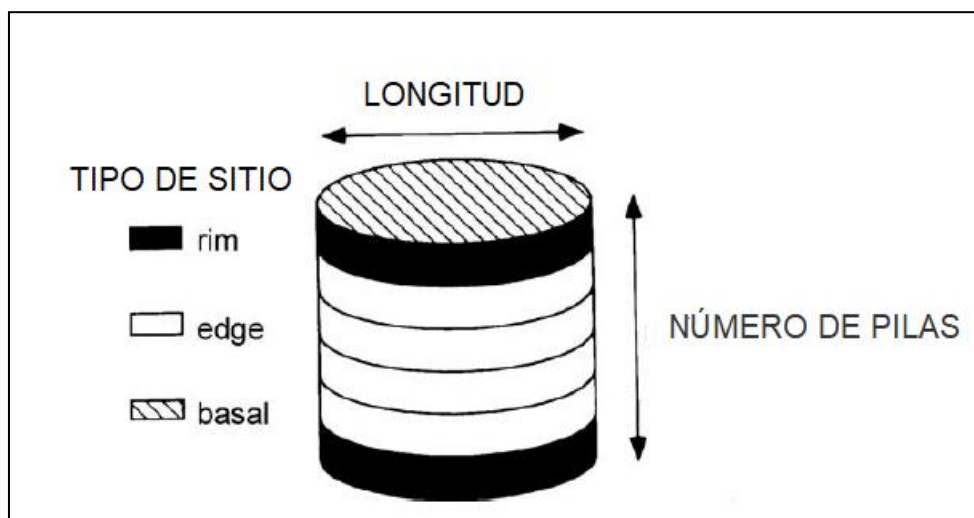
**Figura 2.13.** Fases presentes en un catalizador sulfurado de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [35].



Investigaciones pasadas [8, 36], han mostrado que la actividad catalítica de las estructuras Ni(Co)-Mo-S depende de la morfología de las partículas de MoS<sub>2</sub> en el soporte. Así, Kasztelan *et al.* [37], propusieron el modelo geométrico de catalizadores sulfurados promovidos y no promovidos de Mo y W soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se basaron en dos hipótesis: (i) la presencia de pequeños parches de MoS<sub>2</sub> soportado y (ii) y la importancia de los sitios “edge” localizados en estos parches. La actividad y la actividad específica para una reacción dada, contenido específico de azufre (S/Mo), cantidad de oxígeno quimisorbido (O/Mo) y el efecto del promotor, pudieran estar relacionados con los parámetros de composición simplemente por una expresión algebraica simple. El buen ajuste con los resultados obtenidos indica: (1) la importancia de los factores geométricos y (2) la especificidad de los sitios “edge” en catalizadores de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) promovidos y no promovidos y conduce a una descripción de la fase activa soportada como una distribución de muy pequeños parches (decorados en los bordes cuando se encuentran soportados) de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) bidimensionales (de forma romboédrica o hexagonal) con un tamaño que depende de la carga de la fase activa.

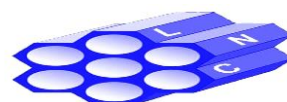
Por otra parte, Daage y Chianelli [38], propusieron el modelo “rim-edge” (“orilla-borde”, respectivamente), el cual considera que la actividad catalítica de las partículas de MoS<sub>2</sub> no soportado está relacionada a la coexistencia de dos diferentes tipos de sitios. Sin embargo, las concentraciones relativas de estos últimos dependen directamente de la morfología de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> y más precisamente, del grado de apilamiento de las capas, encontrándose que la reacción de hidrogenación (HID) es catalizada exclusivamente en la cima y el fondo de los planos “edge” (sitios “rim”) para grandes moléculas como el DBT o 4,6-DMDBT (adsorción plana) y la remoción de azufre (hidrogenólisis) es catalizada por todos los sitios de los planos “edge” (sitios “borde”) (Figura 2.14).





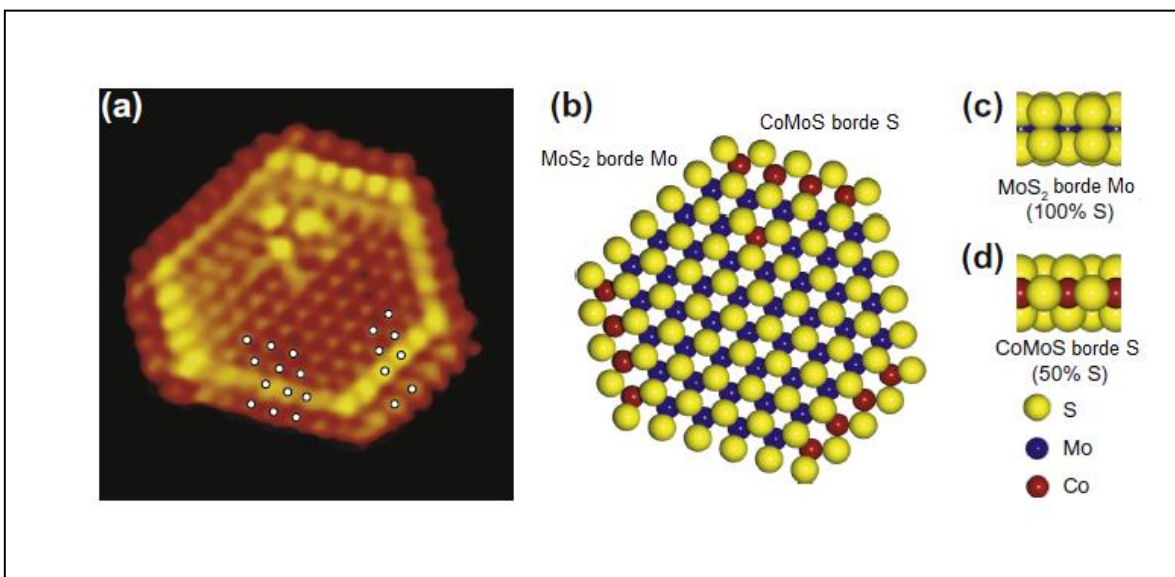
**Figura 2.14.** Modelo de “Rim-Edge” [38].

Como se mencionó anteriormente, es generalmente considerado, que las reacciones de DSD toman lugar mediante el rompimiento de los enlaces C-S en las denominadas vacancias de azufre (o más generalmente sitios de Mo coordinativamente insaturados (CUS)) formados en los bordes de las nanopartículas de MoS<sub>2</sub> en interacción con grupos (S-H). Estudios de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> de una sola capa realizados con la ayuda de la técnica de microscopia de tunelaje (STM) han demostrado la existencia de vacancias de azufre preferentemente en los sitios edge de los bordes del Mo. Se ha revelado que ambos, tanto los bordes del S como los bordes del Mo de las nanopartículas de fase activa poseen estados electrónicos unidimensionales, los cuales son vistos en las imágenes de STM como un borde brillante o “BRIM” adyacente a los bordes de las partículas de MoS<sub>2</sub> reflejando la estructura electrónica modificada. Este representa un nuevo tipo de estructuras inusuales comparadas a los átomos de Mo no coordinados presentes en los bordes que son tradicionalmente usados para explicar la reactividad de las partículas de MoS<sub>2</sub>. Posteriormente, quedó demostrado que estos sitios unidimensionales BRIM de carácter metálico, podían adsorber moléculas y que la cercana vecindad de los sitios BRIM a los grupos S-H presenta una geometría favorable como sitios activos para el paso de hidrogenación durante



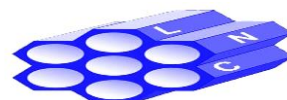


la ruta de HID. Además, los estudios combinados de STM con cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) pueden proporcionar información sobre la estructura electrónica, la cual juega un rol clave en la catálisis. Las imágenes de STM también proporcionan una visión detallada de la localización de los átomos del promotor (Co o Ni) en las estructuras Co-Mo-S o Ni-Mo-S, encontrándose que estos prefieren ocupar sitios muy específicos (bordes de S), se observó también que las estructuras tipo Co-Mo-S y Ni-Mo-S pueden estar presentes en diferentes modificaciones [32,39-43]. El análisis de las imágenes de STM de los respectivos bordes (**Figura 2.15**), permite la confirmación de que el Co se encuentra presente solamente en los bordes de S, dando lugar a la formación de los bordes CoMoS.



**Figura 2.15.** (a) Imagen de una partícula de Co-Mo-S por STM, (b) vista superior y (c-d) bordes de Mo y S [39].

En agosto de 2004 Topsøe *et al.* [44], lanzaron un nuevo tipo de catalizador de CoMo para la producción de diésel de ultra bajo azufre. El desarrollo de esta nueva generación de catalizadores se basó en investigaciones fundamentales en el área de la catálisis en HDS. Lo anterior condujo a la identificación de los sitios BRIM, que son conocidos por ser responsables de la desulfuración vía la ruta de la pre-



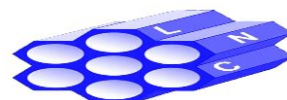
hidrogenación. Esta nueva tecnología BRIM™ no solamente optimiza la funcionalidad hidrogenante de los sitios BRIM, sino también aumenta la actividad de la desulfuración directa, mejorando de esta forma el desempeño comparado con la generación previa de catalizadores de CoMo.

Se ha observado [45], que el rol del Co en la promoción electrónica podría modificar la dispersión de la fase activa e independientemente del tipo de soporte el Co causaría un aumento del número de pilas, además que mejoraría fuertemente la calidad de los sitios involucrados en la ruptura del enlace C-S y solamente presentaría un efecto moderado para los sitios de hidrogenación. Mientras que para el caso de los catalizadores de  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promovidos por níquel, se ha visto un fuerte efecto sinérgico del Ni y del Mo en la HDS de DBT's sustituidos. Para el DBT no sustituido de reacción de HDS procedía principalmente por la ruta de DSD, mientras que sus homólogos ramificados no reaccionaban por esta ruta debido al impedimento estérico de los grupos alquilo localizados cerca del átomo de azufre del dibenzotiofeno, los cuales evitan la formación del enlace  $\sigma$  del S con el sitio activo en la fase NiMoS. Por otro lado, la velocidad de reacción de la ruta de HID se encontró casi independiente del número de grupos metilo presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula de dibenzotiofeno, sugiriendo que los grupos alquilo no impiden la adsorción tipo  $\pi$  de los DBT's sustituidos sobre los sitios activos en hidrogenación de la fase NiMoS [46].

## 2.4. Efecto del soporte en catalizadores de hidrodesulfuración

El soporte, es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el promotor y que permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte generalmente es poroso y, por lo tanto, presenta una gran área superficial por gramo, así como debe tener resistencias térmica y mecánica elevadas [25].

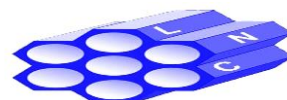
Existen varios enfoques en la preparación de nuevos catalizadores para satisfacer las normas ambientales durante la producción del diésel de ultra bajo



azufre; entre ellos cabe mencionar la posibilidad del cambio del soporte. Este último planteamiento ha comenzado a ganar interés en años recientes [47].

Tradicionalmente, los catalizadores sulfurados de CoMo o NiMo soportados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han sido ampliamente utilizados en la HDS de los destilados del crudo [6]. Sin embargo, estos materiales exhiben una pobre actividad en la remoción del azufre de dibenzotiofenos refractarios que contienen grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 de la molécula [16]. El origen del uso exclusivo de la alúmina puede ser atribuido a sus excelentes propiedades texturales y mecánicas, así como a su relativo bajo costo. Otro factor importante es la habilidad para regenerar la actividad catalítica después de su uso intensivo bajo condiciones de hidrotratamiento. Una de las principales ventajas de utilizar la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte es fácil formación de pequeños nanoclusters de MoS<sub>2</sub> muy estables. Estos tienen una gran dispersión del MoS<sub>2</sub> con muchos sitios activos localizados en los bordes, lo cual es importante para aumentar la cantidad de Co(Ni) que puede ser acomodada en la forma de las estructuras activas de Co-Mo-S (Ni-Mo-S). Además del efecto estabilizador, la interacción con el soporte puede también influir en la actividad intrínseca de los sitios activos en las estructuras Co-Mo-S [42]. Sin embargo, los catalizadores soportados en alúmina no son suficientemente activos para la HDS profunda, ya que tienen baja actividad en la eliminación de los compuestos refractarios antes mencionados, los cuales sobreviven a la HDS convencional. Por lo anterior, se ha visto la necesidad de desarrollar catalizadores de hidrotratamiento con propiedades mejoradas, utilizando nuevos materiales de grandes áreas específicas para su aplicación como soportes a sustitución de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional, como lo son: carbón, sílice, zeolitas, titania anatasa, zirconia, arcillas, óxidos mixtos entre otros.

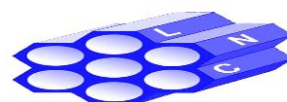
El efecto del soporte en la acción catalítica es un tema intrigante. En el caso de catalizadores de HDS, la alteración de la actividad catalítica debido al soporte puede presentarse como resultado de factores importantes como la variación en la dispersión y la morfología del componente activo, así como de posibles interacciones metal-soporte. El soporte también puede influir en la reactividad al

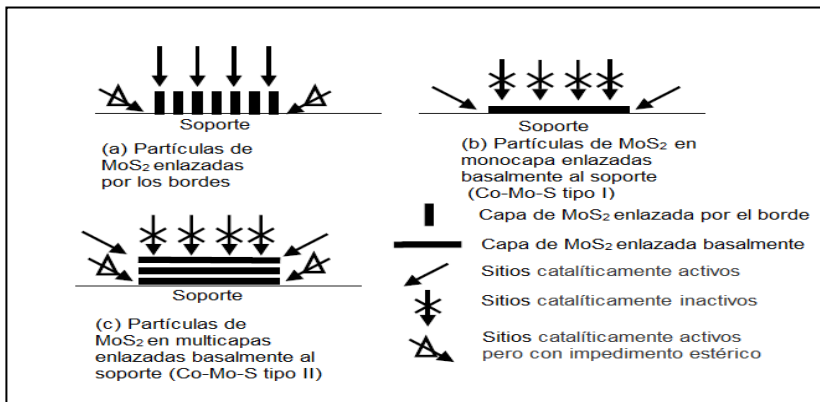


favorecer la exposición de algunos planos cristalográficos en preferencia a otros por medio de los enlaces de los planos de borde (“edge”) o basal de la fase sulfurada. El soporte también puede tener una influencia indirecta sobre el efecto del promotor utilizado al alterar el número de átomos promovidos que pueden ser acomodados en los bordes de partículas de la fase sulfurada MoS<sub>2</sub> y en la energía del sitio activo con el cual se encuentra asociado el promotor.

Otro aspecto importante es el conocimiento de las fuerzas que unen el componente activo con el soporte, especialmente en estado sulfurado. La etapa de activación, en la cual al catalizador se transforma del estado oxidado al estado sulfurado es de suma importancia para el desempeño de los catalizadores de HDS. En este proceso de sulfuración, el soporte puede acelerar o alentar el proceso de sulfuración de las especies oxidadas de los metales de transición, además de influir en su dispersión final y en algunas ocasiones en el estado químico final [48-49].

Araki *et al.* [50], propusieron que el desempeño catalítico de las estructuras de Co-Mo-S depende no solamente de su morfología, sino también de la orientación de los clusters de MoS<sub>2</sub> en el soporte. Así, los sitios “edge” superiores de los clusters en multicapas de MoS<sub>2</sub> enlazados por el borde, que son perpendiculares a la superficie del soporte, presentan una interacción electrónica más débil con el soporte (**Figura 2.16, a**), en comparación con los clusters de MoS<sub>2</sub> en monocapa enlazados al soporte en el plano basal (**Figura 2.16, b**). Además, los sitios “edge” superiores de los clusters de MoS<sub>2</sub> enlazados por los bordes tienen un menor impedimento estérico que los sitios “edge” de los clusters de MoS<sub>2</sub> en monocapa enlazados al soporte en el plano basal **Figura 2.16 (b)**, o que los sitios “edge” de las capas inferiores de los clusters de MoS<sub>2</sub> en multicapas enlazados al soporte en el plano basal (**Figura 2.16, c**).

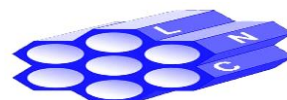




**Figura 2.16.** Morfología y orientación de los cristales de MoS<sub>2</sub> [50].

Shimada *et al.* [51], estudiaron el efecto del soporte en la actividad catalítica y en las propiedades de los catalizadores de sulfuro de molibdeno. En dicho estudio se evaluó la actividad catalítica usando reacciones de moléculas modelos a altas presiones de hidrógeno. El orden de los soportes para la hidrogenación del 1-metilnaftaleno fue: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > MgO > SiO<sub>2</sub>, mientras que para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno el orden fue el siguiente: TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO.

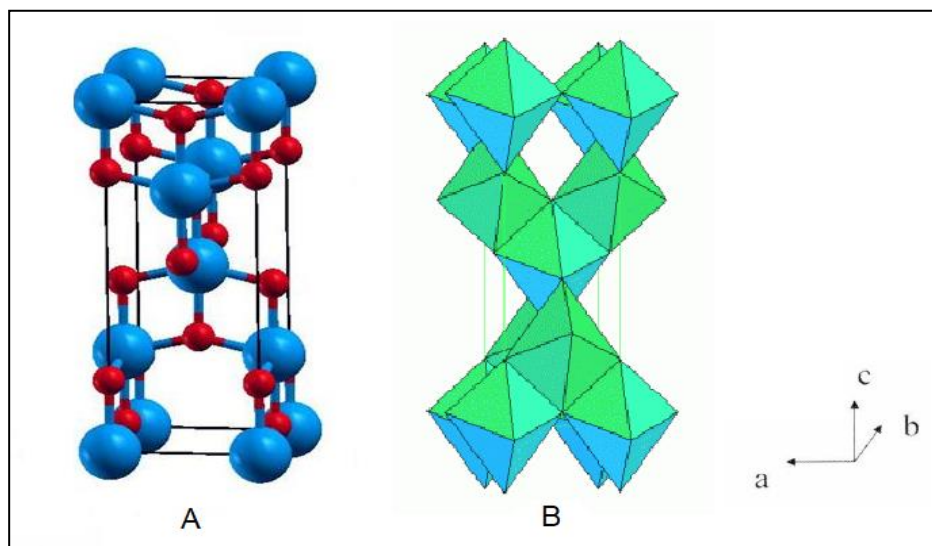
En paralelo al desarrollo de nuevos métodos de síntesis, otra forma de superar el inconveniente de tener pequeñas áreas específicas en algunos soportes como la titania (TiO<sub>2</sub>) o la zirconia (ZrO<sub>2</sub>), fue la combinación de óxidos. Por ejemplo, la titania fue combinada con alúmina, ZrO<sub>2</sub> o sílice, siendo los materiales TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los más estudiados. Para preparar los óxidos mixtos titania-alúmina fueron utilizados dos procedimientos diferentes: en un caso, un alto contenido de TiO<sub>2</sub> fue dopado con una pequeña cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-10%), la cual actuó como un promotor textural. En el otro caso, la alúmina era utilizada como un acarreador de una pequeña cantidad de TiO<sub>2</sub> (2-10%) bien dispersa en la superficie del soporte. Estas combinaciones proporcionaron áreas específicas mucho más grandes que de la titania pura. Sin embargo, los soportes estuvieron compuestos por una mezcla heterogénea de los dos óxidos, implicando la génesis de nuevas propiedades acido-



base. Las interacciones metal-soporte fueron débiles en los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [49].

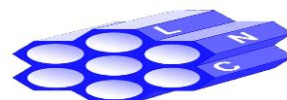
### 2.4.1. El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como soporte de catalizadores de HDS

El dióxido de titanio (titania) existe en forma de tres polimorfos con diferentes estructuras cristalógicas y propiedades físicas. Estas son: anatasa, brookita y rutilo. En las tres formas cristalinas, los átomos de titanio se encuentran en coordinación octaédrica rodeados de seis átomos de oxígeno. En la **Figura 2.17**, se muestra la estructura cristalina de la  $\text{TiO}_2$  anatasa, con el empaquetamiento compacto hexagonal de los átomos de oxígeno, en el cual, la mitad de los espacios octaédricos se llenan con átomos de Ti.



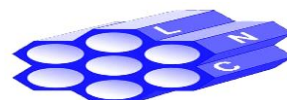
**Figura 2.17.** A) Celda elemental de la anatasa; esferas azules: átomos de Ti; esferas rojas: átomos de O. B) Estructura cristalina tetragonal [52].

Como se ha reportado anteriormente, los catalizadores de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$  presentan, actividades de tres a cinco veces más altas en HDS e hidrogenación que sus homólogos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una carga de Mo superficial equivalente ( $2.8$  átomos de Mo por  $\text{nm}^2$ ). La estabilidad térmica de la titania es inferior a la de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , además sus propiedades físicas incluyendo extrudabilidad, resistencia a la



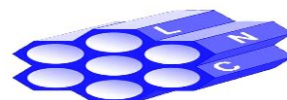
abrasión, resistencia mecánica y densidad son desventajas relativas a la alúmina. Sin embargo, la  $\text{TiO}_2$  ha sido mencionada frecuentemente como soporte de catalizadores de HDT ya sea sola o combinada con otros óxidos. Una de las diferencias más importantes de titania en comparación con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es el hecho de que siempre que la carga de molibdeno sea menor a una monocapa, no se formará el  $\text{MoO}_3$  sobre la  $\text{TiO}_2$  y los aniones molibdato se unirán a la superficie de la titania fuerte y uniformemente. Estudios de espectroscopia Raman sugieren que en catalizadores oxidados de  $\text{Mo/TiO}_2$  se encuentran presentes diferentes especies de Mo: especies de molibdatos tetraédricos formadas a bajas cargas de Mo y polioxomolibdatos superficiales en coordinación octaédrica formados a mayores contenidos de Mo. Por otra parte, la reducibilidad del Mo depende del soporte y, de esta forma, el  $\text{Mo/TiO}_2$  es más fácilmente reducible que el  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ . Esto es, el consumo de hidrogeno aumenta con el contenido de  $\text{TiO}_2$ , lo cual sugiere que esta última ayuda al Mo a reducirse a estados de valencia más bajos que en los catalizadores soportados en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La alta actividad del catalizador de Mo soportado en  $\text{TiO}_2$  puede atribuirse a la distribución uniforme de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en su superficie. Además, es generalmente aceptado, que la sulfuración de molibdeno parece ser más fácil en  $\text{TiO}_2$  que en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8,48, 53-54].

Entre los diferentes soportes utilizados en la hidrodesulfuración, la titania ( $\text{TiO}_2$ ), parece ser uno de los materiales más promisorios para reemplazar a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Así, Ramírez *et al.* [8], examinaron el efecto de la naturaleza del soporte al comparar la actividad de catalizadores no promovidos (Mo) y promovidos (Co-Mo) soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Encontraron que la actividad catalítica intrínseca (por átomo de Mo) en HDS de tiofeno de los catalizadores no promovidos y promovidos soportados en  $\text{TiO}_2$  con una carga de 2.8 átomos de  $\text{Mo/nm}^2$  fue superior al resto de los materiales no promovidos y promovidos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta alta actividad fue atribuida a la formación de especies de Mo bien dispersas debido a su interacción con grupos -OH reactivos presentes sobre la superficie de la titania. En otro estudio [55], se propuso, que los catalizadores que contienen  $\text{TiO}_2$



lucen prometedores para la HDS profunda debido a la formación de un mayor número de CUS (sitios coordinativamente insaturados) en la fase activa de MoS<sub>2</sub>. Además, se asumió que la titania es un promotor electrónico en catalizadores de HDS, esto es: una fracción de las especies Ti<sup>4+</sup> presentes en el soporte se reduce bajo las condiciones de reacción; las especies Ti<sup>3+</sup> formadas en la atmósfera reductiva prevalecen bajo las condiciones de la reacción de HDS y el electrón en “exceso” de cada Ti<sup>3+</sup> tiene la tendencia a ser transferido. Así, el electrón 3d de Ti<sup>3+</sup> puede ser fácilmente inyectado a la banda de conducción 3d del Mo. Además, la TiO<sub>2</sub> promueve la reducción y sulfuración de las especies oxidadas de Mo<sup>6+</sup>, acelerando la formación de la fase activa de MoS<sub>2</sub>. Sakashita *et al.* [56], observaron por HRTEM que en los catalizadores de sulfuro de Mo soportados en titania anatasa (previamente sulfurados en una corriente de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> a 400 °C), los cristales de la fase activa (MoS<sub>2</sub>) se orientaban de manera perpendicular a la superficie del soporte de TiO<sub>2</sub>. Anteriormente, este tipo de orientación de la fase activa no fue observado para ninguno de otros soportes estudiados, por lo que la alta actividad de catalizadores de Mo/TiO<sub>2</sub> anatasa se atribuyó a la orientación espacial de los cristales de la fase activa. Araki *et al.* [50], estudiaron el efecto de las condiciones de calcinación y activación (atmósfera de calcinación, atmósfera y temperatura de sulfuración) en la orientación de los cúmulos de MoS<sub>2</sub> en soportes de TiO<sub>2</sub>. Se encontró que la orientación de los cristales de MoS<sub>2</sub> sobre la superficie de anatasa depende de los factores mencionados anteriormente. Hasta ahora, no se han obtenido resultados similares para ningún otro soporte.

Es bien conocido que el desempeño catalítico de los catalizadores de HDS con base en MoS<sub>2</sub> depende fuertemente de su morfología y orientación en la superficie del soporte utilizado [36]. Por otra parte, Signorile *et al.* [57], estudiaron la importancia del efecto de activación de los catalizadores para HDS a fin de poder determinar la estructura final de la fase activa de MoS<sub>2</sub>. El mecanismo de crecimiento de estas partículas en el soporte oxidado se encontró relacionado sustancialmente con la atmósfera de sulfuración, siendo particularmente





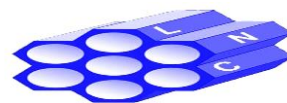
dependiente de la presencia o ausencia de hidrógeno. Los autores buscaron condiciones especiales de sulfuración que les condujeran a tamaños de partícula más pequeños y por lo tanto a una mejor dispersión.

#### 2.4.2. Materiales nanoestructurados de titania

Hasta el comienzo de la década de los años 90, el área específica de los catalizadores de HDS basados en  $\text{MoS}_2$  soportado en  $\text{TiO}_2$  permaneció por debajo de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  restringiendo el interés de tales soportes en aplicaciones catalíticas. La porosidad también, no se encontraba adaptada para cuestiones de hidrotratamiento. Sin embargo, en años posteriores, se han realizado muchas mejoras en la preparación de estos materiales obteniéndose soportes con mayores áreas específicas y diámetros de poro. Dzwigaj *et al.* [58], sintetizaron un catalizador de  $\text{MoS}_2$  soportado en titania mesoporosa con una alta área específica ( $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ) basados en el método desarrollado previamente por la compañía Chiyoda, obteniéndose buenos resultados en la HDS del dibenzotiofeno (DBT).

Recientemente, se han sintetizado novedosos nanomateriales de titania con características texturales mejoradas. Algunos de ellos ya han sido probados como soportes de catalizadores de HDS, como ejemplos tenemos: Escobar *et al.* [59], utilizaron nanotubos de trititanato protónico (llamados frecuentemente los nanotubos de titania) como soportes de catalizadores de CoMo, los cuales mostraron una alta actividad en la HDS de DBT.

La ventaja de este soporte de titania fue en sus propiedades texturales mejoradas en comparación con la titania comercial. Cortés-Jácome *et al.* [60], prepararon una serie de catalizadores CoMoS soportados en nanotubos de trititanato protónico. Los catalizadores sulfurados fueron probados en la reacción de HDS de DBT dando buenos resultados. En otro trabajo, Naboulsi *et al.* [61], demostraron una conducta atípica de un catalizador de CoMo soportado en titania anatasa mesoestructurada

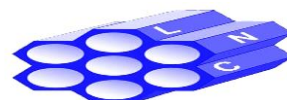


en la hidrodesulfuración profunda del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT); donde la ruta principal de desulfuración fue la de desulfuración directa.

En el trabajo [62], catalizadores de CoMo soportados en TiO<sub>2</sub> nanoestructurada de alta área específica (más de 300 m<sup>2</sup>/g), presentaron una actividad catalítica dos veces mayor en la HDS de DBT que un catalizador comercial de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La investigación en materiales nanoestructurados de titanía ha aumentado considerablemente en la última década. En particular las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en una dimensión (1-D): nanotubos (nanotubes), nanorodillos (nanorods), nanocinturones (nanobelts), etc., han atraído una especial atención. Los nanotubos de titanía pueden ser sintetizados por el tratamiento hidrotérmico de diferentes precursores de TiO<sub>2</sub> con soluciones acuosas concentradas de NaOH.

Kasuga *et al.* [63-65], propusieron un método simple para la preparación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sin el uso de plantillas de sacrificio, por tratamiento de la TiO<sub>2</sub> amorfa con una solución acuosa concentrada de NaOH en un reactor por lotes de teflón a temperaturas elevadas. En un proceso típico, varios gramos de TiO<sub>2</sub> como materia prima son convertidos a nanotubos con una eficiencia cercana al 100%. En general, el enfoque se basa en el tratamiento alcalino de un óxido de titanio precursor, el cual puede ser rutilo, anatasa, P25 comercial o TiO<sub>2</sub> amorfa. Los polvos o cristales son calentados típicamente en una solución de NaOH con una concentración entre 4 y 20 mol/L en una autoclave a temperaturas entre 100 y 180° C por un periodo de 1 a 2 días. La formación de los nanotubos se facilita con el incremento en la concentración de NaOH y de la temperatura. Los nanotubos obtenidos por el tratamiento inicial anterior están formados por la fase cristalina del trititanato de sodio (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O) [66,68-70]. Posterior al tratamiento alcalino, usualmente, los polvos resultantes son lavados con agua y una solución acuosa 0.1 mol/L de HCl hasta alcanzar el pH de la solución de lavado de 7 (los iones Na<sup>+</sup> son fácilmente removidos por el intercambio iónico con cationes H<sup>+</sup>), dando lugar a los nanotubos de trititanato protónico o comúnmente llamados nanotubos de titanía



( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Subsecuentemente, los polvos son filtrados y secados a varias temperaturas [71].

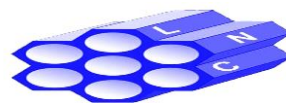
El diámetro interior de los nanotubos obtenidos por este método hidrotérmico varía usualmente de 2 a 20 nm. Los tubos presentan generalmente una morfología multipared. La distancia entre las multicapas es de aproximadamente de 0.78 nm en la forma protonada. Tienen generalmente terminaciones abiertas y presentan un diámetro constante a lo largo de toda su longitud, sus tamaños y formas dependen de las condiciones de síntesis y de las materias primas utilizadas [72].

Kasuga *et al.* [63-65], creían que la formación de los nanotubos ocurría durante el paso de lavado conteniendo el ácido clorhídrico. En 1999 ellos propusieron el siguiente mecanismo de formación:

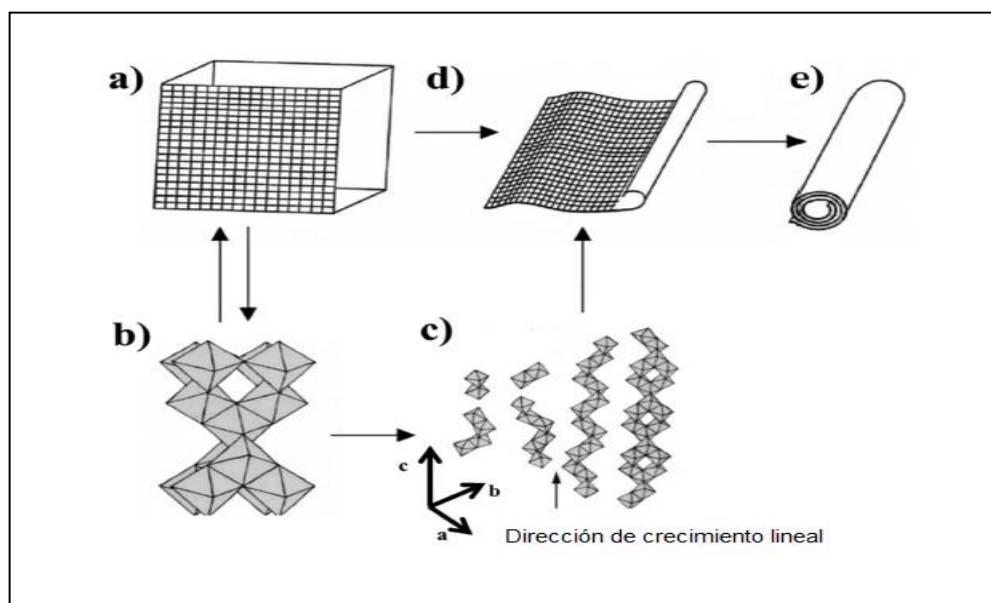
- (i) Durante el tratamiento de la materia prima con las soluciones acuosas de NaOH, algunos enlaces Ti-O-Ti se rompen y se forman enlaces Ti-O-Na y Ti-OH.
- (ii) En el proceso de lavado con ácido clorhídrico diluido, los iones  $\text{Na}^+$  presentes en los enlaces Ti-O-Na se intercambian con los iones  $\text{H}^+$ , exfoliando el material a una estructura tipo hoja. Al tratar el material con soluciones acuosas de HCl, los enlaces Ti-OH reaccionan con el ácido perdiendo el agua y formando nuevos enlaces Ti-O-Ti, lo que lleva a la formación de la fase similar a la anatasa. En este paso las hojas del  $\text{TiO}_2$  se convierten en nanotubos de titania por enrollamiento.

Por otra parte, Du *et al.* [73], encontraron que la formación de los nanotubos de titania ocurre aún sin la etapa de lavado con HCl. Wang *et al.* [74], concluyeron que los nanotubos sintetizados eran anatasa en vez de titanato. Propusieron un mecanismo de formación como se muestra en la **Figura 2.18**. En este enfoque:

- (a) Inicialmente el NaOH perturba la estructura cristalina de la anatasa precursora.

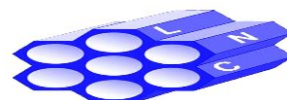


- (b) Los octaedros libres se reagrupan para unirse al compartir bordes.
- (c) La formación de puentes hidroxilo entre los iones Ti resulta en una estructura en zigzag.
- (d) Se produce un crecimiento a lo largo de la dirección [100] de la anatasa, el crecimiento lateral ocurre en la dirección [001] y resulta en la formación de hojas cristalinas bidimensionales.
- (e) Para saturar enlaces y disminuir la relación superficie a volumen, las hojas cristalinas se enrollan, disminuyendo la energía total. El resultado es la formación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  anatasa.



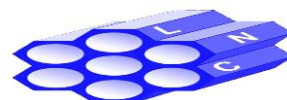
**Figura 2.18.** Formación de los nanotubos de trititanato sódico [74-75].

En el trabajo [76], estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación, observando que los soportes nanotubulares calcinados a temperaturas menores de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantuvieron su estructura nanotubular con características texturales atractivas (área superficial y volumen de poros grandes). Los catalizadores de CoMo soportados en nanotubos de trititanato protónico fueron evaluados en la HDS del tiofeno mostrando un buen desempeño, lo cual fue atribuido a una débil interacción metal-soporte y a la presencia de especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$  octaédrico. Morgado



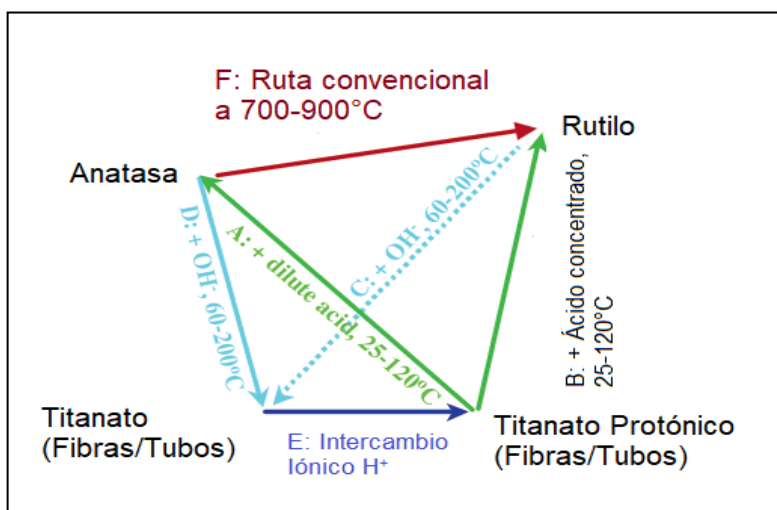
*et al.* [77], sintetizaron catalizadores de HDT con base en NiMo soportados en trititanato protónico nanoestructurado, titania y alúmina como referencia. El desempeño catalítico de los materiales arriba mencionados fue probado en la hidroconversión de tetralina. Se encontró que los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato mostraron mayores rendimientos en la apertura del anillo de tetralina que sus homólogos soportados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a la mayor acidez de Brönsted del soporte nanoestructurado.

