



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE ALGUNOS MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS EN HIDRODESULFURACIÓN**

TESIS

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

PRESENTA:

RODRIGO IVÁN MOLINA PÉREZ

TUTOR

TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA



MÉXICO, D.F.

2023



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: Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

VOCAL: Profesor: Valle Arizmendi Leticia

SECRETARIO: Profesor: Álvarez Maciel Carlos

1er. SUPLENTE: Profesor: Rodríguez Castañeda Ileana

2° SUPLENTE: Profesor: Janssen Camiel Herman Cornelis

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS (LAB. 222-E), EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

SUSTENTANTE (S):

RODRIGO IVÁN MOLINA PÉREZ

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos institucionales por el apoyo al presente trabajo:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la institución que me formó académicamente y me brindó una formación integral.

A la Facultad de Química por permitirme el uso de sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto y por las grandes experiencias que viví dentro y fuera de sus salones de clase.

Al Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” de la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo otorgado para el desarrollo de la presente investigación.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-114121.

Agradecimientos personales:

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por aceptar mi estancia en el laboratorio de nanocatálisis y apoyarme con su amplia experiencia en el área. Muchas gracias por la gran asesoría y por su apoyo a lo largo de la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado, Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, M. en I. Leticia Valle Arizmendi, Ing. Carlos Álvarez Maciel, Ing. Ileana Rodríguez Castañeda y Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, por sus significativas aportaciones en la revisión de este trabajo de investigación.

A mis padres por brindarme su apoyo incondicional y la motivación que necesito para alcanzar mis metas.

Agradecimientos por la asistencia técnica:

Al I.Q. Rafael Iván Puente Lee (USAII-UNAM), por la ayuda brindada en el análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna (USAII-UNAM), por los análisis de difracción de rayos X y la facilitación de las tarjetas JCPDS.

A Daniel Pérez (FQ-UNAM), Héctor Molina (FQ-UNAM) y Alejandro Suarez (FQ-UNAM) por su apoyo, orientación y consejos en la realización de este trabajo.

DEDICATORIAS

Este trabajo se lo dedico a todas las personas importantes en mi vida comenzando por mis padres Rocío Pérez y Clemente Molina, gracias por su amor, por sus consejos, educarme y brindarme todas las herramientas tenían a su disposición para que yo pudiera superarme cada vez más, sin ellos no habría sido capaz de llegar hasta donde me encuentro en este momento.

Gracias por confiar en mí a pesar de que en ocasiones ni siquiera yo entiendo que estoy haciendo, por inspirarme a perseguir mis sueños y por siempre apoyarme de todas las maneras en las que les es posible. Todo se lo debo a ellos y siempre les estaré infinitamente agradecidos. Los amo.

A mi familia que ha sido parte muy importante en mi desarrollo, les estoy muy agradecido por su apoyo, por acompañarme en mis aventuras y por tantas alegrías que hemos pasado juntos.

A mis amigos que conocí a lo largo de la carrera, tanto para los que aún conservo como para los que fui perdiendo en el camino por diferentes tipos de razones, les estoy muy agradecido por todas las clases que compartimos, las tardes de juegos de mesa, las caminatas o las comidas que compartimos; todos esos momentos volvieron increíble mi estancia en la facultad.

A Sylvi con la que he llegado a tener una amistad muy peculiar, pero en la que sabemos que sin importar lo que pase podemos contar con el otro, gracias porque en estos últimos años te has convertido en mi mayor confidente y la persona en quien más confío. No estoy seguro de que deparé el futuro, pero espero que nuestra amistad dure por muchos años más.

A Alonsito por compartir clases conmigo desde primer semestre, a pesar de que al principio ni nos conocíamos en los semestres posteriores nos volvimos más cercanos, de las pocas personas con las que compartí al menos una clase todos los semestres durante la carrera.

A Lalo por ser una de las personas que más paciencia me tuvo en la carrera, aunque a veces podíamos llegar a tener desacuerdos, trabajando en equipo podíamos confiar en que las cosas saldrían bien.

A Oscar porque a pesar de desaparecer por temporadas, siempre estuvo ahí cada que le necesitaba, siempre me hace reír con sus ocurrencias y pasar un buen momento. Gracias por siempre motivarme a superarme y colocarme en situaciones fuera de mi zona de confort.

A Arlet, Betty y Teno con los que a pesar de no tener tanto contacto sé que siempre puedo confiar con ellos y agradezco enormemente su presencia en mi vida.

A Elena, Mafer, Ding y Surim por ayudarme tanto cuando llegue a la universidad, ser unos muy buenos amigos, los mejores roomies, por todas las aventuras que pasamos juntos, gracias por tantas comidas y horas de diversión que compartimos.

Finalmente, gracias a Sylvi y Paolo por su apoyo, paciencia y constante motivación durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco Teórico.....	4
2.1 El petróleo	4
2.2 Proceso de refinación.....	6
2.3 Hidrotratamiento	9
2.4 Hidrodesulfuración.....	10
2.5 Mecanismo de reacción de la HDS.....	11
2.6 Catalizadores para HDS.	13
2.6.1 Fase activa y promotor de los catalizadores para HDS	14
2.6.2 Soportes de catalizadores para HDS	16
2.6.2.1 Catalizadores soportados en alúmina	16
2.6.2.2 Catalizadores soportados en titania.....	19
2.6.2.3 Catalizadores soportados en materiales mesoporosos de sílice	21
2.6.2.4 Catalizadores soportados en nanoestructuras de carbono	24
2.6.2.5 Catalizadores soportados en materiales nanoestructurados	25
Capítulo 3. Objetivos	27
3.1 Objetivo general.....	27
3.2 Objetivos particulares	27
Capítulo 4. Procedimiento experimental.....	29
4.1 Síntesis de los soportes	30
4.1.1 Síntesis de γ -Al ₂ O ₃	30
4.1.2 Síntesis de nanotubos de titania	31
4.1.3 Incorporación de la nanoestructura 2D de carbono al soporte de alúmina.....	32
4.1.4 Incorporación de carbono 2D al soporte de titania.....	34
4.1.5 Síntesis de SBA-15	35
4.1.6 Síntesis de soportes de SBA-15 con 3 % y 6 % de Nb ₂ O ₅	37
4.2 Síntesis de los catalizadores	37
4.3 Caracterización de los catalizadores	40
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	40
4.3.2 Difracción por rayos X de polvos (P-XRD).....	43
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	44
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	45

4.4	Determinación de actividad catalítica.....	45
4.4.1	Activación del catalizador.....	45
4.4.2	Reacción de HDS.....	47
Capítulo 5.	Resultados y Discusión	50
5.1	Caracterización de los catalizadores	50
5.1.1	Fisorción de nitrógeno	50
5.1.2	Difracción de rayos X de polvos (P-XRD)	57
5.1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	60
5.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	64
5.3	Evaluación de la actividad catalítica	69
5.3.1	Hidrosulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en alúmina.	71
5.3.2	Hidrosulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en titania.	73
5.3.3	Hidrosulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en SBA-15.....	75
Capítulo 6.	Conclusiones.....	79
Capítulo 7.	Referencias	81
Anexos	89
Anexo A.	Cálculos fisorción de nitrógeno.....	90
Anexo B.	Fichas de rayos X (JCPDS).....	92
Anexo C.	Cálculos HRTEM.	95
Anexo D.	Cálculo de las ecuaciones de las contantes de reacción.	96

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del petróleo en función de su densidad en °API [17].	5
Tabla 2. Características de los crudos en México [2].	5
Tabla 3. Parámetros de operación para diferentes materias primas [27].	10
Tabla 4. Tabla comparativa de las propiedades de los nanobastones de alúmina.	18
Tabla 5. Resultados obtenidos del proceso de HDS del 4,6-DMDBT y DBT en un reactor con T =320 °C, P =5.5 MPa y 1000 rpm.	19
Tabla 6. Tabla comparativa de las propiedades de los materiales de titanía.	20
Tabla 7. Resultados obtenidos del proceso de HDS de compuestos orgánicos en un reactor con T =320 °C, P =5.5 MPa y 1000 rpm.	21
Tabla 8. Comparación de los catalizadores con soportes de nanopartículas de sílice mesoporosas (MSN).	23
Tabla 9. Volúmenes de impregnación de los soportes.	38
Tabla 10. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.	57
Tabla 11. Composición química de los catalizadores.	61
Tabla 12. Valores promedio de longitud y apilamiento de partículas de MoS ₂ en cada catalizador.	69
Tabla 13. Desempeño de los catalizadores soportados en alúmina en la HDS de DBT.	73
Tabla 14. Desempeño de los catalizadores de NiMo soportados en materiales de Titanía en la HDS de DBT.	75
Tabla 15. Desempeño de los catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 en la HDS de DBT.	77
Tabla 16. Valores obtenidos para la constante de consumo total de DBT en la reacción de HDS ($k_1 + k_2$) y la fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos (f_{Mo}) para los diferentes catalizadores evaluados.	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Producción de petróleo crudo [miles de barriles por día] en México durante el 2018 [2].	6
Figura 2. Esquema del proceso de refinación [21].	7
FIGURA 3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE HDS DE DBT.	12
Figura 4. Curva de actividad de los sulfuros de diferentes metales de transición para la conversión de la molécula de DBT en la reacción de HDS [31].	15
Figura 5 Relación del peso molecular contra diámetro y longitud de los nanobastones [42].	17
Figura 6. Micrografía TEM de Al-nR-1 [42].	18
Figura 7. Diagrama general del desarrollo experimental. (síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores).	29
Figura 8. Rampas de temperatura de calcinación de alúmina.	30
Figura 9. Equipo autoclave armado.	31
Figura 10. Rampa de calcinación de nanotubos de titania.	32
Figura 11. Alúmina modificada con carbono 2D filtrada al vacío.	33
Figura 12. Rampas de temperatura de calcinación de alúmina modificada con carbono 2D.	34
Figura 13. Rampas de temperatura de calcinación de TG.	35
Figura 14. SBA-15 sintetizado [34].	36
Figura 15. Rampas de temperatura de calcinación de SBA-15.	36
Figura 16. Disolución de heptamolibdato de amonio con nitrato de níquel.	38
Figura 17. Soporte nt impregnado con la disolución de sales precursoras.	38
Figura 18. Rampas de temperatura calcinación de los catalizadores soportados en alúmina y titania.	39
Figura 19. Rampas de temperatura de calcinación de los catalizadores soportados en SBA-15.	39
Figura 20. Catalizadores calcinados.	40
Figura 21. Modelos de poros [75].	41
Figura 22. Tipos de poros [75].	41
Figura 23. Clasificación de isotermas según la IUPAC [74].	42
FIGURA 24. TIPOS DE HISTÉRESIS SEGÚN LA IUPAC[75].	43
Figura 25 Difracción de rayos X en la estructura cristalina de un material [80]	44
Figura 26 Reactor en forma de "U" y controlador de temperatura marca ENSA.	46
Figura 27. Rampas de temperatura de la sulfuración.	46
Figura 28. Catalizador NMNT sin sulfurar.	4-47
Figura 29. Catalizador NMNT sulfurado.	4-47
Figura 30. Preparación de la disolución de DBT.	47