Palcheva *et al.* [78], evaluaron nanotubos de TiO<sub>2</sub> de grandes áreas específicas como soportes de catalizadores de NiW para HDS. Los catalizadores soportados en los nanotubos de TiO<sub>2</sub> mostraron una conversión de tiofeno significativamente más alta que los catalizadores de referencia soportados en alúmina y titania convencionales. Ortega-Domínguez *et al.* [79], indagaron en el efecto del contenido de sodio en los nanotubos de trititanato sódico sobre las características de las especies de Ni y Mo depositadas y en su desempeño en la reacción de HDS de DBT. Observaron una clara relación entre el contenido de sodio en los nanotubos de trititanato y las tendencias en la actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en HDS. Los catalizadores soportados en los nanotubos con bajo contenido de Na<sup>+</sup> mostraron una mayor actividad y selectividad hacia la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Morales-Ortuño *et al.* [80], prepararon catalizadores de NiMo soportados en materiales de la familia SBA que contenían titania y en nanotubos de trititanato protónico de diferentes diámetros de poro. Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por HRTEM y probados en la reacción simultánea de HDS de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno. Todos los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados sintetizados con titania mostraron una actividad similar a la del catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT, pero sus actividades fueron dos veces mayores que aquella del NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de 4,6-DMDBT. En cuanto a la selectividad para la HDS de DBT la presencia de titania en los soportes resultó en un incremento en la proporción del producto CHB obtenido por la ruta de HID. Por otra parte, los catalizadores soportados en los nanotubos de trititanato protónico permitieron obtener altas conversiones de 4,6-

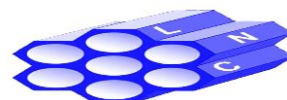


DMDBT con una menor proporción de productos hidrogenados, lo que fue atribuido a la morfología específica del material nanotubular.

En un trabajo reciente Zhu *et al.* [81], encontraron por primera vez que las transiciones de las nanoestructuras de los trititanatos hacia otras fases de la  $\text{TiO}_2$  pueden tomar lugar rápidamente en procesos químicos húmedos sencillos a temperaturas relativamente bajas ( $25\text{-}120^\circ\text{C}$ ). En disoluciones acuosas ácidas los nanotubos/fibras de trititanato protónico se transforman en nanopartículas de anatasa y rutilo, respectivamente, dependiendo de la concentración del ácido usado. Estas transformaciones son reversibles: en este caso, los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  anatasa o rutilo obtenidos pueden reaccionar posteriormente con una solución concentrada de NaOH, produciendo de nuevo los nanotubos de titanio. Como consecuencia, existen rutas de transformación reversibles para las transiciones entre los trititanatos y las diferentes fases del dióxido de titanio, vía reacciones químicas húmedas a temperaturas moderadas (**Figura 2.19**).



**Figura 2.19.** Transiciones de fase entre los titanatos de sodio e hidrogeno, anatasa y rutilo vía procesos químicos húmedos [81].

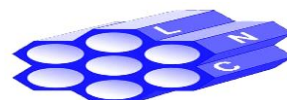


En el presente trabajo, se sintetizaron los nanotubos de trititanato protónico decorados con nanocristales de titania anatasa mediante el tratamiento post-sintético húmedo a temperatura moderada descrito por Zhu *et al.* [81]. Los materiales sintetizados (nanotubos de trititanato protónico y aquellos decorados con nanocristales de anatasa de diferentes tamaños) se utilizaron como soportes de catalizadores de NiMo, cuyo desempeño catalítico se evaluó en la HDS de dos moléculas modelo: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), representativas de la fracción diésel del petróleo crudo. Se estudió el efecto de la presencia de titania anatasa en la actividad y selectividad de los catalizadores de HDS. Los catalizadores preparados fueron comparados con los catalizadores de referencia soportados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>.



### 3. Hipótesis.

El desempeño catalítico del catalizador de HDS con base en Mo promovido por Ni depende fuertemente de las características del material utilizado como soporte (su naturaleza química, propiedades texturales, estructura electrónica, fases cristalinas que lo forman, etc.). La interacción de las especies de Mo y Ni depositadas durante la preparación del catalizador con el soporte determina el desempeño final del catalizador sulfurado en hidrodesulfuración. Así, se ha observado que las especies de Mo depositadas sobre la titania anatasa presentan alta actividad intrínseca en HDS. Por otro lado, en la literatura reportada, se han obtenido muy buenos resultados con los catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de trititanato protónico. Los materiales que se pretende sintetizar en el presente trabajo de investigación, nanotubos de titania decoradas con nanocristales de anatasa, podrían combinar las ventajas que tiene la anatasa convencional como soporte para catalizadores de HDS con atractivas características texturales del soporte nanoestructurado de trititanato mejorando el desempeño catalítico de las formulaciones obtenidas. Adicionalmente, la morfología de los catalizadores sulfurados dependerá de la composición química del soporte nanotubular, características de los nanocristales de anatasa que decoran los nanotubos, así como de la carga metálica depositada. En función de los cambios en el tamaño y apilamiento de las partículas sulfuradas de NiMo, se modificará la actividad y selectividad de las formulaciones preparadas en HDS profunda.





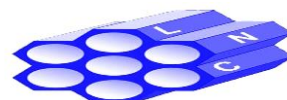
### 4. Objetivo

#### Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Mo y NiMo soportados en materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  (nanotubos de trititanato protónico y aquellos decorados con nanocristales de anatasa de diferentes tamaños), evaluar su actividad catalítica en la HDS de DBT y 4,6 DMDBT, así como encontrar la relación entre las características de los soportes y catalizadores y su desempeño en HDS.

#### Objetivos particulares

1. Sintetizar los soportes nanoestructurados con diferentes características fisicoquímicas (propiedades texturales y electrónicas, presencia de diferentes fases cristalinas y su tamaño).
2. Sintetizar y caracterizar catalizadores de Mo y NiMo soportados en nanotubos de trititanato protónico decorados con nanocristales de anatasa de diferentes tamaños.
3. Evaluar el comportamiento de los catalizadores de Mo sintetizados en la HDS de DBT.
4. Evaluar el comportamiento de los catalizadores de NiMo sintetizados en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.
5. Comparar el comportamiento de los catalizadores preparados con sus análogos soportados en la titania convencional y la  $\gamma$ -alúmina.
6. Analizar los resultados obtenidos para relacionar las características de los soportes y catalizadores sintetizados con su actividad y selectividad en HDS (establecer relación estructura-actividad).



## CAPÍTULO 5.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5. Desarrollo experimental

En este capítulo (**Figura 5.1**) se describen los procedimientos utilizados durante la síntesis y caracterización de los soportes nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$ , de aquellos decorados con nanocristales de anatasa, de las referencias de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  convencional; así como de sus respectivos catalizadores mono- y bimetálicos. Además, se aborda el proceso de activación de los catalizadores y la determinación de su actividad catalítica.

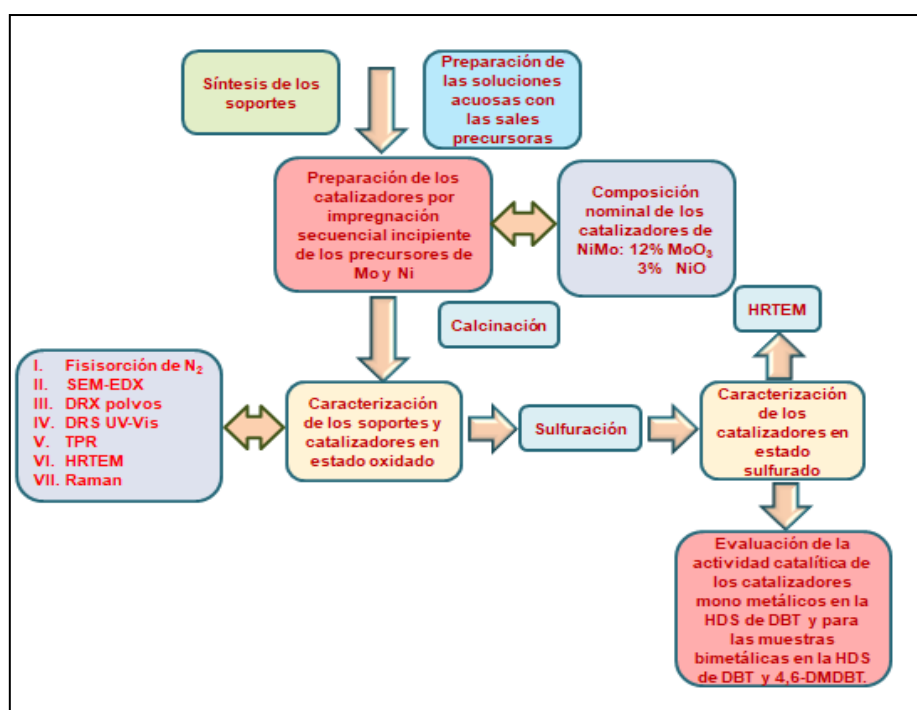
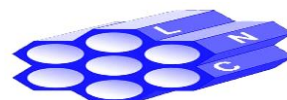


Figura 5.1. Diagrama general de las actividades realizadas en este trabajo.

#### 5.1. Síntesis de los soportes

Se sintetizaron tres soportes principales: los nanotubos de trititanato protónico y aquellos decorados con nanocristales de anatasa que fueron sometidos al tratamiento post-sintético por 24 y 72 horas, respectivamente. Además, se prepararon dos soportes utilizados como referencias: la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el nanopolvo de



TiO<sub>2</sub> anatasa Sigma-Aldrich 99.7 % pureza. A continuación, se describe la metodología usada en la preparación de estos materiales.

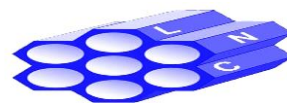
### 5.1.1. Alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional)

Se pesaron 10 g de boehmita Catapal B. Posteriormente, la boehmita se calcinó a 500°C por 4 horas utilizando una rampa de calentamiento de 3°C/min obteniéndose de esta forma la fase de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.2. Nanotubos de trititanato protónico

La síntesis de los materiales nanoestructurados de titanía se realizó siguiendo el método hidrotérmico alcalino reportado por Kasuga *et al.* [63-65]. Como fuente de titanio se utilizó un dióxido de titanio (IV) comercial (TiO<sub>2</sub> anatasa nanopolvo, Sigma-Aldrich 99.7 % pureza) de baja área (47 m<sup>2</sup>/g). El procedimiento para la obtención de los nanotubos de trititanato protónico se describe a continuación. Se mezclaron 300 ml de una disolución de NaOH 10M A.C.S. Reagent Sigma-Aldrich 97.0 % pureza con 10 g de nanopolvo de TiO<sub>2</sub> anatasa. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación magnética constante (300 rpm) en un vaso de teflón en una autoclave por 20 horas a la temperatura de 140°C (procedimiento conocido como el tratamiento hidrotérmico, **Figura 5.2**). Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla para posteriormente realizarle una serie de 3 lavados con H<sub>2</sub>O desionizada a fin de eliminar la sosa caustica que no reaccionó. Acto seguido, el sólido blanco residual se filtró al vacío y por último se puso a secar el soporte de nanotubos de trititanato sódico obtenido (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, el cual lo denominaremos como NTNa) a temperatura ambiente durante toda la noche, seguido de un secado final en mufla a 120°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

Una vez secos, los nanotubos de trititanato sódico se utilizaron para la síntesis de los nanotubos de trititanato protónico. Para esto, se preparó una disolución 0.1 M de HCl J.T. Baker 35.8 % pureza y por cada 2 g del soporte NTNa se utilizaron 100 ml de la disolución anterior para realizar el intercambio catiónico entre el Na<sup>+</sup> y



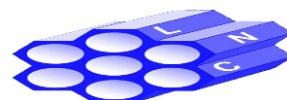
el  $H^+$  (a fin de disminuir el contenido de  $Na^+$ ) a temperatura ambiente [82]. Las condiciones de agitación durante el intercambio iónico se presentan a continuación:

- ❖ Mezcla sin agitación por 60 min
- ❖ Mezcla con agitación suave por 30 min
- ❖ Mezcla sin agitación por 60 min

Al finalizar el intercambio iónico, el sólido se filtró al vacío y se lavó con 500 ml de  $H_2O$  desionizada. Este procedimiento de intercambio iónico con HCl, filtrado y lavado con agua se repitió una vez más. Los materiales residuales se pusieron a secar a temperatura ambiente por 12 horas. Finalmente se secaron en una mufla a  $120^{\circ}C$  por 6 horas con una rampa de calentamiento de  $1^{\circ}C/min$ , obteniendo los nanotubos de trititanato protónico ( $H_2Ti_3O_7$ , los cuales denominaremos NT) con un contenido residual de  $Na^+$  de 0.07% en peso (SEM-EDX).



**Figura 5.2.** Síntesis hidrotérmica de los nanotubos de trititanato sódico.



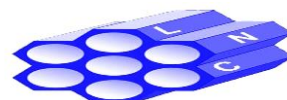
### 5.1.3. Nanotubos decorados con nanocristales de anatasa

Los nanotubos decorados con nanocristales de anatasa fueron sintetizados siguiendo el procedimiento de transición de fases reportado por Zhu *et al.* [81]. En este tratamiento post-sintético, los nanotubos de trititanato protónico se dispersaron en una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> de acuerdo con la siguiente metodología: por cada 2 g de NT se utilizaron 200 ml de la disolución 0.05 M de HNO<sub>3</sub> J.T. Baker (70% pureza), los cuales se colocaron en un reactor con recirculación de agua con agitación magnética constante a 70°C por 24-72 horas. Posteriormente, se realizaron tres lavados con 100 ml de H<sub>2</sub>O desionizada cada uno, un filtrado al vacío, un secado a temperatura ambiente por 12 horas y un secado final a 120°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

Los materiales que denominaremos NT24 o NT72, se prepararon de acuerdo con la metodología anteriormente descrita, realizando el tratamiento ácido post sintético por 24 y 72 horas, respectivamente. Por otro lado, se utilizó otro soporte como referencia basado en la titania convencional, tomando como precursor un óxido de titanio (IV) comercial (TiO<sub>2</sub> nanopolvo anatasa Sigma-Aldrich 99.7 % pureza, 47 m<sup>2</sup>/g), el cual se denominará TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.3.** Tratamiento post-sintético de los nanotubos de trititanato protónico.

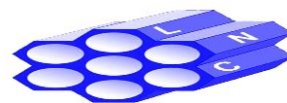


## 5.2. Síntesis de los catalizadores

En este trabajo, todos los catalizadores de Mo y NiMo fueron sintetizados por el método de impregnación incipiente húmeda. Esta técnica consiste en impregnar el sólido con un líquido, usualmente agua, sólo para llenar los poros del sólido sin incidir en algún exceso significativo. La adición del líquido debe detenerse cuando el sólido comienza a ser pegajoso o, si un gran exceso ha sido usado el líquido puede eliminarse por centrifugación. En esa condición, el volumen de poro es igual al volumen del líquido adsorbido por el sólido [83]. Las disoluciones acuosas de las sales precursoras utilizadas durante la impregnación de los soportes fueron: el nitrato de níquel hexahidratado,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), y el ácido fosfomolibdico (AFM),  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A.C.S. reagent Sigma-Aldrich). El volumen de impregnación de cada muestra fue determinado experimentalmente (**Tabla 5.1.**), esto con el propósito de cuantificar la cantidad de líquido adsorbido en los poros del sólido sin inundarlos.

**Tabla 5.1.** Volumen de impregnación para soportes y catalizadores de Mo.

Muestra	Volumen de impregnación, ml/g <sub>sólido</sub>
NT	1.36
NT24	1.27
NT72	1.10
TiO <sub>2</sub>	0.34
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59
Mo/NT	0.82
Mo/NT24	0.73
Mo/NT72	0.64
Mo/TiO <sub>2</sub>	0.28
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50



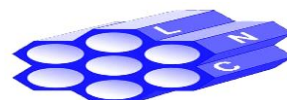
### 5.2.1. Síntesis de los catalizadores monometálicos

Los catalizadores monometálicos soportados en los materiales nanoestructurados unidimensionales NT, NT24 y NT72; así como en la  $\text{TiO}_2$  convencional, se prepararon con un contenido de Mo expresado como 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ . El método general de impregnación utilizado en la preparación de cada uno de los diferentes catalizadores monometálicos se describe a continuación:

- ✓ Por cada soporte se pesó 1 g, se adicionó gota a gota la disolución preparada con el precursor de Mo (AFM), depositándose en el respectivo soporte la cantidad equivalente a su volumen de impregnación. Después de cada impregnación se secaron los catalizadores a temperatura ambiente por 12 horas, seguido por un secado final en mufla a  $120^\circ\text{C}$  por 6 horas con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y como último paso, una calcinación a  $350^\circ\text{C}$  por 2 horas con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los catalizadores mono-metálicos resultantes se denominaron Mo/soporte correspondiente (**Tabla 5.2**).

El catalizador monometálico soportado en la gamma alúmina también se preparó con un contenido de Mo de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ . El método de impregnación utilizado en su preparación se describe a continuación:

- ✓ Para 2 g del material  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se adicionó gota a gota la disolución preparada con el precursor de Mo (AFM), depositándose en el respectivo soporte la cantidad equivalente a su volumen de impregnación. Posteriormente a la etapa de impregnación incipiente húmeda se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente por 12 horas, seguido por un secado a  $100^\circ\text{C}$  por 6 horas ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y finalmente una calcinación a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas con una rampa de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . El catalizador monometálico resultante se denominó Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Tabla 5.2**).



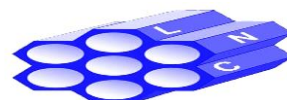
### 5.2.2. Síntesis de los catalizadores bimetálicos

Para el caso de los catalizadores bimetálicos, el Mo fue impregnado primero (la carga de molibdeno fue de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ ), seguido del Ni (la carga de níquel fue de 3% en peso de  $\text{NiO}$ ) utilizando el método de impregnación incipiente húmeda secuencial. Para los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados en 1D: NT, NT24 y NT72, así como aquél soportado en la  $\text{TiO}_2$  convencional, el método de impregnación utilizado se describe a continuación:

- ✓ Se pesaron 0.8 g de cada catalizador monometálico de Mo, se adicionó gota a gota la disolución preparada con el precursor de Ni, depositándose la cantidad equivalente al volumen de impregnación de cada muestra. Después de cada impregnación se secaron los catalizadores a temperatura ambiente por 12 horas, seguido por un secado final en mufla a  $120^\circ\text{C}$  por 6 horas con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y como último paso, una calcinación a  $350^\circ\text{C}$  por 2 horas con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los catalizadores bimetálicos resultantes se denominaron NiMo/suporte correspondiente (**Tabla 5.2**).

Se sintetizó también un catalizador bimetálico de referencia de NiMo soportado en la gamma alúmina, cuya síntesis se describe a continuación:

- ✓ Se pesaron 1.8 g del material  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se adicionó gota a gota la disolución preparada con el precursor de Ni, depositándose la cantidad equivalente al volumen de impregnación del catalizador monometálico de Mo. Posteriormente a la etapa de impregnación incipiente húmeda se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente por 12 horas, seguido por un secado a  $100^\circ\text{C}$  por 6 horas ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y finalmente una calcinación a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas con una rampa de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . El catalizador bimetálico resultante se denominó  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Tabla 5.2**).





**Tabla 5.2.** Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

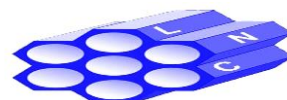
Catalizador	Descripción
Mo/NT	Mo/Nanotubos de trititanato protónico
Mo/NT24	Mo/Nanotubos de trititanato protónico tratados post-sintéticamente por 24 hrs
Mo/NT72	Mo/Nanotubos de trititanato protónico tratados post-sintéticamente por 72 hrs
Mo/TiO <sub>2</sub>	Mo/Titania anatasa nanopolvo
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo/Gamma-Alúmina
NiMo/NT	NiMo/Nanotubos de trititanato protónico
NiMo/NT24	NiMo/Nanotubos de trititanato protónico tratados post-sintéticamente 24 hrs
NiMo/NT72	NiMo/Nanotubos de trititanato protónico tratados post-sintéticamente 72 hrs
NiMo/TiO <sub>2</sub>	NiMo/Titania anatasa nanopolvo
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Gamma-Alúmina

### 5.3. Técnicas de caracterización

Los soportes y catalizadores calcinados fueron caracterizados por fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS UV-Vis), espectroscopia Raman, reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por HRTEM.

#### 5.3.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los soportes y sus correspondientes catalizadores fueron obtenidos con un analizador automático 3-FLEX de Micromeritics a la temperatura del nitrógeno líquido (-197.5°C). Todos los materiales que contienen titanio (soportes y catalizadores mono- y bimetalicos) fueron previamente desgasificados (a fin de eliminar el agua y los gases adsorbidos en los sólidos) en un sistema de desgasificación SmartPrep de Micromeritics con un

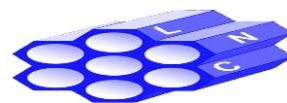


flujo de  $N_2$  de 50 ml/min a 250°C por 6 horas. Mientras, por otra parte, el soporte de  $\gamma-Al_2O_3$  y sus respectivos catalizadores de Mo y NiMo, fueron desgasificados a 270°C por 6 horas. Las propiedades texturales de los materiales determinadas por esta prueba fueron: el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), el volumen total de poro ( $V_p$ ) determinado por la adsorción de  $N_2$  a una presión relativa de 0.99, la distribución de tamaño de poro y el diámetro de poro ( $D_p$ ) fueron obtenidos de la rama de desorción de las isothermas por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). El diámetro de poro corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poro.

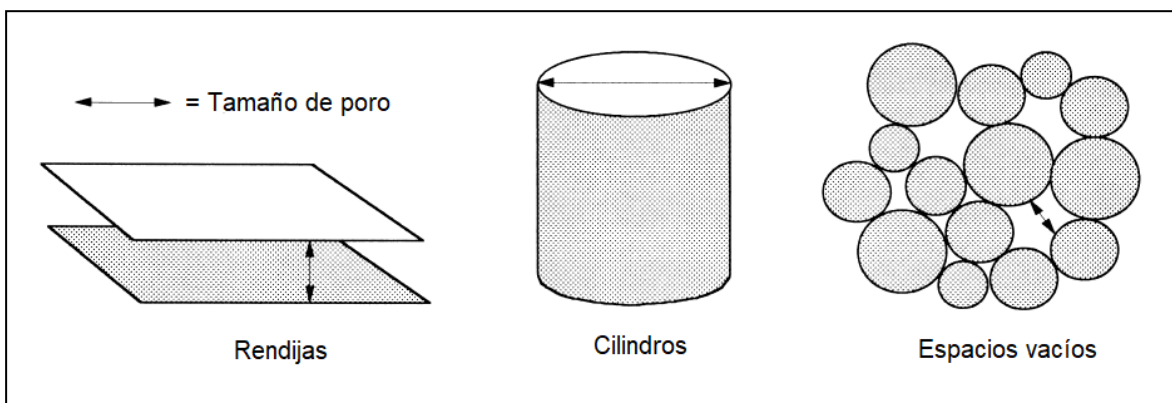
Muchos catalizadores de importancia práctica son altamente porosos y poseen grandes áreas específicas. Aunque la actividad catalítica puede estar sólo indirectamente relacionada a la superficie disponible total, la evaluación del área específica es considerada generalmente un requerimiento importante en la caracterización de los catalizadores, además, es necesario evaluar la distribución de tamaño de poro a fin de investigar si el transporte molecular y las rutas de reacción son afectadas por cambios en la estructura del poro [84]. Un catalizador típico contiene uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y volumen dependen del método de preparación. Los poros se clasifican dependiendo de su tamaño en:

- Microporos: presentan un tamaño menor a 2 nm ( $< 20 \text{ \AA}$ ).
- Mesoporos: presentan un tamaño entre 2 y 50 nm (20 a 500  $\text{\AA}$ ).
- Macroporos: presentan un tamaño mayor a 50 nm ( $> 500 \text{ \AA}$ ).

Los poros pueden tener una forma regular o más comúnmente una forma irregular. La forma geométrica más similar es usada para representar la forma del poro: cilindros, rendijas y espacios vacíos entre esferas solidas como se muestra en

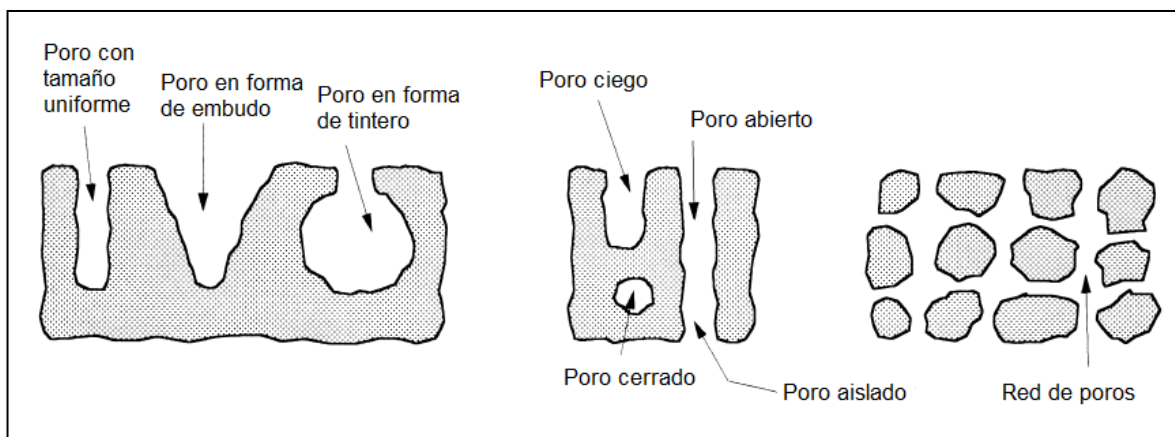


la (**Figura 5.4**). Los cilindros y las rendijas son los modelos más ampliamente usados.



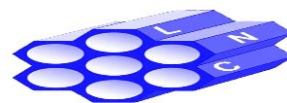
**Figura 5.4.** Modelos más comunes de la geometría de los poros [85].

Algunos modelos asumen que cada poro presenta un tamaño uniforme a lo largo de su longitud, aunque, con mucha frecuencia los poros tienen forma de tintero o embudo, además, pueden ser cerrados, ciegos o abiertos en ambas terminaciones. Cada poro puede estar aislado, o más frecuentemente, interconectado con otros poros para formar una red porosa (**Figura 5.5**).



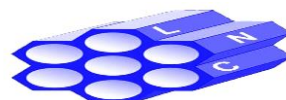
**Figura 5.5.** Tipos de poros [85].

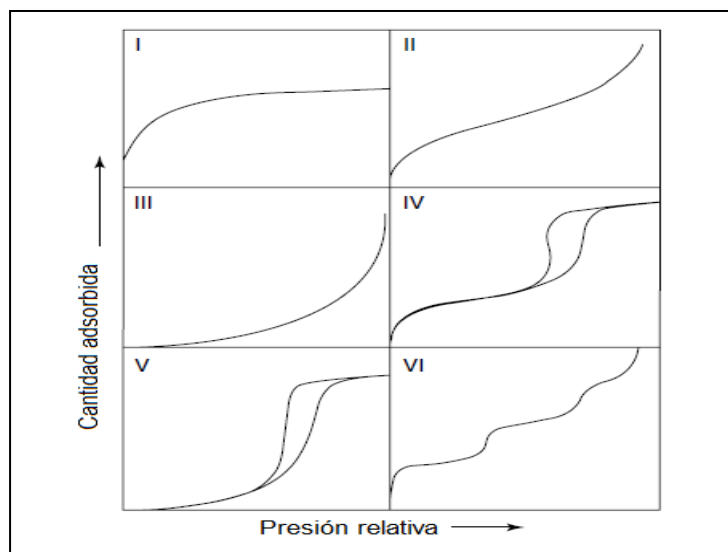
La isoterma es la relación (usualmente presentada en forma gráfica), entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio o presión relativa a temperatura conocida. El primer paso en la interpretación de una isoterma es su forma. La



clasificación de las isotermas de adsorción propuesta por la IUPAC se muestra en la **Figura 5.6**.

- ✓ **Isoterma Tipo I.-** Es propia de sólidos microporosos tales como zeolitas y carbones activados. Indica la formación de una monocapa. La adsorción toma lugar a muy bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes de los microporos y el adsorbato. Isoterma de este tipo también se observa en el caso de una adsorción química.
- ✓ **Isoterma Tipo II.-** Es propia de la adsorción de gases sobre adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de una adsorción no restringida en monocapa-multicapa hasta altas relaciones de  $P/P^0$ . Esta isoterma corresponde al caso de una adsorción física.
- ✓ **Isoterma Tipo III.-** No hay formación de la monocapa identificable y las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son relativamente débiles. Esta isoterma no es muy común.
- ✓ **Isoterma Tipo IV.-** Es típica de adsorbentes mesoporosos. Inicialmente la adsorción es de monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo, que es seguida por una condensación capilar. Se presenta el fenómeno de histéresis.
- ✓ **Isoterma Tipo V.-** Es característica para el caso de interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. Es propia de algunos carbones activados, pero en general no es común.
- ✓ **Isoterma Tipo VI. –** Es representativa de una adsorción de capa a capa sobre una superficie altamente uniforme ultra microporosa.

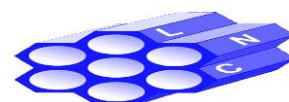


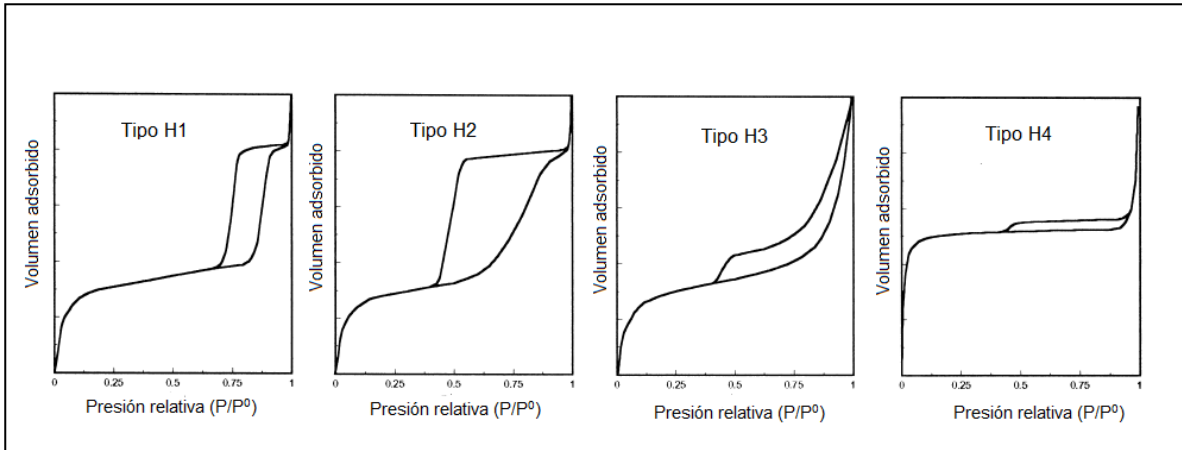


**Figura 5.6.** Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [84].

La desorción del adsorbato después de que la saturación es alcanzada, es el paso opuesto a la adsorción, aunque, la evaporación desde los mesoporos usualmente toma lugar a una presión menor que la de la condensación capilar, conduciendo al fenómeno de histéresis, esto, debido a la forma del poro. De acuerdo con la IUPAC, las histéresis se clasifican en cuatro tipos (**Figura 5.7**):

- ✓ **Histéresis tipo I.-** Característica de partículas con poros en forma cilíndrica. Los poros pueden tener un tamaño y forma uniformes.
- ✓ **Histéresis tipo II.-** Característica de partículas con poros en forma cilíndrica. Los poros no presentan un tamaño y forma uniformes.
- ✓ **Histéresis tipo III.-** Característica de sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas con poros en forma de rendija con tamaño y forma uniformes.
- ✓ **Histéresis tipo IV.-** Característica de sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas con poros en forma de rendija con tamaño y forma no uniformes.

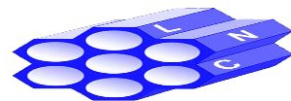




**Figura 5.7.** Tipos de histéresis encontrados en la adsorción física de N<sub>2</sub> [85].

El modelo BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en los años 40's, permanece aún hoy en día como la herramienta más difundida para determinar el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato y posteriormente el área específica ( $A_s$ ) de materiales sólidos. El método está basado en un modelo de multicapas adsorbidas con las siguientes suposiciones:

1. El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme en lo que concierne a la adsorción).
2. La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es despreciable.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como nuevas superficies de adsorción y el proceso se repite por sí mismo. Las moléculas de la primera capa actúan como sitios para que ocurra la adsorción de las siguientes capas (multicapas).
4. El espesor de las multicapas tiende a infinito cuando la presión del medio alcanza la presión de saturación.
5. El calor de adsorción de todas las monocapas con excepción de la primera es igual al calor de condensación.



La adsorción física se lleva a cabo en multicapas de moléculas adsorbidas. Para la primera capa, la velocidad de evaporación se considera igual a la velocidad de condensación del adsorbato y el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento de la superficie del sólido. Para las demás capas, el calor de adsorción se supone a su vez igual al de condensación del gas adsorbido. Sumando las cantidades de gas adsorbido en todas las capas se puede obtener la siguiente ecuación de la isoterma de adsorción BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad \dots (5.1)$$

La ecuación (5.1) se puede reescribir en la siguiente forma, que se conoce como la forma lineal de la isoterma de adsorción de BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad \dots (5.2)$$

Donde:

V= Volumen de gas adsorbido a presión relativa de equilibrio P/P<sub>0</sub>

V<sub>m</sub>= Volumen de gas adsorbido en una monocapa

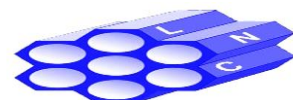
P<sub>0</sub>= Presión de saturación del adsorbato a la temperatura experimental de la prueba.

C= Constante de la ecuación BET que depende de la temperatura de adsorción y condensación del adsorbato de la primera capa, o bien se encuentra relacionada con el término de la energía libre.

$$C = e^{(q^a - q^c)/RT} \quad \dots (5.3)$$

q<sup>a</sup>= Calor de adsorción de la primera capa.

q<sup>c</sup>= Calor de adsorción del adsorbato en las otras capas.



Una gráfica de  $P/V(P_0-P)$  contra  $P/P_0$  nos proporciona una línea recta cuya pendiente e intersección permiten calcular  $V_m$  y  $C$ . Estos dos valores se desprenden de la ecuación (5.2) como:

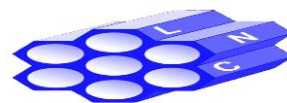
$$\text{Intersección} = \frac{1}{V_m C} \dots (5.4)$$

$$\text{pendiente} = \frac{C-1}{V_m} \dots (5.5)$$

Con estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes  $C$  y  $V_m$ . En particular, el volumen de una monocapa completa, está dado por:

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{pendiente}} \dots (5.6)$$

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente factible de ser ocupada por el adsorbato. Cuando esta área se divide entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. Para calcular esta propiedad utilizando como adsorbato el nitrógeno y la técnica BET, basta con trabajar en la región lineal de la ecuación (5.2), que generalmente se encuentra situada en el intervalo de 0.04 a 0.3 de la presión relativa. Trabajando en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa, y si se conoce el área transversal de una molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra, se puede calcular el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de la molécula de nitrógeno es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ . Sin embargo, cuando se sospecha que la muestra tiene un área específica pequeña ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón cuya área es igual a  $21.0 \text{ \AA}^2$ . El área específica de una muestra se calcula utilizando  $\text{N}_2$  como:





$$A \left( \frac{m^2}{g} \right) = \frac{[\sigma(A^2) \times 10^{20}] [6.023 \times 10^{23}] [V_m (ml/g)]}{22,414 \times 10^3} \dots (5.7)$$

Que al sustituir el valor de  $\sigma$  para el nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$  calculado con la ecuación (5.6), la ecuación anterior se reduce a:

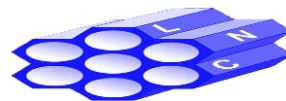
$$A \left( \frac{m^2}{g} \right) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{pendiente}} \dots (5.8)$$

Con la ecuación (5.8) se determina el área específica de un sólido catalítico utilizando como adsorbato el nitrógeno.

### 5.3.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los experimentos de difracción de rayos X de polvos fueron llevados a cabo en un difractómetro Siemens D5000 utilizando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Los patrones de difracción fueron grabados en el intervalo de  $3$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) con una velocidad de  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) por minuto. El conocimiento de la estructura del catalizador es fundamental para comprender el fenómeno de la catálisis. Esto hace que la caracterización de la estructura vuelve una parte crucial. En catálisis, la estructura en bulto juega un papel importante, debido a que muchas de las características del catalizador, entre ellas la estructura de la superficie, dependen de ella. Muchos catalizadores son sólidos cristalinos, así la técnica de difracción de rayos X se convierte en una herramienta fundamental para la investigación de la estructura en bulto que nos permite evaluar [86-87]:

- i. La naturaleza de las fases cristalinas.
- ii. Su concentración en el sólido.



Una fuente convencional de rayos X consiste en un objetivo el cual es bombardeado con electrones de alta energía. La difracción de rayos X es la dispersión elástica de los fotones de rayos X por los átomos en una red periódica. En la **Figura 5.8**, se ilustra como la difracción de rayos X por los planos cristalinos permite derivar los espaciamientos de red al usar la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n = 1, 2, \dots \quad (5.9)$$

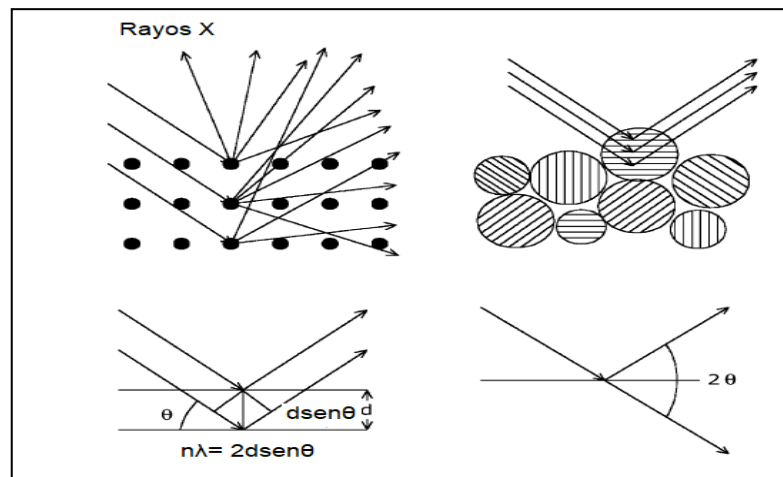
Donde:

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X

$d$  = Distancia entre los dos planos de red

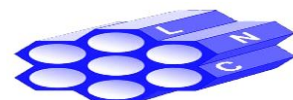
$\theta$  = Angulo entre los rayos X entrantes y la normal al plano de red reflejante

$n$  = Orden de la reflexión.



**Figura 5.8.** Rayos X dispersados por átomos en una red ordenada, interfieren constructivamente en las direcciones dadas por la ley de Bragg [86].

Si uno mide los ángulos ( $2\theta$ ), bajo los cuales los rayos X salen del cristal, la relación de Bragg (ecuación 5.9) da los correspondientes espaciamientos de red, los cuales son característicos para un cierto compuesto. El patrón de rayos X de una muestra en polvo es medido con una fuente de rayos X estacionarios

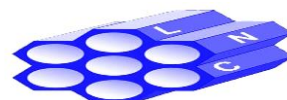


(usualmente  $\text{CuK}\alpha$ ) y un detector movable, el cual escanea la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo ( $2\theta$ ) entre los rayos de entrada y los reflejados. Cuando se trabaja con muestras en polvo, tiene lugar una imagen de las líneas de difracción debido a que una pequeña fracción de las partículas de polvo estará orientada de tal forma que un cierto plano cristalino se encuentre en el ángulo correcto  $\theta$  del rayo incidente produciendo una interferencia constructiva (**Figura 5.8**).

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

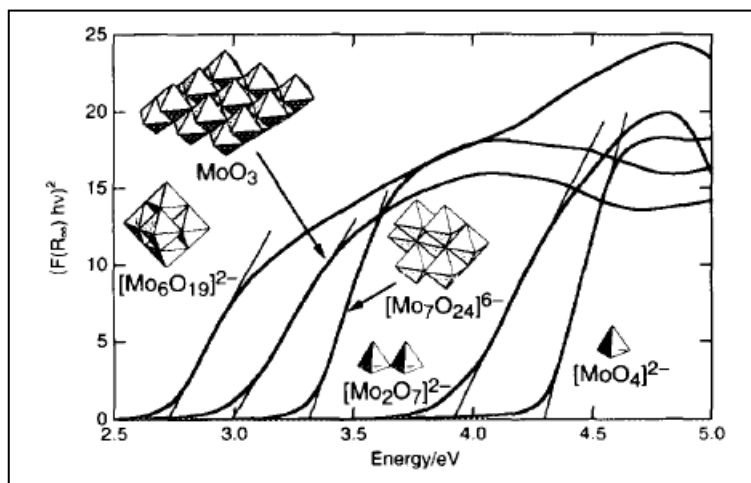
Los espectros electrónicos UV-Vis de las muestras fueron obtenidos en la región de longitudes de onda de 200 a 800 nm con un espectrofotómetro Varian Cary 100 equipado con un aditamento especial para lograr la reflectancia difusa, la referencia utilizada fue el politetrafluoroetileno.

La reflexión difusa proveniente de una superficie mate ideal se encuentra definida por la condición de que la distribución angular de la radiación reflejada es independiente del ángulo de incidencia. El modelo de Schuster-Kubelka-Munk, es ampliamente aceptado en el estudio de la dispersión múltiple de la luz en muestras sólidas. Esta teoría nos permite obtener cuantitativamente sus espectros de absorción a partir de mediciones experimentales de espectroscopia de reflectancia difusa. Con la técnica de DRS se puede calcular la energía de band gap (banda prohibida,  $E_g$ ), la cual se encuentra asociada con la dispersión y el grado de aglomeración de las especies oxidadas de Mo incorporadas al soporte. Las que absorben la luz a menores longitudes de onda se relacionan con especies más



dispersas y viceversa [86, 88-90]. En la **Figura 5.9**, se ilustran diferentes especies de óxidos de Mo en función de sus respectivas energías de band gap.

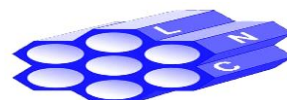
La espectroscopia DRS UV-Vis también es útil en la caracterización de materiales de titania, ya que el ancho de la banda prohibida (band gap) está relacionado con la naturaleza de la fase cristalina de titania y su tamaño de cristal.



**Figura 5.9.** Espectros de DRS y energías de band gap de diferentes compuestos oxidados de molibdeno [89].

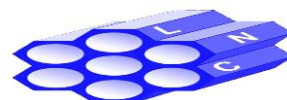
### 5.3.4. Espectroscopia FT-Raman

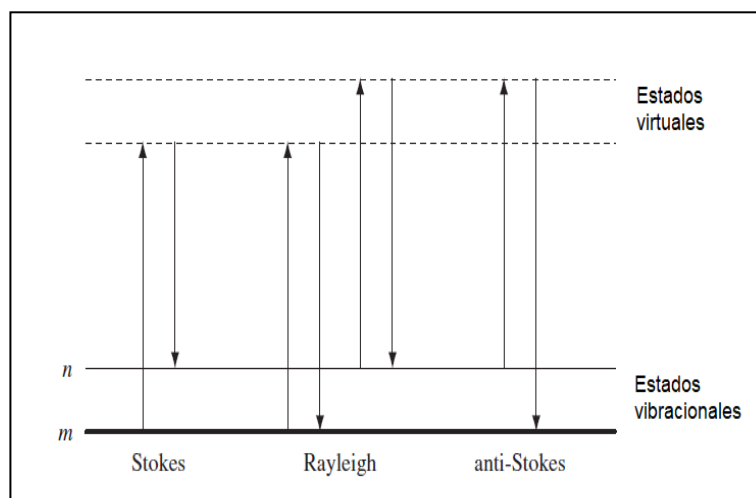
Los espectros de FT-Raman de soportes y catalizadores se obtuvieron en un sistema HR LabRaman 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. Un rayo láser Nd:YAG con una longitud de onda 532 nm fue concentrado por un microscopio de 50 X en aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diámetro en la superficie de la muestra. La potencia del rayo láser fue regulada por un filtro de densidad neutral (DE=1) para evitar el calentamiento de la muestra y cambios estructurales inducidos en la misma. Los espectros de FT-Raman fueron obtenidos utilizando una potencia de 0.7 MW. Una cámara fría como dispositivo de carga acoplada fue usada para grabar los espectros, usualmente alcanzando un promedio de 100 acumulaciones a fin de mejorar la relación señal/ruido. Esta técnica de caracterización consiste en la medición de la luz dispersada por una muestra cuyas características moleculares



se quieren determinar y sobre la cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. La espectroscopia FT-Raman es una técnica espectroscópica vibracional de alta resolución que registra las vibraciones de los enlaces covalentes en una molécula y proporciona información química y estructural detallada de la misma. Los fotones del haz incidente pueden presentar los siguientes efectos [84,86,91]:

1. Colisiones elásticas con los átomos de la muestra, donde no hay pérdida de energía y conservan la misma frecuencia con la que incidieron (dispersión Raleigh). Debido a que las moléculas regresan al mismo nivel de energía que tenían inicialmente, no proporciona ningún tipo de información sobre la composición del material (**Figura 5.10**) [92].
2. Colisiones inelásticas con los átomos de la muestra donde existe la transferencia de energía que modifica la frecuencia de los fotones dispersados (dispersión Raman), además, proporciona información sobre la composición y estructura de los materiales estudiados (**Figura 5.10**). Las moléculas son excitadas a un estado vibracional distinto al estado inicial antes del choque: a) Dispersión Stokes: las moléculas absorben energía al colisionar con el fotón incidente, disminuyendo este último su frecuencia al perder energía y b) Dispersión anti-Stokes: las moléculas pierden energía al colisionar con el fotón incidente, aumentando este último su frecuencia al ganar energía [93].

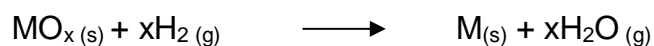




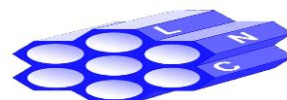
**Figura 5.10.** Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman [92].

### 5.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR), determina el número de especies reducibles presentes en la superficie del catalizador sólido y revela la temperatura a la cual ocurre la reducción de las especies metálicas oxidadas (en nuestro caso, de las especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) [86]. El análisis de TPR comienza con el flujo de un gas de análisis (típicamente hidrógeno en un gas acarreador inerte tal como nitrógeno o argón) a través de la muestra, usualmente a temperatura ambiente. Mientras el gas fluye, la temperatura de la muestra se aumenta linealmente con el tiempo y es monitoreado el consumo de  $\text{H}_2$  por adsorción/reacción y se determina el consumo total de hidrógeno durante la etapa de reducción de las especies presentes en la muestra. La reacción general de óxido – reducción que ocurre es la siguiente:



Los materiales sintetizados en este trabajo presentan dos etapas de reducción para las especies de  $\text{Mo}^{6+}$  (catalizadores mono- y bimetálicos) y una sola etapa para las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en catalizadores bimetálicos:



Etapas de reducción del MoO<sub>3</sub>:



Etapa de reducción del NiO:

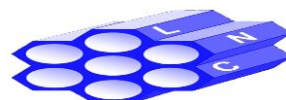


Los análisis de TPR se llevaron a cabo en un analizador automático AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica. Previo a la experimentación, aproximadamente 50 mg de cada muestra fueron pretratados in situ a 350 °C por 1 hora bajo el flujo de aire y posteriormente enfriados en una corriente de Ar. La etapa de reducción se desarrolló bajo una corriente conteniendo una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> (90/10 mol/mol y 50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Para realizar un estudio comparativo entre catalizadores, se estimó el valor del grado de reducción  $\alpha$  mediante la ecuación 5.10. El consumo de H<sub>2</sub> se determinó para dos intervalos de temperatura: el primero de 200 a 600 °C y el segundo de 600 a 1000 °C.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{consumo H}_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico del catalizador}} \dots (5.10)$$

### 5.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta técnica permite la observación topológica y la caracterización de las superficies de materiales orgánicos e inorgánicos con la resolución de 3 a 10 nm. Utiliza un rayo de electrones concentrado que sistemáticamente escanea a través de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios tienen mayormente bajas energías ( $\approx 5$  a 50 eV) originándose de la región superficial de la muestra, los electrones retrodispersados provienen de regiones más profundas y llevan información sobre la composición de la muestra, esto debido a que los elementos pesados son agentes dispersantes más eficientes y aparecen más brillosos en la imagen [86,94]. La técnica EDX permite recolectar rayos X generados por la



muestra, realizar análisis de la composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en ella. La composición química de las muestras sintetizadas fue determinada por SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900LV con equipamiento OXFORD ISIS.

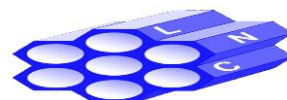
### 5.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Las pruebas de HRTEM fueron llevadas a cabo utilizando un microscopio JEOL 2010 (poder de resolución de 1.9 Å). Los sólidos fueron dispersados ultrasónicamente en n-heptano y la suspensión fue colectada sobre rejillas recubiertas de carbono. Las distribuciones de longitud (L) y apilamiento (N) de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> de cada muestra fueron establecidas de la medición de al menos 300 partículas detectadas en varias micrografías de HRTEM tomadas de diferentes partes de la misma muestra. Con los datos de la longitud L y apilamiento promedios se calculó la fracción estimada de átomos de Mo catalíticamente activos ( $f_{Mo}$ ) para la reacción de HDS en las partículas de MoS<sub>2</sub> utilizando ecuaciones 5.11 y 5.12 [95]:

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1}^{t} (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^{t} (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \dots (5.11)$$

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \dots (5.12)$$

Donde:  $n_i$  = Número de átomos de Mo en un lado de una capa en el cristal de MoS<sub>2</sub> y  $t$  es el número total de capas en el cristal.

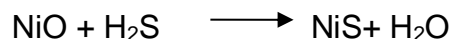
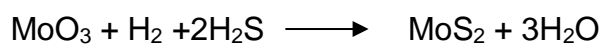




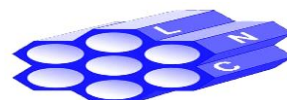
## 5.4. Evaluación catalítica

### 5.4.1. Activación de los catalizadores

Previo al desarrollo de las pruebas de actividad catalítica, los catalizadores de Mo y NiMo fueron sulfurados *ex situ* en un reactor de vidrio en forma de “U” a 400°C por 4 horas bajo una corriente de 15% vol. H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a presión atmosférica con un flujo de 20 ml/min (**Figura 5.11**). Al finalizar el proceso de activación de los catalizadores en estado oxidado se obtuvieron sólidos de color oscuro, esto debido a la formación de los compuestos MoS<sub>2</sub> y NiS. Las muestras activadas se dejaron en atmosfera de N<sub>2</sub> dentro del reactor de vidrio hasta el día siguiente para evitar su oxidación y poder evaluarlas catalíticamente en la reacción de HDS. Las siguientes reacciones químicas tuvieron lugar durante la activación de los catalizadores mono- y bimetálicos:



**Figura 5.11.** Activación de los catalizadores en estado oxidado.



## 5.4.2. Pruebas de actividad catalítica

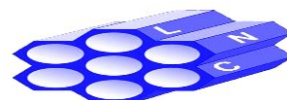
Los materiales sulfurados (0.15 g de cada catalizador activado) fueron utilizados en las pruebas de actividad catalítica realizadas en un reactor por lotes (Parr) a 300°C y 7.3 MPa de presión total durante 8 horas utilizando 40 ml de una solución de hexadecano en DBT (1300 ppm de S) y otra solución de hexadecano en 4,6-DMDBT (500 ppm de S) (**Figura 5.12**). El curso de la reacción fue seguido tomando alícuotas cada hora y analizándolas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890. La actividad catalítica se determinó al medir las concentraciones de DBT (o 4,6-DMDBT) a diferentes tiempos de reacción. La conversión fraccional ( $X$ ) del DBT (o 4,6-DMDBT) se calculó de acuerdo con la ecuación 5.13, donde  $C_0$  es la concentración inicial del DBT (o 4,6-DMDBT) en mol/l en la mezcla de reacción y  $C$ , es la concentración (mol/l) a diferentes tiempos de reacción ( $t$ , h). Las constantes de velocidad ( $k_{DBT}$  y  $k_{DMDBT}$ ) fueron calculadas utilizando la ecuación 5.14, asumiendo que las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT son de pseudo-primer orden, donde  $k$  es la constante de reacción de pseudo-primer orden expresada en  $h^{-1}$  o en  $Ls^{-1}g_{cat}^{-1}$ ,  $X$  es la conversión del DBT o 4,6-DMDBT y  $t$  el tiempo de reacción en h.

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \dots (5.13)$$

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - X) \quad \dots (5.14)$$

Dado que las reacciones de HDS realizadas tienen un mecanismo complejo que consiste en reacciones paralelas y consecutivas (ver **Figuras 2.4 y 2.5**), se realizó el análisis de los productos obtenidos en cada reacción. De acuerdo con la ecuación 5.15, se calculó la relación de productos formados durante el tiempo de reacción. Esta relación se utilizó para determinar el producto desulfurado de mayor magnitud.

$$\text{Relación de productos} = \frac{\% \text{ producto formado por DSD}}{\% \text{ producto formado por HID}} = \frac{BF \text{ o } DMBF}{CHB \text{ o } MCHT} \quad \dots (5.15)$$



Las ecuaciones (5.16 – 5.18) se utilizaron para calcular la relación entre la ruta de hidrogenación (HID) y la ruta de desulfuración directa (DSD)

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\sum \% \text{ productos formados por HID}}{\% \text{ productos formado por DSD}} \dots (5.16)$$

Para DBT:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{THDBT+CHB+DCH}{BF} \dots (5.17)$$

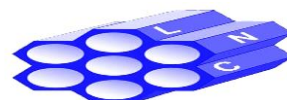
Para 4,6-DMDBT:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{THDMDBT+HHDMDBT+MCHT+DMDCH}{DMBF} \dots (5.18)$$

Para caracterizar la selectividad de los catalizadores sintetizados en el presente trabajo de investigación, se utilizó la relación de rutas de HID y DSD.



**Figura 5.12.** Pruebas de actividad catalítica.



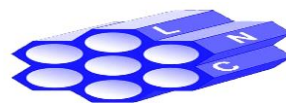
## CAPÍTULO 6.- RESULTADOS

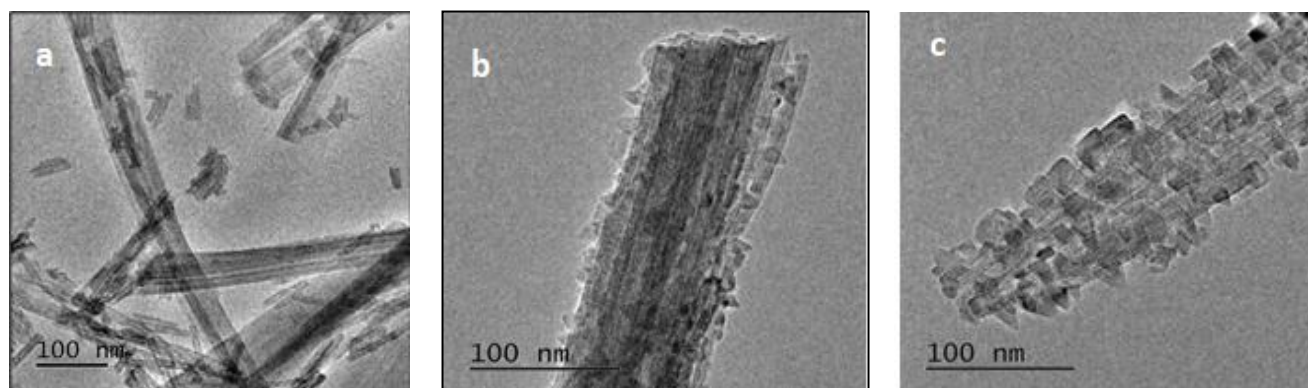
En este capítulo se presentan los resultados más significativos obtenidos de las técnicas de caracterización y de la evaluación de los catalizadores mono- y bimetalicos soportados en los materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$ , en las referencias de titania anatasa convencional y en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados se exponen en cuatro secciones: i) caracterización de los soportes sintetizados; ii) caracterización de los catalizadores mono- y bimetalicos en su estado oxidado; iii) caracterización de los catalizadores mono- y bimetalicos en su estado sulfurado y iv) resultados de la evaluación catalítica obtenidos en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

### 6.1. Caracterización de los soportes

#### 6.1.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

La **Figura 6.1** muestra las imágenes de HRTEM de los materiales nanoestructurados sintetizados: NT, NT24 y NT72. En la **Figura 6.1a**, en la parte de abajo se aprecian estructuras nanotubulares con diámetros de aproximadamente 10 a 12 nm y de cerca de 100 nm de longitud. Además, se observaron nanoestructuras mayores (de  $\approx$  50-100 nm de diámetro y varios cientos de nm de longitud). En un estudio previo realizado por Torrente *et al.* [96], se reportó la presencia de aglomerados similares constituidos por un gran número de tubos, donde, fue difícil estudiar la estructura hueca de los nanotubos individuales.



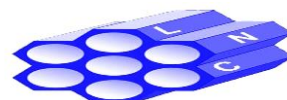


**Figura 6.1.** Imágenes de HRTEM de los soportes sintetizados a) NT, b) NT24 y c) NT72.

En las **Figuras 6.1b y c**, se observa claramente la presencia de pequeños nanocristales decorando la superficie externa de las nanoestructuras de las muestras NT24 y NT72 tratadas con una solución diluida de  $\text{HNO}_3$  por 24 y 72 horas, respectivamente. El tamaño de estos nanocristales aumentó de  $\approx 5$  a  $\approx 10\text{--}15$  nm y fue congruente con el tiempo de exposición al tratamiento ácido post sintético del material NT.

### 6.1.2. Fisisorción de $\text{N}_2$

La técnica de caracterización por fisisorción de  $\text{N}_2$  fue utilizada para determinar las propiedades texturales de los soportes sintetizados. En la **Tabla 6.1** se presentan las características texturales de los soportes sintetizados, las de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usada como referencia y la de la  $\text{TiO}_2$  anatasa convencional. El área específica de la anatasa comercial utilizada como precursor fue de  $47 \text{ m}^2/\text{g}$  (el valor más bajo de  $S_{\text{BET}}$  de todos los soportes utilizados en este estudio). El material nanoestructurado NT mostró un aumento considerable en su área específica ( $253 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comparado con el valor de  $\text{TiO}_2$  anatasa precursora. El área específica de los nanotubos de trititanato protónico (NT), disminuyó progresivamente hasta alcanzar los valores de  $230$  y  $186 \text{ m}^2/\text{g}$  para los soportes NT24 y NT72, respectivamente, al incrementar el tiempo de exposición al tratamiento post sintético con  $\text{HNO}_3$ . Esto



puede ser debido a la formación y al aumento de tamaño de los nanocristales que decoran la superficie de los nanotubos. La formación de estos nanocristales ocurre mediante la transformación de la estructura nanotubular de trititanato protónico en otra fase cristalina de titanía de menor superficie. Los valores del volumen total de poro de los materiales nanotubulares de titanía (NT, NT24 y NT72) fueron similares (0.44 – 0.48 cm<sup>3</sup>/g) y cerca del doble del valor de la anatasa precursora original (**Tabla 6.1**). Con respecto a los diámetros de poro ( $D_p$ ), se observó un incremento en el tamaño de poro después del tratamiento ácido del soporte NT. Por último, vale la pena mencionar que los materiales nanoestructurados sintetizados: NT, NT24 y NT72 tuvieron características texturales ( $S_{BET}$  y  $V_p$ ) cercanas a aquellas del soporte convencional de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 6.1.** Características texturales <sup>a</sup>, tamaño de cristal de anatasa <sup>b</sup> y energía de band gap de los soportes ( $E_g$ )<sup>c</sup>.

Soporte	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	Tamaño de cristal de anatasa (nm) <sup>b</sup>	$E_g$ (eV) <sup>c</sup>
NT	253	0.47	3.3, 4.7	-	3.26
NT24	230	0.44	5.5,	~ 5.3	3.32
NT72	186	0.48	9.2	10.2	3.29
TiO <sub>2</sub>	47	0.23	14.8, 30.3	19.5	3.23
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	257	0.48	5.6	-	n.d. <sup>d</sup>

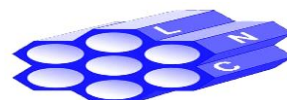
<sup>a</sup>  $S_{BET}$ , área superficial calculada por el método BET;  $V_p$ , volumen total de poro;  $D_p$ , diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción por el método BJH.

<sup>b</sup> Determinado usando la ecuación de Scherrer a partir de patrones de DRX de polvos.

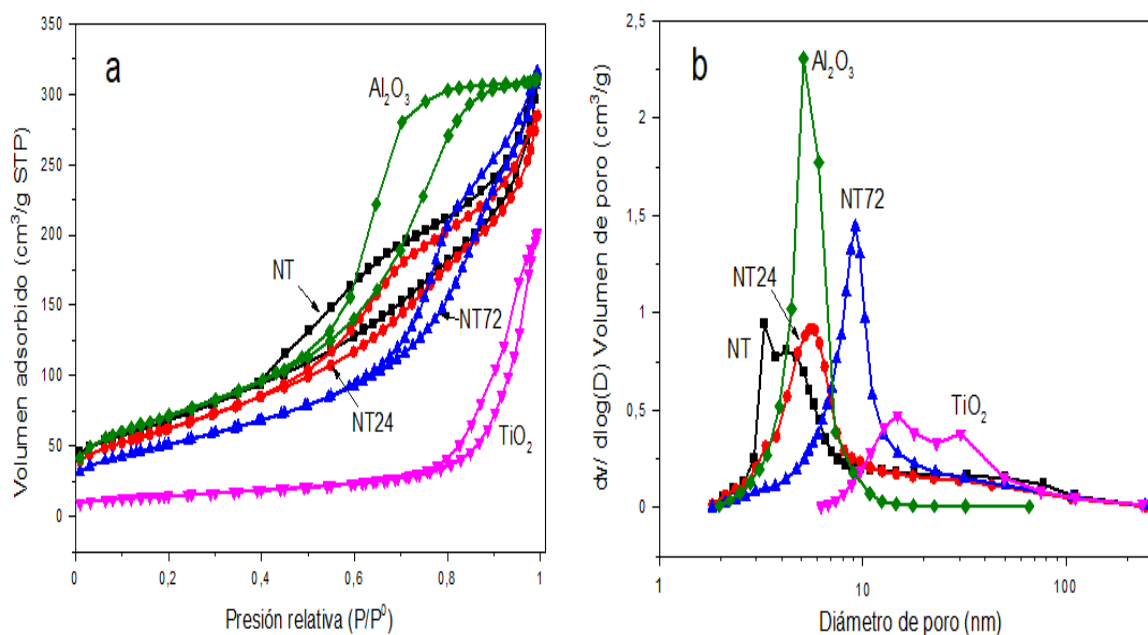
<sup>c</sup> Valores de  $E_g$  determinados a partir de espectros de DRS UV-Vis.

<sup>d</sup> n.d. No determinado.

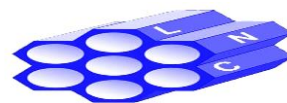
Todos los materiales nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> mostraron isotermas de adsorción del tipo IV (**Figura 6.2a**), correspondientes a materiales mesoporosos, mostrando un lazo de histéresis apreciable, el cual puede ser descrito como una combinación de los tipos H1 y H3.



Como se discutió en el capítulo anterior, la histéresis tipo H1 es característica de materiales mesoporosos que contienen poros cilíndricos casi uniformes, mientras, la histéresis del tipo H3 es típica de sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas con poros tipo rendija de tamaños no uniformes [85]. En la **Figura 6.2b**, se presentan las distribuciones de tamaño de poro de los soportes obtenidos de las ramas de desorción de las isothermas. La muestra NT mostró una distribución de tamaño de poro bimodal con dos señales con los máximos cerca de 3 y 5 nm. Los soportes NT24 y NT72 presentaron sólo un pico localizado en 5-6 nm para NT24 y 9 nm para NT72, respectivamente. Estos resultados apuntan a un aumento en el tamaño de poro después del tratamiento post sintético del material NT. El soporte con base en la  $\gamma$ -alúmina, mostró una distribución de tamaño de poro monomodal con un máximo en 5.6 nm, mientras que el precursor de  $\text{TiO}_2$  anatasa presentó una amplia distribución de tamaño de poro (10 a 50 nm) con dos máximos en  $\sim 15$  y 30 nm.

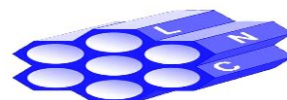


**Figura 6.2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  **a)** y distribuciones de tamaño de poro **b)** de los soportes.



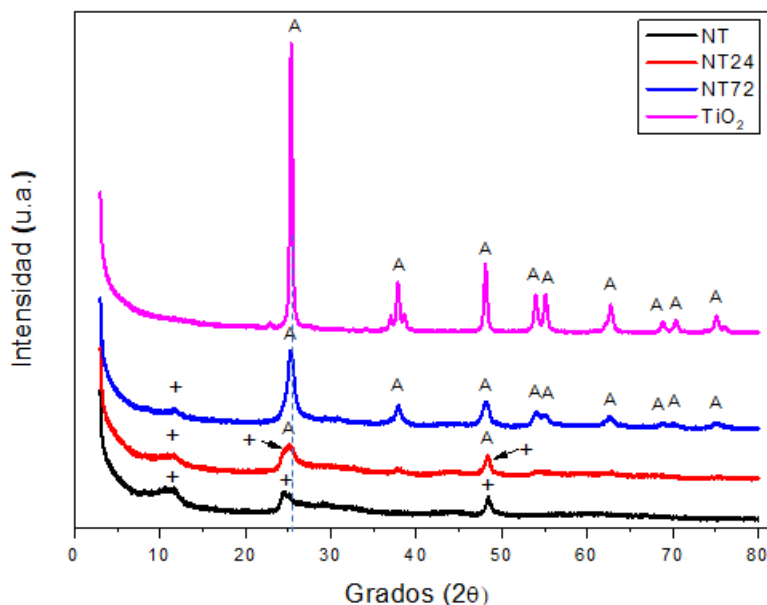
### 6.1.3. Difracción de rayos X de polvos

En la **Figura 6.3** se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes sintetizados y del precursor de  $\text{TiO}_2$  anatasa desde  $3^\circ$  hasta  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). El material NT exhibió solamente tres reflexiones en  $11.4^\circ$ ,  $24.4^\circ$  y  $48.4^\circ$  ( $2\theta$ ), asociadas a la fase del trititanato de hidrógeno monoclinico ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , tarjeta JCPDS 47-0561). La señal en  $11.4^\circ$  ( $2\theta$ ), corresponde a la distancia interplanar del trititanato de hidrógeno la cual es de 0.78 nm. No se observó la presencia de la fase inicial de  $\text{TiO}_2$  anatasa cristalina, lo cual nos indicaría que durante la síntesis hidrotérmica se alcanzó una conversión completa de la fase de anatasa a la de trititanato de hidrógeno. En el patrón de difracción de la muestra NT24, además de las señales señaladas anteriormente de la fase de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , se observan dos reflexiones nuevas definidas pobremente en  $25.3^\circ$  y  $37.8^\circ$  ( $2\theta$ ). Estas dos nuevas señales corresponden a la fase cristalina de titania anatasa ( $\text{TiO}_2$ , tarjeta JCPDS 84-1285). En adición, se observó un ligero cambio en la posición de la señal observada cerca de los  $48^\circ$  ( $2\theta$ ): de  $48.4^\circ$  (soporte NT) hasta  $48.2^\circ$  ( $2\theta$ ) (muestra NT24). Esto puede atribuirse a la aparición de la fase de  $\text{TiO}_2$  anatasa cuya reflexión se encuentra en  $48.04^\circ$  ( $2\theta$ ). La anchura de todas las reflexiones de DRX en los soportes arriba mencionados evidencia su pobre naturaleza cristalina [69, 76]. En el patrón de difracción del material NT72, solamente una señal de la fase de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  fue detectada en  $11.4^\circ$  ( $2\theta$ ), siendo todas las demás señales ( $25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $54.0^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $69.0^\circ$ ,  $70.4^\circ$  y  $74.9^\circ$  ( $2\theta$ )) correspondientes a la fase cristalina de la titania anatasa ( $\text{TiO}_2$ , tarjeta JCPDS 84-1285). Las señales de esta fase cristalina en el patrón de difracción de la muestra NT72 fueron mucho mejor definidas y más intensas que en el patrón de difracción del soporte NT24. El tamaño de cristal de anatasa en diferentes muestras fue estimado utilizando la ecuación de Scherrer (**Tabla 6.1**). Se encontró un incremento en el tamaño del cristal desde aproximadamente 5.3 hasta 10.2 nm con el aumento en el tiempo de exposición del material NT al tratamiento post sintético con la solución de  $\text{HNO}_3$  diluido desde 24 hasta 72 horas. Estos resultados son congruentes con las observaciones realizadas





por HRTEM (**Figura 6.1**) en cuanto al tamaño de los cristales que decoran los nanotubos y confirman que los cristales observados por HRTEM son de la fase cristalina anatasa de titanía.

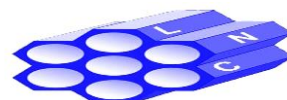


**Figura 6.3.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes. Los símbolos indican: +, fase de trititanato protónico ( $H_2Ti_3O_7$ , tarjeta JCPDS 47-0561) y A, fase de titanía anatasa ( $TiO_2$ , tarjeta JCPDS 84-1285).

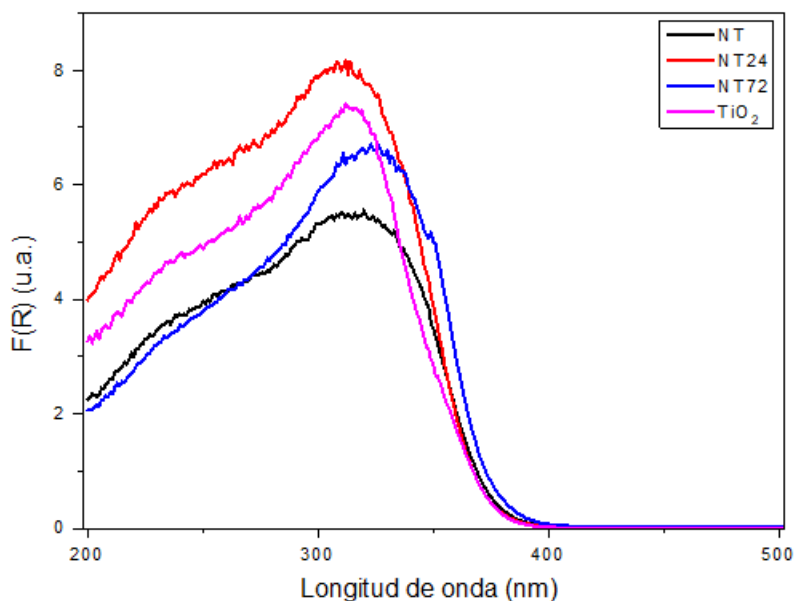
#### 6.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis es la técnica de caracterización que fue utilizada para obtener información sobre la coordinación y dispersión de las especies de  $TiO_2$  en los soportes sintetizados. Todos los soportes nanoestructurados que contienen titanía tuvieron una energía de banda prohibida (band gap) similar ( $E_g$  cercano a 3.3 eV, **Tabla 6.1**). Este valor es ligeramente mayor que la de la  $TiO_2$  anatasa convencional usada como referencia (**3.2 eV**).

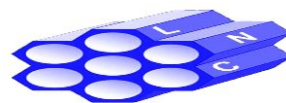
Lo anterior concuerda con los menores tamaños de cristales de anatasa encontrados en las muestras NT24 y NT72, comparados con el tamaño de la



anatasa usada como precursor (19.5 nm, **Tabla 6.1**). Estas diferencias en las propiedades electrónicas pudieran atribuirse a la transformación de la  $\text{TiO}_2$  anatasa comercial en las nanoestructuras tubulares de titania y nanopartículas que los decoran [97]. En la **Figura 6.4**, se muestran los espectros electrónicos UV-Vis correspondientes a los soportes basados en la  $\text{TiO}_2$  anatasa. Las señales observadas en estos espectros corresponden a la transferencia de carga de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ .



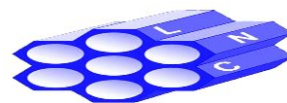
**Figura 6.4.** Espectros de DRS UV-Vis de los soportes.