Figura 31. Reactor batch y su instrumentación: a) Manómetro, b) Manta de calentamiento, c) Toma muestra, d) Recirculador de agua, e) Controlador de temperatura.	48
Figura 32. Cromatógrafo de gases Agilent 6890.	49
Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales con soporte de alúmina. A) Soportes y B) Catalizadores de NiMo.....	51
Figura 34. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales con soporte de titania. A) Soportes y B) Catalizadores de NiMo.....	52
Figura 35. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales con soporte de SBA-15. A) Soportes y B) Catalizadores de NiMo [34].	52
Figura 36. Distribuciones de tamaño de poro de los soportes de alúmina. A) Adsorción y B) Desorción.	53
Figura 37. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores soportados en materiales de alúmina. A) Adsorción y B) Desorción.	54
Figura 38. Distribuciones de tamaño de poro de los soportes de titania. A) Adsorción y B) Desorción.	54
Figura 39. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores soportados en materiales con titania. A) Adsorción y B) Desorción.	55
Figura 40. Distribución de tamaño de poro de los soportes de SBA-15. A) Adsorción y B) Desorción [34].	55
Figura 41. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores soportados en materiales SBA-15. A) Adsorción y B) Desorción [34].	56
Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en materiales de alúmina.	58
Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en materiales de titania.	59
Figura 44. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en materiales de la familia SBA-15. * Fase cristalina de NiMoO ₄ (La tarjeta PDF 45-0142) Obtenida de [34].	60
Figura 45. Mapeo de metales depositados en catalizadores bimetálicos: A) NMA y B) NMAG.	61
Figura 46. Mapeo de metales depositados en catalizadores bimetálicos: A) NMT y B) NMTG.	62
Figura 47. A) Micrografía del soporte SBA-15; Mapeo de Nb en los soportes: B) SBA3Nb y C) SBA6Nb. Obtenida y adaptada de [34].	62
Figura 48. Micrografía del catalizador NMA.	63
Figura 49. Micrografía del catalizador NMAG.	63
Figura 50. Micrografía del catalizador NMNT.	63
Figura 51. Micrografía del catalizador NMTG.	63

Figura 52. Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados: A) NMA, B) NMAG.	64
Figura 53 Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados: C) NMNT, D) NMTG.	65
Figura 54. Distribución de la longitud de los cristales de MoS ₂ en los catalizadores soportados en materiales de alúmina y titania.	66
Figura 55. Distribución de la longitud de los cristales de MoS ₂ en los catalizadores soportados en materiales de la familia SBA-15 [34].	66
Figura 56. Distribución de apilamiento de los cristales MoS ₂ en los catalizadores soportados en materiales de alúmina y titania.	67
Figura 57. Distribución de apilamiento de los cristales MoS ₂ en los catalizadores soportados en materiales SBA-15 [34].	68
Figura 58. Mecanismo de hidrodesulfuración de DBT. DBT, dibenzotiofeno; BF, bifenilo; CHB, ciclohexilbenceno; DCH, dicitclohexilo.	70
Figura 59. Composiciones de productos y reactivos obtenidas durante la reacción de HDS de DBT utilizando catalizadores soportados en alúmina.	72
Figura 60. Comparación de conversiones de DBT obtenidas en las reacciones de HDS con los catalizadores soportados en alúmina.	72
Figura 61. Composiciones de productos y reactivos obtenidas durante la reacción de HDS de DBT utilizando catalizadores soportados en titania.	74
Figura 62. Comparación de conversiones de DBT obtenidas en la reacción de HDS con los catalizadores soportados en titania.	74
Figura 63. Composiciones de productos y reactivos obtenidas durante la reacción de HDS de DBT utilizando catalizadores soportados en SBA-15.	76
Figura 64. Conversiones de DBT obtenidas en la reacción de HDS con los catalizadores soportados en SBA-15.	77

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
°API	Grados API; Densidad relativa del petróleo presentada por American Petroleum Institute
AG	Soporte de alúmina modificada con 2% de un material nanoestructurado en dos dimensiones de carbono
DBT	Dibenzotiofeno
DSD	Desulfuración directa
gr. esp.	Gravedad específica
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés: High Resolution Transmission Electron Microscopy)
MSN	Nanopartículas de sílice mesoporosa
NMA	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en gamma alúmina
NMAG	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en alúmina modificada con 2% de un material nanoestructurado en dos dimensiones de carbono
NMSBA	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en sílice mesoporosa (SBA-15)
NMSBA3Nb	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en sílice mesoporosa modificada con 3% de Niobio
NMSBA6Nb	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en sílice mesoporosa modificada con 6% de Niobio
NMT	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en nanotubos de titania
NMTG	Catalizador de Mo promovido por Ni soportado en nanotubos de titania modificada con 2% de un material nanoestructurado en dos dimensiones de carbono
NT	Soporte de nanotubos de titania

P-XRD	Difracción de rayos X de polvos (por sus siglas en inglés: Powder X-Ray Diffraction)
SBA-15	Soporte de sílice mesoporosa (SBA-15)
SBA3Nb	Soporte de sílice mesoporosa modificada con 3% de Niobio
SBA6Nb	Soporte de sílice mesoporosa modificada con 6% de Niobio
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con análisis química por la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
TG	Soporte de nanotubos de titania modificada con 2% de un material nanoestructurado en dos dimensiones de carbono
γ -Al ₂ O ₃	Soporte de gamma alúmina

Capítulo 1. Introducción

Con el paso de los años, los yacimientos de crudo se han explotado principalmente para la obtención de combustibles. Según las estadísticas brindadas por el banco mundial del año 2015, el 79.68 % del consumo de energía en el mundo procede de combustibles fósiles [1]. Por lo tanto, en la actualidad el petróleo y sus derivados siguen siendo la principal fuente de energía a nivel mundial, ya que, aunque la tendencia mundial indica un claro aumento en la implementación de otras fuentes de energía, la realidad es que en países como México, aún se estima que el 90 % del consumo nacional procede de combustibles fósiles.

El crudo se puede clasificar según el sistema API en superligeros ($^{\circ}\text{API} > 39$), ligeros ($^{\circ}\text{API} > 30$), pesados ($^{\circ}\text{API} > 10$) y extrapesados ($^{\circ}\text{API} < 10$). Mientras mayor sea el valor de grados API, significa que el crudo contiene una mayor cantidad de fracciones ligeras y una menor cantidad de compuestos pesados, lo que implica que requieren de un menor tratamiento y recibe un mayor valor en el mercado. En México, más de la mitad de las reservas nacionales se clasifican como pesadas y extrapesadas. Un ejemplo es el crudo Maya, con $^{\circ}\text{API}$ de ~ 21 , representa más de la mitad de la producción nacional [2], por lo que frente a esta problemática es mayor el interés por la implementación de mejores catalizadores que permitan la reducción de los agentes contaminantes producidos por las reacciones de combustión de los derivados del petróleo.

Los contaminantes que más se desean evitar en los combustibles son el azufre y el nitrógeno, debido a que ambos son los responsables de la acidificación del medio ambiente. Concretamente, el azufre en forma de SO_x ($x = 2$ y 3) puede ser transportado a largas distancias en la atmósfera, lo que puede provocar enfermedades respiratorias y la mortalidad derivada de ellas con la exposición humana.

Los óxidos de azufre actúan como precursores de los ácidos sulfúrico y sulfuroso, que se puede condensar como niebla o lluvia ácida. También el exceso de azufre en los combustibles puede provocar el envenenamiento de los convertidores catalíticos de los automóviles que tienen como componente activo algunos metales nobles (Pt y Pd). Sin mencionar que los efectos adversos no sólo son para el ambiente y los consumidores, sino

que también puede provocar afectaciones en la industria química como la corrosión en las tuberías de transporte de derivados del petróleo.

La fabricación de combustibles con bajo contenido de azufre implica mejorar los procesos de depuración a los que son sometidos los productos intermedios de la refinación del petróleo, de los cuales, el más importante para reducir el contenido de azufre es la hidrosulfuración (HDS) que involucra la hidrogenación catalítica de las fracciones intermedias de la refinación, bajo condiciones de alta presión y altas temperaturas, en presencia de catalizadores sólidos.