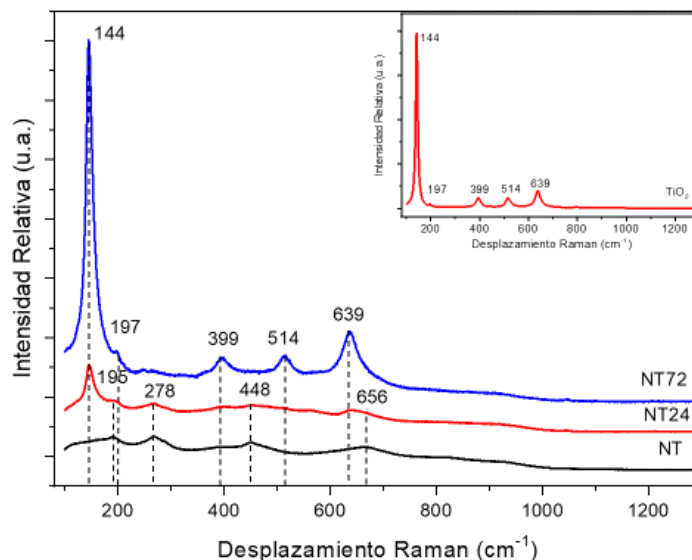


### 6.1.5. Espectroscopia FT-Raman

La técnica de espectroscopia Raman, permitió profundizar aún más la investigación sobre las características de las especies de titanio presentes en los catalizadores sintetizados (**Figura 6.5**). El espectro de la titania precursora inicial (**Figura 6.5, inserto**), exhibió modos vibracionales a  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ , la señal de mayor intensidad),  $197\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $399\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $514\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) y  $639\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), los cuales son característicos de la  $\text{TiO}_2$  anatasa [96, 98-99]. En el espectro de la muestra NT, no se encontraron las bandas antes mencionadas, sino picos Raman débiles ubicados a 278, 448 y  $656\text{ cm}^{-1}$ , los cuales pueden atribuirse a los modos vibracionales Ti-O, Ti-O-Ti y Ti-O-Ti (o Ti-O-Na), respectivamente, de los trititanatos nanotubulares [99]. Además, un modo menos intenso a  $195\text{ cm}^{-1}$  aparece como característico de los trititanatos protónicos [96,100]. La baja intensidad de las cuatro señales mencionadas anteriormente, pudiera atribuirse a la pobre cristalinidad de la muestra NT. Este resultado confirma la suposición basada en los resultados obtenidos por DRX de polvos, en que todo el precursor de  $\text{TiO}_2$  anatasa fue completamente transformado en los nanotubos de trititanato de hidrógeno en la muestra NT.

En el espectro de la muestra NT24, los modos vibracionales de los trititanatos protónicos fueron menos intensos que en la muestra NT, mientras aparecieron los principales modos de la  $\text{TiO}_2$  anatasa (a  $144$  y  $639\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual está en línea con la transformación de las especies de trititanatos en los nanocristales de anatasa debido al tratamiento ácido post sintético. En el espectro del soporte NT72, casi no se aprecian los modos vibracionales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno, mientras las señales de la  $\text{TiO}_2$  anatasa pueden ser observadas claramente indicando un incremento en la proporción y cristalinidad de la titania anatasa en esta muestra.





**Figura 6.5.** Espectros FT-Raman de los soportes NT, NT24 y NT72. Inserto: espectro FT-Raman del precursor de TiO<sub>2</sub> anatasa.

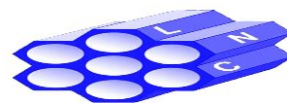
## 6.2. Caracterización de los catalizadores en estado oxidado

En esta sección se muestran los resultados de las técnicas que se utilizaron en la caracterización de los catalizadores mono y bimetálicos de Mo y NiMo, respectivamente, soportados en diferentes materiales: nanotubos de trititanato protónico, nanotubos decorados con nanocristales de anatasa y las referencias de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa comercial.

### 6.2.1. Catalizadores monometálicos de Mo

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

Los resultados experimentales obtenidos de la composición química de los catalizadores monometálicos sintetizados se presentan en la **Tabla 6.2**. La carga de MoO<sub>3</sub> en los catalizadores varió desde 11.0 hasta 11.9% en peso de MoO<sub>3</sub>. Estos



resultados están cercanos a la composición nominal teórica de los catalizadores (12% en peso de MoO<sub>3</sub>).

### 6.2.1.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los catalizadores de Mo sintetizados se presentan en la **Tabla 6.2**, donde se aprecia que hubo una disminución de las características texturales ( $S_{BET}$  y  $V_p$ ) de los catalizadores preparados en comparación con sus respectivos soportes. Esto puede deberse a la incorporación del óxido de molibdeno (material no poroso de área baja) sobre los soportes porosos. Por otra parte, se mantuvieron la forma característica de las isothermas de adsorción-desorción (**Figura 6.6**), así como los lazos de histéresis observados en los soportes, indicando de esta manera que la estructura porosa original de los soportes se preservó en los catalizadores de Mo.

**Tabla 6.2.** Composición química <sup>a</sup>, características texturales <sup>b</sup> y energía de band gap <sup>c</sup> ( $E_g$ ) de los catalizadores de Mo.

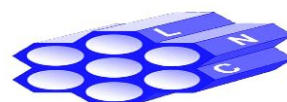
Catalizador	Carga de MoO <sub>3</sub> (% en peso) <sup>a</sup>	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$D_p$ (nm) <sup>b</sup>	$E_g$ (eV) <sup>c</sup>
Mo/NT	11.0	231	0.44	3.3, 5.1	3.03
Mo/NT24	11.9	225	0.42	5.4	3.15
Mo/NT72	11.3	183	0.46	9.0	3.24
Mo/TiO <sub>2</sub>	11.2	43	0.22	15.1	3.03
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	215	0.45	5.5	n.d. <sup>d</sup>

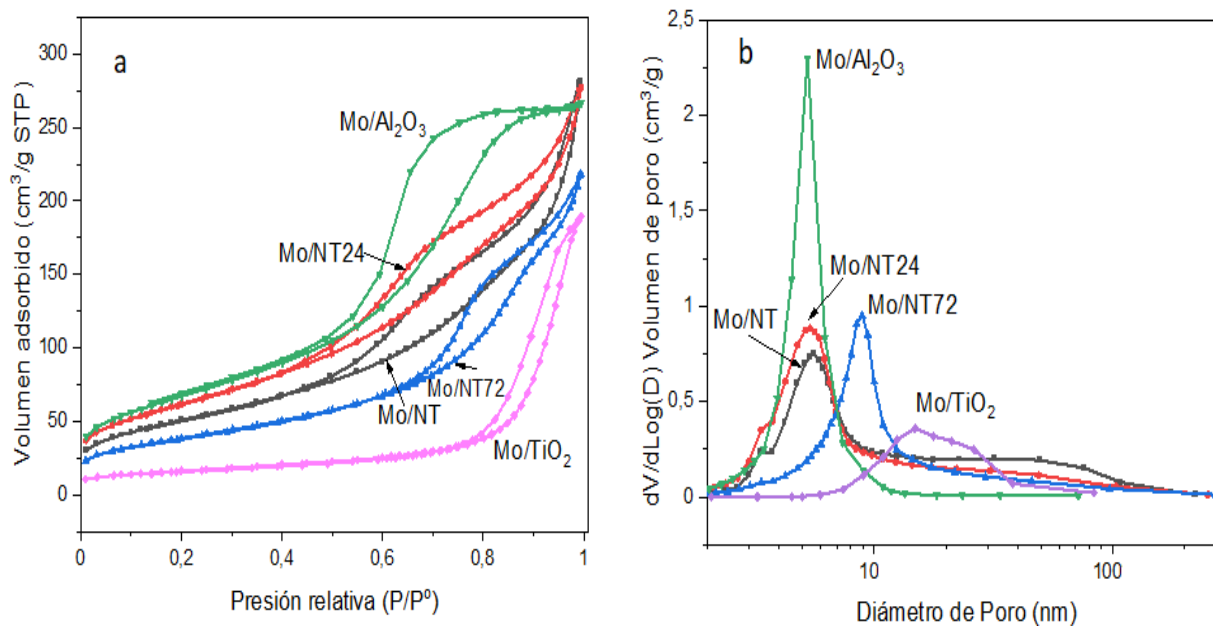
<sup>a</sup> Determinado por SEM-EDX. La composición nominal teórica de los catalizadores monometálicos fue de 12.0 % en peso de MoO<sub>3</sub>.

<sup>b</sup>  $S_{BET}$ , área superficial calculada por el método BET;  $V_p$ , volumen total de poro;  $D_p$ , diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción por el método BJH.

<sup>c</sup> Valores de  $E_g$  determinados a partir de espectros de DRS UV-Vis.

<sup>d</sup> n.d. No determinado.

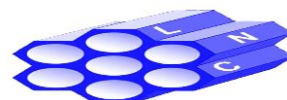


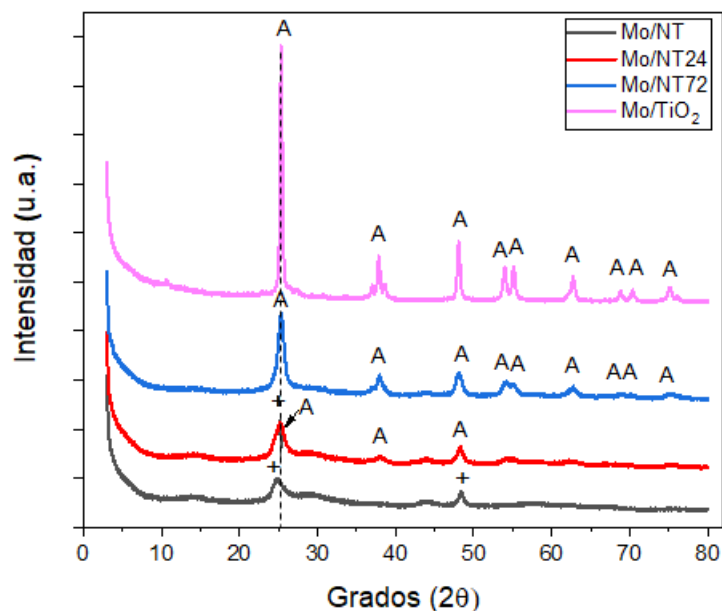


**Figura 6.6.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> **(a)** y distribuciones de tamaño de poro **(b)** de los catalizadores de Mo.

### 6.2.1.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de polvos se muestran en la **Figura 6.7**, donde, no se apreciaron reflexiones correspondientes a la aparición de nuevas fases cristalinas (MoO<sub>3</sub>) en los catalizadores de Mo. Solamente se presentaron las reflexiones de los soportes correspondientes. Esto nos señala que existió una buena dispersión de las especies oxidadas de molibdeno depositadas; además estas observaciones se encuentran en línea con los resultados de HRTEM donde se apreció un crecimiento del tamaño del cristal de anatasa con el tiempo de exposición al tratamiento post sintético ácido de la muestra NT.

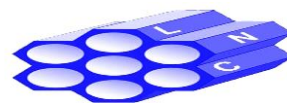




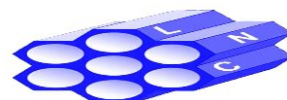
**Figura 6.7.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de Mo. Los símbolos indican: +, fase de trititanato protónico ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , tarjeta JCPDS 47-0561) y A, fase de titania anatasa ( $\text{TiO}_2$ , tarjeta JCPDS 84-1285).

#### 6.2.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

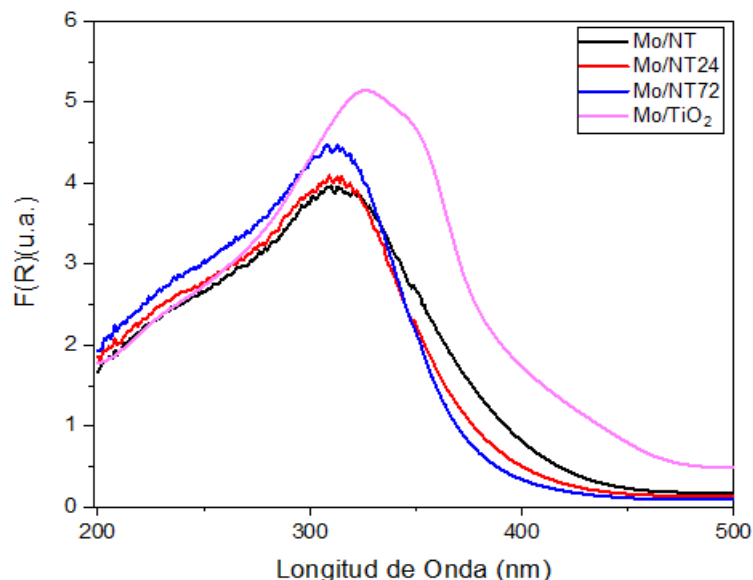
Los espectros de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) de los catalizadores de Mo se muestran en la **Figura 6.8**. Esta prueba muestra las bandas de absorción que corresponden a la transferencia de carga del ligante al metal (ligand to metal charge transfer, LMCT)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , que se observan en la región de 200 a 400 nm, además de las señales atribuidas a los soportes con titania (**Figura 6.4**). La posición de las bandas aporta información fundamental como lo son: el grado de aglomeración o dispersión de las especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$ , su coordinación y simetría [89].



Las señales correspondientes a las diferentes especies de Mo(VI) son: i) especies de Mo(VI) en coordinación tetraédrica y octaédrica las cuales aparecen a 220 nm, ii) especies aisladas de Mo(VI) en coordinación tetraédrica las cuales aparecen a ~ 250 nm y iii) especies poliméricas de Mo(VI) en coordinación octaédrica de diferentes grados de polimerización que aparecen entre 280 y 330 nm. En la **Figura 6.8**, se observó la presencia de un hombro a aproximadamente 230 nm para todos los catalizadores de Mo. Sin embargo, esta señal es común para ambas coordinaciones de Mo<sup>6+</sup> (tetraédrica y octaédrica). Por otro lado, las bandas de absorción presentes entre 315-340 nm indican la presencia de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica de diferentes grados de aglomeración. Otro aspecto importante por señalar es que las señales del titanio (IV) ocasionadas por la transferencia de carga del ligante O<sup>2-</sup> al metal Ti<sup>4+</sup>, se traslapan con las bandas de absorción del Mo (VI) ocasionadas por la transferencia de carga del ligante O<sup>2-</sup> al metal Mo<sup>6+</sup>, en la región de estudio (200 – 400 nm). Este efecto dificulta la interpretación correcta de los resultados obtenidos por DRS UV-Vis para catalizadores de Mo soportados en materiales de titanía. La energía de band gap se relaciona con el grado de aglomeración de las especies oxidadas de Mo presentes en la superficie del soporte y, en nuestro caso, con la aglomeración de TiO<sub>2</sub> en el soporte. La **Tabla 6.2** muestra los valores calculados de la energía de band gap (E<sub>g</sub>) para los catalizadores monometálicos de Mo, donde, se puede observar un aumento de esta propiedad en los materiales nanoestructurados de titanía conforme aumenta su tiempo de exposición al tratamiento post sintético, alcanzando para el catalizador Mo/NT72 el valor de 3.24 eV (el valor muy cercano al del soporte de TiO<sub>2</sub> anatasa convencional que es de 3.20 eV y congruente con los resultados recopilados de las técnicas de HRTEM y DRX de polvos).



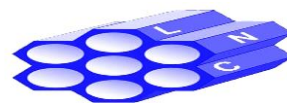


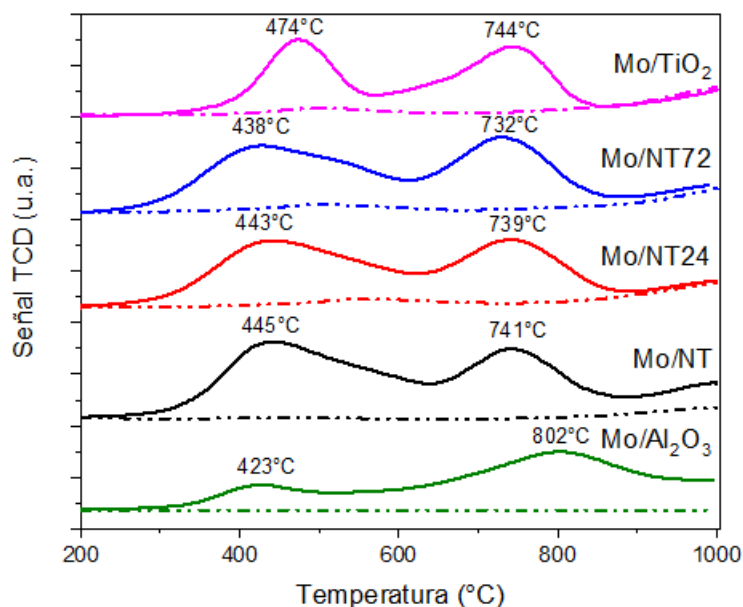


**Figura 6.8.** Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo.

### 6.2.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

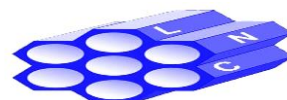
La técnica de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR) proporciona información sobre la reducibilidad de las diferentes especies oxidadas de molibdeno presentes en la superficie de los catalizadores. La **Figura 6.9** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de Mo, los cuales (número de picos de reducción, su posición y la intensidad) dependen fuertemente del soporte utilizado [101-103]. Los resultados de TPR mostraron que en el catalizador de referencia de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observaron dos picos de reducción a 423 y 802°C, los cuales, de acuerdo con la literatura [101-103], se asignan de la siguiente manera: los picos de baja temperatura (300-500°C) se atribuyen a la primera etapa de reducción (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) de especies oxidadas de Mo octaédrico, Mo(OH), de diferentes grados de aglomeración.





**Figura 6.9.** Perfiles de TPR de los catalizadores calcinados de Mo. Para los fines de comparación, se muestran los perfiles de reducción de sus correspondientes soportes (líneas punteadas).

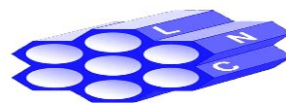
El consumo de hidrógeno a altas temperaturas (700-900°C), se atribuye a la segunda etapa de reducción de las especies de Mo octaédrico (de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ ) y a la primera etapa de reducción (de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ ) de especies oxidadas de Mo tetraédrico, Mo (Td), en fuerte interacción con el soporte de alúmina. Se aprecia en la **Figura 6.9**, para el catalizador soportado en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la presencia de ambos tipos de especies de Mo, sin embargo, existe una contribución considerable de especies de Mo (Td). El catalizador de  $\text{Mo/TiO}_2$ , mostró dos picos principales: la primera señal intensa apareció a 474°C y la segunda a los 744°C. En este caso, la intensidad de la señal de baja temperatura fue notoriamente mayor que en el catalizador soportado en alúmina.

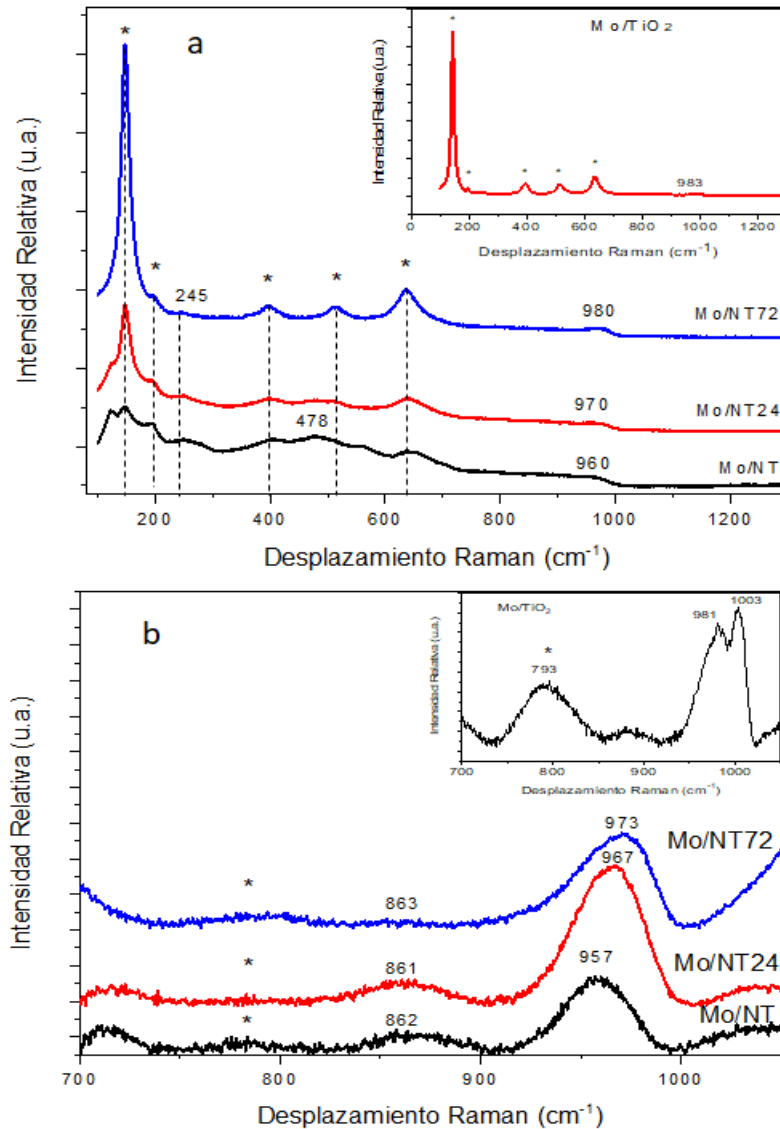


Para el caso de los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados de titania NT, NT24 y NT72, todos ellos presentaron dos picos principales de reducción, los primeros comprendidos en el intervalo de 438 a 445°C y para las señales a altas temperaturas, estas se presentaron en el intervalo de 701 a 722°C. Se observó además un corrimiento en las temperaturas de reducción hacia valores menores para el caso de las muestras Mo/NT24 y Mo/NT72 en comparación con el catalizador Mo/NT. De los resultados obtenidos por TPR se puede concluir que en todos los catalizadores de Mo soportados en materiales de titania, las especies oxidadas de Mo octaédrico estuvieron presentes en una mayor proporción que en el caso del catalizador de referencia de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 6.2.1.6. Espectroscopia FT-Raman

Continuando con la caracterización de los catalizadores de Mo en estado oxidado, se obtuvieron los espectros de FT-Raman. En la **Figura 6.10**, se muestran los espectros obtenidos de los catalizadores monometálicos de Mo soportados en los materiales nanoestructurados NT, NT24 y NT72, así como de la muestra soportada en la TiO<sub>2</sub> anatasa comercial. (Cabe mencionar que esta técnica de caracterización no permite obtener los espectros de alúmina y catalizadores soportados en ella). La **Figura 6.10a**, muestra los espectros Raman obtenidos en la región de 100 a 1300 cm<sup>-1</sup>. Algunas de las señales observadas corresponden a los modos activos Raman de la estructura de la TiO<sub>2</sub> anatasa (marcadas con un asterisco), donde, las señales características de este soporte pueden verse en todos los espectros mostrados después de la deposición del Mo.





**Figura 6.10. a)** Espectros FT-Raman de los catalizadores de Mo en estado oxidado. Los modos activos de Raman de la  $\text{TiO}_2$  anatasa están marcados con un asterisco. **b)** Magnificación de la región de  $700$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Inseto: Espectro Raman del catalizador  $\text{Mo/TiO}_2$ .

Además de las señales arriba mencionadas, nuevos modos Raman se observaron a  $245$ ,  $478$  y en el intervalo de  $960$ - $985 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas principales a altas frecuencias indican generalmente la presencia de especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$



octaédrico altamente disperso en la superficie del catalizador. La señal a  $245\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada a las deformaciones de los puentes Mo-O-Mo de los polimolibdatos, mientras que los modos vibracionales en la región de  $960\text{-}985\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al modo de estiramiento simétrico del enlace Mo=O de especies oxidadas de Mo polimérico en coordinación octaédrica [106-107]. La **Figura 6.10b**, muestra una magnificación de la región vibracional de los molibdatos comprendida en el intervalo de  $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a modos Raman de diferentes especies oxidadas de Mo(OH). El pico a  $957\text{ cm}^{-1}$  del espectro del catalizador Mo/NT puede adjudicarse a los clusters de polimolibdatos más grandes tales como  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  ( $958\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ) [109]. Por otra parte, se observaron los picos más intensos de las especies oxidadas de Mo(OH) correspondientes a las muestras Mo/NT24 y Mo/NT72 a  $967$  y  $973\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Se notó la presencia de una banda de pequeña intensidad cercana a los  $860\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede atribuirse a los estiramientos asimétricos Mo-O-Mo de los polimolibdatos. La ausencia de picos bien definidos a  $820$  y  $996\text{ cm}^{-1}$ , indica que el  $\text{MoO}_3$  cristalino no está presente en los catalizadores sintetizados. Además, no se detectaron señales características de Mo(Td) ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) a  $803$  y  $892\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, la señal observada en la región de  $780\text{-}791\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional del enlace covalente Ti-O-H [108] de los soportes correspondientes. Los resultados arriba mencionados indican al igual que aquellos obtenidos por la técnica de TPR que los catalizadores monometálicos presentaron una mayor contribución de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédricas.

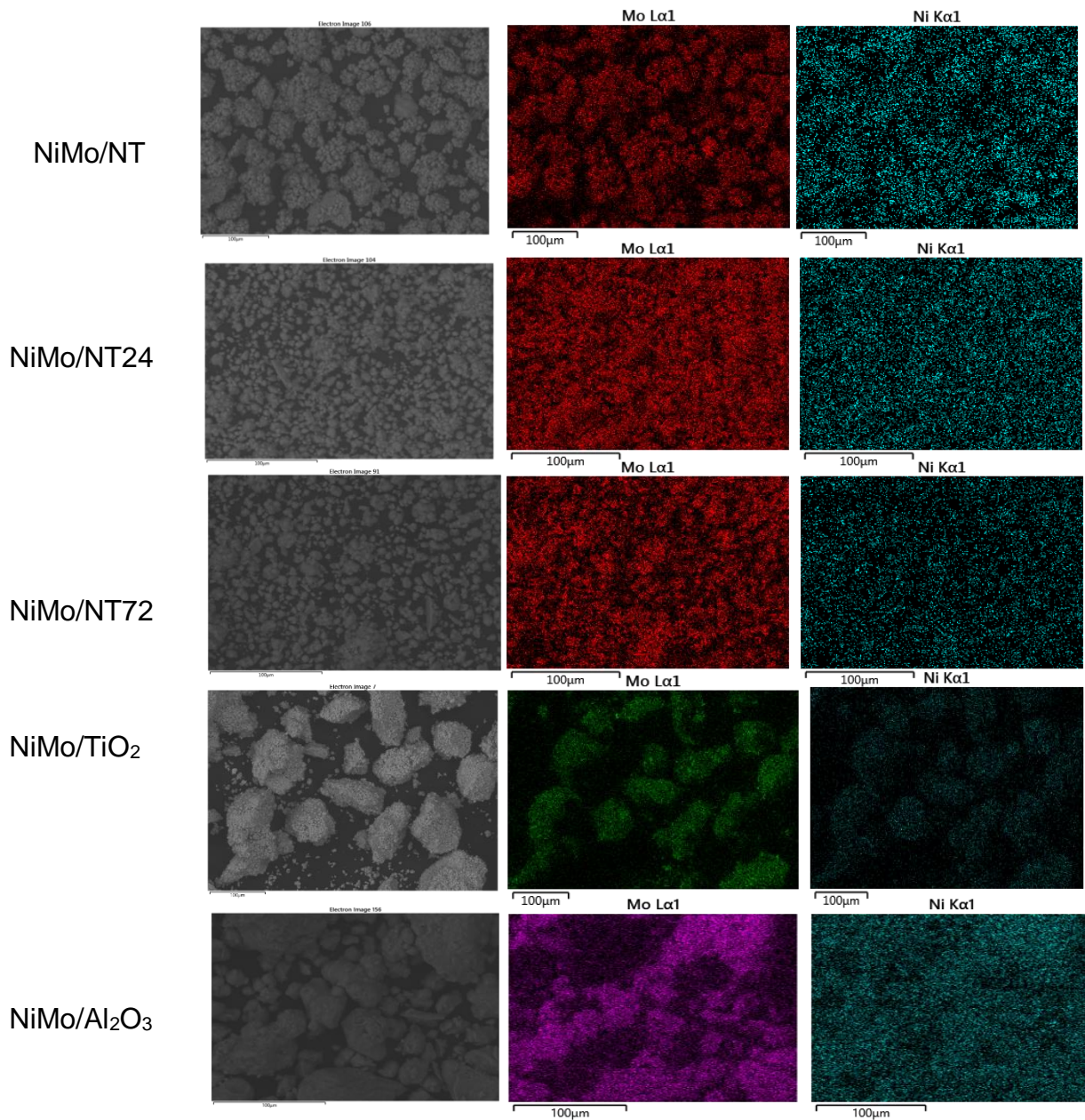
## 6.2.2. Catalizadores bimetálicos de NiMo

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

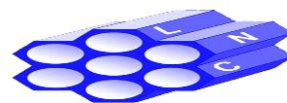
Los resultados del análisis químico de los catalizadores de NiMo se presentan en la **Figura 6.11**, con las imágenes del mapeo elemental, donde se puede observar que las especies de Mo y Ni se encuentran dispersas y más homogéneamente distribuidas en los catalizadores soportados en las muestras NT24 y NT72. Los resultados experimentales obtenidos de la composición química de los catalizadores bimetálicos sintetizados se presentan en la **Tabla 6.3**. La carga de



MoO<sub>3</sub> en los catalizadores varió desde 10.9 hasta 11.8% en peso de MoO<sub>3</sub>, mientras que el contenido de NiO fue entre 2.9 y 3.0% en peso de NiO. Estos resultados están cercanos a la composición nominal teórica de los catalizadores (12% en peso de MoO<sub>3</sub> y 3% en peso de NiO).



**Figura 6.11.** Mapeos de SEM-EDX de los catalizadores bimetalicos de NiMo sintetizados.



### 6.2.2.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las características texturales de los catalizadores de NiMo sintetizados se muestran en la **Tabla 6.3**. Todos los catalizadores mostraron una disminución en el área específica  $S_{BET}$  y el volumen total de poro ( $V_p$ ) en comparación con sus correspondientes soportes (**Tabla 6.1**). Este decremento en las propiedades texturales específicas se observó posterior a la incorporación de los óxidos metálicos no porosos como el MoO<sub>3</sub> y el NiO en los soportes.

La forma característica de las isothermas de adsorción-desorción y los lazos de histéresis de los soportes (**Figura 6.12**), se mantuvieron en los catalizadores de NiMo correspondientes, indicando que la estructura de poro original de los soportes se preservó en los catalizadores.

**Tabla 6.3.** Composición química <sup>a</sup>, características texturales <sup>b</sup> y energía de band gap <sup>c</sup> ( $E_g$ ) de los catalizadores de NiMo.

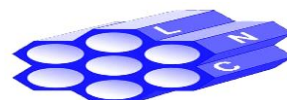
Catalizador	Carga de óxido metálico (% en peso) <sup>a</sup>		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$D_p$ (nm) <sup>b</sup>	$E_g$ (eV) <sup>c</sup>
	MoO <sub>3</sub>	NiO				
NiMo/NT	10.9	3.0	219	0.41	3.0,4.5	3.5
NiMo/NT24	11.8	2.9	214	0.42	5.5	3.2
NiMo/NT72	11.4	3.0	182	0.45	8.9	3.4
NiMo/TiO <sub>2</sub>	11.8	2.9	40	0.21	17.9	2.9
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8	3.0	199	0.36	5.8	n.d. <sup>d</sup>

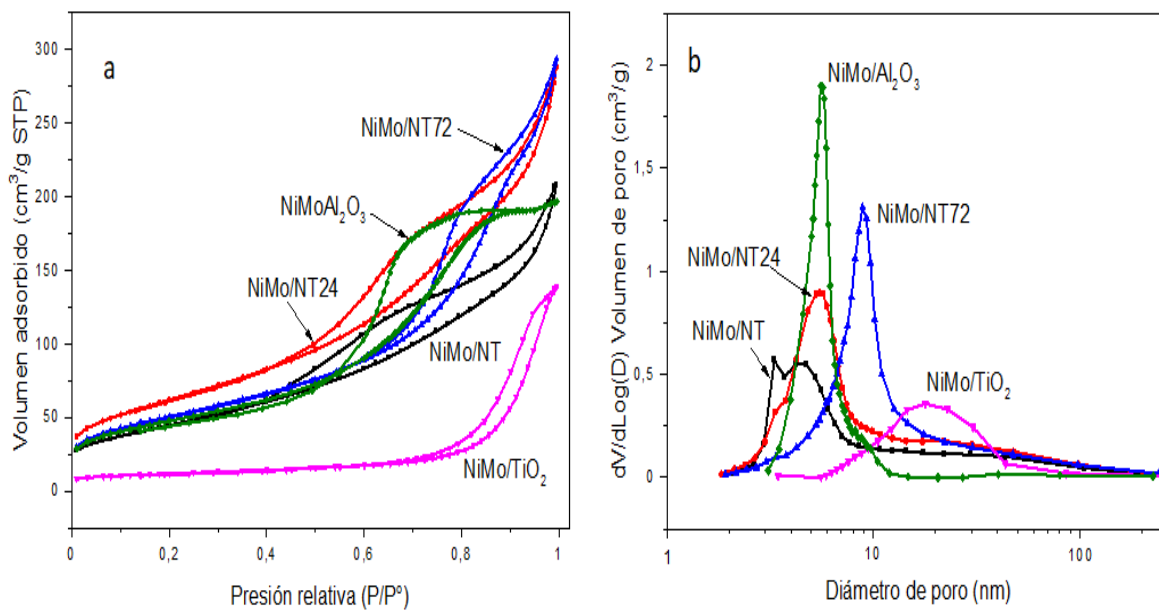
<sup>a</sup> Determinado por SEM-EDX. La composición nominal teórica de los catalizadores fue de 12.0 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 3.0 % en peso de NiO.

<sup>b</sup>  $S_{BET}$ , área superficial calculada por el método BET;  $V_p$ , volumen total de poro;  $D_p$ , diámetro de poro determinado de la isoterma de desorción por el método BJH.

<sup>c</sup> Valores de  $E_g$  determinados a partir de DRS UV-Vis.

<sup>d</sup> n.d. No determinado.

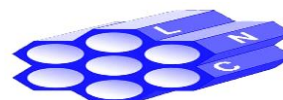




**Figura 6.12.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> **(a)** y distribuciones de tamaño de poro **(b)** de los catalizadores de NiMo.

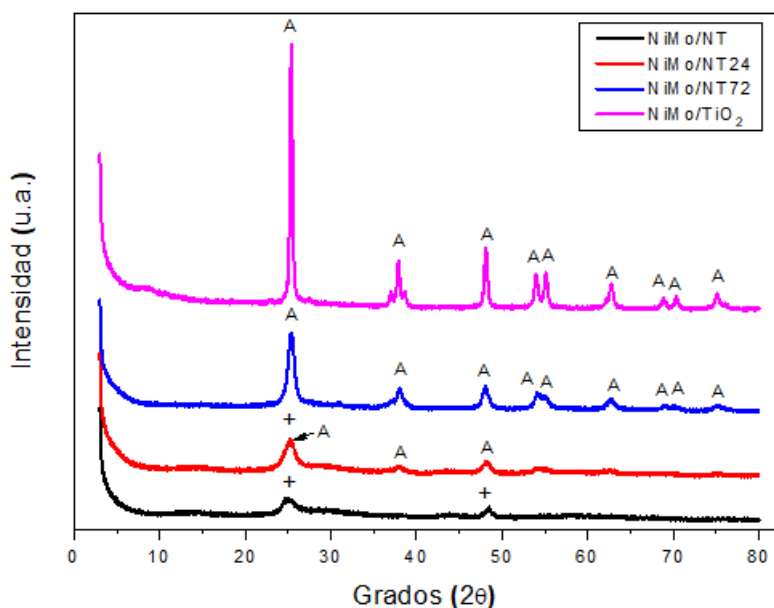
### 6.2.2.3. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la **Figura 6.13**, se muestran los patrones de difracción de los catalizadores de NiMo, en donde, no se apreciaron reflexiones correspondientes a la presencia de nuevas fases cristalinas (MoO<sub>3</sub>, NiO, NiMoO<sub>4</sub>, etc), solamente fueron percibidas las reflexiones correspondientes a los soportes. Este resultado indica que en los catalizadores calcinados no hay especies oxidadas de Ni y Mo del tamaño mayor a 5 nm (detectables por la técnica de DRX) apuntando a una buena dispersión de las especies metálicas depositadas en todos los catalizadores preparados. Además, puede notarse que la reflexión a 11.4° (2θ), característica de la fase cristalina del trititanato de hidrógeno se tornó menos intensa en los patrones de difracción de los catalizadores bimetálicos que en los difractogramas correspondientes a los soportes. Este resultado puede atribuirse a la transformación de la estructura de los trititanatos en pequeños dominios de anatasa, debido a la interacción del soporte NT con los óxidos metálicos depositados o durante la calcinación de los





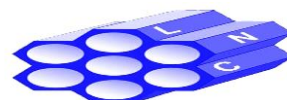
catalizadores posterior a la incorporación de las especies metálicas. En el trabajo [79], se observó por HRTEM la presencia de estos pequeños dominios de anatasa en los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en nanotubos de trititanato protónico con bajo contenido de Na, lo anterior se encuentra en relación con las mediciones de HRTEM de nuestras muestras sometidas al tratamiento post sintético y con los resultados de DRX de polvos de los catalizadores de NiMo.



**Figura 6.13.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo. Los símbolos indican: +, fase de trititanato protónico ( $H_2Ti_3O_7$ , tarjeta JCPDS 47-0561) y A, fase de titania anatasa ( $TiO_2$ , tarjeta JCPDS 84-1285).

#### 6.2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

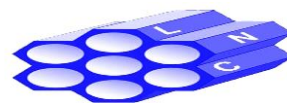
Los espectros de los catalizadores de NiMo obtenidos por la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) se muestran en la **Figura 6.14**. Esta prueba muestra las bandas de absorción que corresponden a las transferencias de carga del ligante al metal (LMTC):  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ,  $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ ,  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ , que se observan en la región de 200 a 400 nm. La posición de las bandas aporta información



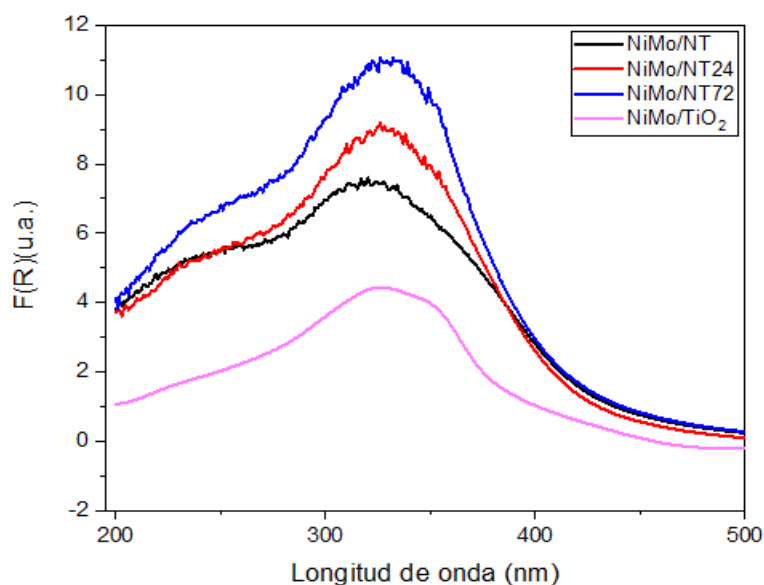
fundamental como lo son: el grado de aglomeración o dispersión de las especies metálicas oxidadas, su coordinación y simetría [89].

Las señales características correspondientes a las diferentes especies de Mo (VI) son: i) el pico de absorción en 220 nm corresponde a las especies de Mo (VI) en coordinación tetraédrica y octaédrica, ii) la señal en en ~ 250 nm corresponde a las especies aisladas de Mo(VI) en coordinación tetraédrica y iii) la banda de absorción entre 280 y 330 nm se atribuye a las especies poliméricas de Mo(VI) en coordinación octaédrica de diferentes grados de polimerización. Esta última banda recorre a longitudes de onda mayores con el incremento del grado de polimerización de Mo(VI) octaédrico. En la **Figura 6.14**, se observa la presencia de un hombro en 220 nm para todos los catalizadores de NiMo, indicando la presencia de especies de Mo tetraédrico y/o octaédrico. Las señales entre 290-340 nm de estos catalizadores indican la presencia de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica de diferentes grados de aglomeración. Sin embargo, en el caso de los catalizadores preparados en el presente trabajo, las señales mencionadas anteriormente también pueden deberse a la presencia de especies oxidadas de titanio (IV). La transferencia de carga del ligante  $O^{2-}$  al metal  $Ti^{4+}$  también tiene lugar en la región de 200 a 400 nm, conduciendo de esta forma a una posible interpretación errónea en los resultados.

La energía de band gap se relaciona con el grado de aglomeración y coordinación de las especies metálicas oxidadas e indica el grado de dispersión de las especies de Mo presentes en la superficie del soporte. La **Tabla 6.3** muestra los valores de la energía de band gap ( $E_g$ ) calculados mediante la función de Kubelka-Munk [89] para los catalizadores bimetálicos de NiMo. Para los catalizadores soportados en materiales nanoestructurados de titania, se observaron valores de 3.5 eV para el catalizador NiMo/NT y de 3.4 eV para el catalizador NiMo/NT72, siendo estos valores de la  $E_g$  más altos que el valor encontrado para el material NiMo/NT24 que fue de 3.2 eV. El valor más bajo de la energía de band gap de todos los catalizadores sintetizados fue el que presentó el catalizador bimetálico soportado en la  $TiO_2$



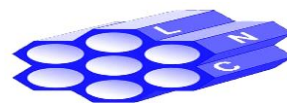
convencional (2.9 eV), indicando la menor dispersión de las especies de Mo octaédricas.



**Figura 6.14.** Espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de NiMo.

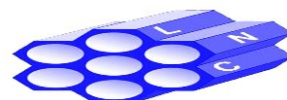
### 6.2.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada proporciona información valiosa sobre las diferentes especies oxidadas de molibdeno presentes en la superficie del catalizador y la facilidad o dificultad con la que éstas se reducen (fuerza de la interacción química existente entre el soporte y la fase activa). Las señales de TPR presentes a temperaturas bajas (en el intervalo de 200 a 600°C), son atribuidas a la primera etapa de reducción de las especies de Mo(OH) dispersas  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ . Estas especies presentan una interacción débil con la superficie del soporte. Mientras, que las señales de TPR presentes a temperaturas altas (en el intervalo de 600 a 1000°C), son atribuidas a la segunda etapa de reducción de las especies de Mo(OH) poliméricas  $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$  y a la primera etapa de reducción del Mo (Td). Las especies de molibdeno tetraédricas presentan una interacción fuerte con la superficie del soporte.



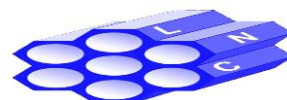
La **Figura 6.15**, muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de NiMo en estado oxidado. Se puede apreciar que la posición de los picos de reducción depende en gran medida del soporte utilizado [101-103].

Para la muestra de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observan tres picos de reducción a 388, 550 y 796 °C. De acuerdo con la literatura [104-105], los picos a baja temperatura (300-500°C) se atribuyen a la primera etapa de reducción (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) de especies oxidadas de Mo octaédrico de diferentes grados de aglomeración. Generalmente, las especies Mo(OH) más dispersas son reducidas a más bajas temperaturas que las aglomeradas, siendo la principal señal de reducción del MoO<sub>3</sub> "bulk" localizada a 630-655°C. La señal observada cerca de 550°C puede atribuirse a la primera etapa de reducción de las especies de Mo(OH) aglomeradas (pequeños dominios de MoO<sub>3</sub>) o a la reducción de las especies del tipo NiMoO<sub>4</sub> (principal pico de reducción ubicado en 580°C [79]). Finalmente, el consumo de hidrógeno a alta temperatura (700-900°C), generalmente se atribuye al segundo paso de reducción (de Mo<sup>4+</sup> a Mo<sup>0</sup>) de especies oxidadas de Mo(OH) o a la primera etapa de reducción (de Mo<sup>6+</sup> a Mo<sup>4+</sup>) de especies oxidadas de molibdeno tetraédrico Mo(Td), con una fuerte interacción con el soporte de alúmina. Puede notarse de la **Figura 6.15** y de la **Tabla 6.4**, que el catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró un consumo de hidrógeno mucho mayor en la región de alta temperatura (600-1000°C) que en la de baja temperatura (200-600°C), indicando la presencia de una considerable cantidad de especies de Mo (Td) en este catalizador. Por lo contrario, la muestra de NiMo/TiO<sub>2</sub> mostró solamente dos principales picos de reducción: la primera señal intensa a 403°C y la segunda menos intensa a 684°C. En línea con esto, el consumo de hidrógeno de este catalizador en la región de (200-600°C), fue más de dos veces mayor que en la zona de alta temperatura (**Tabla 6.4**), concluyendo que las especies oxidadas de Mo octaédrico son las predominantes en la muestra soportada en TiO<sub>2</sub>. Además, el bajo consumo de H<sub>2</sub> observado en la región de 900-1000°C puede adjudicarse a la reducción parcial del soporte de titania.

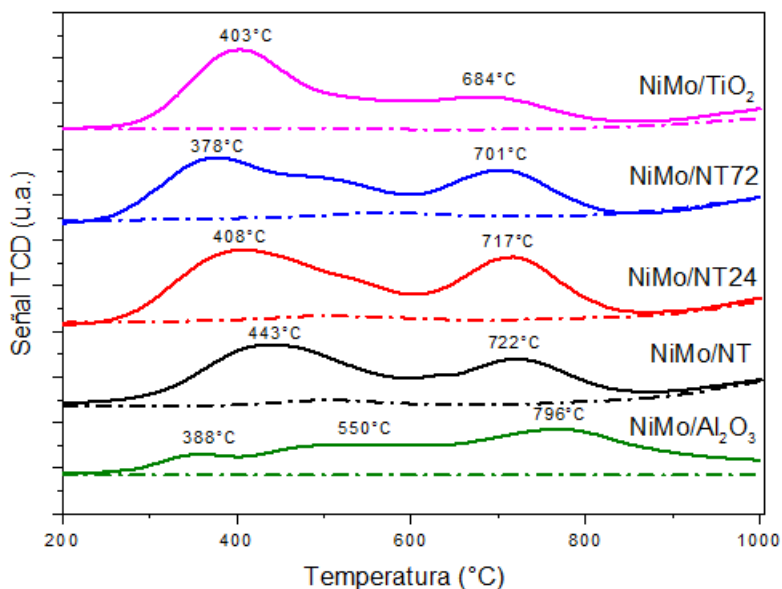


Con respecto a los catalizadores soportados en los materiales NT, NT24 y NT72, todos ellos presentaron dos principales picos de reducción con un pequeño hombro entre ellas y observando su consumo de H<sub>2</sub> entre 900 y 1000°C debido a la reducción de los soportes.

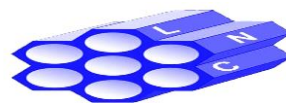
La señal de reducción de baja temperatura cambió la posición de su máximo de 443°C para el catalizador de NiMo/NT a 408°C para el catalizador de NiMo/NT24 y finalmente a 378°C para la muestra de NiMo/NT72 (**Figura 6.15**), lo cual puede ser indicador de un incremento en la dispersión de las especies oxidadas de Mo octaédrico en los soportes nanotubulares tratados en condiciones ácidas por 24 y 72 horas, respectivamente. La segunda señal de reducción, bien definida en la zona de alta temperatura, también se movió de 722 a 717°C y 701°C para los catalizadores de NiMo/NT, NiMo/NT24 y NiMo/NT72, respectivamente. Esta conducta indica que ambas señales (de baja y alta temperatura) se encuentran relacionadas y muestran un desplazamiento similar hacia una temperatura más baja comenzando por el material NiMo/NT, seguido por NiMo/NT24 y finalmente por NiMo/NT72. Esto permite asignar ambas señales a la reducción del mismo tipo de especies oxidadas de molibdeno: el consumo de H<sub>2</sub> a baja temperatura corresponde a la primera etapa de reducción de las especies oxidadas de Mo octaédrico, mientras la señal encontrada a alta temperatura es debida al segundo paso de reducción de las especies arriba mencionadas. Finalmente, un hombro cercano a los 520-530°C en los patrones de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>, se puede atribuir a la presencia de especies oxidadas de Mo (Oh) aún más aglomeradas o a la presencia de NiMoO<sub>4</sub> disperso. Con respecto al consumo de H<sub>2</sub>, los tres catalizadores de NiMo soportados en las estructuras nanotubulares de titania, mostraron un mayor consumo de hidrógeno en la región de temperatura baja comprendida entre los 200-600°C, así como un mayor consumo total de H<sub>2</sub> que los catalizadores bimetálicos soportados en las referencias de titania anatasa convencional y la  $\gamma$ -alúmina. Los resultados obtenidos por TPR permiten concluir que en los catalizadores de NiMo soportados en materiales de la serie NT las especies oxidadas de Mo( Oh) fueron



las predominantes, esto concuerda con lo observado en las mediciones de DRS-UV-Vis donde los materiales soportados en las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  presentaron una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo (Oh). Finalmente, para todos los catalizadores de NiMo se observó una disminución de las temperaturas de reducción con respecto a los valores observados en los termogramas de los catalizadores no promovidos de Mo (**Figura 6.9**). Esto por el efecto de la incorporación del promotor de Ni.



**Figura 6.15.** Perfiles de TPR de los catalizadores de NiMo en estado oxidado. Para los fines de comparación, se muestran los perfiles de reducción de sus correspondientes soportes (líneas punteadas).



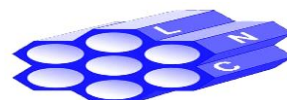
**Tabla 6.4.** Patrón de reducción de los catalizadores oxidados de NiMo.

Muestra	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol/ g STP)			$\alpha_R^a$
	(200-600) °C	(600-1000) °C	Total	
NiMo/NT	1.58	0.78	2.36	0.81
NiMo/NT24	1.62	0.79	2.41	0.83
NiMo/NT72	1.75	0.66	2.41	0.83
NiMo/TiO <sub>2</sub>	1.42	0.53	1.95	0.67
NiMo/ $\lambda$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	1.36	2.14	0.74

<sup>a</sup> Grado de reducción de las especies oxidadas de Ni y Mo ( $\alpha_R$ ), estimado como una relación del consumo total de H<sub>2</sub> de cada muestra, al valor teórico correspondiente a la completa reducción de las especies metálicas depositadas (2.90 mmol/ g).

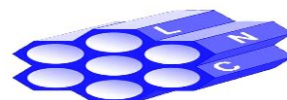
### 6.2.2.6. Espectroscopia FT-Raman

Los catalizadores de NiMo también fueron caracterizados por la espectroscopia FT-Raman. La **Figura 6.16**, muestra los espectros de Raman obtenidos en la región de 100-1300 cm<sup>-1</sup>. Algunas de las señales observadas en estos espectros corresponden a los modos Raman activos de la estructura de la titania anatasa (señales marcadas con un asterisco). Se puede observar que las señales características de la TiO<sub>2</sub> anatasa aparecen en todos los espectros mostrados en la **Figura 6.16a**, aún en el espectro del catalizador NiMo/NT. Estas señales estuvieron ausentes en el espectro Raman del correspondiente soporte NT (**Figura 6.5**), pero se ven claramente después de la deposición de los precursores de Mo y Ni y la calcinación de los catalizadores sintetizados. Este resultado confirma la suposición acerca de la transformación de la estructura nanotubular en pequeños dominios de anatasa en la muestra NiMo/NT, basado en los resultados obtenidos por DRX de polvos (**Figura 6.13**). Además de las señales de la fase de TiO<sub>2</sub> anatasa, se observaron nuevos modos Raman en 246, 476 y cerca de 980-985 cm<sup>-1</sup>. La señal a



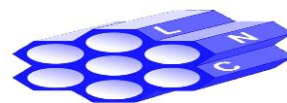
476  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse a la superposición de las señales localizadas a 448  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del soporte NT y la señal en 514  $\text{cm}^{-1}$  de la fase de  $\text{TiO}_2$  anatasa. En general las principales bandas a altas frecuencias indican la presencia de especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$  octaédrico altamente dispersas en la superficie del catalizador. La señal a 246  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a las deformaciones de los puentes Mo-O-Mo en la superficie de los polimolibdatos, mientras los modos en 950-980  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al modo del estiramiento simétrico del enlace Mo=O de las especies oxidadas de molibdeno polimérico coordinado octaédricamente [106-107]. La **Figura 6.16b** muestra una magnificación de la región vibracional de los molibdatos (700-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) y permite desarrollar un análisis más detallado de los tipos de especies de Mo(OH) presentes en los catalizadores de NiMo. Los modos Raman observados (con excepción de una señal a 780-791  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al enlace covalente Ti-O-H [108]) corresponden a los modos Raman de las diferentes especies oxidadas de Mo(OH). De esta forma, la banda intensa a 953  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del catalizador NiMo/ $\text{TiO}_2$  es indicativo de la presencia de especies oxidadas de  $\text{Mo}^{6+}$  octaédricas altamente dispersas similares a  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (banda Raman a 946-951  $\text{cm}^{-1}$ ) [109]. El pico a 962  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del catalizador NiMo/NT puede ser adscrito a dominios de polimolibdatos mayores  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (banda Raman a 958-960  $\text{cm}^{-1}$ ) [109].

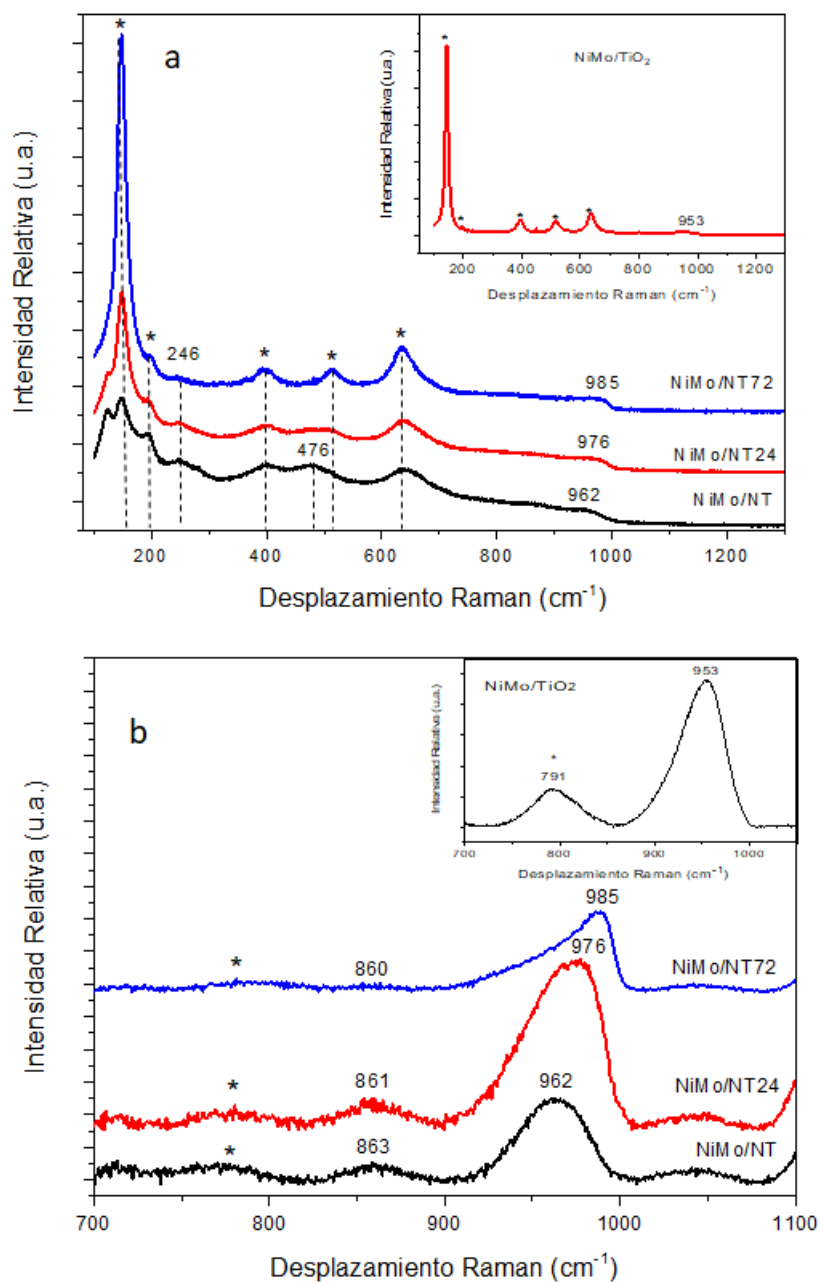
El tratamiento post-sintético en medio ácido del soporte NT durante 24 y 72 horas resultó en un cambio de la banda más intensa de las especies oxidadas de molibdeno de 962  $\text{cm}^{-1}$  (catalizador NiMo/NT) a 976  $\text{cm}^{-1}$  y 985  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las muestras NiMo/NT24 y NiMo/NT72, respectivamente. Este cambio puede atribuirse por una parte al incremento en la aglomeración de las especies oxidadas de Mo (OH) con la formación de pequeños clusters de  $\text{MoO}_3$  y, por el otro lado, la banda a 985  $\text{cm}^{-1}$  se puede relacionar al estiramiento simétrico vibracional de las especies superficiales dioxo  $(\text{Mo}=\text{O})_2$ , el cual puede ser una evidencia del aumento en la proporción de estos grupos superficiales debido a un incremento en la dispersión de especies oxidadas de Mo (OH).



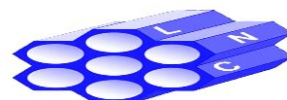


Las contribuciones de algunas especies de molibdatos como  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $937\text{cm}^{-1}$ )  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  no se pueden descartar considerando la anchura del pico del catalizador NiMo/NT72. Se notó, además, la presencia de una banda de pequeña intensidad cercana a los  $860\text{cm}^{-1}$ , la cual se puede atribuir a los estiramientos asimétricos Mo-O-Mo de los polimolibdatos. Finalmente, la ausencia de picos bien definidos en  $820$  y  $996\text{cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{MoO}_3$  cristalino, indica que esta especie no está presente en las muestras sintetizadas. Tampoco se detectaron señales características de Mo(Td) ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) en  $803$  y  $892\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, la caracterización por espectroscopia Raman, confirmó que las principales especies oxidadas de Mo presentes en los catalizadores preparados en el presente trabajo fueron las especies oxidadas dispersas de Mo coordinadas octaédricamente, mientras que la proporción de los diferentes tipos de estas especies cambia dependiendo del soporte utilizado. Los resultados obtenidos por esta técnica espectroscópica de FT-Ramán se correlacionan con los resultados obtenidos por TPR y DRS-UV-Vis en cuanto a que los catalizadores de NiMo que contienen las nanoestructuras de titania, presentan una mayor proporción de Mo en coordinación octaédrica fácilmente reducible y que contribuyen a una mejor formación de la fase activa de  $\text{MoS}_2$ .





**Figura 6.16. a)** Espectros FT-Raman de los catalizadores de NiMo en estado oxidado. Los modos activos de Raman de la TiO<sub>2</sub> anatasa están marcados con un asterisco. **b)** Magnificación de la región de 700 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Inseto: Espectro FT-Raman del catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub>.



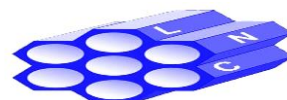
### 6.3. Caracterización de los catalizadores en estado sulfurado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

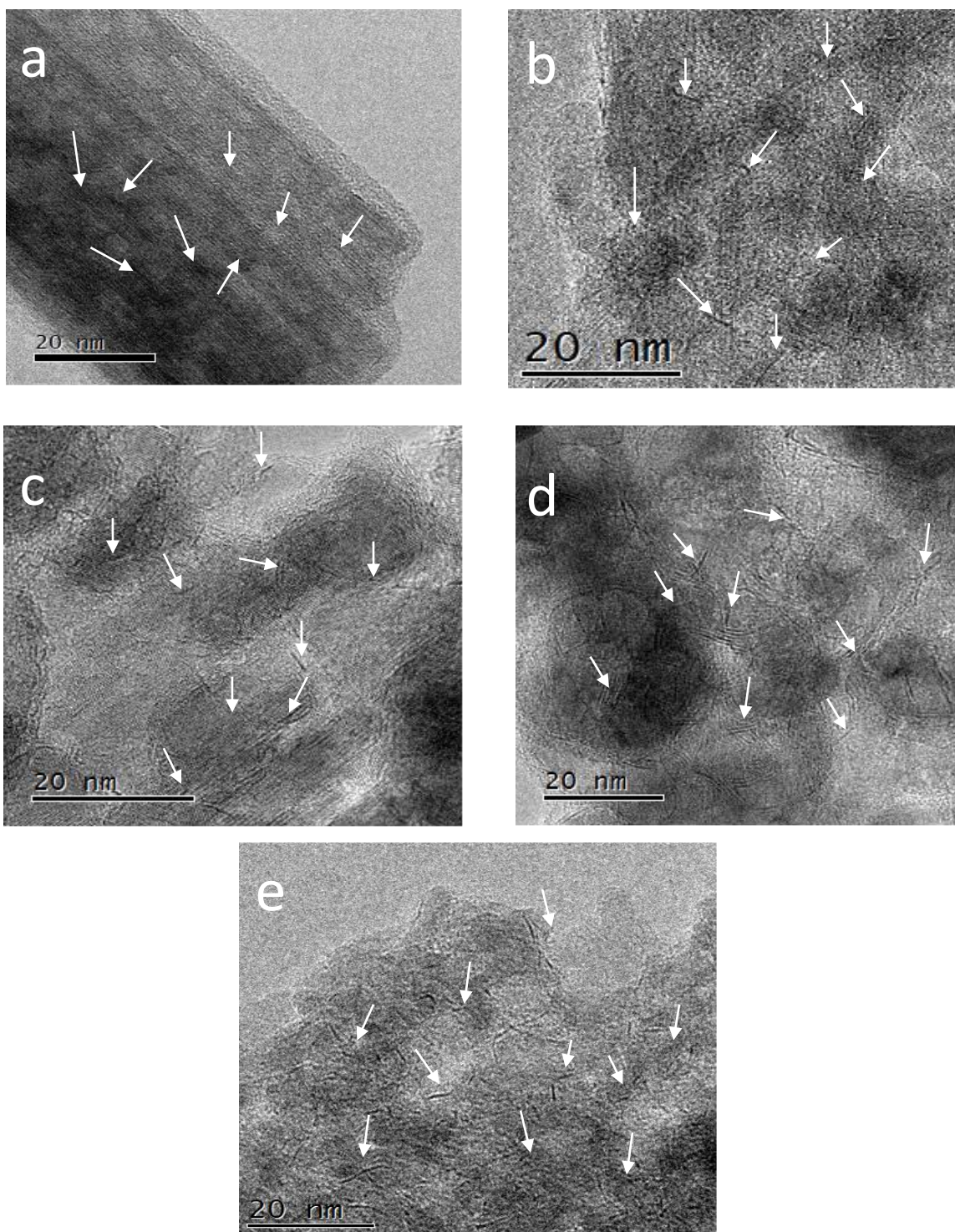
En esta sección se muestran los resultados de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) que se utilizó en la caracterización de los catalizadores mono- y bimetalicos de Mo y NiMo, respectivamente, soportados en diferentes materiales: nanotubos de trititanato protónico, nanotubos decorados con nanocristales de anatasa y las referencias de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa convencional.

Esta técnica de caracterización fue empleada con la finalidad de obtener información acerca de la morfología (longitud y apilamiento promedios) y la dispersión de la fase activa de sulfuro de molibdeno en los catalizadores mono- y bimetalicos soportados en los diferentes materiales estudiados.

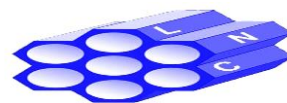
#### 6.3.1. Catalizadores de Mo

Las micrografías de HRTEM de los catalizadores no promovidos de Mo se presentan en la **Figura 6.17**. En esta figura, para todos los catalizadores sintetizados se pueden observar los cristales de MoS<sub>2</sub> como láminas negras con una distancia interplanar característica de 0.61 nm [33]. La micrografía de la muestra Mo/NT (**Figura 6.17a**), muestra cristales de MoS<sub>2</sub> con longitudes entre 2 a 6 nm y en su mayoría de una sola pila. Los catalizadores de Mo soportadas en los materiales decorados con cristales de anatasa (Mo/NT24 y Mo/NT72), presentaron una mayor dispersión de la fase activa en comparación con el catalizador anterior, con una mayor proporción de partículas de longitud inferior a 4 nm. Los catalizadores de referencia, Mo soportado en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa convencional, mostraron un tamaño de partícula de la fase activa ligeramente superior que los catalizadores soportados en materiales nanotubulares.

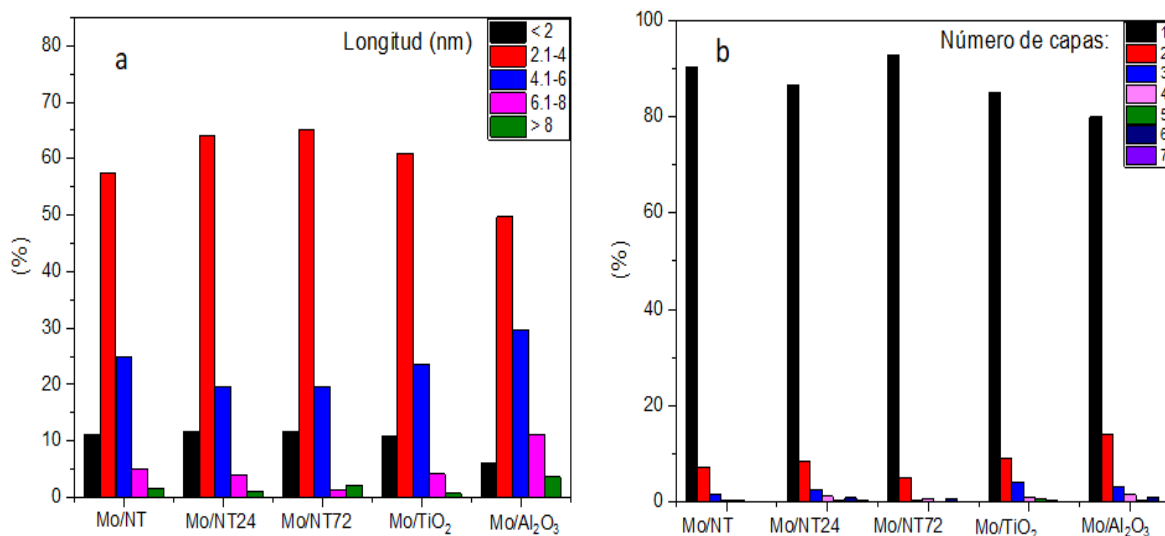




**Figura 6.17.** Micrografías de HRTEM de catalizadores sulfurados de Mo: **(a)** Mo/NT, **(b)** Mo/NT24, **(c)** Mo/NT72, **(d)** Mo/TiO<sub>2</sub> y **(e)** Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

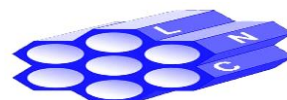


La **Figura 6.18**, muestra las distribuciones de longitud y de apilamiento de las partículas de la fase activa en los materiales arriba mencionados. En esta figura, se observan más a detalle las diferencias morfológicas entre las partículas de MoS<sub>2</sub> destacando una vez más la menor longitud de las partículas de la fase activa en las muestras Mo/NT24 y Mo/NT72.



**Figura 6.18.** Distribuciones de longitud (a) y apilamiento (b) de los cristales de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados de Mo.

Basados en los resultados mostrados en la **Figura 6.18**, se calcularon la longitud y el grado de apilamiento promedios para los catalizadores de Mo (**Tabla 6.5**). Estos valores fueron utilizados para estimar la fracción de átomos de Mo que se encuentran en los bordes de los cristales de la fase activa de MoS<sub>2</sub> ( $f_{Mo}$ ). La fracción  $f_{Mo}$  fue calculada de acuerdo con ecuaciones reportadas anteriormente [37, 95], asumiendo que los cristales de MoS<sub>2</sub> son hexágonos perfectos. La fracción  $f_{Mo}$ , es un indicador de la cantidad de especies sulfuradas de Mo localizadas en la superficie catalíticamente activa de las partículas de MoS<sub>2</sub>, disponibles para interacción con las moléculas del reactivo [33].



Los valores de la fracción  $f_{Mo}$  de los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados de  $TiO_2$  (**Tabla 6.5**), fueron mayores que aquellos de los catalizadores de referencia soportados en la  $\gamma-Al_2O_3$  y la  $TiO_2$  anatasa convencional. Los catalizadores de Mo soportados en NT24 y NT72, materiales con el tratamiento post-sintético con ácido, mostraron un ligero incremento en los valores de la  $f_{Mo}$  en comparación con el soporte de NT.

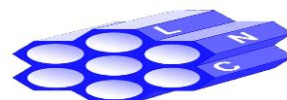
**Tabla 6.5.** Morfología de los catalizadores sulfurados de Mo.

Catalizador	L (nm) <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	$f_{Mo}$ <sup>b</sup>
Mo/NT	3.6	1.1	0.32
Mo/NT24	3.4	1.2	0.34
Mo/NT72	3.3	1.1	0.35
Mo/ $TiO_2$	3.9	1.2	0.30
Mo/ $\gamma-Al_2O_3$	4.2	1.3	0.28

<sup>a</sup> Longitud promedio (L) y grado de apilamiento promedio (N) de las partículas de la fase activa de  $MoS_2$  determinadas por HRTEM.

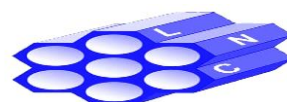
<sup>b</sup> Fracción estimada de átomos de Mo localizados en los bordes de los cristales de  $MoS_2$  ( $f_{Mo}$ ) [37, 95].

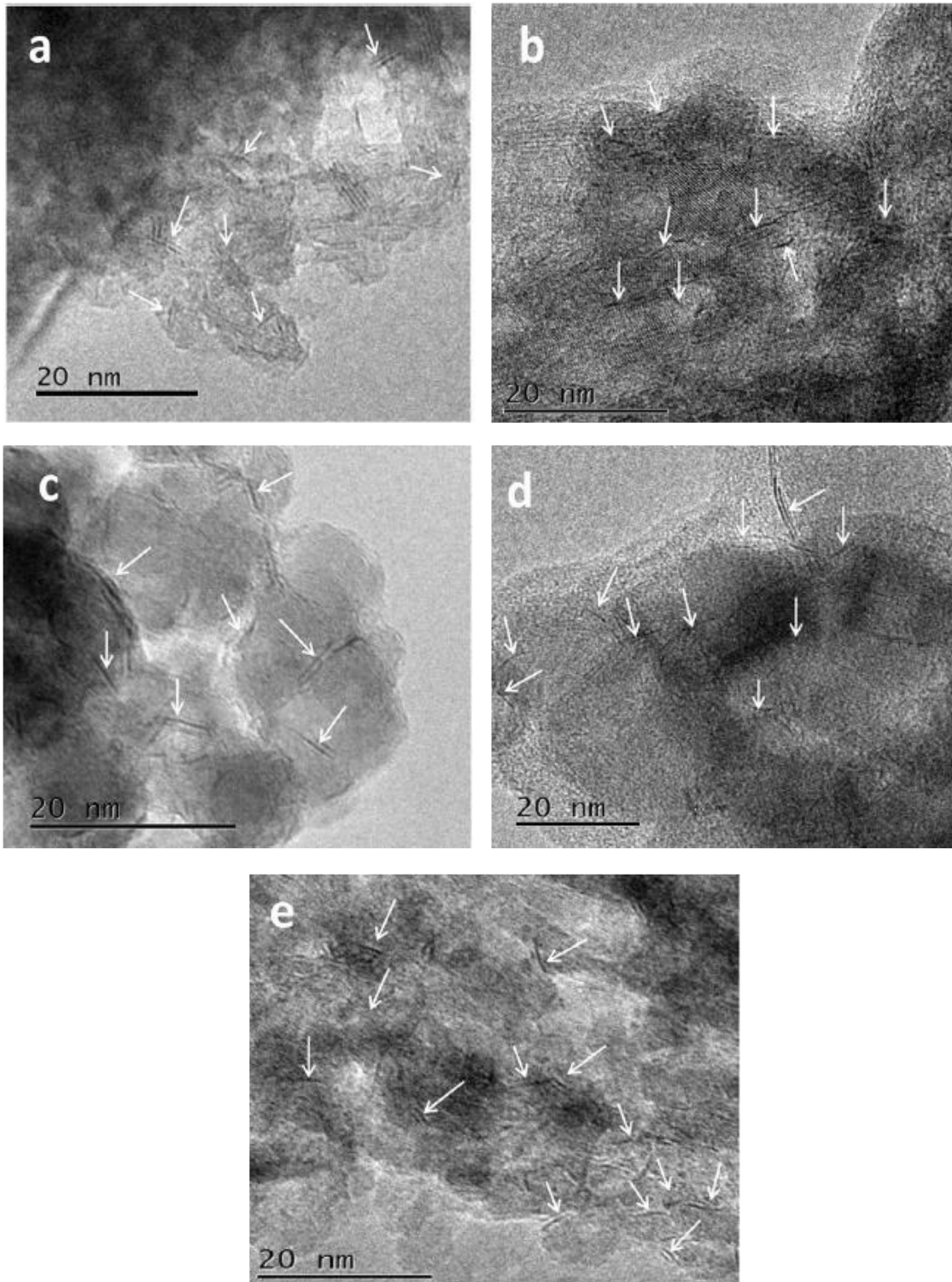
Los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización estuvieron en línea con aquellos obtenidos por las técnicas de TPR y espectroscopia de FT-Ramán donde podemos observar que los materiales nanotubulares de  $TiO_2$  tuvieron una mejor dispersión de la fase activa de  $MoS_2$  en comparación con las otras muestras evaluadas en este trabajo.



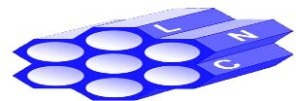
### 6.3.2. Catalizadores de NiMo

Los catalizadores sulfurados de NiMo fueron caracterizados por medio de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para obtener más información acerca de la dispersión de las especies activas de MoS<sub>2</sub> en diferentes catalizadores y evaluar el efecto de la adición del promotor de Ni. Las micrografías de HRTEM de las muestras sulfuradas de NiMo se presentan en la **Figura 6.19**. Se observa para todos los catalizadores sintetizados que las láminas de los cristales de MoS<sub>2</sub> presentan una distancia interplanar característica de 0.61 nm [33]. La micrografía de la muestra NiMo/NT (**Figura 6.19a**), presentó cristales de MoS<sub>2</sub> con longitudes entre 2 a 6 nm y con una a dos pilas. Los catalizadores bimetálicos soportados en los materiales decorados con nanocristales de anatasa (NiMo/NT24 y NiMo/NT72), presentaron una dispersión ligeramente mayor de la fase activa en comparación con el catalizador anterior, con una mayor proporción de partículas inferiores a 4 nm de longitud y de solo 1-2 capas de apilamiento. Los catalizadores de referencia de NiMo soportados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa convencional mostraron un tamaño de partícula de la fase activa ligeramente superior a aquellas de los catalizadores soportados en materiales NT, NT24 y NT72.