La norma mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005) limita el contenido de azufre en la producción de diesel a 15 ppm en todo el país desde septiembre de 2009 [3]. En consecuencia, se tuvieron que realizar cambios en los métodos de producción que se acostumbraban, con el propósito de alcanzar y cumplir las normas cada vez más estrictas respecto al contenido de azufre en combustibles. Para resolver estos problemas y lograr las nuevas conversiones establecidas por las normas se plantearon cuatro estrategias:

1. Modificar las condiciones de operación, trabajar a mayores temperaturas y presiones. Sin embargo, estas opciones representan una gran inversión de capital, y eventualmente dejarán de ser suficientes.
2. Modificar el diseño del proceso y del reactor. El problema es que los procesos ya están establecidos para satisfacer ciertas necesidades y dependiendo de la flexibilidad del sistema, las modificaciones pueden acarrear consecuencias monetarias como es el incumplimiento en la producción.
3. Desarrollar nuevas tecnologías, como colocar algún sistema para reducir la concentración de azufre adicional al proceso. El principal problema que presenta esta opción es que requiere una inversión de capital adicional, además de que requiere espacio en la planta para instalar los equipos que se requieran.
4. El estudio de nuevos catalizadores que nos permitan satisfacer la necesidad de producir diesel de ultra bajo contenido de azufre. Debido a los problemas que presentan las otras opciones, se llegó a la conclusión de que la solución sería el desarrollo de nuevos catalizadores más activos que los que son utilizados en la industria actualmente.

Las investigaciones para el desarrollo de mejores catalizadores tomaron tres enfoques principalmente:

- (I) Modificar la fase activa (el promotor principalmente).

Los catalizadores de Mo/W y promovidos por Ni/Co son las especies activas predilectas para las reacciones de HDS, los cuales son principalmente soportados en la γ -alúmina debido a su comportamiento mecánico y estructural [4]. Estos catalizadores presentan una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos tiofénicos, benzo- y dibenzotiofénicos no refractarios. Sin embargo, su actividad es muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios.

El promotor tiene un papel importante ya que se ha notado que los catalizadores con níquel son una mejor opción para la hidrosulfuración de una mezcla de dibenzotiofenos sustituidos, mientras que los que utilizan cobalto son los mejores para

la conversión de compuestos orgánicos sulfurados de menor tamaño que el dibenzotiofeno sin sustituir [4]–[7].

También se sabe que los catalizadores con Ni hidrogenan mejor que los promovidos con Co, y que los que utilizan Co sufren menos inhibiciones por aromáticos y H₂S que los que utilizan Ni, lo que los hace superiores en la desulfuración práctica.

(II) Estudiar nuevos aditivos a catalizadores convencionales.

El uso de algunos aditivos (P, B, F, etc.) [8], [9] o de metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.) [10]–[12] también aumenta la habilidad hidrogenante del catalizador.

(III) Estudiar nuevos soportes.

El soporte es el encargado del grado de dispersión de la fase activa, así como también afecta en el número de sitios activos que se tendrán disponibles ya sean ácidos o básicos de diferentes tipos, su naturaleza química, propiedades texturales. Todas estas propiedades están relacionadas con la eficiencia y selectividad que el catalizador puede permitir, por lo que es importante encontrar catalizadores que nos ofrezcan mejores resultados que los obtenidos con el soporte tradicional de γ -alúmina.

En los últimos años se han investigado a profundidad nuevos soportes, encontrando que entre los soportes más apropiados están los materiales nanoestructurados de sílice, como es SBA-15, MCM-41, SBA-16 ó modificaciones con diferentes óxidos metálicos, diferentes nanoestructuras de carbono, nanomateriales 1D de titania y alúmina. En varios casos se ha encontrado que el desempeño catalítico de los catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados se diferencia del comportamiento de los catalizadores soportados en materiales convencionales (alúmina, sílice, titania).

En este trabajo de tesis, se expondrá un análisis detallado de la recopilación de artículos de los últimos diez años que proponen nuevas ideas de soportes que se podrían utilizar en el proceso de hidrodeshulfuración profunda, enfocado principalmente en el comportamiento de los catalizadores que utilizan materiales nanoestructurados comparándolos con materiales convencionales.

Posteriormente, se estudiará el efecto de adicionar una nanoestructura bidimensional de carbono al soporte tradicional de alúmina y a un soporte de nanotubos de titania en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. Finalmente, también se evaluará el desempeño de catalizadores soportados en materiales mesoporosos SBA-15 modificados con distintas cargas de óxido de niobio en la reacción de HDS de DBT.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 El petróleo

La palabra petróleo proviene del griego *πετρέλαιον*, que significa “aceite de roca” [13]. El petróleo es una mezcla de hidrocarburos en estado gaseoso, líquido y sólido que se encuentran en depósitos subterráneos de la corteza terrestre denominados yacimientos.

El proceso de formación del petróleo consta de varias etapas. En primer lugar, se requiere la formación de enormes depósitos de microorganismos y plantas en el fondo de unas aguas sin turbulencia que faciliten su deposición y eviten que puedan llegar a erosionarse. Los lugares predilectos para que se pueda llevar a cabo la formación de hidrocarburos son las zonas deltaicas o lacustres con vegetación continental o aguas marinas someras ricas en plancton. La formación de los hidrocarburos es un proceso geológico largo y lento, que se produce en consecuencia de la extinción de una gran cantidad de especies de seres vivos del planeta [14].

La composición típica del petróleo es de 83 a 87 % de carbono, de 10 a 14 % de hidrógeno, el resto corresponde principalmente a átomos como el azufre, nitrógeno, oxígeno o metales, a los cuales se les denomina heteroátomos [15]. Sin embargo, la proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo varía según el yacimiento y la profundidad de la que ha sido extraído.

El American Petroleum Institute (API) clasificó el petróleo según la densidad en grados API (°API). Los grados de API dan una idea de las características de la mezcla. Los grados °API se refieren a la densidad a 60 °F (15.6 °C). Su relación con la gravedad específica viene dada por la siguiente expresión [16]:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{gr. esp.} - 131.5$$

Si el número de grados API es pequeño, los productos ligeros que se pueden obtener a partir de un volumen definido son menores en comparación con un crudo de mayor densidad. Como los productos ligeros son los de mayor valor (como el queroseno y la gasolina), los crudos con mayor número de grados API son los más valiosos.

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO EN FUNCIÓN DE SU DENSIDAD EN °API [17].

Clasificación	Densidad (°API)	Densidad (g/cm³)
Súper ligero	> 39	< 0.83
Ligero	39 – 31.1	0.83 – 0.87
Mediano	31.1 – 22.3	0.87 – 0.92
Pesado	22.3 – 10	0.92 – 1.0
Extrapesado	< 10	> 1.0

Los compuestos con heteroátomos en su estructura, a pesar de encontrarse en pequeñas cantidades en comparación con los hidrocarburos (compuestos exclusivamente de carbono e hidrógeno) son indeseables y deben ser removidos en el proceso de refinación del crudo, debido a los efectos negativos que pueden provocar durante los procesos de refinación del petróleo y en su posterior uso [18].

La remoción de los heteroátomos del petróleo tiene como objetivos [17]:

1. Reducir o minimizar la corrosión en los equipos empleados en la refinación, manejo o almacenamiento de los productos obtenidos.
2. Cumplir con las especificaciones ambientales que los países establecen y elaborar productos con un olor y color aceptables.
3. Incrementar la calidad de los combustibles mejorando sus características de combustión (octanaje, índice de cetano, etc. según corresponda).
4. Evitar el envenenamiento del catalizador en procesos subsecuentes durante la refinación del petróleo.

En México, existen diferentes tipos de crudo que se nombran según la región donde es extraído, los cuales cuentan con distintas propiedades como los grados API y el porcentaje en peso de azufre. Es posible identificar tres tipos de crudo: el Olmeca, el Istmo y el Maya (Tabla 2, Figura 1). De estos tres, el Olmeca es el de mayor calidad, sin embargo, el Maya es el que se puede encontrar en mayor proporción, siendo éste el que cuenta con una menor calidad.

TABLA 2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS EN MÉXICO [2].

Tipo de Crudo	Olmeca	Istmo	Maya
Clasificación	Súper ligero	Ligero	Pesado
°API	38	33	22
Azufre (ppm)	9800	14300	36000
Níquel (ppm)	0.77	9.70	56.70
Vanadio (ppm)	4.96	44.00	271.40
Nitrógeno (ppm)	700	1500	3000

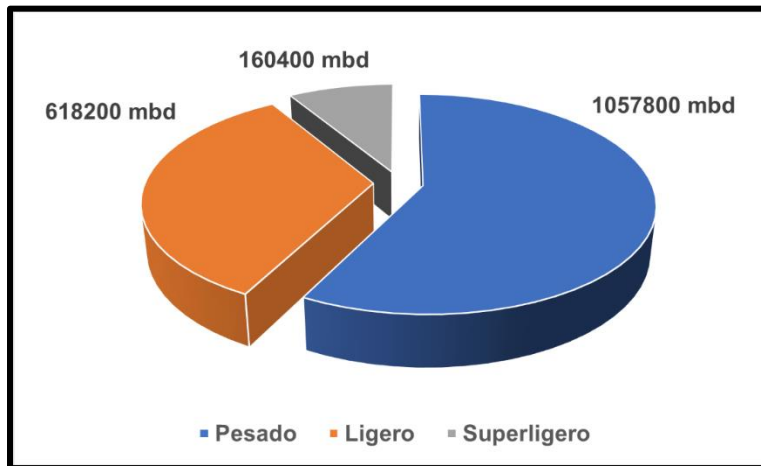


FIGURA 1 PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO CRUDO [MILES DE BARRILES POR DÍA] EN MÉXICO DURANTE EL 2018 [2].