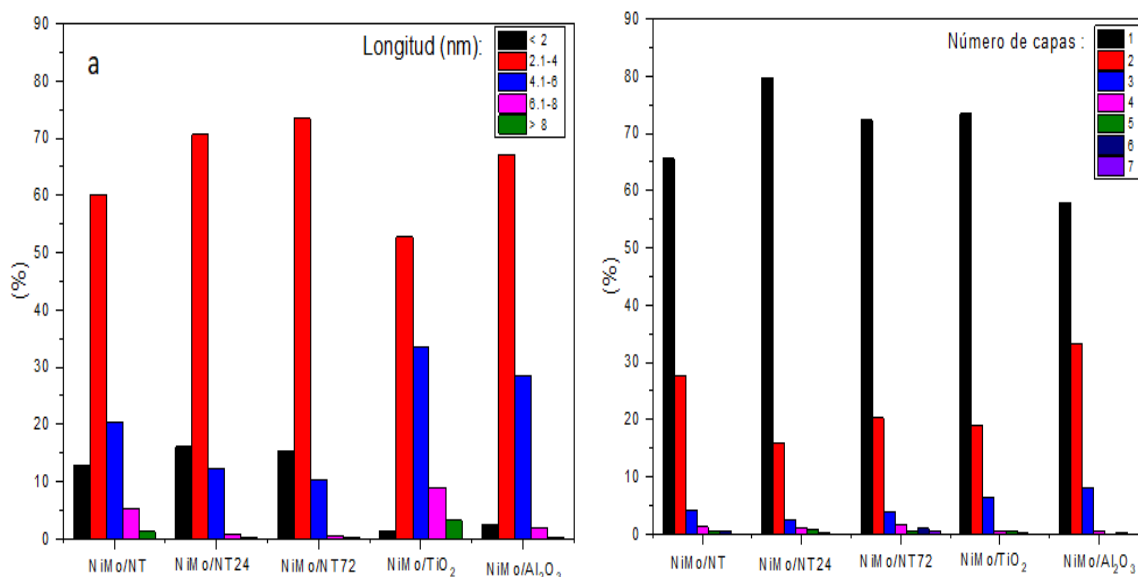


**Figura 6.19.** Micrografías de HRTEM de catalizadores sulfurados de NiMo: **(a)** NiMo/NT, **(b)** NiMo/NT24, **(c)** NiMo/NT72, **(d)** NiMo/TiO<sub>2</sub> y **(e)** NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



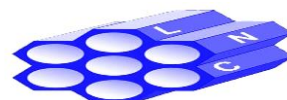


La **Figura 6.20**, muestra las distribuciones de longitud y de apilamiento de las partículas de la fase activa en los catalizadores sulfurados de NiMo. En esta figura, se observan más claramente las diferencias morfológicas entre las partículas de MoS<sub>2</sub> destacando nuevamente la menor longitud de las partículas de la fase activa en los catalizadores soportados en los materiales NT24 y NT72.



**Figura 6.20.** Distribuciones de longitud **(a)** y apilamiento **(b)** de los cristales de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores sulfurados de NiMo.

Basados en los resultados mostrados en la **Figura 6.20**, se calcularon la longitud y el grado de apilamiento promedio para los catalizadores de NiMo (**Tabla 6.6**), así como, la fracción de átomos de Mo localizados en los bordes de los cristales de la fase activa de MoS<sub>2</sub> ( $f_{Mo}$ ) [37, 95]. La fracción  $f_{Mo}$ , es un indicador de la cantidad de especies sulfuradas de Mo localizadas en la superficie catalíticamente activa de las partículas de MoS<sub>2</sub>, disponibles para interacción con las moléculas del reactivo [33].

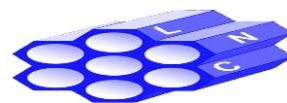


**Tabla 6.6.** Morfología de los catalizadores sulfurados de NiMo.

Catalizador	L (nm) <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	( <i>f</i> <sub>Mo</sub> ) <sup>a</sup>
NiMo/NT	3.5	1.5	0.34
NiMo/NT24	3.2	1.3	0.35
NiMo/NT72	3.3	1.4	0.35
NiMo/TiO <sub>2</sub>	4.2	1.4	0.28
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	1.5	0.32

<sup>a</sup> Longitud promedio (L) y grado de apilamiento promedio (N) de las partículas de la fase activa de MoS<sub>2</sub> determinadas por HRTEM y fracción estimada de átomos de Mo localizados en los bordes de los cristales de MoS<sub>2</sub> (*f*<sub>Mo</sub>) [37, 95].

La comparación de los resultados presentados en las **Tablas 6.5 y 6.6** muestra que la adición del promotor de Ni a los catalizadores de Mo resultó en una ligera disminución de la longitud de partículas de MoS<sub>2</sub> y un incremento en su apilamiento. El efecto de la adición de Ni fue más notorio en el catalizador soportado en la  $\gamma$ -alúmina que en los materiales de titania, esto último se correlaciona con los resultados obtenidos por la técnica de TPR.



## 6.4. Evaluación de actividad catalítica

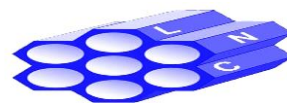
Los catalizadores de Mo no promovidos después de la sulfuración, fueron evaluados en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT), mientras que sus contrapartes promovidas (catalizadores de NiMo), fueron probados en las reacciones de HDS de dos moléculas: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Ambas moléculas modelo fueron seleccionadas como representativas de los compuestos orgánicos refractarios que contienen azufre, presentes en los destilados intermedios, los cuales dan origen al combustible diésel [16].

### 6.4.1. Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de Mo no promovidos

La **Tabla 6.7**, muestra las conversiones de dibenzotiofeno obtenidas a diferentes tiempos de reacción con los catalizadores sulfurados de Mo sintetizados en el presente trabajo. Para los fines de comparación, se incluyen también los resultados obtenidos con los catalizadores de referencia de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo/TiO<sub>2</sub> anatasa convencional.

La mayor conversión a 8 horas de reacción la presentó el catalizador Mo/NT72 (67%, **Tabla 6.7**), mientras que los catalizadores de Mo soportados en los materiales de referencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> anatasa convencional, alcanzaron las menores conversiones con valores de 23 y 24%, respectivamente. Es importante mencionar que todos los catalizadores de Mo soportados en los materiales nanoestructurados de titania tuvieron las conversiones más altas (fluctuando entre 62 y 67%), casi tres veces mayores que las reportadas anteriormente para los catalizadores de referencia.

A fin de comparar la actividad catalítica de los catalizadores evaluados, fueron calculadas las constantes de velocidad total de pseudo-primer orden ( $k_{DBT}$ ) (**Tabla 6.7**). De acuerdo con los resultados obtenidos, los catalizadores pueden ser



arreglados en el siguiente orden de actividad en la HDS del DBT: Mo/NT24 ~ Mo/NT72 > Mo/NT >> Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ Mo/TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.7.** Actividad y selectividad de los catalizadores de Mo en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

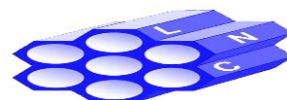
Catalizador	Conversión DBT (%) <sup>a</sup>				$k_{\text{DBT}}$ (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$k_{\text{DBT}} \times 10^5$ (Ls <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	(CHB/BF) <sup>c</sup>
	2 h	4 h	6 h	8 h			
Mo/NT	18	34	51	62	0.10	0.74	0.91
Mo/NT24	18	34	49	63	0.10	0.77	1.26
Mo/NT72	17	34	54	67	0.10	0.77	1.12
Mo/TiO <sub>2</sub>	4	11	18	24	0.03	0.20	0.86
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	11	17	23	0.03	0.22	0.75

<sup>a</sup> Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción.

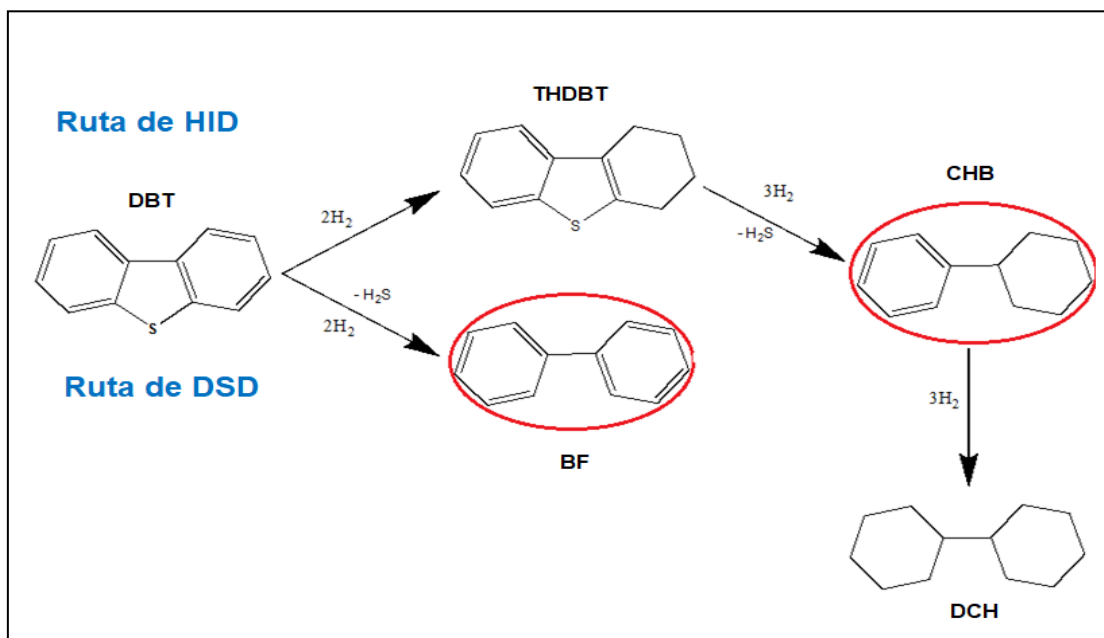
<sup>b</sup>  $k_{\text{DBT}}$ , constante de velocidad total de pseudo-primer orden.

<sup>c</sup> Relación de los principales productos de reacción a **20%** de conversión de DBT: CHB, ciclohexilbenceno; BF, bifenilo.

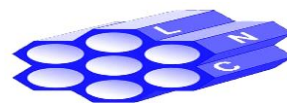
Con respecto a la selectividad de los catalizadores, es bien conocido que la hidrodesulfuración de moléculas del tipo DBT ocurre a través de dos principales rutas de reacción (**Figura 6.21**): 1) la desulfuración directa (ruta de DSD) con la que se obtienen los productos desulfurados aromáticos (compuestos tipo bifenilo), y (2) la desulfuración después de la previa hidrogenación de los anillos aromáticos en las moléculas azufradas (ruta de HID), obteniendo primero los intermediarios pre-hidrogenados y posteriormente los compuestos del tipo ciclohexilbenceno [20,110]. Las composiciones de productos obtenidas con los catalizadores probados en el presente trabajo se muestran en la **Figura 6.22**. Se puede observar que la distribución de productos obtenidos depende del soporte catalítico utilizado. En general, los dos principales productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT fueron el ciclohexilbenceno (CHB) y el bifenilo (BF).

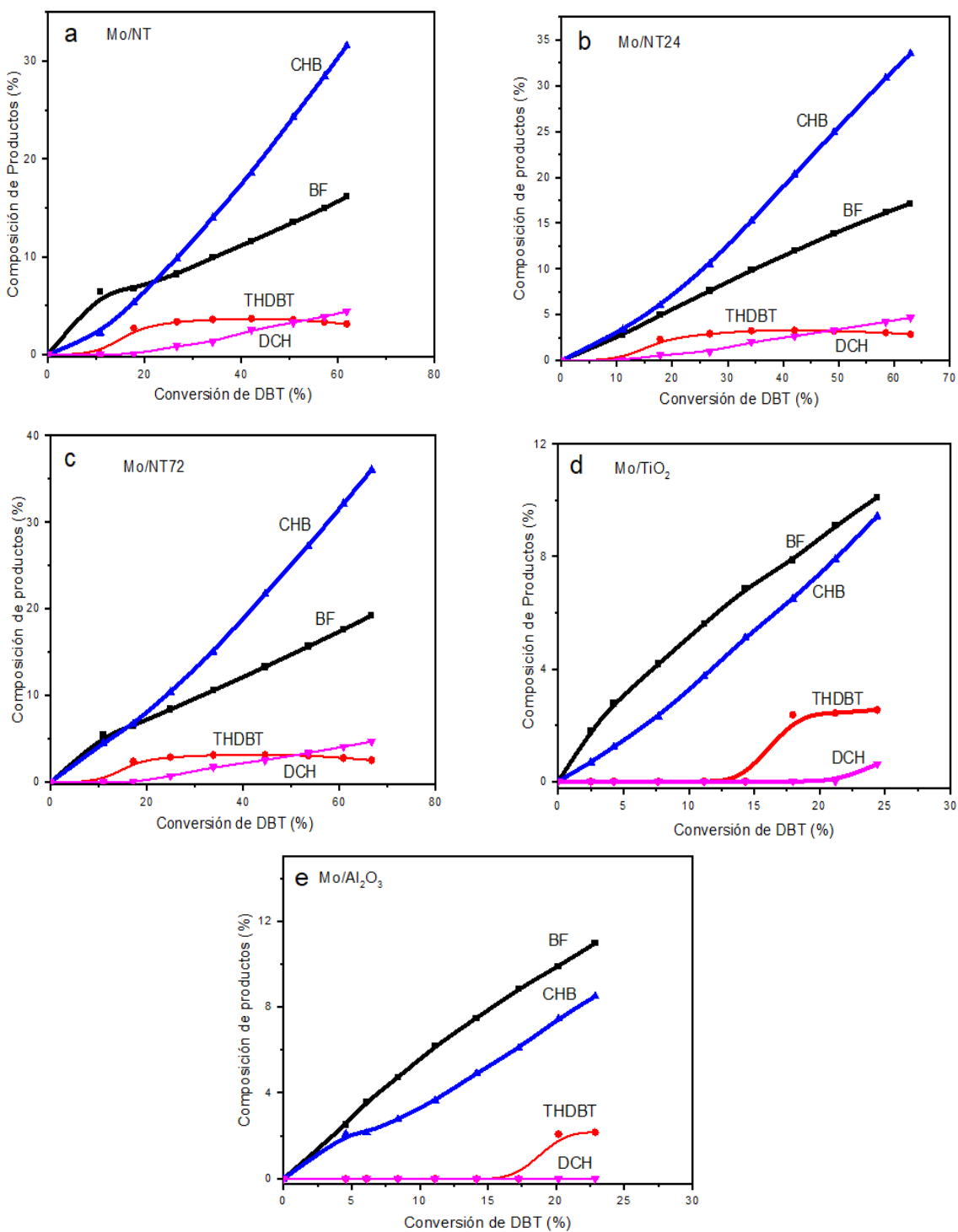


En la **Tabla 6.7** se muestran las relaciones de los principales productos de reacción de las rutas de HID y DSD para la reacción de HDS de DBT. Se puede observar que todos los catalizadores de Mo soportados en los materiales que contienen titanio, mostraron mayores relaciones de ciclohexilbenceno a bifenilo (CHB/BF) que la referencia de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La habilidad hidrogenante de los catalizadores de Mo aumentó en el siguiente orden: Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mo/TiO<sub>2</sub> < Mo/NT < Mo/NT72 < Mo/NT24. No se observó una relación clara entre la función hidrogenante de los catalizadores (relación CHB/BF) y su actividad en la HDS de DBT, esta misma situación fue detectada en una investigación previa [80]. Anteriormente, la habilidad hidrogenante de los catalizadores convencionales de HDS soportados, fue atribuida a las características morfológicas de las partículas de MoS<sub>2</sub> (principalmente al grado de apilamiento) [33]. Sin embargo, en esta investigación no se encontraron grandes diferencias en el grado de apilamiento de la fase activa en los diferentes catalizadores de Mo evaluados, variando desde 1.1 hasta 1.3 (**Tabla 6.5**), lo que si, se apreció una tendencia de los catalizadores Mo/NT24 y Mo/NT72 a presentar mayores fracciones  $f_{Mo}$  (HRTEM) y por ende una mayor actividad catalítica.

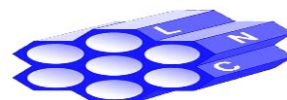


**Figura 6.21.** Rutas de reacción de la HDS de DBT.





**Figura 6.22.** Composición de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de Mo soportados en **(a)** NT, **(b)** NT24, **(c)** NT72, **(d)** TiO<sub>2</sub> y **(e)**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

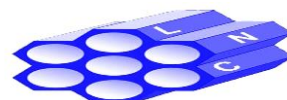


## 6.4.2. Hidrodesulfuración con catalizadores promovidos de NiMo

### 6.4.2.1. Reacción de hidrodesulfuración de DBT

La **Tabla 6.8**, muestra los resultados de actividad y selectividad obtenidos con los catalizadores de NiMo en la HDS de DBT. Para los fines de comparación, se incluyen los resultados obtenidos con los catalizadores de referencia (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub> anatasa convencional). La conversión más alta, fue alcanzada con el catalizador NiMo/NT (100% de conversión a las 8 horas de reacción), mientras que los catalizadores de NiMo/NT24 y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron conversiones similares (96% a 8 horas). La menor conversión en la HDS de DBT fue obtenida con el catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub> anatasa convencional (77% a 8 horas). A fin de comparar las actividades catalíticas de los catalizadores evaluados, se calcularon las constantes de velocidad de pseudo-primer orden ( $k_{DBT}$ ), las cuales se presentan en la **Tabla 6.8**. Los materiales evaluados se pueden ordenar de acuerdo con el orden de aumento de actividad en la HDS de DBT: NiMo/TiO<sub>2</sub> < NiMo/NT72 < NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ NiMo/NT24 < NiMo/NT. En esta reacción, los catalizadores NiMo/NT y NiMo/NT24, fueron más activos que su homólogo soportado en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con respecto a la selectividad, las composiciones de productos obtenidas con los catalizadores promovidos de NiMo evaluados en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se muestran en la **Figura 6.23**, donde, se puede observar que la distribución de productos obtenidos depende del soporte catalítico utilizado. En general los dos principales productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT fueron el ciclohexilbenceno (CHB) y el bifenilo (BF).

En la **Tabla 6.8**, se presenta la relación de los principales productos de reacción de las rutas de HID y de DSD en la HDS de DBT, donde se observa que todos los catalizadores de NiMo soportados en los materiales que contienen titanio, mostraron mayores relaciones de ciclohexilbenceno a bifenilo (CHB/BF) que la referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La habilidad hidrogenante incrementó en el siguiente orden: NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMo/TiO<sub>2</sub> ~ NiMo/NT < NiMo/NT24 ~ NiMo/NT72.



**Tabla 6.8.** Actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).

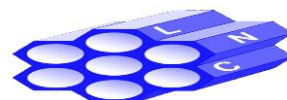
Catalizador	Conversión DBT (%) <sup>a</sup>				$k_{\text{DBT}}$ (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$k_{\text{DBT}} \times 10^5$ (Ls <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	(CHB/BF) <sup>c</sup>
	2 h	4 h	6 h	8 h			
NiMo/NT	51	84	95	100	0.41	3.04	0.96
NiMo/NT24	42	77	90	96	0.34	2.52	1.07
NiMo/NT72	34	67	88	96	0.26	1.93	1.08
NiMo/TiO <sub>2</sub>	18	37	58	77	0.11	0.82	0.95
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	75	90	96	0.32	2.37	0.38

<sup>a</sup> Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción.

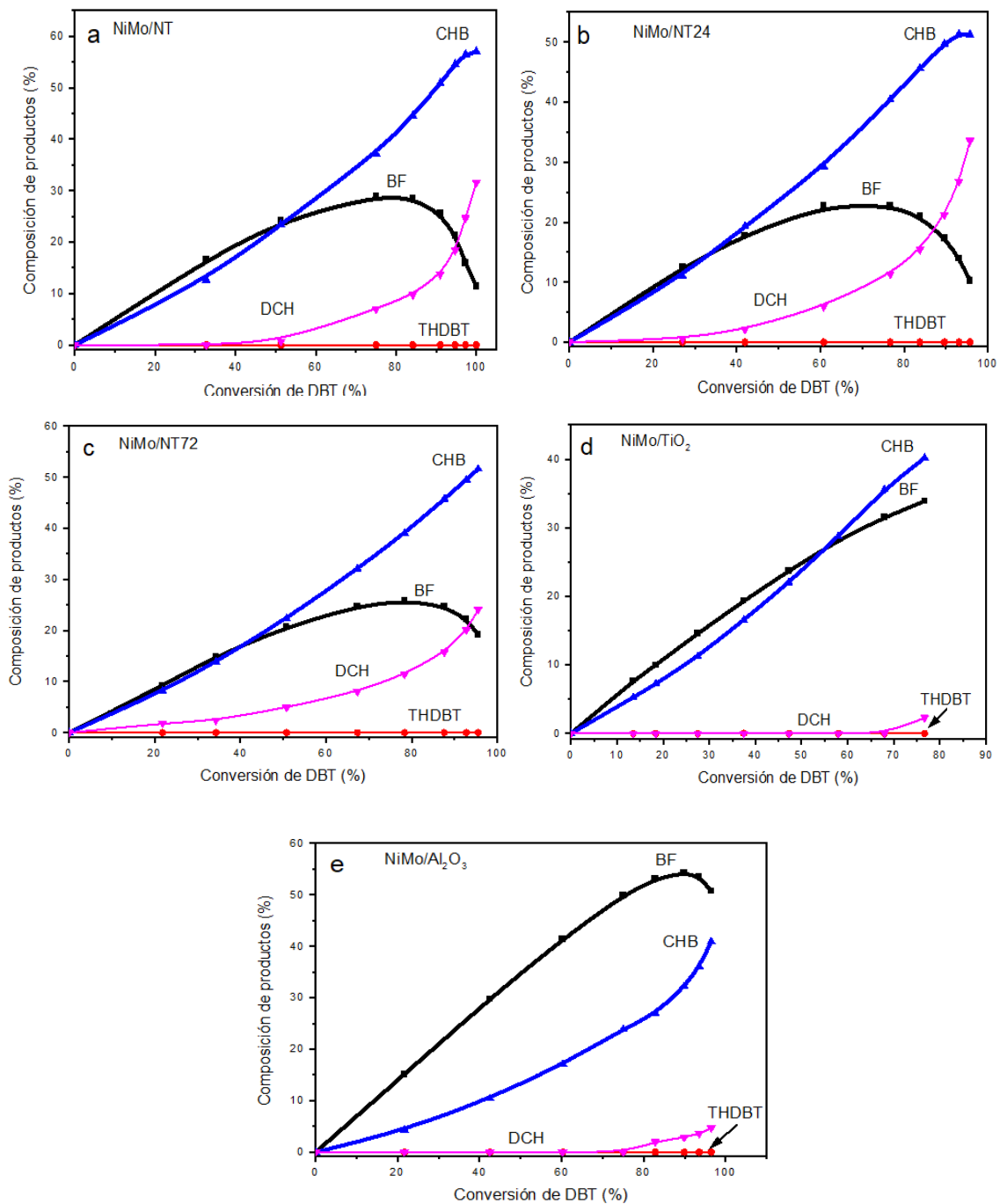
<sup>b</sup>  $k_{\text{DBT}}$ , constante de velocidad total de pseudo-primer orden.

<sup>c</sup> Relación de los principales productos de reacción a **50%** de conversión de DBT: CHB, ciclohexilbenceno; BF, bifenilo.

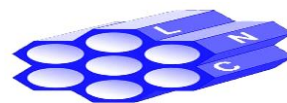
No se observó una clara relación entre la función hidrogenante de los catalizadores (CHB/BF) y su actividad en la HDS de DBT. Previamente, la habilidad hidrogenante de los catalizadores convencionales de HDS soportados, fue atribuida a las características morfológicas de las partículas de MoS<sub>2</sub> (principalmente al grado de apilamiento) [33]. En el caso de los catalizadores probados en este trabajo, se encontraron fuertes diferencias en las habilidades de HID, sin embargo, no se encontraron grandes disparidades en el grado de apilamiento de las diferentes muestras evaluadas variando desde 1.3 hasta 1.5 (**Tabla 6.6**), exponiendo como difiere la conducta de los catalizadores promovidos de NiMo soportados en nanomateriales unidimensionales con la de los catalizadores de HDS soportados en la  $\gamma$ -alúmina convencional. Por otra parte los valores máximos encontrados de las fracciones  $f_{\text{Mo}}$  de los materiales nanotubulares bimetalicos probados y sus correspondientes menores tamaños de partícula de la fase activa de NiMoS<sub>2</sub> observados por mediciones de HRTEM tuvieron la misma tendencia que la actividad catalítica presentada en la reacción de DBT para estas muestras.







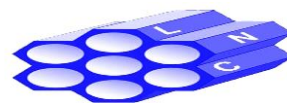
**Figura 6.23.** Composición de productos obtenidos durante la HDS de DBT con los catalizadores de NiMo soportados en (a) NT, (b) NT24, (c) NT72, (d) TiO<sub>2</sub> y (e)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 6.4.2.2. Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

Los catalizadores de NiMo sintetizados fueron también evaluados en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La **Tabla 6.9**, muestra los resultados de actividad y selectividad obtenidos con los catalizadores de NiMo en la HDS de 4,6-DMDBT. Se incluyen también en modo comparativo los resultados obtenidos con las muestras NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub> usadas como referencias. Las conversiones de 4,6-DMDBT que se obtuvieron a las 8 horas de reacción con todas las muestras probadas fueron menores que aquellas alcanzadas en la reacción de hidrodesulfuración de DBT. Los catalizadores más activos fueron NiMo/NT24 y NiMo/NT72 con 94 y 93% de conversión de 4,6-DMDBT a 8 horas de reacción, respectivamente. Estos resultados, están en línea con la ya bien conocida baja reactividad de la molécula azufrada de 4,6-DMDBT, la cual tiene grupos alquilo en las posiciones 4 y 6, comparada con la molécula de DBT no sustituida [17,18]. Con respecto al catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversión de 4,6-DMDBT a 8 horas de reacción fue de 75%. El catalizador de NiMo/TiO<sub>2</sub> mostró las conversiones más bajas en ambas moléculas probadas (DBT y 4,6-DMDBT). Este comportamiento se atribuye a los bajos valores de área superficial y la porosidad del óxido de titanio comercial. Los resultados de actividad obtenidos apuntan a la importancia de las características texturales y morfológicas de los materiales que contienen titanio. Tanto el método hidrotérmico utilizado para transformar la TiO<sub>2</sub> anatasa precursora en los nanotubos de trititanato protónico (NT), como el tratamiento post-sintético ácido de los nanotubos de trititanato protónico, fueron favorables en el desempeño en HDS de los catalizadores de NiMo desarrollados.

A fin de comparar la actividad catalítica de los catalizadores promovidos evaluados, fueron calculadas las constantes de velocidad de pseudo-primer orden  $k_{\text{DMDBT}}$  (**Tabla 6.9**). El orden de los catalizadores con respecto al aumento de su actividad en la HDS de 4,6-DMDBT fue el siguiente: NiMo/TiO<sub>2</sub> < NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMo/NT < NiMo/NT72 < NiMo/NT24. Es importante hacer notar que en ambas



reacciones (DBT y 4,6-DMDBT), los catalizadores NiMo/NT y NiMo/NT24 fueron más activos que la referencia soportada en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El material NiMo/NT72 fue más activo que la referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la eliminación de 4,6-DMDBT y menos activo en la HDS de DBT.

**Tabla 6.9.** Actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Catalizador	Conversión				$k_{\text{DMDBT}}$ (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$k_{\text{DMDBT}} \times 10^5$ (Ls <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	(MCHT/DMBF) <sup>c</sup>
	4,6-DMDBT (%) <sup>a</sup>						
	2 h	4 h	6 h	8 h			
NiMo/NT	36	60	73	87	0.22	1.63	6.36
NiMo/NT24	36	63	81	94	0.24	1.78	8.00
NiMo/NT72	32	62	83	93	0.23	1.70	9.86
NiMo/TiO <sub>2</sub>	14	29	43	61	0.08	0.59	6.63
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	46	62	75	0.15	1.11	8.91

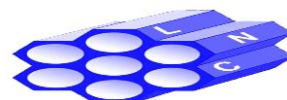
<sup>a</sup> Conversión de 4,6-DMDBT a diferentes tiempos de reacción.

<sup>b</sup>  $k_{\text{DMDBT}}$ , constante de velocidad total de pseudo-primer orden.

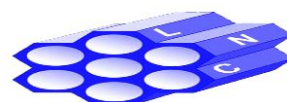
<sup>c</sup> Relación de los principales productos de reacción a **50%** de conversión de 4,6-DMDBT: MCHT, metilciclohexiltolueno; DMBF, dimetilbifenilo.

A fin de caracterizar la eficiencia total de los catalizadores de NiMo en la remoción de azufre, se estimó, la cantidad de azufre remanente en las soluciones de reacción a 8 horas. Para esto, se tomó en cuenta la concentración inicial de azufre (1300 ppm de S para DBT y 500 ppm de S para 4,6-DMDBT) y la conversión de cada reactante alcanzada al final de la reacción (a 8 horas).

Los resultados se muestran en la **Tabla 6.10**, donde se puede apreciar claramente que los catalizadores de NiMo soportados en NT, NT24 y NT72 resultaron en concentraciones finales menores de S que la referencia de NiMo/ $\gamma$ -



$\text{Al}_2\text{O}_3$  y que el catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub>. Esto puede ser atribuido a la mejor dispersión de las partículas de la fase activa de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores soportados en los materiales nanoestructuradas de titanio y evidenciadas por HRTEM (**Tabla 6.6**), así como a la presencia de especies oxidadas de Mo(OH) altamente dispersas en los catalizadores calcinados (FT-Raman) fáciles de reducir a bajas temperaturas (TPR) conduciendo a una buena sulfuración durante la formación de la fase activa de MoS<sub>2</sub>. Inesperadamente, los mejores resultados (**Tabla 6.10**), fueron obtenidos con el catalizador NiMo/NT, indicando que el tratamiento post-sintético ácido del material NT que condujo a la transformación de los nanotubos de trititanato de hidrógeno en los nanomateriales 1D decorados con nanocristales de anatasa, no resultó en una mejoría en la habilidad de remoción de S de los catalizadores de NiMo. Este resultado señala que la morfología del material nanotubular NT, el cual provee de accesibilidad a los sitios activos de la fase de MoS<sub>2</sub> para la interacción con las moléculas de los reactivos, es más importante que la presencia de la fase de la TiO<sub>2</sub> anatasa en la superficie del soporte. Parecería que, aunque la presencia de cristales relativamente grandes de TiO<sub>2</sub> anatasa (~10 nm) en el soporte NT72 incrementa la dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas en el catalizador, ello no conduce al mejor catalizador, probablemente, debido a la menor accesibilidad de las especies de Mo localizadas entre los nanocristales de anatasa comparados con aquellos en la superficie de la muestra NiMo/NT.



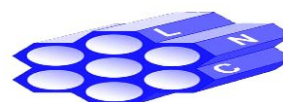
**Tabla 6.10.** Comparación de la eficiencia en la remoción de azufre de los catalizadores de NiMo a 8 horas de reacción.

Catalizador	Conversión		Concentración final de S (ppm) <sup>a</sup>		S total remanente (ppm) <sup>b</sup>
	DBT	4,6-DMDBT	DBT	4,6-DMDBT	
	NiMo/NT	100	87	0	
NiMo/NT24	96	94	52	30	82
NiMo/NT72	96	93	52	35	87
NiMo/TiO <sub>2</sub>	77	61	299	195	494
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	75	52	125	177

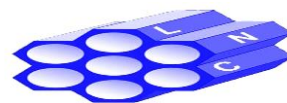
<sup>a</sup> Las concentraciones iniciales de DBT y 4,6-DMDBT fueron 1300 ppm de S y 500 ppm de S, respectivamente.

En cuanto a la selectividad de los catalizadores, se sabe, que la hidrodesulfuración de moléculas del tipo 4,6-DMDBT ocurre a través de dos rutas principales de reacción (**Figura 6.24**): 1) la desulfuración directa (ruta de DSD) con la que se obtienen los productos desulfurados aromáticos (compuestos tipo bifenilo), y (2) la desulfuración después de la previa hidrogenación de los anillos aromáticos en las moléculas azufradas (ruta de HID), obteniendo primero los intermediarios pre-hidrogenados y posteriormente los compuestos del tipo ciclohexilbenceno [20,110]. Las composiciones de productos obtenidas con los catalizadores probados en la HDS de 4,6-DMDBT se muestran en la **Figura 6.25**. En esta figura se puede observar que la distribución de productos obtenidos depende del soporte catalítico utilizado. En general, el producto principal desulfurado en todos los casos fue el metilciclohexiltolueno (MCHT) seguido por el dimetilbifenilo (DMBF).

En la **Tabla 6.9** se muestran las relaciones de los principales productos de reacción de las rutas de HID y DSD para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Se puede observar que todos los catalizadores de NiMo evaluados mostraron una más alta



proporción del producto metilciclohexiltolueno (MCHT) que de dimetilbifenilo (DMBF). La relación MCHT/DMBF incrementó como sigue: NiMo/NT < NiMo/TiO<sub>2</sub> < NiMo/NT24 < NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMo/NT72. Comparando las habilidades hidrogenantes de los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados en 1D: (NT, NT24 y NT72), se puede notar que en ambas reacciones de HDS desarrolladas (de DBT y de 4,6-DMDBT), se incrementa de NiMo/NT hacia NiMo/NT24 y posteriormente a NiMo/NT72. Parece que, en este caso, la habilidad de HID está relacionada al tamaño de los nanocristales de titanía anatasa decorando la superficie del soporte NT. Sin embargo, la selectividad de los catalizadores para la ruta de hidrogenación de la reacción no siguió la tendencia exacta de la actividad catalítica. No se detectó una clara relación entre la función de hidrogenación de los catalizadores (relación de productos: CHB/BF y MCHT/DMBF) y su actividad en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, tal y como sucedió en el estudio [80]. Previamente, la habilidad de hidrogenación de los catalizadores convencionales de HDS soportados, fue atribuida a las características morfológicas de las partículas de la fase activa de MoS<sub>2</sub> (principalmente al grado de apilamiento) [33]. Se observó, que la velocidad de HID aumentaba con el incremento en el grado de apilamiento debido a una geometría de adsorción plana menos restringida de los reactivos en los cristalitos de MoS<sub>2</sub> en multicapas (condición necesaria para la ruta de HID de la hidrodeshidrosulfuración del 4,6-DMDBT). En el caso de los catalizadores evaluados en el presente trabajo, se detectaron fuertes diferencias en la habilidad de HID de estos materiales sin existir grandes diferencias en el grado de apilamiento (el grado promedio de apilamiento de los cristales de la fase activa de MoS<sub>2</sub> varió de 1.3 a 1.5 capas según HRTEM) **Tabla 6.6**. Este es un resultado interesante, el cual ilustra una vez más que la conducta de los catalizadores de HDS soportados en nanomateriales (materiales 1D en el presente caso), difiere de aquella de los catalizadores de HDS soportados en materiales convencionales como alúmina, sílice-alúmina, etc. En el caso de los catalizadores soportados en los materiales nanotubulares, la morfología del soporte es capaz de influenciar la actividad y selectividad de los sulfuros de metales de transición al cambiar la accesibilidad de



los sitios catalíticamente activos. Una vez más se correlacionó la tendencia de los mejores resultados obtenidos en la evaluación catalítica (en esta ocasión 4,6-DMDBT) con aquellos derivados de la técnica de HRTEM (mayores valores de  $f_{Mo}$  y menores tamaños de partícula de  $MoS_2$  para los catalizadores nanoestructurados de  $TiO_2$ ) y los tipos de especies oxidadas de Mo disponibles para la formación de la fase catalíticamente activa (HRTEM y FT-Raman).

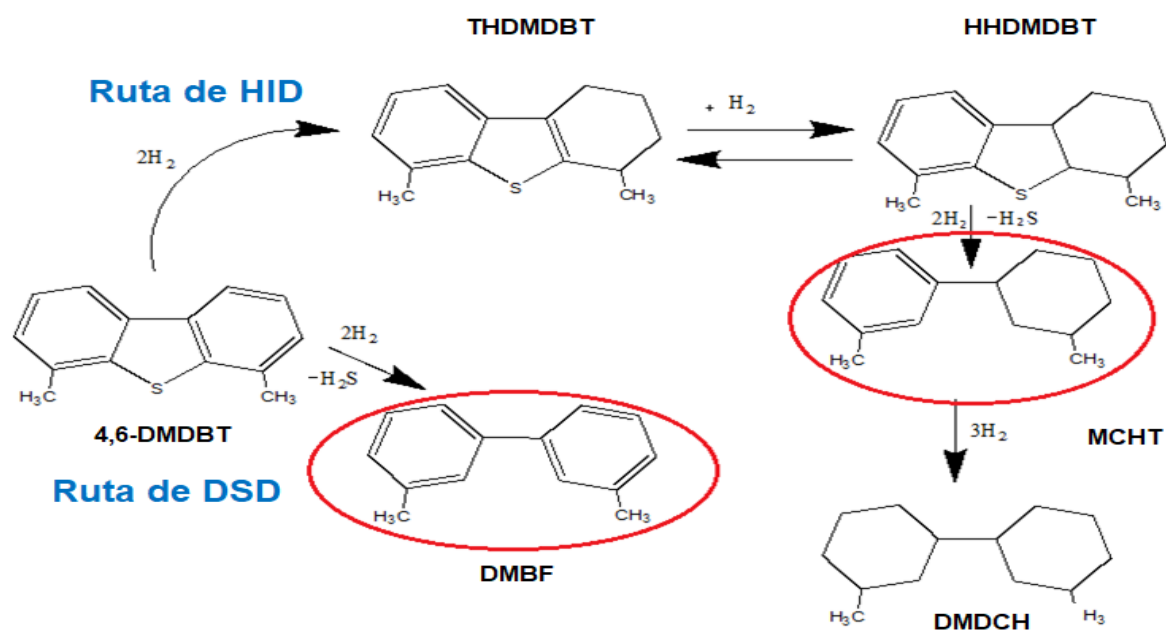
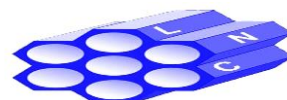
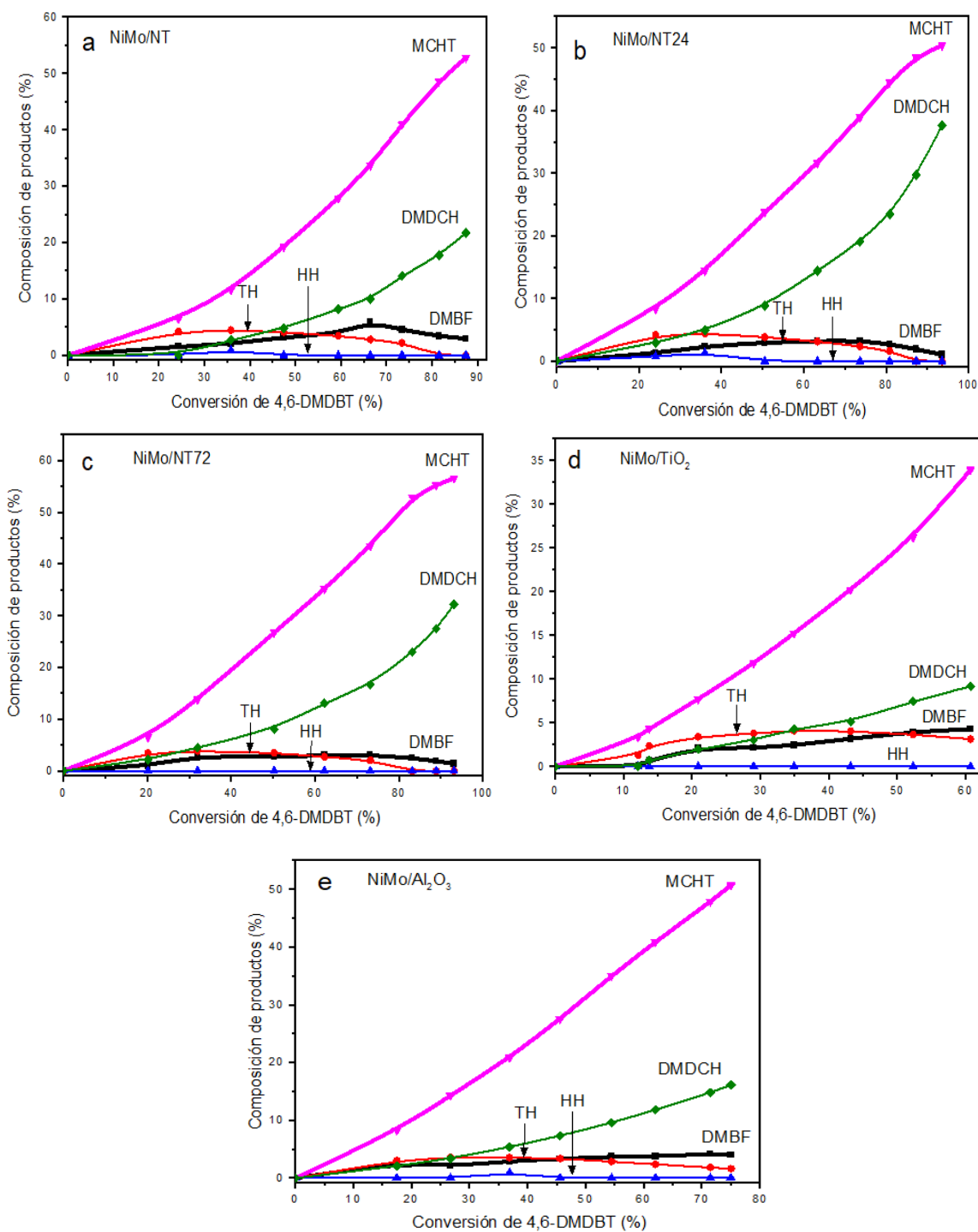
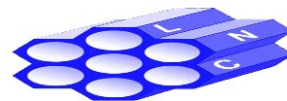


Figura 6.24. Rutas de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT.





**Figura 6.25.** Composición de productos obtenidos durante la HDS de 4,6-DMDBT con los catalizadores de NiMo soportados en (a) NT, (b) NT24, (c) NT72, (d) TiO<sub>2</sub> y (e)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

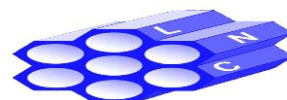




## CAPÍTULO 7.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo de investigación, se estudió el efecto del soporte nanoestructurado de Ti en el desempeño de catalizadores de Mo no promovidos y de aquellos promovidos por Ni, en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), dos moléculas modelo representativas de los destilados intermedios del crudo, los cuales son transformados posteriormente a la fracción del combustible diésel en las refinerías de petróleo. También se realizó un análisis comparativo del comportamiento de los catalizadores sintetizados con el de los catalizadores de referencia: Mo y NiMo soportados en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la TiO<sub>2</sub> anatasa convencional. Todos los catalizadores arriba mencionados fueron sintetizados por el método de impregnación secuencial incipiente húmeda con una composición nominal de 12% en peso de MoO<sub>3</sub> y de 3% en peso de NiO (para el caso de las muestras promovidas por Ni). Los materiales nanoestructurados utilizados como soportes fueron los nanotubos de trititanato de hidrógeno obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de la TiO<sub>2</sub> anatasa convencional con una solución de NaOH 10M [63-65] y aquellos decorados con nanocristales de anatasa de diferentes tamaños, obtenidos mediante el tratamiento post-sintético de los nanotubos de trititanato protónico en soluciones diluidas de HNO<sub>3</sub> 0.5 M por 24 y 72 horas, respectivamente [81].

En la **sección 2.4.1**, se comentaron las excelentes propiedades que hacen de la TiO<sub>2</sub> anatasa un material apto para ser utilizado como soporte en catalizadores de HDS. Se ha observado que la actividad intrínseca de Mo soportado en titania es notoriamente más alta en HDS y en HID que la del catalizador similar soportado en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una carga equivalente de Mo por nm<sup>2</sup>. Sin embargo, las pobres propiedades texturales de la titania limitan su uso a nivel industrial. Es por eso, por lo que en este trabajo se propuso sintetizar los nanotubos de trititanato de hidrógeno con características texturales elevadas en comparación con la titania inicial y derivado de estos materiales nanotubulares, obtener sus homólogos decorados con nanocristales de anatasa de diferentes tamaños para comparar su desempeño en

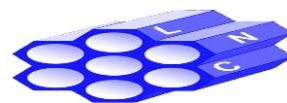


los catalizadores de la HDS profunda. El interés fue en tratar de encontrar la relación entre la actividad y selectividad de catalizadores de Mo y NiMo sintetizados con las características fisicoquímicas de, los respectivos soportes (tales como la presencia o no de fases cristalinas, su morfología, naturaleza química, estructura electrónica, etc.).

## 7.1 Soportes sintetizados

Por medio de la microscopia electrónica de transmisión (HRTEM, **Figura 6.1**) de los soportes sintetizados: NT, NT24 y NT72, se apreció la formación de estructuras nanotubulares en multicapas con diámetros entre 10 a 12 nm y de aproximadamente 100 nm de largo. Además, en las muestras NT24 y NT72 se observó la presencia de pequeños cristales de anatasa decorando su superficie. El tamaño de estos cristales aumentó con el incremento del tiempo de exposición del material NT al tratamiento post-sintético ácido al que fue sometido.

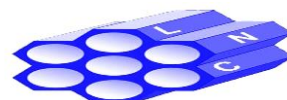
El área específica de los nanotubos de trititanato de hidrógeno sintetizados (NT) fue cinco veces mayor que la de la  $\text{TiO}_2$  anatasa comercial utilizada como precursor, lo cual indica que el tratamiento hidrotérmico fue eficaz al obtener materiales nanoestructurados con titanio con características texturales mejoradas. El área específica de los nanotubos de trititanato protónico (NT), disminuyó desde un 9% hasta un 26.5% para los materiales NT24 y NT72, respectivamente. Este decremento en los valores de las áreas específicas se puede atribuir a la formación y aumento en tamaño de los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  anatasa, los cuales se encuentran decorando la superficie de los nanotubos, como fue observado por HRTEM (**Figuras 6.1b y 6.1c**). Los valores del volumen total de poro de los soportes NT, NT24 y NT72 fueron similares ( $0.44 - 0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y cerca del doble del valor de la anatasa precursora original (**Tabla 6.1**). Con respecto a los diámetros de poro ( $D_p$ ), se observó un incremento en el tamaño de poro posterior al tratamiento post-sintético ácido del material NT. Es importante señalar también que todos los materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  presentaron isothermas de adsorción tipo IV



(Figura 6.2a), las cuales corresponden a materiales mesoporosos según la clasificación de la IUPAC.

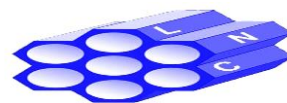
Los nanotubos de trititanato protónico (NT), exhibieron reflexiones características de la fase de trititanato de hidrógeno monoclinico (DRX). No se observaron las señales de la fase cristalina de la  $\text{TiO}_2$  anatasa que fue utilizada como precursora, lo cual indica que durante la síntesis hidrotérmica se alcanzó la conversión completa de la fase de anatasa a la de trititanato de hidrógeno. Esta conclusión fue confirmada posteriormente con la espectroscopia FT-Raman. Después del tratamiento post-sintético ácido del material NT, en el difractograma del material NT24, aparecieron dos nuevas reflexiones atribuibles a la fase de titania anatasa. La anchura de todas las señales en los patrones de difracción de rayos X de los soportes antes mencionados evidencia su pobre naturaleza cristalina [69, 76]. En el patrón de difracción del material NT72, las señales correspondientes a la fase cristalina de la titania anatasa fueron mucho mejor definidas que en el material NT24, y se detectó solamente una señal de la fase de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Estos resultados confirman que el tratamiento post-sintético ácido de los nanotubos de trititanato protónico resulta en la transformación de este compuesto en la titania anatasa. Por medio de la ecuación de Scherrer (Tabla 6.1), se evidenció un aumento en el tamaño del cristal de anatasa directamente proporcional al incremento en el tiempo de exposición del material NT al tratamiento post-sintético ácido desde 24 hasta 72 horas. Estos resultados también fueron congruentes con las observaciones realizadas por HRTEM.

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis reveló que los soportes nanoestructurados que contienen titania tuvieron una energía de “band gap” ( $E_g$ ) cercana a 3.3 eV (Tabla 6.1). Estos valores fueron ligeramente mayores que la de la  $\text{TiO}_2$  anatasa convencional usada como referencia (3.2 eV). Lo anterior concuerda con los menores tamaños de cristales de anatasa encontrados en las muestras NT24 y NT72, comparados con el tamaño de la  $\text{TiO}_2$  anatasa usada como referencia. Estas diferencias en las propiedades electrónicas se pueden atribuir a la



transformación de la  $\text{TiO}_2$  anatasa en los nanotubos de trititanato protónico (NT) y el material NT decorado con pequeños nanocristales de titania anatasa [97].

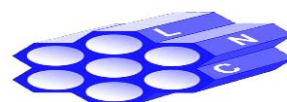
El espectro FT-Raman del óxido de titanio inicial (**Figura 6.5, inserto**), exhibió modos vibracionales característicos de la  $\text{TiO}_2$  anatasa [96, 98-99]. En el caso de la muestra NT se encontraron picos de Raman débiles atribuibles a los modos vibracionales Ti-O, Ti-O-Ti y Ti-O-Ti (o Ti-O-Na) respectivamente, propios de los trititanatos nanotubulares [99]. Además, se encontró un modo menos intenso en  $195 \text{ cm}^{-1}$  característico también de estos materiales nanotubulares [96,100]. La baja intensidad de las señales arriba mencionadas, se puede atribuir a la pobre cristalinidad del soporte NT. Por otro lado, no se encontraron los modos vibracionales de la titania anatasa usada como precursor, siendo la espectroscopia FT-Raman muy sensible a la presencia de esta fase. Este resultado confirma la suposición también corroborada por DRX de polvos, de que el precursor de  $\text{TiO}_2$  anatasa fue transformado en su totalidad en los nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT). El soporte NT24 también presentó modos vibracionales correspondientes a los trititanatos protónicos, aunque de menor intensidad que en la muestra de NT, mientras que, a su vez, aparecieron las señales principales de la  $\text{TiO}_2$  anatasa ( $144$  y  $639 \text{ cm}^{-1}$ ). Estas observaciones fueron coherentes con la transformación de las especies de trititanatos en los nanocristales de anatasa después del tratamiento post-sintético con  $\text{HNO}_3$ . En el espectro del soporte NT72, no fueron muy perceptibles los modos vibracionales de los nanotubos de trititanato de hidrógeno, mientras las señales de la  $\text{TiO}_2$  anatasa se observaron claramente indicando un incremento en la proporción y cristalinidad de la titania anatasa en este material.



## 7.2 Catalizadores de Mo no promovidos

En cuanto a los catalizadores de Mo sintetizados (incluyendo los catalizadores de referencia soportados en la  $\gamma$ -alúmina y la  $\text{TiO}_2$  anatasa convencional), la carga de Mo en ellos varió desde 11.0 hasta 11.9% en peso como  $\text{MoO}_3$  (**Tabla 6.2**), valores muy cercanos a la composición nominal teórica de 12% en peso de  $\text{MoO}_3$ . En lo que respecta a las propiedades texturales, existió un decremento en los valores de las áreas específicas y los volúmenes de poro de todos los catalizadores de Mo preparados en comparación con sus respectivos soportes. Esto como consecuencia de la incorporación de las especies oxidadas de molibdeno en la superficie de los soportes utilizados. Por otra parte, se mantuvieron la forma característica de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (**Figura 6.6**), así como los lazos de histéresis observados en los soportes, indicando de esta manera que la estructura de poro original de los soportes se preservó en los catalizadores de Mo.

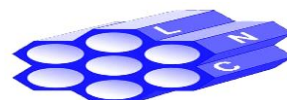
En cuanto a la difracción de rayos X de polvos solamente se presentaron las reflexiones características de los soportes indicado una buena dispersión de las especies metálicas depositadas (**Figura 6.7**). En los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de Mo, se observó la presencia de una banda de absorción en  $\sim 230$  nm para todos los catalizadores preparados (**Figura 6.8**), indicando la presencia de especies de Mo tetraédrico y/o octaédrico. Las bandas de absorción presentes entre 315-340 nm, indican la existencia de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica de diferentes grados de aglomeración. Sin embargo, es importante recalcar, que las señales del titanio (IV), ocasionadas por la transferencia de carga del ligante  $\text{O}^{2-}$  al metal  $\text{Ti}^{4+}$ , también se observan en la región de 200 a 400 nm donde se traslapan con las señales del Mo (VI) ocasionadas por la transferencia de carga del ligante  $\text{O}^{2-}$  al metal  $\text{Mo}^{6+}$ , conduciendo de esta forma a una mala interpretación en los resultados. Además, se observó que los valores de la energía de borde de absorción ( $E_g$ ) para los catalizadores de Mo soportados en los materiales nanoestructurados de titania (NT, NT24 y NT72, **Tabla 6.2**) fueron entre



3.03 eV (catalizador de Mo/NT) y 3.24 eV (catalizador de Mo/NT72), lo que es congruente con la presencia de las especies oxidadas de Mo<sup>6+</sup> en coordinación octaédrica.

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Mo en estado oxidado (**Figura 6.9**), evidenciaron que el número de picos de reducción, su posición e intensidad dependieron fuertemente del soporte utilizado [101-103]. En el termograma del catalizador de referencia de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observaron dos picos de reducción a 423°C y 802°C, respectivamente, evidenciando la presencia de ambos tipos de especies oxidadas de molibdeno: Mo(OH) y Mo(Td), con una contribución considerable de especies de Mo(Td). El catalizador Mo/TiO<sub>2</sub>, mostró dos picos principales de reducción: uno a 474°C y otro a 744°C. En el caso de los catalizadores de Mo soportados en los materiales nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, todos ellos también presentaron dos picos principales de reducción. Se observó, así mismo un corrimiento en las temperaturas de reducción hacia valores menores para el caso de los materiales Mo/NT24 y Mo/NT72 en comparación con el catalizador Mo/NT. Los resultados de TPR mostraron que las especies oxidadas de Mo(OH) fueron las predominantes en los catalizadores de Mo no promovidos soportados en materiales nanotubulares (NT, NT24 y NT72).

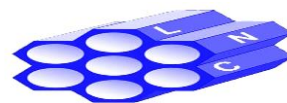
Los espectros FT-Raman de los catalizadores Mo/NT, Mo/NT24 y Mo/NT72 en estado oxidado (**Figura 6.10**), mostraron señales Raman en 245 cm<sup>-1</sup>, 478 cm<sup>-1</sup> y en el intervalo de 960-985 cm<sup>-1</sup>. La señal a 245 cm<sup>-1</sup> corresponde a las deformaciones de los puentes Mo-O-Mo en la superficie de los polimolibdatos, mientras los modos en la región de 960-985 cm<sup>-1</sup>, corresponderían al modo de estiramiento simétrico del enlace Mo=O de especies oxidadas de Mo polimérico en coordinación octaédrica [106-107]. En la **Figura 6.10b** se muestra una señal entre los 780-791 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace covalente Ti-O-H [108]. El pico a 957 cm<sup>-1</sup> del espectro del catalizador Mo/NT se adjudicó a clusters de polimolibdatos mayores como el Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> (958-960 cm<sup>-1</sup>) [109]. Por otra parte, los picos más intensos de las especies oxidadas de Mo(OH) correspondientes a las muestras



Mo/NT24 y Mo/NT72 aparecieron en  $967\text{ cm}^{-1}$  y  $973\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Se notó la presencia de una banda de pequeña intensidad cercana a los  $860\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede atribuirse a los estiramientos asimétricos Mo-O-Mo de los polimolibdatos. La falta de picos bien definidos en  $820$  y  $996\text{ cm}^{-1}$ , indica la ausencia de  $\text{MoO}_3$  cristalino en las muestras sintetizadas. Tampoco se detectaron señales características de Mo(Td) ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ).

Con respecto a los catalizadores de Mo en estado sulfurado, se observó por HRTEM que la muestra de Mo/NT (**Figura 6.17a**), presentó cristales de  $\text{MoS}_2$  con longitudes entre 2 a 6 nm de una sola pila en general. Los catalizadores Mo/NT24 y Mo/NT72, presentaron una mejor dispersión de la fase activa, con una mayor proporción de partículas menores a 4 nm de longitud. Los catalizadores de Mo no promovidos soportados en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  anatasa convencional mostraron cristalitas de la fase activa ligeramente mayores en longitud a los materiales nanotubulares. En tanto, los valores de la fracción  $f_{\text{Mo}}$  de los catalizadores Mo/NT24 y Mo/NT72 (**Tabla 6.5**), fueron muy similares a aquél de la muestra Mo/NT y superiores a los correspondientes a los catalizadores Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Mo/ $\text{TiO}_2$ .

La evaluación de la actividad catalítica de catalizadores de Mo sulfurados se realizó en HDS de DBT. El catalizador Mo/NT72 resultó en la mayor conversión de dibenzotiofeno obtenida a 8 horas de reacción (67%, **Tabla 6.7**). Es importante mencionar que todos los catalizadores de Mo soportados en los materiales nanoestructurados con titanio mostraron las conversiones de DBT más altas (fluctuando entre 62 y 67%), casi tres veces mayores que las obtenidas con el catalizador de referencia de Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (24%). Los materiales probados pueden ser colocados en el siguiente orden de actividad de acuerdo con sus constantes de velocidad de pseudo-primer orden ( $k_{\text{DBT}}$ ), calculadas en la HDS de DBT: Mo/NT24 ~ Mo/NT72 > Mo/NT > Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  > Mo/ $\text{TiO}_2$ . En general, los dos principales productos obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno fueron el ciclohexilbenceno (CHB) y el bifenilo (BF). Todos los catalizadores de Mo soportados en los materiales que contienen titanio, mostraron mayores relaciones CHB/BF que la referencia de Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Tabla 6.7**). La habilidad hidrogenante de

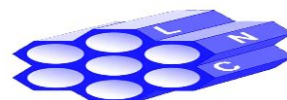


los catalizadores sintetizados disminuyó en el orden: Mo/NT24 > Mo/NT72 > Mo/NT > Mo/TiO<sub>2</sub> > Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No se observó una relación clara entre la función hidrogenante de los catalizadores de Mo no promovidos (relación CHB/BF) y su actividad en la HDS de DBT, esta misma situación fue detectada en un trabajo previo [80]. Anteriormente, la habilidad hidrogenante de los catalizadores convencionales de HDS soportados, fue atribuida a las características morfológicas de las partículas de MoS<sub>2</sub> (principalmente al grado de apilamiento) [33]. En esta investigación no se encontraron grandes diferencias en el grado de apilamiento de los diferentes materiales evaluados variando entre 1.1 y 1.3 (**Tabla 6.5**).

### 7.3 Catalizadores de NiMo

La caracterización de los catalizadores de NiMo mediante la microscopia electrónica de barrido (análisis elemental y las imágenes del mapeo elemental, **Figura 6.11**) mostraró que las especies oxidadas de Mo y Ni están más dispersas y homogéneamente distribuidas en los catalizadores NiMo/NT24 y NiMo/NT72 que en otros catalizadores preparados. Con respecto a su composición química, la carga de MoO<sub>3</sub> en los catalizadores promovidos varió entre 10.9 y 11.8% de MoO<sub>3</sub> en peso (**Tabla 6.3**), mientras que la carga real de NiO, fue entre 2.9 y 3.0% en peso de NiO. Estos resultados están cercanos a la composición nominal de los catalizadores (12% en peso de MoO<sub>3</sub> y 3% en peso de NiO).

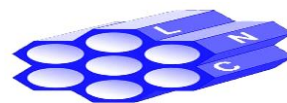
Todos los catalizadores de NiMo en estado oxidado mostraron una disminución en el área específica S<sub>BET</sub> y el volumen total de poro (V<sub>p</sub>) en comparación con sus respectivos soportes y catalizadores de Mo sin promover (**Tabla 6.1**). Este decremento en las características texturales específicas fue debido a la incorporación de óxidos metálicos no porosos como el MoO<sub>3</sub> y el NiO en los soportes. La forma característica de las isothermas de adsorción-desorción y los lazos de histéresis de los soportes se mantuvieron en los catalizadores de NiMo correspondientes, indicando que la estructura de poro original de los soportes se preservó en los catalizadores. En los patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo oxidados no se apreciaron reflexiones debidas a la



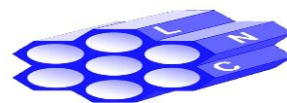


presencia de nuevas fases cristalinas ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiMoO}_4$ , etc), solamente fueron percibidas las reflexiones correspondientes a los soportes. Esto indicó una buena dispersión de las especies metálicas depositadas en todos los catalizadores preparados. Los espectros de DRS UV-Vis de las muestras de NiMo en estado oxidado mostraron la presencia de una señal en 220 nm para todos los catalizadores (**Figura 6.14**), indicando la presencia de especies oxidadas de Mo tetraédrico y/o octaédrico. Las señales ubicadas entre 290-340 nm indicaron la presencia de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica de diferentes grados de aglomeración. Otro aspecto importante por señalar es que las señales del titanio (IV) ocasionadas por la transferencia de carga del ligante  $\text{O}^{2-}$  al metal  $\text{Ti}^{4+}$ , se traslapan con las del Mo(VI) ocasionadas por la transferencia de carga del ligante  $\text{O}^{2-}$  al metal  $\text{Mo}^{6+}$ , en la región de estudio de 200 a 400 nm, conduciendo de esta forma a una mala interpretación de los resultados. Por lo anterior, la caracterización de los catalizadores por la espectroscopia DRS UV-Vis no fue suficiente para determinar qué tipos de especies de  $\text{Mo}^{6+}$  fueron presentes en los catalizadores. Se obtuvieron valores de la energía de band gap ( $E_g$ ) de 3.46 eV para el catalizador NiMo/NT y de 3.38 eV para el catalizador NiMo/NT72, siendo más altos que el valor encontrado para el material NiMo/NT24 de 3.16 eV (**Tabla 6.3**). El valor más bajo de la  $E_g$  de todas las muestras sintetizadas fue el que presentó el catalizador de NiMo soportado en la  $\text{TiO}_2$  convencional con un valor de 2.89 eV.

La caracterización de los catalizadores de NiMo en estado oxidado por TPR (**Figura 6.15**) mostró que la posición de los picos de reducción dependió en gran medida del soporte utilizado [101-103]. En el caso del catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observaron tres picos de reducción a 388°C, 550°C y 796 °C. La principal señal de reducción del  $\text{MoO}_3$  másico fue reportada anteriormente entre 630-655°C. El pico de reducción observado cerca de 550°C se atribuyó a la primera etapa de reducción de las especies de Mo(OH) aglomeradas (pequeños dominios de  $\text{MoO}_3$ ) o a la reducción de las especies del tipo  $\text{NiMoO}_4$  (principal pico de reducción ubicado en 580°C) [79]. El catalizador de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró un mayor consumo de  $\text{H}_2$  en la región de 600°C a 1000°C que en la de 200°C a 600°C,

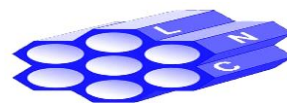


indicando la existencia de una considerable cantidad de especies oxidadas de Mo(Td) (**Tabla 6.4**). El catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub> mostró dos principales picos de reducción: la primera señal intensa en 403°C y la segunda menos intensa en 684°C, concluyendo que las especies oxidadas de Mo(OH) fueron las más abundantes en esta muestra. El bajo consumo de H<sub>2</sub> observado en la región de 900-1000°C fue atribuido a la reducción parcial del soporte de TiO<sub>2</sub> anatasa. Con respecto a los catalizadores NiMo/NT, NiMo/NT24 y NiMo/NT72, todos ellos presentaron dos principales picos de reducción con un pequeño hombro entre ellas. También se observó el consumo pequeño de H<sub>2</sub> entre 900°C y 1000°C debido a la reducción de los soportes. La señal de reducción de baja temperatura cambió la posición de su máximo de 443°C para el catalizador de NiMo/NT, a 408°C para el catalizador de NiMo/NT24 y finalmente a 378°C para la muestra de NiMo/NT72 (**Figura 6.15**), lo que puede indicar un incremento en la dispersión de las especies oxidadas de Mo(OH) en los soportes NT24 y NT72. La segunda señal de reducción también presentó un corrimiento de 722°C a 717°C y 701°C para NiMo/NT, NiMo/NT24 y NiMo/NT72, respectivamente. Finalmente, un hombro cercano a los 520-530°C en los patrones de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en los materiales nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>, fue atribuido a la presencia de especies de Mo(OH) aún más aglomeradas o a la presencia de NiMoO<sub>4</sub> disperso. Con respecto al consumo de H<sub>2</sub>, los catalizadores de NiMo/NT24 y NiMo/NT72, mostraron un mayor consumo de H<sub>2</sub> en la región de 200-600°C, así como un mayor consumo total de H<sub>2</sub> ( $\alpha_R = 0.83$  en ambos casos) que los catalizadores de referencia NiMo/TiO<sub>2</sub> y NiMo/ $\gamma$ -alúmina. Finalmente, en los catalizadores de NiMo soportados en las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, las especies oxidadas de Mo(OH) fueron las predominantes además de observarse en todos los materiales sintetizados un corrimiento de las temperaturas de reducción hacia valores menores con respecto a los termogramas de los catalizadores no promovidos de Mo (**Figura 6.9**), esto por efecto de la incorporación del promotor de Ni. En los espectros FT-Raman de todos los catalizadores de NiMo obtenidos en la región de 100-1300 cm<sup>-1</sup>, aparecieron las bandas características de la TiO<sub>2</sub> anatasa (**Figura 6.16a**). También se observaron nuevos modos



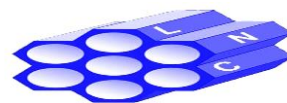
vibracionales a  $246\text{ cm}^{-1}$ ,  $476\text{ cm}^{-1}$  y cerca de  $980\text{-}985\text{ cm}^{-1}$ . La señal a  $246\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las deformaciones de los puentes Mo-O-Mo en la superficie de los polimolibdatos, mientras los modos en  $950\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  corresponderían al estiramiento simétrico del enlace Mo=O de las especies oxidadas de Mo(OH) polimérico [106-107]. La banda intensa en  $953\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 6.16b**), indica la presencia de especies oxidadas de Mo(OH) altamente dispersas del tipo  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (banda Raman en  $946\text{-}951\text{ cm}^{-1}$ ) [109]. El pico a  $962\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del catalizador NiMo/NT es indicativo de dominios de polimolibdatos similares a  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (banda Raman en  $958\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ) [109]. El tratamiento post-sintético ácido de los soportes nanotubulares resultó en un desplazamiento de la banda más intensa de las especies oxidadas de molibdeno de  $962\text{ cm}^{-1}$  para el catalizador NiMo/NT a  $976\text{ cm}^{-1}$  y  $985\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las muestras NiMo/NT24 y NiMo/NT72, respectivamente. Este cambio puede atribuirse al incremento en la aglomeración de las especies oxidadas de Mo(OH), como la formación de pequeños dominios de  $\text{MoO}_3$  y por otro lado, la banda a  $985\text{ cm}^{-1}$  puede relacionarse al estiramiento simétrico vibracional de las especies superficiales dióxido  $(\text{Mo}=\text{O})_2$ , como consecuencia de una mejora en la dispersión de especies oxidadas de Mo(OH) como  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $937\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ . Finalmente, la ausencia de señales bien definidas en  $820$  y  $996\text{ cm}^{-1}$ , indica la ausencia de  $\text{MoO}_3$  cristalino en las muestras preparadas. Tampoco se detectaron señales características de Mo(Td) ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) en  $803$  y  $892\text{ cm}^{-1}$ . En conclusión, la espectroscopia FT-Raman, confirmó que las principales especies oxidadas de Mo presentes en los catalizadores de NiMo fueron las de Mo(OH) con un alto grado de dispersión, mientras que la proporción de los diferentes tipos de estas especies cambiaron dependiendo del soporte utilizado.

En las micrografías de HRTEM de los catalizadores de NiMo sulfurados se observó que la muestra NiMo/NT (**Figura 6.19a**), tuvo cristales de  $\text{MoS}_2$  de 2 a 6 nm en longitud y de 1-2 pilas. Además, los catalizadores NiMo/NT24 y NiMo/NT72, mostraron una dispersión ligeramente mayor de la fase activa en comparación con el catalizador de NiMo/NT, con una mayor cantidad de partículas inferiores a 4 nm



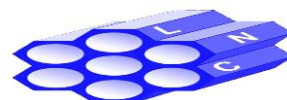
de longitud y de solo 1-2 capas de apilamiento. Las muestras NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub> mostraron un tamaño de partícula de la fase activa ligeramente superior que en los catalizadores soportados en los materiales nanotubulares. De la **Figura 6.20** se obtuvieron las distribuciones de longitud y grado de apilamiento de las partículas de la fase activa en los materiales arriba mencionados, destacando nuevamente la menor longitud de las partículas de MoS<sub>2</sub> en las muestras NiMo/NT24 y NiMo/NT72. En tanto, los valores de la fracción  $f_{Mo}$  de los catalizadores NiMo/NT24 y NiMo/NT72 (**Tabla 6.6**) permanecieron casi iguales a aquél de la muestra NiMo/NT y superiores a los correspondientes a los catalizadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub>.

Los resultados de actividad y selectividad obtenidos con los catalizadores de NiMo en la HDS de DBT se muestran en la **Tabla 6.8**. La conversión más alta obtenida a las 8 horas de reacción fue alcanzada con el catalizador NiMo/NT (100%), mientras que los materiales NiMo/NT24 y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron conversiones del 96% en ambos casos. La menor conversión en la HDS de DBT fue obtenida con el catalizador NiMo/TiO<sub>2</sub> (77%). Los catalizadores evaluados en HDS de DBT pueden ser colocados en el siguiente orden de actividad de acuerdo con sus constantes de velocidad de pseudo-primer orden ( $k_{DBT}$ ): NiMo/NT > NiMo/NT24 > NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/NT72 > NiMo/TiO<sub>2</sub>. Con respecto a la selectividad, se observó que la distribución de productos obtenidos dependió del soporte catalítico utilizado (**Figura 6.23**). En general los dos principales productos de la reacción de HDS de DBT fueron el ciclohexilbenceno (CHB) y el bifenilo (BF). Todos los catalizadores bimetalicos previamente sulfurados y soportados en los materiales con titanio, mostraron mayores relaciones CHB/BF que el catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Tabla 6.8**). La habilidad hidrogenante incrementó en el siguiente orden: NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMo/TiO<sub>2</sub> < NiMo/NT < NiMo/NT24 ~ NiMo/NT72. No se observó una clara relación entre la función hidrogenante de los catalizadores (la cual se expresó como la relación de productos desulfurados CHB/BF) y su actividad en la HDS de DBT. En el caso de los catalizadores evaluadas en esta investigación, se encontraron fuertes diferencias en sus habilidades de HID, sin embargo, no se



encontraron grandes disparidades en su grado de apilamiento variando entre 1.3 y 1.5 (**Tabla 6.6**).

Los catalizadores de NiMo en estado sulfurado además fueron evaluados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Para los fines de comparación, también fueron probados los catalizadores de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub>. En general, las conversiones de 4,6-DMDBT a las 8 horas de reacción fueron menores que aquellas alcanzadas en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores más activos fueron NiMo/NT24 y NiMo/NT72 con 94 y 93% de conversión, respectivamente. Estos resultados, concuerdan con la baja reactividad de la molécula azufrada de 4,6-DMDBT, la cual tiene grupos alquilo en las posiciones 4 y 6, a diferencia del DBT no sustituido [17,18]. El catalizador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzó una conversión de 4,6-DMDBT del 75%. El catalizador de NiMo/TiO<sub>2</sub> mostró las conversiones más bajas en ambas moléculas evaluadas (DBT y 4,6-DMDBT). Los materiales probados pueden ser colocados en el siguiente orden de acuerdo con sus constantes de velocidad de pseudo-primer orden ( $k_{DMDBT}$ ), en la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno: NiMo/NT24 > NiMo/NT72 > NiMo/NT > NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/TiO<sub>2</sub>. En ambas reacciones (DBT y 4,6-DMDBT), los catalizadores NiMo/NT y NiMo/NT24 fueron más activos que la referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El material NiMo/NT72 fue más activo que el catalizador de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la eliminación de 4,6-DMDBT y menos activo en la HDS de DBT. La eficiencia total en la remoción de S fue calculada al estimar la cantidad de azufre remanente en las soluciones de reacción a 8 horas. Los catalizadores de NiMo soportados en NT, NT24 y NT72 resultaron en menores concentraciones finales de S en comparación con las referencias de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub> (**Tabla 6.10**), lo que fue atribuido a una mejor dispersión de las partículas de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores soportados en las muestras nanoestructuradas con titanio y evidenciadas por HRTEM (**Tabla 6.6**).

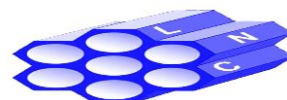


La formación de la fase activa muy dispersa en estos catalizadores fue atribuida a la presencia de especies oxidadas de Mo (Oh) altamente dispersas en los catalizadores calcinados (FT-Raman) fáciles de reducir a bajas temperaturas (TPR) conduciendo a una buena sulfuración durante la formación de la fase activa de MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, los mejores resultados (**Tabla 6.10**), fueron obtenidos con el catalizador NiMo/NT, señalando que el tratamiento post-sintético ácido del material NT, no mejoró la habilidad de remoción de S de los catalizadores de NiMo y que la morfología del nanomaterial en 1D fue más importante que la presencia de la fase de la TiO<sub>2</sub> anatasa en la superficie del soporte.