2.2 Proceso de refinación

La refinación es el conjunto de procesos con los que el petróleo crudo se transforma en productos de uso comercial, ver Figura 2 [19]. El primer proceso que se lleva a cabo es la destilación atmosférica, en la cual se separan las fracciones ligeras, medianas y pesadas del petróleo gracias a sus diferencias en punto de ebullición. Los productos que normalmente se obtienen son:

- Gas amargo (ácido sulfúrico, dióxido de carbono, metano y vapor de agua): Se junta con la corriente de despunte, después son enviados a tanques de almacenamiento, posteriormente son tratados para reducir su contenido de azufre.
- Gas licuado (etano, propano, butano e isobutano)
- Gasolina (hidrocarburos alifáticos ligeros)
- Naftas (el resto de las fracciones ligeras)
- Destilados intermedios (querosenos, turbosinas y diesel)
- Gasóleos (parafinas)

- Residuos densos (hidrocarburos de muy alto peso molecular): Son los que se envían como carga a las plantas de destilación al vacío.

Las torres de destilación tienen de 25 a 33 divisiones de separación dependiendo de las propiedades que se deseen en cada corte de destilación [20].

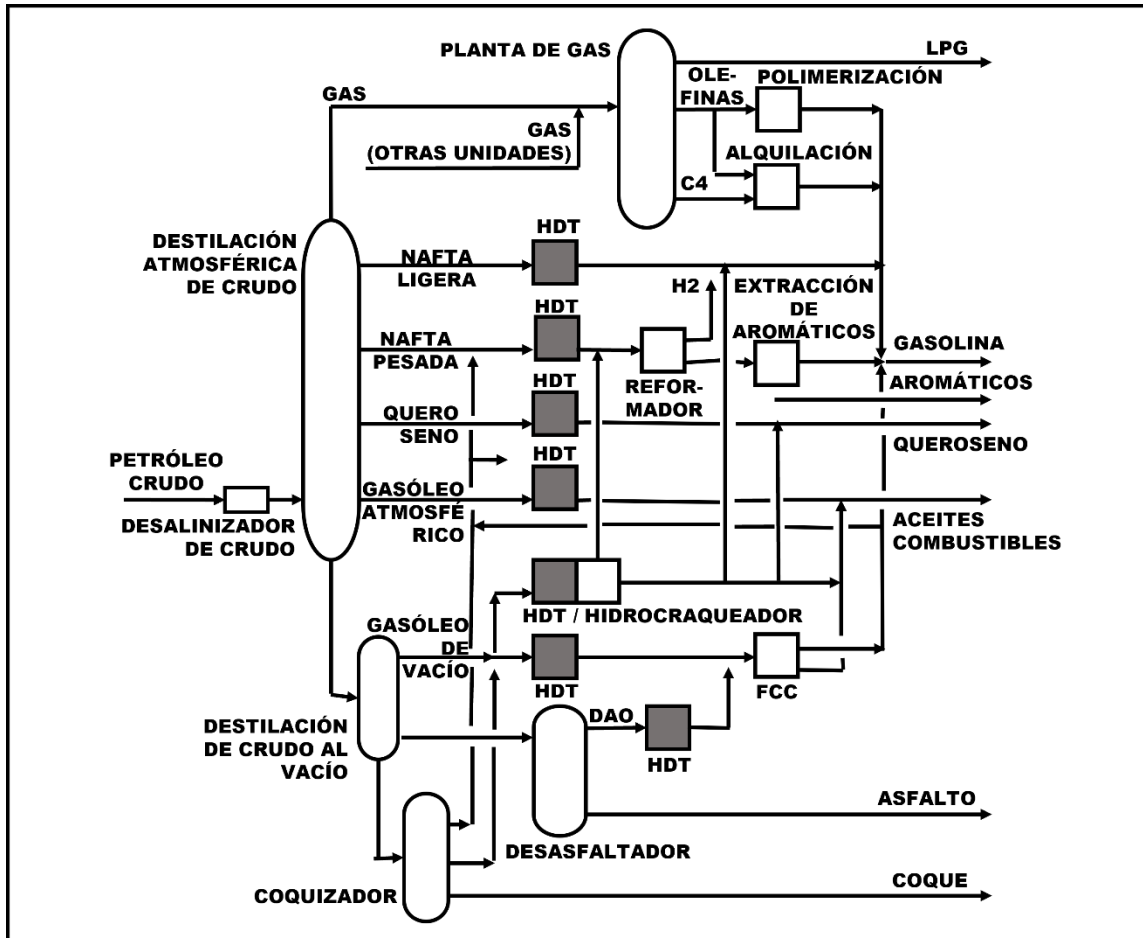


FIGURA 2. ESQUEMA DEL PROCESO DE REFINACIÓN [21].

Posteriormente, se lleva a cabo la destilación al vacío, donde el residuo se hace pasar por calentadores para alcanzar la temperatura de destilación y, posteriormente ser enviados a la torre de destilación al alto vacío, donde se obtiene:

- Gasóleo ligero y pesado de vacío que se envía como carga a las plantas catalíticas.
- Residuo de vacío que se envía como carga a la planta reductora de viscosidad y a tanques para la preparación del combustóleo y asfalto.

Las fracciones obtenidas después de estas operaciones se caracterizan por los intervalos de sus puntos de ebullición. Los porcentajes de las fracciones que se obtienen, la cantidad de heteroátomos presentes y la cantidad de procesos de hidrotreamiento

necesarios para tratar las fracciones resultantes varían según el tipo de petróleo que se procese.

El siguiente paso es que los efluentes obtenidos de la destilación atmosférica sean sometidos a distintos procesos de hidrot ratamiento, denominados procesos de hidrogenación catalítica, donde se remueven los compuestos que contienen heteroátomos y se saturan los hidrocarburos presentes sin alterar demasiado sus pesos moleculares [22].

Posteriormente, se realizan un conjunto de operaciones de acondicionamiento finales. Las más importantes son:

- Hidrogenación: “es la adición de H_2 bajo presión en presencia de un catalizador a compuestos insaturados, provocando la ruptura de estos enlaces insaturados, para obtener alcanos a partir de compuestos aromáticos, con menor peso molecular.” [23]–[25]
- Alquilación: “es el procedimiento mediante el cual se combinan olefinas con parafinas formando isoparafinas de alto peso molecular. Comúnmente se alquila el isobutileno con isobutano dando lugar a isooctano, para producir gasolinas de alto octanaje (superior a 87)” [23]–[25].
- Isomerización: “es el proceso para reorganizar molecularmente las parafinas lineales de cadena corta en cadenas ramificadas para incrementar su índice de octanaje y utilizarlas para producir gasolinas.” [23]–[25].
- Reformado catalítico: “operación para transformar hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos con alto octanaje para la mezcla de gasolinas mediante un proceso de ciclización de los enlaces a baja presión, altas temperaturas y en presencia de un catalizador. Los catalizadores utilizados son muy propensos a envenenarse en presencia de compuestos de azufre y nitrógeno, por lo cual el efluente de alimentación debe estar libre de estos compuestos.” [23]–[25]
- Craqueo catalítico: “método utilizado para romper los enlaces carbono-carbono de los compuestos aromáticos de alto peso molecular para convertirlos en hidrocarburos más ligeros de alto octanaje, bajo condiciones de alta presión, temperatura y un catalizador.” [23]–[25]

Finalmente, se juntan los distintos efluentes para obtener mezclas de un alto valor agregado, entre ellos combustibles que cumplan con las regulaciones ambientales actuales.

En México existen seis refin erías que conforman el Sistema Nacional de Refinación (SNR), las cuales utilizan procesos primarios de destilación atmosférica, destilación al vacío, procesos secundarios de desintegración catalítica y térmica, reducción de viscosidad, reformación de naftas, hidrosulfuración, alquilación e isomerización para tratar el petróleo crudo. Adicionalmente tres de ellas (Cadereyta, Madero y Minatitlán) cuentan también con el proceso de coquización [26].

Sin embargo, los esquemas establecidos no son suficientes para satisfacer las necesidades actuales. Esto ha provocado que se esté trabajando en desarrollar nuevos y mejores catalizadores para los procesos de hidrogenación catalítica.

2.3 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es el proceso por medio del cual se eliminan los componentes no deseados por medio de una transformación selectiva. El HDT consiste en mezclar una fracción de crudo con hidrógeno y luego hacerlos pasar a través de un lecho catalítico a condiciones de reacción adecuadas, en donde se desarrollan las diferentes reacciones de HDT.

Entre las reacciones de HDT más comunes están:

- Hidrodesulfuración (HDS): por medio de la cual se eliminan los compuestos de azufre.
- Hidrodesnitrogenación (HDN): en este proceso se eliminan los compuestos de nitrógeno y se convierten en amoníaco.
- Hidrodesoxigenación (HDO): se elimina el oxígeno de los compuestos orgánicos y se convierten en agua.
- Hidrodesmetalización (HDM): se separan los metales pesados y se convierten en sus respectivos sulfuros metálicos.
- Hidrogenación de aromáticos (HDA): se saturan con hidrógeno los compuestos aromáticos no sustituidos, algunos de los compuestos aromáticos se convierten en naftenos.
- Hidrogenación de olefinas (HGO): los compuestos orgánicos que contienen dobles enlaces se convierten en sus homólogos saturados

De las reacciones mencionadas anteriormente la HDN y HDA son las reacciones más difíciles, mientras que la HDS y la HDO son las reacciones más rápidas y la HGO es la que libera la mayor cantidad de calor por unidad de hidrógeno consumido [16].

Los procesos de hidrotratamiento están diseñados para operar en una variedad de condiciones que dependen de factores como lo son el tipo de alimentación, la duración deseada del ciclo y la calidad esperada de los productos; en general, los procesos de HDT operan en los siguientes rangos de condiciones (Tabla 3):

TABLA 3. PARÁMETROS DE OPERACIÓN PARA DIFERENTES MATERIAS PRIMAS [27].

Materia prima	Nafta	Queroseno	Gasóleo	Gasóleo al vacío	Residuos
Temperatura de ebullición, °C	70 - 180	160 - 240	230 - 350	350 – 550	>550
Temperatura de operación, °C	260 - 300	300 - 340	320 - 350	360 - 380	360 – 380
Presión de hidrógeno, bar	5 - 10	15 - 30	15 - 40	40 - 70	120 – 160
Consumo de hidrógeno, % peso	0.05 – 0.1	0.1 – 0.2	0.3 – 0.5	0.4 – 0.7	1.5 – 2.0
LHSV, h ⁻¹	4 – 10	2 - 4	1 - 3	1 – 2	1.5 – 2.0
H ₂ /HC, m ³ /m ³	36 - 48	36 – 48	36 – 48	36 – 48	12 - 24

Las condiciones mínimas de operación corresponden al hidrot ratamiento de nafta, mientras que los valores más altos muestran las condiciones de operación utilizadas para el hidrot ratamiento de residuos de la destilación atmosférica [16].

2.4 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos de mayor importancia dentro del hidrot ratamiento, debido a que permite reducir la concentración de azufre en el crudo. Este proceso es la clave para lograr la producción de combustibles más limpios y con ello ajustarse de una mejor manera a las normas ambientales establecidas recientemente.

La HDS se trata de un proceso reactivo en el que las fracciones de petróleo se hacen reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador, obteniendo hidrocarburos libres de azufre y sulfuro de hidrógeno. El grado de desulfuración depende de la composición y tipo de los compuestos de azufre, del catalizador que se vaya a utilizar, del diseño del proceso y de las condiciones de operación.

La concentración y tipo de los compuestos de azufre varían de un yacimiento a otro, los compuestos más simples corresponden a azufre inorgánico, azufre elemental y sulfuro de hidrógeno, así como compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tioles, tioésteres y disulfuros; también es posible encontrar otros compuestos con un mayor peso molecular como tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, los cuales pueden estar alquil sustituidos.

Los compuestos de azufre son indeseables debido a que están asociados a la formación de aerosoles de sulfato y óxidos de azufre, causantes de numerosos problemas respiratorios y problemas ambientales como la lluvia ácida. La presencia de azufre en los

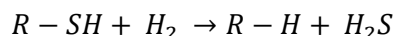
efluentes del petróleo también tiene efectos negativos en el proceso de refinación porque puede envenenar o incluso llegar a desactivar los catalizadores.

La HDS se realiza a temperatura y presión altas, en atmósfera de hidrógeno, en presencia de un catalizador heterogéneo. Bajo condiciones típicas de un proceso de HDS industrial han demostrado ser mucho más reactivos los compuestos normalmente encontrados en las naftas (tioles, sulfuros y disulfuros) que los compuestos aromáticos derivados del tiofeno, cuya reactividad depende fuertemente del número de anillos en la molécula, siendo el tiofeno el más reactivo, mientras que las moléculas de dibenzotiofeno sustituidos en la posición 4 ó 4 y 6 con grupos metilo son las menos reactivas [5].

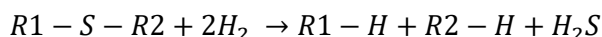
2.5 Mecanismo de reacción de la HDS

La remoción de azufre de los compuestos orgánicos de azufre presentes en la materia prima ocurre mediante la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) que se separa de la fase líquida en forma de gas. Existen una gran cantidad de compuestos orgánicos de azufre, por lo que suelen clasificarse en seis grupos: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. A continuación, se muestran las reacciones típicas para cada tipo de compuestos de azufre [16].

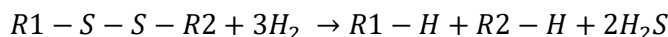
1. Mercaptanos: Son compuestos que en su estructura contienen un grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno (-SH).



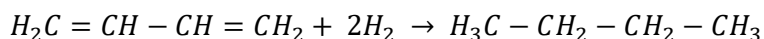
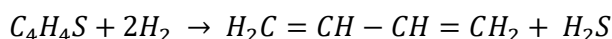
2. Sulfuros: Es la combinación de S^{2-} con otro elemento químico o con algún radical, en esta categoría entran otros compuestos como el sulfuro de carbono (CS_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S).



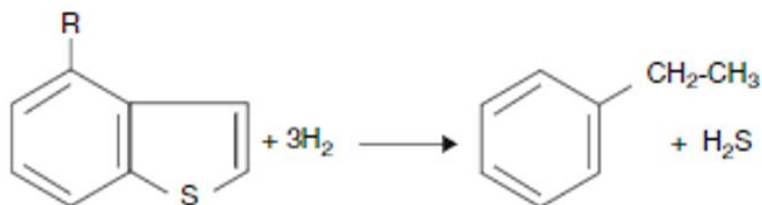
3. Disulfuros: Es un grupo funcional con la estructura general R-S-S-R'.



4. Tiofenos: Aquellos que en su estructura contienen un anillo plano de cinco miembros, aromático y con fórmula C_4H_4S .



5. Benzotiofenos: Es un compuesto orgánico aromático cuya fórmula molecular es C_8H_6S y estructuralmente se trata de un benceno fusionado a un anillo de tiofeno.



6. Dibenzotiofenos: Son los compuestos que en su estructura contienen dos anillos de benceno fusionados a un anillo central de tiofeno. A diferencia de las anteriores reacciones que eran simples, las de compuestos aromáticos de azufre son más complejas debido a que generan varias rutas por las que se puede llevar a cabo la reacción.

Un ejemplo puede ser la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno que puede ocurrir a través de dos posibles rutas: (i) la hidrogenólisis directa del enlace C-S para dar bifenilo (DSD) y (ii) la hidrogenación de uno de los anillos de benceno primero para, posteriormente, dar lugar a la hidrogenólisis, generando, ciclohexilbenceno (HID) (Figura 3). Lo que sugiere que en el catalizador deben de existir por lo menos dos tipos de sitios activos: uno para la hidrogenólisis y otro para la hidrogenación. Se cree que la desulfuración directa se produce a través de adsorción σ mediante el átomo de azufre. Por otro lado, la hidrogenación ocurre a través de la adsorción π del reactivo mediante el sistema aromático [6].

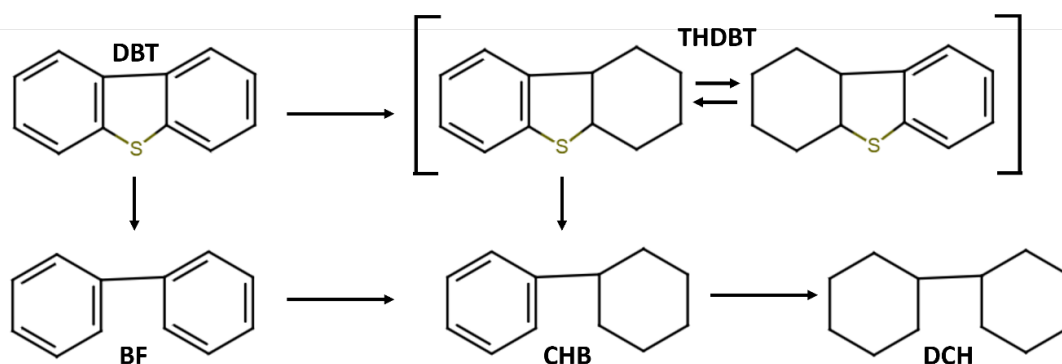


FIGURA 3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE HDS DE DBT.

Landau et al. [28] demostraron que es preferible favorecer la hidrogenación en la HDS, ya que resulta en una mayor tasa de desulfuración. Además, la energía de activación necesaria para llevar a cabo la desulfuración directa es mayor que la que se necesita para la ruta de hidrogenación.

2.6 Catalizadores para HDS

Los catalizadores son sustancias cuya función principal es modificar la velocidad con la que se lleva a cabo una reacción química al proveer un camino alternativo con una energía de activación menor. El catalizador participa de manera activa durante la reacción, sin embargo, no forma parte de los reactivos ni de los productos por lo que no es consumido durante el proceso. A pesar de eso, no significa que los catalizadores puedan ser utilizados permanentemente, ya que debido al paso del tiempo y a las condiciones de operación considerablemente altas, el catalizador puede ser envenenado, en consecuencia, su actividad se ve disminuida.

El uso de catalizadores involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactivos y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original, permitiendo que el ciclo pueda volver a comenzar. Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, entre las más importantes están:

- La actividad catalítica: es cualquier modificación en la velocidad de reacción debido a un agente que no cambia químicamente durante el proceso.
- La selectividad: es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica frente a otras reacciones, para formar uno o más de los productos considerados como deseados.
- La estabilidad: puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador. Es la capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad, por un largo tiempo de funcionamiento de meses o años según el tipo de reacción.

Estas propiedades pueden verse afectadas por la presión, temperatura o la composición de los reactivos, por lo cual es importante que al hablar de una reacción catalizada se especifiquen las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo.

Los catalizadores pueden clasificarse en dos grandes grupos según la fase en la que se encuentran, en primer lugar, podemos encontrar los catalizadores homogéneos que son aquellos que se encuentran en la misma fase que los reactivos. En segundo lugar, tenemos los catalizadores heterogéneos (sólidos), estos son cuando los reactivos y el catalizador no están en la misma fase. En las reacciones de HDS los catalizadores que se utilizan son de tipo heterogéneo [29].

Los catalizadores heterogéneos poseen una gran superficie de contacto en donde se lleva a cabo la reacción química. Los catalizadores para HDS están compuestos por: una fase bimetálica sulfurada, comúnmente se utiliza como la fase activa el Mo ó el W con un promotor que puede ser Ni ó Co, dispersados sobre un soporte que suele ser de alúmina, titanía o zeolita. Actualmente, en el desarrollo de catalizadores de HDS es común la implementación de aditivos, con el objetivo de mejorar las propiedades fisicoquímicas del catalizador [29].