Por otra parte, la distribución de productos obtenidos con los catalizadores evaluados en la HDS de 4,6-DMDBT dependió del soporte catalítico utilizado (**Figura 6.25**).

En general, en todos los casos fueron obtenidos dos principales productos desulfurados: el metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetilbifenilo (DMBF). Ambos productos se forman en la ruta de HID de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. La relación MCHT/DMBF incrementó en el siguiente orden (**Tabla 6.10**): NiMo/NT < NiMo/TiO<sub>2</sub> < NiMo/NT24 < NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMo/NT72. No se detectó una clara relación entre la función de hidrogenación de los catalizadores (relaciones CHB/BF y MCHT/DMBF) y su actividad en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, ni fuertes diferencias en sus habilidades de HID, sin existir grandes disparidades en el grado promedio de apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> el cual varió de 1.3 a 1.5 capas (**Tabla 6.6**). Este es un resultado interesante, el cual ilustra una vez más que la conducta de los catalizadores de HDS soportados en nanomateriales (materiales 1D en el presente caso), difiere de aquella de los catalizadores de HDS soportados en materiales convencionales como la  $\gamma$ -alúmina, titania, etc.

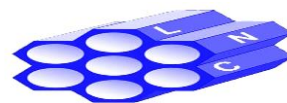
En el caso de los catalizadores soportados en los materiales nanotubulares, se demostró que la morfología del soporte es capaz de influenciar la actividad y selectividad de los sulfuros de metales de transición al cambiar la accesibilidad de los sitios catalíticamente activos.



## CAPÍTULO 8.- CONCLUSIONES

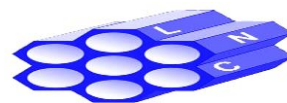
En el presente trabajo, se sintetizaron catalizadores de Mo y NiMo soportados en tres materiales nanoestructurados en una dimensión: nanotubos de trititanato de hidrógeno (NT), y nanotubos anteriores tratados con ácido nítrico diluido por 24 y 72 horas (NT24 y NT72, respectivamente). Los catalizadores fueron caracterizados y evaluados en la reacción de HDS de DBT (catalizadores de Mo y NiMo) y de 4,6-DMDBT (catalizadores de NiMo). Para los fines de comparación, se prepararon dos catalizadores de referencia de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub> anatasa convencional. Las conclusiones que se derivaron de los resultados de este trabajo de investigación se presentan a continuación:

- Los resultados de la caracterización mostraron que las principales características de los soportes fueron mantenidas tanto en los catalizadores de Mo como en los catalizadores de NiMo (fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX de polvos y HRTEM). Sin embargo, el trititanato de hidrógeno, componente principal de las estructuras nanotubulares de NT, NT24 y NT72, en los catalizadores fue parcialmente transformado a la fase de TiO<sub>2</sub> anatasa (DRX de polvos, FT-Raman), lo que puede deberse a la interacción con las especies metálicas depositadas y a los tratamientos térmicos después de la incorporación de cada especie metálica (Mo y Ni).
- La proporción de especies oxidadas de Mo<sup>+6</sup> en coordinación octaédrica fue mayor en los soportes que contienen titanio que en los catalizadores de referencia Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPR).
- En cuanto a los catalizadores de Mo, en los espectros FT-Raman de catalizadores de Mo/NT24 y Mo/NT72 se detectaron los picos intensos de las especies oxidadas de Mo(OH), sin observar las señales de MoO<sub>3</sub> cristalino ni las señales características de Mo(Td) (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Los catalizadores de NiMo soportados en las muestras NT, NT24 y NT72, mostraron solamente la presencia



de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica altamente dispersas con algunos cambios en sus características dependiendo del soporte utilizado.

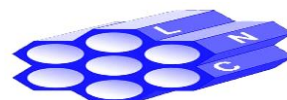
- Los resultados de HRTEM exhibieron la mejor dispersión de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores soportados en los materiales nanoestructurados en 1D con titanio comparados con los soportes convencionales de  $\text{TiO}_2$  y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Los catalizadores Mo/NT24 y Mo/NT72 presentaron la mayor actividad catalítica de entre todos los catalizadores evaluados en la HDS de DBT superando al catalizador de referencia de Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En cuanto a la selectividad, los dos principales productos obtenidos de la reacción de HDS de DBT fueron el CHB y el BF. Todos los catalizadores de Mo soportados en los materiales que contienen titanio, mostraron mayores relaciones CHB/BF que la referencia de Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cabe mencionar que a pesar de esta diferencia en la relación de productos obtenidos, en esta investigación no se encontraron grandes diferencias en el grado de apilamiento de la fase activa de  $\text{MoS}_2$  en los diferentes catalizadores evaluados variando desde 1.1. hasta 1.3 pilas. Este resultado apunta a que el comportamiento de los catalizadores de HDS soportados en los materiales nanoestructurados difiere del comportamiento de los catalizadores convencionales (como los soportados en la  $\gamma$ -alúmina).
- Los catalizadores NiMo/NT y NiMo/NT24 presentaron mayores actividades catalíticas en la HDS de las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT que su contraparte soportada en la  $\gamma$ -alúmina. El catalizador NiMo/NT fue el mejor entre todos los catalizadores evaluados resultando en el contenido de S final más bajo (65 ppm a 8 horas de reacción). Con respecto a la selectividad, se observó que la ruta de hidrogenación de ambas reacciones (HDS de DBT y 4,6-DMDBT) fue promovida por la presencia de pequeños nanocristales de anatasa en los soportes NT24 y NT72, incrementándose con el aumento del tamaño de cristal de  $\text{TiO}_2$ .



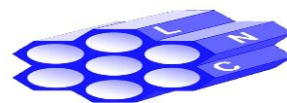


## BIBLIOGRAFÍA

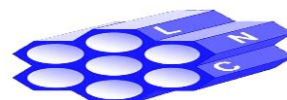
1. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> Consultado 28/01/2020.
2. [https://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/petroleo/HDS\\_Cru do\\_Maya.pdf](https://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/petroleo/HDS_Cru do_Maya.pdf) Consultado 13/02/2020.
3. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana. Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production. *Catal. Today*, 153 (2010) 1-68.
4. NOM-EM-005-CRE-2015 [www.gob.mx/cre](http://www.gob.mx/cre) Consultado 27/03/2020.
5. H. Topsøe. *Catalysis Science and Technology* Vol.11 Springer-Verlag Heidelberg 1996.
6. E. Lecrenay, K. Sakanishi, 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* 39, (1997) 13-20.
7. S. Yoshinaka, K. Segawa. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes Over Molybdenum Catalyst Supported on  $TiO_2-Al_2O_3$  *Catal. Today* 45, (1998) 293.
8. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Hydrodesulfurization Activity and Characterization of Sulphided Molybdenum and Cobalt Molybdenum Catalysts. Comparison of Alumina and Titania Supported Catalysts. *Appl. Catal.* 52, (1989) 211-224.
9. H. Rao. *Modern Petroleum Refining Processes* Oxford and IBN Publishing Company 2003.
10. James G. Speight. *The Desulfurization of Heavy Oils and residua*, Marcel Dekker second edition 1999



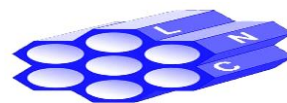
11. James G. Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum Fifth edition  
CRC Press, 2014.
12. Instituto Mexicano del Petróleo. [www.gob.mx/imp](http://www.gob.mx/imp) Consultado 27/03/2020.
13. [www.gob.mx/sener](http://www.gob.mx/sener) Consultado 31/03/2020
14. Lawrie Lloyd. Handbook of Industrial Catalysis. Springer. New York. 2011.
15. David S. J. Jones, Peter R. Pujadó. Handbook of Petroleum Processing.  
Springer. The Netherlands. 2006.
16. B.C. Gates, H. Topsøe. Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization:  
Challenges, Opportunities and the Importance of 4-methyldibenzothiophene  
and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Polyhedron, Vol. 16. (1997) 3213-3217.
17. C. Song. An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-  
Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. Catal. Today 86, (2003) 211-263.
18. C. Song, X. Ma. New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep  
Desulfurization and Deep Dearomatization. Appl. Catal. B: Env. 41, (2003)  
207-238.
19. Hydrocarbon Processing, Refining Processes Handbook, (2004).
20. F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E.  
Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. Alkyldibenzothiophenes  
Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. J.  
Catal. 191, (2000) 409-422.
21. R. Shafi, G.J. Hutchings. Hydrodesulfurization of Hindered  
Dibenzothiophenes: An Overview. Catal. Today 59, (2000) 423-442.
22. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates,  
H. Kwart. Hydrodesulfurization of Methyl Substituted Dibenzothiophenes  
Catalyzed by Sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Catal. 61, (1980) 523-527.
23. B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda. Influence of the Acidity  
of Nanostructured CoMo/P/Ti-HMS Catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT  
Reaction Pathways. Appl. Catal. B: Env. 80, (2008) 1-14.



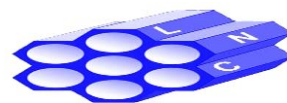
24. T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat. A New Approach in the Evaluation of the Support Effect for NiMo Hydrodesulfurization Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 407, (2011) 29-39.
25. S. Fuentes, G. Díaz. ¿Catalizadores la piedra filosofal del siglo XX? Segunda Edición (La Ciencia para Todos), Fondo de Cultura Económica, México, 1997.
26. R. Prins, V.H.J. De Beer, G.A. Somorjai. Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in CoMo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31:1-2, (1989) 1-41.
27. R.R. Chianelli. Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26:3-4 (1984) 361-393.
28. R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres. Unsupported Transition Metal Sulfide Catalysts: 100 Years of Science and Application. *Catal. Today* 147, (2009) 275-286.
29. G.C. A. Schuit, B.C. Gates. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal*, 19:3, (1973) 417-438.
30. R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuver. Kinetics of Hydrogenation on Supported and Bulk Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *J. Catal.* 23, (1971) 228-235.
31. G. Hagenbach, P.H. Courty, B. Delmon. Physicochemical Investigations and Catalytic Activity Measurements on Crystallized Molybdenum Sulfide-Cobalt Sulfide Mixed Catalysts. *J. Catal.* 31, (1973) 264-273.
32. H. Topsøe. The Role of Co-Mo-S Type Structures in Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 322, (2007) 3-8.
33. E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen. The Relation Between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS<sub>2</sub> Particles. *J. Catal.* 199, (2001) 224-235.
34. S. Eijsbouts. On the Flexibility of the Active Phase in Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 345, (2008) 80-88.
35. H. Topsøe, B.S. Clausen. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26:3-4, (1984) 395-420.



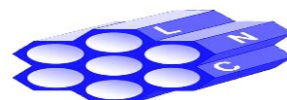
36. H. Shimada. Morphology and Orientation of MoS<sub>2</sub> Clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and Their Effect on Catalytic Performance. *Catal. Today* 86, (2003) 17-29.
37. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle. A Geometrical Model of the Active Phase of Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* 13, (1984) 127-159.
38. M. Daage, R.R. Chianelli. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: "The Rim-Edge Model". *J. Catal.* 149, (1994) 414-427.
39. A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher. MoS<sub>2</sub> Nanoparticle Morphologies in Hydrodesulfurization Catalysis Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Catal.* 308, (2013) 306-318.
40. J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. Atomic-Scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *J. Catal.* 197, (2001) 12-22.
41. J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher. Hydrodesulfurization Reaction Pathways on MoS<sub>2</sub> Nanoclusters Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Catal.* 224, (2004) 94-106.
42. H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen. The Role of Reaction Pathways and Support Interactions in the Development of High Activity Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* 107-108, (2005) 12-22.
43. F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe. Recent STM, DFT and HAADF-STEM Studies of Sulfide-Based Hydrotreating Catalysts: Insight into Mechanistic, Structural and Particle Size Effects. *Catal. Today* 130, (2008) 86-96.
44. H. Topsøe. *Hydrocarbon Engineering*, (2005).
45. G. Berhault, M. Perez de la Rosa, A. Mehta, M.J. Yácaman, R.R Chianelli. The Single-Layered Morphology of Supported MoS<sub>2</sub> Based Catalysts- The



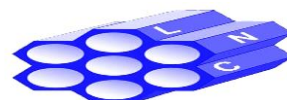
- Role of the Cobalt Promoter and Its Effects in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Appl. Catal. A: Gen.* 345, (2008) 80-88.
46. Q. Gao, T.N.K. Ofosu, S-G. Ma, V.G. Komvokis, C.T. Williams, K. Segawa. Catalyst Development for Ultra - Deep Hydrodesulfurization (HDS) of Dibenzothiophenes. I: Effects of Ni Promotion in Molybdenum-Based Catalysts. *Catal. Today* 164, (2011) 538-543.
47. Y. Okamoto. Effect of Support in Hydrotreating Catalysis for Ultra Clean Fuels. *Catal. Today*, 86, (2003) 1-3.
48. M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat. Support Effects on Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* 10, (1991) 489-505.
49. M. Breyse, P. Afanasiev, G. Geantet, M. Vrinat. Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts. *Catal. Today* 86, (2003) 5-16.
50. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada. Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.* 207, (2002) 361-370.
51. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima. Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Sulfided Molybdenum Catalysts. *J. Catal.* 110, (1988) 275-284.
52. J. Winkler. Titanium Dioxide. *European Coatings Literature*. Vincent Network, Hannover, Germany, 2003.
53. F. Luck. A Review of Support Effect on the Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100:11-12, (1991) 781-800.
54. G.M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity. Mixed Oxide Supported Hydrodesulfurization Catalysts - A Review. *Catal. Today*, 86, (2003) 45-60.
55. J. Ramirez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo. The Role of Titania in Supported Mo, CoMo, NiMo and NiW Hydrodesulfurization Catalysts: Analysis of Past and New Evidences. *Catal. Today* 98, (2004) 19-30.
56. Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, H. Shimada. Orientation and Morphology of Molybdenum Sulfide Catalysts. Supported on Titania Particles Observed by



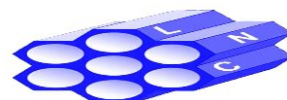
- Using High Resolution Electron Microscopy. *Appl. Catal. A: Gen.* 197, (2000) 247-253.
57. M. Signorile, A. Damin, A. Budnyk, C. Lamberti, A. Puig-Molina, P. Beato, S. Bordiga. MoS<sub>2</sub> Supported on P25 Titania: A Model System for the Activation of a HDS Catalyst. *J. Catal.* 328, (2015) 225-235.
58. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura. *Appl. Catal. B: Env.* 41, (2003) 181-191.
59. J. Escobar, J.A. Toledo, M.A. Cortés, M.L. Mosqueira, V. Pérez, G. Ferrat, E. López-Salinas, E. Torres-García. *Catal. Today* 106, (2005) 222-226.
60. M.A. Cortés-Jácome, J. Escobar, C. Ángeles-Chávez, E. López-Salinas, E. Romero, G. Ferrat, J.A. Toledo-Antonio. Highly Dispersed CoMoS Phase on Titania Nanotubes as Efficient HDS Catalysts. *Catal. Today* 130, (2008) 56-62.
61. I. Naboulsi, B. Lebeau, C.F. Linares Aponte, S. Brunet, M. Mallet, L. Michelin, M. Bonne, C. Carteret, J.L. Blin. Selective Direct Desulfurization Way (DDS) with CoMoS Supported Over Mesostructured Titania for the Deep Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal. A: Gen.* 563, (2018) 91-97.
62. J.A. Toledo-Antonio, M.A. Cortés-Jácome, C. Ángeles-Chávez, J. Escobar, M.C. Barrera, E. López-Salinas. *Appl. Catal. B: Env.* 90, (2009) 213-223.
63. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 14, (1998) 3160-3163.
64. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv. Mater.* 11:15, (1999) 1307-1311.
65. T. Kasuga. Formation of Titanium Oxide Nanotubes Using Chemical Treatments and Their Characteristic Properties. *Thin Solid Films* 496, (2006) 141-145.



66. D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh. The Effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *J. Mater. Chem.* 14, (2004) 3370-3377.
67. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications. *Adv. Mater.* 18, (2006) 2807-2824.
68. X. Chen, S.S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* 107:7, (2007) 2891-2959.
69. E. Morgado Jr, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, S.A. Araújo. A Study on the Structure and Thermal Stability of Titanate Nanotubes as a Function of Sodium Content. *Solid State Sci.* 8, (2006) 888-900.
70. C-K. Lee, C-C. Wang, M-D. Lyu, L-C. Juang, S-S. Liu, S-H. Hung. Effects of Sodium Content and Calcination Temperature on the Morphology, Structure and Photocatalytic Activity of Nanotubular Titanates. *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 562-569.
71. K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* 114, (2014) 9385-9454.
72. Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng. The Structure of Trititanate Nanotubes. *Acta Cryst. B*58, (2002) 587-593.
73. G.H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z.Y. Yuan, L.-M. Peng. Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 79, (2001) 3702-3704.
74. Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue. Microstructure and Formation Mechanism of Titanium Dioxide Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 365, (2002) 427-431.
75. W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes. A Study on the Growth and Structure of Titania Nanotubes. *J. Mater. Res.* 19:2, (2004) 417-422.

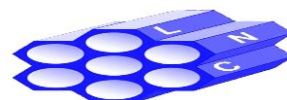


- 76.C. Guo, Y. Wu, X. Wang, B. Yang. Effect of the Support Calcination Temperature on Select Hydrodesulfurization of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported CoMo Catalysts. *J. Ener. Chem.* 22, (2013) 517-523.
- 77.E. Morgado Jr, J.L Zotin, M.A.S. de Abreu, D. de Oliveira-Rosas, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic. *Appl. Catal. A: Gen.* 357, (2009) 142-149.
- 78.R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, K. Jiratova. TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported NiW Hydrodesulfurization Catalysts: Characterization and Activity. *Appl. Surf. Sci.* 265, (2013) 309-316.
- 79.R.A. Ortega-Domínguez, J.A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, F. Garrido-Sánchez, J. escobar-Aguilar, S.A.I. Barri, D. Chadwick, T.E. Klimova. *J. Catal.* 329, (2015) 457-470.
- 80.J.C. Morales-Ortuño, R.A. Ortega-Domínguez, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi, T.E. Klimova. *Catal. Today* 271, (2016) 127-139.
- 81.H.Y. Zhu, Y. Lan, P. Gao, S.P. Ringer, Z.F. Zheng, D.Y. Song, J.C. Zhao. Phase Transitions Between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005) 6730-6736.
- 82.A. Sandoval, R. Zanella, T.E. Klimova. Titania Nanotubes Decorated with Anatase Nanocrystals as Support of Active and Stable Gold Catalysts for CO Oxidation. *Catal. Today* 282, (2017) 140-150.
- 83.G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina. Chapter 4 Catalyst Characterization: Characterization Techniques. *Catal. Today* 34, (1997) 307-327.
- 84.G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüts, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Second Completely Revised and Enlarged Edition. Volume 1.* Wiley-VCH Verlag. Germany. 2008.
- 85.G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catal. Today* 41, (1998) 207-219.

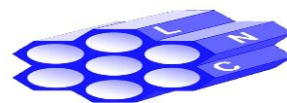




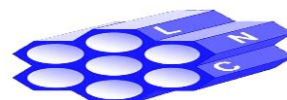
86. J.W. Niemantsverdriet. Spectroscopy in Catalysis an Introduction. Third Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH Verlag. The Netherlands. 2007.
87. G. Perego. Characterization of Heterogeneous Catalysts by X-ray Diffraction Techniques. Catal. Today 41, (1998) 251-259.
88. G. Kortüm. Reflectance Spectroscopy Principles, Methods, Applications. Springer Verlag New York Inc. 1969.
89. R. S. Weber. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. J. Catal. 151, (1995) 470-474.
90. R. López. R. Gómez. Band Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-Gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study. J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2012) 1-7.
91. J.R. Ferraro, K. Nakamoto. C.W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy. Second Edition. Elsevier. 2003.
92. E. Smith, G. Dent. Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach. John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
93. K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2009.
94. P.L. Gai, E.D. Boyes. Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis. Institute of Physics Publishing Ltd. 2003.
95. O. Y. Gutierrez, 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. 281, (2011) 50-62.
96. L. Torrente-Murciano, A.A. Lapkin, D. Chadwick. Synthesis of High Aspect Ratio Titanate Nanotubes. J. Mater. Chem. 20, (2010) 6484-6489.
97. J.A. Toledo-Antonio, M.A. Cortés-Jácome, S.L. Orozco-Cerros, E. Montiel-Palacios, R. Suárez-Parra, C. Ángeles-Chávez, J. Navarrete, E. López-



- Salinas. Assessing Optimal Photoactivity on Titania Nanotubes Using Different Annealing Temperatures. *Appl. Catal. B: Env.* 100, (2010) 47-54.
98. B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves. Alkali Metal Intercalated Titanate Nanotubes: A Vibrational Spectroscopy Study. *Vibrat. Spectr.* 55, (2011) 183-187.
99. S. Mozia, E. Borowiak-Palén, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski. Physico-Chemical Properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J. PhysChem Solids* 71, (2010) 263-272.
100. M.A. Cortés-Jácome, C. Ángeles-Chávez, M. Morales, E. López-Salinas. J.A. Toledo-Antonio. Evolution of Titania Nanotubes Supported  $WO_x$  Species by in situ Thermo Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Solid State Chem.* 180, (2010) 2682-2689.
101. S. Damyanova, A. Spojakina, 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.* 125 (1995) 257-269.
102. M.Laniecki, M. Malecka-Grycz, F. Domka. Water Gas Shift Reaction over Sulfided Molybdenum Catalysts. I. Alumina, Titania and Zirconia-Supported Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 125 (1995) 257-269.
103. K.V.R. Chary, T. Baskhar, K.K. Seela, K.S. Lakshmi, K.R. Reddy. Characterization and Reactivity of Molybdenum Oxide catalysts Supported on Anatase and Rutile Polymorphs of Titania. *Appl. Catal. A Gen.* 208 (2001) 291-305.
104. R. López-Cordero, A. López Agudo. Effect of Water Extraction on the Surface Properties of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 23-35.
105. R. López-Cordero, F.J. Gil-Llambias, A. López Agudo. Temperature Programmed Reduction and Zeta Potential Studies of the Structure of



- MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst Effect of the Impregnation pH and Molybdenum Loading. Appl. Catal. 74 (1991) 125-136.
106. D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova, J. Escobar-Aguilar, E. Rodríguez-Castellón, J.A. Cecilia, C. Morales-Ramírez. Catalytic Performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li(x) Formulations in DBT Hydrodesulfurization. Catal. Today 271 (2016) 35-44.
107. G. Mestl, T.K.K. Srinivasan. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. Catal. Rev. 40 (1998) 451-570.
108. A. Gajović, I. Friščić, M. Plodinec, D. Iveković. High Temperature Raman Spectroscopy of Titanate Nanotubes. J. Mol. Struct. 924-926 (2009) 183-191.
109. V. La Parola, G. Deganello, C.R. Tewell, A.M. Venezia. Structural Characterization of Silica Supported CoMo Catalysts by UV Raman Spectroscopy, XPS and X-ray Diffraction Techniques. Appl. Catal. A 235 (2002) 171-180.
110. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Derivatives over TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Sulfided Molybdenum Catalysts. Catal. Today 39 (1997) 21-32.



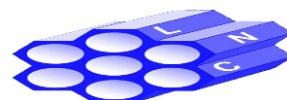
# ANEXO A

## 1.- Tarjeta JCPDS 47-0561 que corresponde a la especie $H_2Ti_3O_7$

47-0561		Wavelength= 1.5418					i				
H2Ti3O7		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Hydrogen Titanium Oxide		9.817	7	0	0	1	41.025	3	6	0	$\bar{3}$
		11.243	100	2	0	0	43.953	24	2	0	4
		13.395	4	2	0	$\bar{1}$	46.574	8	1	1	$\bar{4}$
		16.385	48	2	0	1	46.574	8	7	1	$\bar{1}$
		19.684	7	0	0	2	48.416	11	1	1	4
		20.704	1	2	0	2	48.416		0	2	0
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		22.625	3	4	0	0					
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		24.386	25	1	1	0					
Ref: Feist, T., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA. Dissertation. (1991)		24.660	10	2	0	2					
		25.977	2	1	1	$\bar{1}$					
		26.447	4	4	0	1					
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		26.936	3	4	0	2					
a: 16.023(2) b: 3.749(1) c: 9.191(1) A: 4.2739 C: 2.4616		29.281	7	3	1	0					
$\alpha$ : $\beta$ : 101.45(1) $\gamma$ : Z: 4 mp:		29.780	40	0	0	3					
Ref: Feist, T., Davies, P., J. Solid State Chem., 101, 275 (1992)		32.080	5	3	1	1					
		33.563	3	3	1	2					
		33.956	9	2	0	3					
		36.070	19	6	0	2					
Dx: 3.163 Dm: SS/FOM: F <sub>26</sub> = 12(0.038, 57)		37.635	4	6	0	1					
		37.964	4	1	1	3					
		39.705	2	5	1	2					
		39.705	1	1	1	3					
Prepared by solid state reaction. PSC: mC48. To replace 41-192.		40.073	4	0	0	4					
Mwt: 257.71. Volume[CD]: 541.12.											



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4



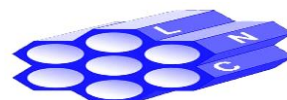
## 2.- Tarjeta JCPDS 84-1285 que corresponde a la especie de TiO<sub>2</sub> anatasa

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
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	62.112	27	2	1	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 4.99	62.692	113	2	0	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	68.767	48	1	1	6
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)	70.291	52	2	2	0
	74.067	5	1	0	7
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	75.055	79	2	1	5
a: 3.7848(3) b: c: 9.5124(12) A: C: 2.5133	76.038	21	3	0	1
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	78.669	1	2	0	6
Ref: Ibid.	80.756	4	0	0	8
	82.163	5	3	0	3
	82.680	39	2	2	4
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 202242	83.161	17	3	1	2

Peak height intensity. R-factor: 0.037. 02 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.

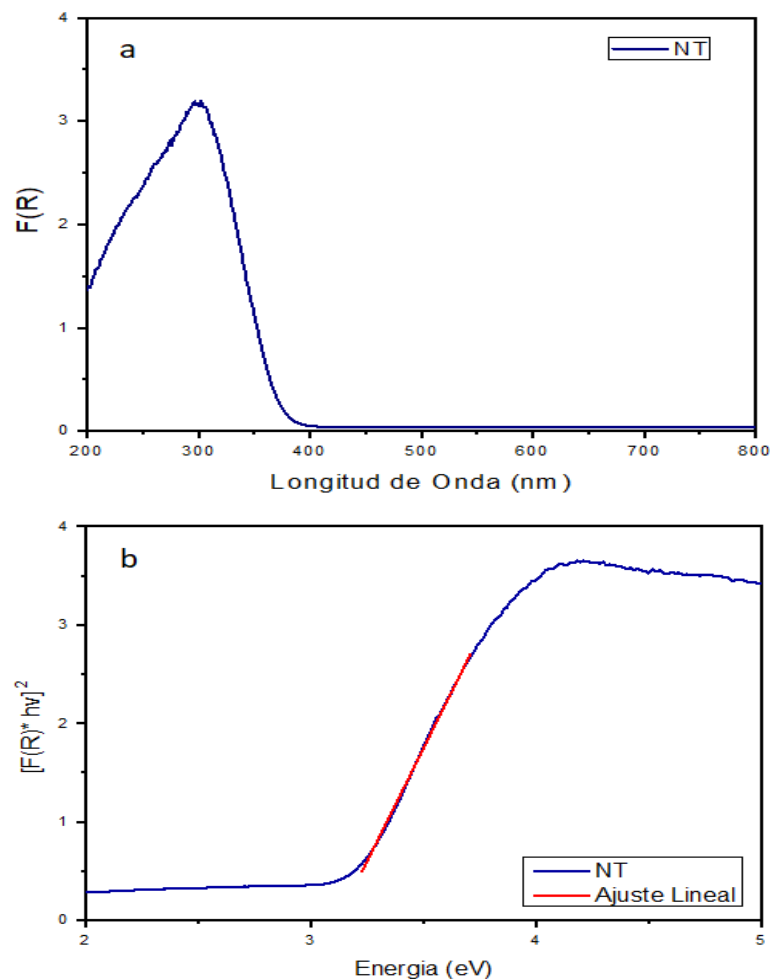


© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

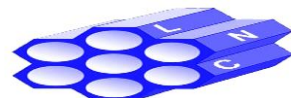


## ANEXO B. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BAND GAP ( $E_g$ )

Con base en los espectros de DRS UV-Vis obtenidos y como ejemplo tomando el correspondiente al soporte NT mostrado en la **Figura A.I (a)**, se calculó su valor de energía de Band Gap ( $E_g$ ). La función de Kubelka-Munk modificada puede ser obtenida al multiplicar el cuadrado del producto de  $F(R)$ , la constante de Planck y la frecuencia de la luz, donde, al graficar esta correlación como una función de la energía en eV como se aprecia en la **Figura A.I (b)** y posteriormente realizando un ajuste lineal sobre esta curva e interceptándola con el eje de las abscisas  $[F(r)*hv]^2=0$ , podemos de esta forma calcular el valor de  $E_g$ .



**Figura A.I.** (a) Espectro de DRS del soporte NT y (b) gráfica  $E_g$  vs  $[F(r)*hv]^2$ .



## ANEXO C. CÁLCULO DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO

Para el cálculo del consumo de  $H_2$ , se consideró la composición nominal de los catalizadores (12% en peso como  $MoO_3$  y 3% en peso como  $NiO$ ). A continuación, se muestran los cálculos efectuados de la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesaria para la reducción de las especies metálicas en estado oxidado.

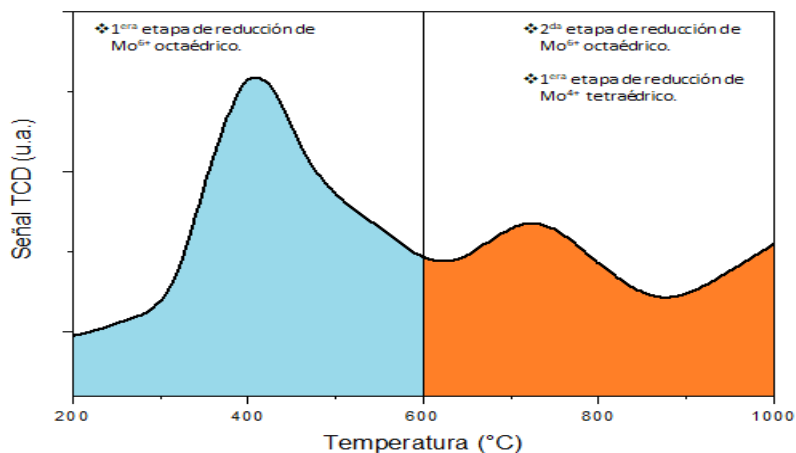
$$(0.12 \text{ g } MoO_3) \frac{(1 \text{ mol } MoO_3)}{(143.94 \text{ g } MoO_3)} \frac{(3 \text{ mol } H_2)}{(1 \text{ mol } MoO_3)} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2$$

$$(0.03 \text{ g } NiO) \frac{(1 \text{ mol } NiO)}{(74.6 \text{ g } NiO)} \frac{(1 \text{ mol } H_2)}{(1 \text{ mol } NiO)} = 4.02 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

Así entonces, el consumo total de hidrógeno teórico sería de:

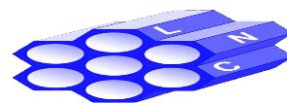
$$(2.90 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2) \frac{(22,400 \text{ ml } H_2)}{(1 \text{ mol } H_2)} = 65.03 \text{ ml } H_2$$

Por otra parte, el consumo de  $H_2$  experimental fue estimado al integrar el área bajo la curva en el software asociado al equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics donde se realizaron las pruebas de TPR. En la **Figura A.2** se muestra un ejemplo llevado a cabo en dos pasos: de 200 - 600°C y de 600 - 1000°C



**Figura A.2.** Termograma de reducción del catalizador NiMo/NT.

Finalmente, se estimó el grado de reducción ( $\alpha$ ) utilizando la ecuación **5.10**, para todos los catalizadores de NiMo y sus correspondientes soportes.





## Exotic Nanostructured Titania Supports for Deep Hydrodesulfurization Catalysts: Are They Better Than the Conventional Ones?

Luis Jorge Rodríguez Castillo<sup>1</sup> · Luis Escobar Alarcón<sup>2</sup> · Tatiana E. Klimova<sup>1</sup>

Published online: 6 March 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

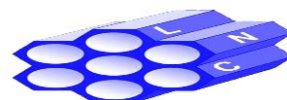
### Abstract

In the present work, we compared the hydrodesulfurization (HDS) behavior of NiMo catalysts supported on titania-based nanomaterials (hydrogen titanate nanotubes and nanotubes decorated with anatase nanocrystals), with that of the reference NiMo/ $\gamma$ -alumina and NiMo/TiO<sub>2</sub> samples. Supports and calcined catalysts were characterized by nitrogen physisorption, powder XRD, UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy, temperature-programmed reduction, scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The sulfided catalysts were characterized by HRTEM and evaluated in the HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). In the hydrodesulfurization of DBT, all catalysts supported on nanostructured titania materials showed similar activity as the NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference. However, their selectivity towards the hydrogenation pathway of the reaction was significantly higher than that of the alumina-supported reference. In the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT, activities of the synthesized NiMo catalysts supported on titania-based nanomaterials were about 50% superior to that of the NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference. This is an interesting result, since the majority of the conventional NiMo or CoMo catalysts are significantly more active for the elimination of DBT than of the sterically-hindered 4,6-DMDBT. The presence of small titania anatase crystallites in the nanostructured supports had a slight positive effect on the catalytic activity of the NiMo catalysts in HDS of 4,6-DMDBT, and a more noticeable effect on an increase in their hydrogenation ability (production of larger amounts of methylcyclohexyltoluene in the products).

✉ Tatiana E. Klimova  
klimova@unam.mx; tklimova@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratorio de Nanocatálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510 Mexico, Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Apdo. Postal 18-1027, 11801 Mexico, Mexico



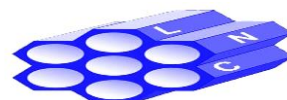


## CONGRESOS

**L.J. Rodríguez Castillo**, Tatiana E. Klimova, “*Exotic nanostructured titania supports for deep HDS catalysts: Are they better than the conventional ones?*” International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2019). Mazatlán, Sinaloa (2019).

**L.J. Rodríguez Castillo**, Tatiana E. Klimova, “*Exotic nanostructured titania supports for deep HDS catalysts: Are they better than the conventional ones?*” VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis Villahermosa, Tabasco (2019).

Tatiana E. Klimova, **Luis Jorge Rodríguez-Castillo**, Luis Escobar- Alarcon, Rodolfo Ruiz-Trejo “*NiMo Hydrodesulfurization Catalysts Supported on Nanostructured Titania Materials*”. Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk Symposium at the XXIX International Materials Research Congress (IMRC) Cancún, Mexico from August 15th to 20th, 2021.





**ISAHOF**

MAZATLÁN, MEXICO JUNE 9-12, 2019

**The Organizing Committee of the  
ISAHOF-2019**

**International Symposium on Advances in  
Hydroprocessing of Oil Fractions**

**Certifies that**

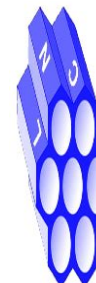
**LUIS JORGE RODRÍGUEZ-CASTILLO,  
TATIANA E. KLIMOVA**

**Contributed with the poster paper**

**“Exotic nanostructured titania supports for deep HDS catalysts:  
Are they better than the conventional ones?”**



**DR. JORGE ANCHEYTA  
CHAIRMAN**



**LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS**

**VII** CONGRESO INTERNACIONAL

**XVI** CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS



La Academia de Catálisis A.C. y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, otorgan la presente:

# CONSTANCIA

A:

Luis Jorge Rodríguez-Castillo, Tatiana E. Klimova

Por la presentación del trabajo:

*Exotic nanostructured titania supports for deep HDS catalysts: Are they better than the conventional ones?*

durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 10 al 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa, Tabasco.

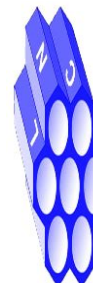


Academia de Catálisis A.C.

Dr. Rodolfo Zanella Specia  
*Presidente de la Academia de Catálisis*

Dr. José Escobar Aguilar  
*Presidente del Comité Científico*

Dr. José Gpe. Pacheco Sosa  
*Presidente del Comité Organizador*



LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS



August 2021

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Tatiana Klimova, Luis Jorge Rodriguez-Castillo, Luis Escobar-Alarcon, Rodolfo Ruiz-Trejo* presented the contribution: **NiMo HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS SUPPORTED ON NANOSTRUCTURED TITANIA MATERIALS** as **Poster** modality, in the *A8. Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk* Symposium at the **XXIX International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 15th to 20th, 2021.

Sincerely,

**Patricia del Carmen Zambrano Robledo**  
*President*



SAB- P027