2.6.1 Fase activa y promotor de los catalizadores para HDS

La fase activa es un componente muy importante en los catalizadores, ya que es el responsable de la actividad catalítica. Para las reacciones de HDS se utilizan sulfuros de metales de transición, debido a que con sus orbitales “d” pueden participar en la formación de enlaces con los electrones de los orbitales “p” del heteroátomo azufre de los compuestos a desulfurar [29].

Es posible observar en la Figura 4 que los elementos del grupo VIII (Ru, Os, Rh, Pt y Pd, elementos de las familias 8, 9 y 10 de acuerdo a la IUPAC) son los que presentan mayor actividad en la reacción de HDS. No obstante, su elevado costo dificulta que puedan ser llevados a escala industrial. Es consecuencia, los metales que más se utilizan son el W y el Mo.

El disulfuro de molibdeno (MoS_2) presenta las propiedades catalíticas necesarias para llevar a cabo la reacción de HDS, debido a su actividad relativamente alta, además de presentar resistencia al envenenamiento por azufre [30].

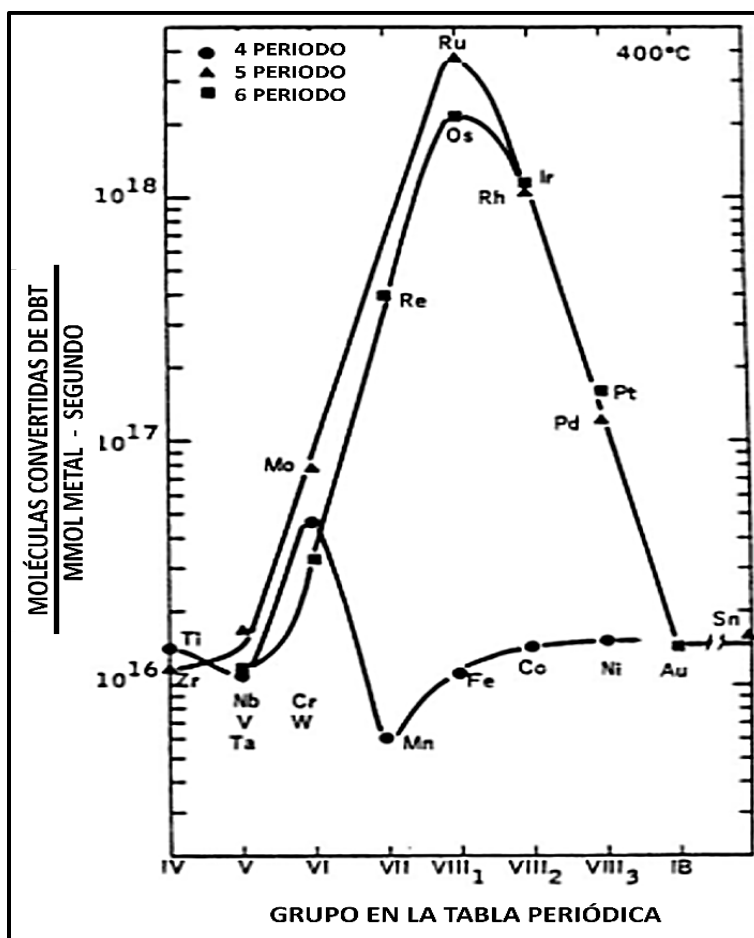


FIGURA 4. CURVA DE ACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE DIFERENTES METALES DE TRANSICIÓN PARA LA CONVERSIÓN DE LA MOLÉCULA DE DBT EN LA REACCIÓN DE HDS [31].

Los promotores son especies metálicas que se insertan en la estructura del catalizador en pequeñas cantidades previo la sulfuración del catalizador, los elementos más utilizados son el Ni y el Co. Al utilizar Ni como promotor la actividad del catalizador aumenta fuertemente en la eliminación de azufre vía HID [32], mientras que cuando se utiliza Co presenta una mayor selectividad hacia DSD, ya que disminuye la fuerza del enlace Mo-S y aumenta la densidad de electrones en el átomo de azufre, por lo que la basicidad de las especies S de la superficie incrementa, por lo que se facilita la ruptura del enlace C-S [33].

Se han desarrollado varios experimentos para explicar cómo es que los promotores se integran en la estructura de la fase activa. El modelo más aceptado es el propuesto por Topsøe et al. [21], en él proponen que la fase activa y el promotor forman una fase mixta Co-Mo-S, donde los átomos del promotor se encuentran entrelazados a la superficie de los cristales de MoS₂ a través de enlaces de azufre con una geometría de pirámide tetragonal.

2.6.2 Soportes de catalizadores para HDS

La elección del soporte es una decisión muy importante para sintetizar catalizadores más activos y selectivos. Los soportes dispersan la fase activa en su área superficial la cual debe de ser extensa. Como soporte se utilizan generalmente materiales porosos, además, pueden contribuir con otras propiedades como resistencia mecánica, estabilidad térmica y química, entre otras. [34]

2.6.2.1 *Catalizadores soportados en alúmina*

La alúmina es el soporte más utilizado en la industria, ya que es altamente estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene área superficial considerablemente alta, porosidad adecuada y es relativamente económico en comparación a otros soportes [35].

Sin embargo, con las nuevas normas que limitan el contenido de azufre en los combustibles, la búsqueda por mejorar la eficiencia de los soportes ha tomado prioridad, lo que ha provocado la investigación de materiales nanoestructurados. Sin embargo, algunos de estos materiales pueden presentar problemas difusionales en condiciones experimentales.

En el caso de la alúmina, algunos ejemplos de materiales nanoestructurados son nanofibras [36], [37], nanocables [38], [39], nanocintas [40], nanocinturones [39] o nanobastones [38], [41] los cuales han llamado la atención de los investigadores debido a que presentan mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, alta área superficial, gran porosidad y buen diámetro de poro.

Díaz de León et al. [42] mencionan que después de realizar pruebas con diferentes tipos de agentes directores de estructura (polímeros Pluronic) se llegó a la conclusión de que conforme aumenta el peso molecular del tensoactivo, disminuye la longitud y aumenta el diámetro de los nanobastones (Figura 5). Los nanobastones sintetizados se probaron como soporte para un catalizador de HDS, los que probaron tener la mejor actividad catalítica fueron en los que se utilizó el tensoactivo Pluronic P-123.

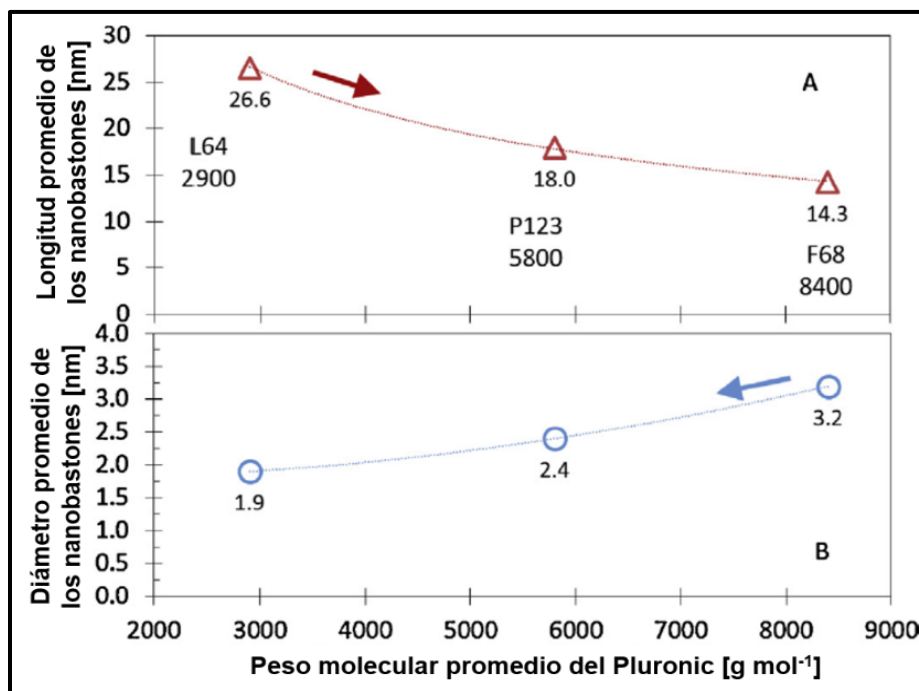


FIGURA 5 RELACIÓN DEL PESO MOLECULAR CONTRA DIÁMETRO Y LONGITUD DE LOS NANOBASTONES [42].

De igual forma, en el artículo [42] se caracterizaron los nanobastones que obtuvieron y se encontró un cambio en la morfología de la alúmina (Figura 6); el área superficial se vio incrementada en comparación con la alúmina comercial utilizada (γ -Al₂O₃); el volumen de poro y su distribución permiten que ocurra el proceso de HDS; las alúminas presentaron un carácter semiconductor propiciado por un incremento de aluminio sobre la superficie de la estructura.

Utilizando el método de síntesis sol-gel explicado en el artículo [42] se realizaron los soportes utilizados en los siguientes documentos, en el primero [43] se realizó un catalizador de NiW/Al-nR, posteriormente se comparó con un catalizador comercial (NiWP/ γ -Al₂O₃), se analizó en las reacciones de DBT y 4,6 DMDBT. En el segundo trabajo [41] se realizó una comparación entre NiMo/Al-nR con un catalizador comercial (NiMo chino) y de CoMo/Al-nR con CoMo STARS, todos con soportes de alúmina con la diferencia de que unos son nanoestructurados y los otros no.

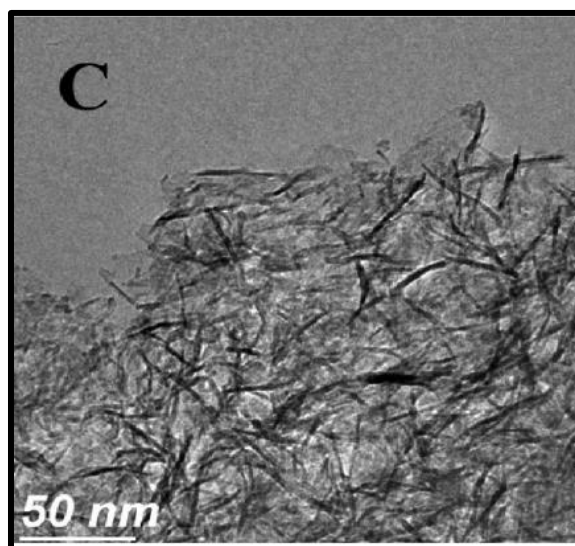


FIGURA 6. MICROGRAFÍA TEM DE AL-NR-1 [42].

En ambos casos fueron estudiados por análisis de fisorción de N₂, en donde los resultados difieren un poco de un artículo a otro (Tabla 4). También fueron analizados por HRTEM, donde los resultados obtenidos son más similares entre los artículos.

TABLA 4. TABLA COMPARATIVA DE LAS PROPIEDADES DE LOS NANOBASTONES DE ALÚMINA.

Método	Propiedad	Díaz de León et al., 2015 [43]	Pano Paniagua, 2015 [41]
Análisis de fisorción de N ₂	Área superficial [m ² g ⁻¹]	415	207.2
	Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	1.23	0.36
	Tamaño de poro [nm]	11.9	4.4
Análisis HRTEM	Diámetro promedio [nm]	2.4	2.5
	Longitud promedio [nm]	16.6	18.7

En cuanto a la efectividad de los catalizadores, encontramos que en la mayoría de los casos resulta ser mejor el soporte nanoestructurado de alúmina (Al-nR-1) (Tabla 5), ya que alcanza mejores conversiones, excepto en el caso donde se utilizó la fase CoMo (en este caso se observa prácticamente el mismo comportamiento en ambos soportes).

TABLA 5. RESULTADOS OBTENIDOS DEL PROCESO DE HDS DEL 4,6-DMDBT Y DBT EN UN REACTOR CON T =320 °C, P =5.5 MPA Y 1000 RPM.

Artículo	Reactivo	Catalizador	$-r^{\circ}_{\text{reactivo}} \times 10^8$ [mol _{reactivo} (g _{cat} s) ⁻¹]	Relación HID/DSD
Díaz de León et al., 2015 [43]	4,6-DMDBT	NiW/Al-nR-1	27.6	1.8
	4,6-DMDBT	NiW/ γ -Al ₂ O ₃	22	3.6
	DBT	NiW/Al-nR-1	131	0.28
	DBT	NiW/ γ -Al ₂ O ₃	89	0.36
Pano Paniagua, 2015 [41]	DBT	NiMo/Al-nR-1	118.2	0.4
	DBT	NiMo chino	69.9	0.16
	DBT	CoMo/Al-nR-1	38.3	0
	DBT	CoMo STARS	39.4	0

Con respecto a la relación Hidrogenación/Desulfuración directa (HID/DSD) podemos ver que en las reacciones con 4,6-DMDBT, la reacción de hidrogenación es la más favorecida, mientras que en las de DBT la más favorecida es la de DSD. Entre los catalizadores NiMo, el NiMo chino es el que resultó con la mayor selectividad hacia DSD. Para los catalizadores CoMo, la relación de ambos es de 0, a esa conversión, ya que todo se va por DSD [41].

Además, en cuanto a las conversiones que son capaces de alcanzar los diferentes tipos de catalizadores es posible apreciar mejor las diferencias entre un catalizador nanoestructurado y uno convencional, con excepción de los de CoMo, en los que se observa una tendencia similar.

2.6.2.2 Catalizadores soportados en titania

La titania es un sustituto prometedor para los soportes de alúmina en la reacción catalítica de HDS. Esto se atribuye principalmente a que proporciona a la fase activa mayor actividad, debido a que cuenta con un mayor número de sitios activos al soportar catalizadores de molibdeno en comparación con catalizadores de Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂ [44], [45]. También ha sido reportado que el catalizador de Mo/TiO₂ provoca un aumento pequeño en la cantidad de reactivo que reacciona por desulfuración directa, mientras que, en la hidrogenación se aprecia un incremento significativo [46].

Sin embargo, el TiO₂ tiene algunas desventajas que por sí solo le han impedido ser utilizado a nivel industrial, entre ellos están que cuenta con una superficie específica baja, una baja resistencia mecánica y poca estabilidad térmica de la fase cristalina anatasa (octaedrita) [44], [47]–[50].

En el caso de materiales nanoestructurados de titania, se han realizado experimentos con catalizadores soportados en nanotubos de titania. Palcheva et al. [51] probaron los nanotubos de titania con NiW para desulfurar tiofeno. En este experimento se encontró que, al comparar el soporte tradicional de alúmina y el tradicional de titania contra nanotubos de titania, se observa un incremento substancial en la actividad de HDS. En este

artículo concluyen que el incremento se debió principalmente a la existencia de un mayor número de interacciones entre partículas de sulfuro de níquel y oxisulfuro de tungsteno.

En cuanto a compuestos más difíciles de eliminar por HDS, tenemos los siguientes casos, en el primero se utilizan soportes de nanotubos de titanía, que fueron impregnados a diferentes condiciones de pH [52] en donde se le nombró como NTB-3 al que fue impregnado en un valor de pH=10, NTN-3 el cual se encontró en las condiciones más neutras (pH=5.6), y NTA-3 para el caso en el que se utilizó un pH aproximado de 1.8 (Tabla 6). En los tres casos sus nombres terminan en 3 indicando la cantidad nominal de átomos de Mo por nm².

En el segundo artículo es posible observar el efecto que se genera al agregar titanía a otros soportes nanoestructurados de sílice. En este caso se utilizaron SBA-15 y SBA-16 [53]. Por último, en el tercer artículo se puede observar la influencia del contenido de Na en nanotubos de titanía en el comportamiento del catalizador y en qué cantidades puede resultar benéfico para la reacción de HDS [54].

TABLA 6. TABLA COMPARATIVA DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE TITANIA.

Propiedades de los soportes	M. A. Cortés-Jacomé et al., 2008 [52]			J. C. Morales-Ortuño et al., 2015 [53]		
	NTB-3	NTN-3	NTA-3	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo/Ti- SBA15	NiMo/Ti- SBA16
Área superficial [m ² g ⁻¹]	216	229	204	216	636	521
Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	0.46	0.45	0.39	0.52	0.83	1.43
Tamaño de poro [nm]	7.0	6.6	7.3	109	78	53
Propiedades de los soportes	R. A. Ortega-Domínguez et al., 2015 [54]					
	NiMo/TNT (7.1)	NiMo/TNT (5.4)	NiMo/TNT (3.2)	NiMo/TNT (1.3)	NiMo/TNT (0.7)	NiMo/TNT (0.1)
Área superficial [m ² g ⁻¹]	197	202	204	205	207	212
Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	0.628	0.648	0.710	0.733	0.631	0.684
Tamaño de poro [nm]	18.4	17.0	13.9	17.3	16.7	15.7

En el primer caso [52] encontramos que el más activo es el catalizador CoMoS/NTN-3 con la relación molar Co/(Co+Mo) =0.3, preparado por impregnación sucesiva, el cual alcanza dos veces más actividad que su similar con soporte de alúmina (Tabla 7) [52]. En el artículo [53], las estructuras de SBA-15 y SBA-16 fueron añadidas con titanía por injertado químico. Algunas de las diferencias que se encontraron fue cambio en su acidez y las interacciones metal-soporte, en este artículo se habla de que estos catalizadores son capaces de desulfurar 4,6-DMDBT no sólo a través de la ruta de HID, sino también por DSD; esto lo relacionaron con la alta dispersión de la fase activa de MoS₂ y la morfología del soporte.

Finalmente, en el caso del sodio, éste se puede encontrar en la superficie de los nanotubos, así como entre ellos, lo cual ayuda a estabilizar la estructura. Se encontró que en los soportes con una alta cantidad de sodio se veía afectado el desempeño catalítico, debido a la generación de una menor cantidad de óxido de molibdeno con coordinación octaédrica de Mo⁶⁺ esencial para la reacción de HID. La baja actividad catalítica también se puede atribuir principalmente al hecho de que el Na⁺ funciona como una trampa de H,

reduciendo significativamente la migración de hidrógeno (conocido en inglés como *spillover*) y su movilidad en la superficie del catalizador. [54]

TABLA 7. RESULTADOS OBTENIDOS DEL PROCESO DE HDS DE COMPUESTOS ÓRGANICOS EN UN REACTOR CON T =320 °C, P =5.5 MPa Y 1000 RPM.

Artículo	Reactivo	Catalizador	$r^{\circ}_{DBT} \times 10^5$ [L (g _{cat} s) ⁻¹]	Relación HID/DSD
M.A. Cortés-Jacomé et al., 2008 [52]	DBT	CoMoS/NTB	15.8	SD*
	DBT	CoMoS/NTN	20.0	SD*
	DBT	CoMoS/NTA	5.5	SD*
	DBT	PCoMo/Al ₂ O ₃	11.7	SD*
J.C. Morales-Ortuño et al., 2015 [53]**	DBT	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	1.85	0.39
	DBT	NiMo/Ti-SBA15	2.15	1.22
	DBT	NiMo/Ti-SBA16	1.79	1.52
R.A. Ortega-Domínguez et al., 2015 [54]**	DBT	NiMo/TNT(7.1)	0.81	0.065
	DBT	NiMo/TNT(5.4)	0.89	0.087
	DBT	NiMo/TNT(3.2)	1.11	0.373
	DBT	NiMo/TNT(1.3)	1.44	0.725
	DBT	NiMo/TNT(0.7)	1.55	0.855
	DBT	NiMo/TNT(0.1)	1.85	1.042

*SD = Dato sin determinar por el autor

**Las condiciones de reacción fueron 300°C y 7.3 MPa por 8 h.

2.6.2.3 Catalizadores soportados en materiales mesoporosos de sílice

Las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) son materiales con una estructura única ya que presentan un orden a nivel mesoporoso (2-50 nm), y desorden a nivel atómico, están compuestos por una serie de canales ordenados de manera periódica, separados por paredes de sílice (SiO₂) amorfa. Estas nanoestructuras presentan una gran superficie específica, un tamaño de poro regular modificable, una estructura estable, una elevada densidad de grupos silanoles (Si-OH), una morfología y un tamaño de partícula controlables.

Además, mediante la variación de las condiciones de síntesis también es posible modificar la estructura mesoporosa de las MSN, de forma que se pueden obtener morfologías irregulares y ordenadas. Entre los materiales de sílice mesoporosa ordenada, podemos encontrarlos en 2D como es el caso del MCM-41 (siglas de Mobil Composition of Matter, pues el material fue desarrollado por la compañía Mobil Oil Corporation), constituido por canales mesoporosos hexagonales paralelos o el SBA-15 (siglas de Santa Barbara Amorphous, debido a que fue desarrollada en la Universidad de California, Santa Barbara) con la misma estructura, pero con interconexiones entre los canales, y en 3D como es el

caso del SBA-16. A continuación, se expone el resultado de aplicarlos en el proceso de HDS para la obtención de combustibles con menores contenidos de azufre.

2.6.2.3.1 MCM-41

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados con moléculas tensoactivas. Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y sus valores de área específica van desde los 700 hasta los 1200 m²/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis [55]. Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados.

El soporte de MCM-41 resulta no ser muy bueno para la reacción de HDS del DBT, por ejemplo, en el caso de NiMo/MCM-41 apenas logra un 50% después de 8 horas de reacción [55]. Por lo que es necesario realizarle modificaciones como, por ejemplo, al agregar aluminio en una proporción Si/Al de 30, lo que provoca un deterioro en las características: una menor área superficial, también un menor volumen de poro y una pérdida en la periodicidad de los poros en la estructura, a cambio gana mayor acidez y una mejor dispersión de los átomos de Mo y Ni [56].

También se han realizado experimentos utilizando otros metales como es el caso de Nb, Ti y Zr. Mediante injertado químico se prepararon materiales MCM-41 modificados con diferentes óxidos (Nb₂O₅, TiO₂ y ZrO₂). Estos materiales de MCM-41 tuvieron áreas superficiales grandes y debido a la interacción óptima de los óxidos depositados con el molibdeno aumentó la conversión de DBT. En este caso el que más destaca es el soporte de MCM-41 con injertos de titania (NiMoTiM) y en segundo el de zirconia (NiMoZrM) [34,35].

2.6.2.3.2 SBA-15

El SBA-15 como soporte para HDS ha sido objeto de estudio en los últimos años (Tabla 8). Se ha investigado desde el efecto del método de activación in situ (NiMo/SBA-15 iA) realizada en presencia de disolvente hidrocarbonado durante la HDS de DBT, o ex situ (NiMo/SBA-15 eA) utilizando un flujo de gas N₂/H₂ (10% H₂) a 773 K, resultando que la activación in situ es más beneficiosa para la elaboración de catalizadores de alto rendimiento [59].

TABLA 8. COMPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES CON SOPORTES DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSAS (MSN).

Artículo	Reactivo	Catalizador	$r^{\circ}_{DBT} \times 10^5$ [L (g _{cat} s) ⁻¹]	Relación HID/DSD
F.J. Mendez et al., 2020** [57]	DBT	NiMoAlM	1.45	2.27
	DBT	NiMoNbM	1.42	2.16
	DBT	NiMoTiM	3.23	2.21
	DBT	NiMoZrM	2.76	2.26
J.A. Mendoza-Nieto et al., 2019** [60]	DBT	CoMoW/SBA-15	1.02	0.4
	DBT	CoMoW/Zr-SBA-15	2.18	0.32
	DBT	CoMoW/Ti-SBA-15	1.16	0.36
	DBT	NiMoW/SBA-15	1.26	1.38
	DBT	NiMoW/Zr-SBA-15	2.85	1.19
	DBT	NiMoW/Ti-SBA-15	1.96	1.21
Z.D. Huang et al., 2010* [59]	DBT	NiMo/SBA-15 eA	8.1	0.79
	DBT	NiMo/SBA-15 iA	12.8	0.84
	DBT	NiMo/Al ₂ O ₃	12.0	0.53
T.E Klimova et al., 2013** [61]	DBT	NiMoCA(1-d)	4.7	0.78
	DBT	NiMoCA(1-c)	4.7	1.21
	DBT	NiMoCA(9-d)	3.1	0.19
	DBT	NiMoCA(9-c)	3.0	1.51

*Las condiciones de reacción fueron 350°C y 3.4 MPa por 5 h.

**Las condiciones de reacción fueron 300°C y 7.3 MPa por 8 h.

También el efecto que tiene el pH y la temperatura al momento de la preparación del catalizador son importantes. Así, se preparó la serie de catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 controlando el pH de la disolución con ácido cítrico (CA), utilizando pH de 1 y 9. Para el caso del efecto térmico se utilizaron dos opciones posibles que son secado (d) y calcinación a 500°C (c). Encontraron que a pH ácidos la selectividad se va hacia la ruta de HID, pero en el caso de pH básico con el catalizador seco la reacción se inclina fuertemente hacia la DSD, mientras que en el caso del catalizador calcinado hacia la HID [61]. Finalmente, para mejorar la actividad de catalizadores soportados en SBA-15 se ha probado realizar injertado de otros óxidos metálicos como TiO₂ y ZrO₂ utilizando estos materiales como soportes en la preparación catalizadores trimetálicos (NiMoW y CoMoW) activos en la HDS profunda [60].

2.6.2.3.3 SBA-16

Igual que en los casos de MCM-41 y SBA-15 se necesita realizar injertado de óxidos metálicos o incluso utilizar fases trimetálicas como nos lo plantean R. Huirache-Acuña et al.

[62], utilizando un catalizador de CoMoW soportado en SBA-16 con injertado de alúmina, sin embargo, apenas logra convertir el 20% del DBT aproximadamente en 5 h.

Finalmente, en el artículo [63] se menciona un nuevo material elaborado mediante la incorporación de semillas de zeolita β en un catalizador de SBA-16 (β -SBA-16), el cual posee una mayor eficiencia de HDS de DBT que los obtenidos en soportes como Al-SBA-16 y los de alúmina convencionales.

2.6.2.4 Catalizadores soportados en nanoestructuras de carbono

Se ha encontrado que el carbono es un material muy versátil ya que un cambio en su estructura representa un cambio profundo de sus propiedades. Así, el grafito (2D) se comporta como un buen metal, el diamante (3D) es un aislante, mientras que los fullerenos son puntos cuánticos (“quantum dots” en inglés) y a los nanotubos de carbono se les puede considerar varillas cuánticas (1D) [64]. Debido a estas propiedades tan diferentes que pueden presentar las nanoestructuras del mismo elemento, se ha estudiado el desempeño de algunos de ellos como soportes de catalizadores para HDS, a continuación, se presentan algunos ejemplos.

2.6.2.4.1 Grafeno (2D)

En el artículo de Z. Hajjar et al. [65], se comparan dos tipos de soportes de grafeno que se elaboraron a base de dos precursores diferentes (metano y alcanfor). Ambos poseen una estructura que consiste en anillos en forma de hexágono y pentágono, además, el alcanfor es un material que se puede regenerar, que no tiene un precio elevado y es una fuente natural de hidrocarburos amigable con el medio ambiente. Si comparamos ambos soportes obtenemos que el grafeno producido a partir de alcanfor posee un área superficial mayor que se obtiene con la ecuación de BET, también es más suave y las partículas de catalizador se encuentran mejor distribuidas.

Para verificar su eficiencia en el proceso de HDS, se impregnaron los soportes con una mezcla de Co/Mo la cual se ajustó para que fuera un 10% de la masa total y con una proporción molar de 0.33 y se probaron en una reacción de HDS de nafta a 300°C. El catalizador con soporte obtenido a partir del alcanfor mostró ser la mejor opción, logrando alcanzar mejores conversiones en tiempos menores que el obtenido a partir de metano y un catalizador industrial equivalente.

También en algunos casos se ha probado mejorar la eficiencia de grafeno al mezclarlo con otro tipo de soportes como en caso de I. Ali y T.A. Saleh [66] quienes decidieron dopar un soporte de zeolita Y con grafeno. Los catalizadores soportados fueron NiMo y CoMo, nombrados ZGMoNi y ZGCoMo, los cuales fueron comparados con catalizadores similares soportados únicamente en la zeolita Y. El primero tuvo las siguientes

características: un área superficial de $312.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poro de $0.18 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, un tamaño de poro de 3.2 nm y para el segundo su área superficial fue $323.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poro de $0.21 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, un tamaño de poro de 3.6 nm .

La reacción de HDS se llevó a cabo a 300°C , con una presión parcial de hidrógeno de 5.5 MPa y utilizando DBT con reactivo sulfurado. En ambos casos se observó que contaban con mejor actividad llegando a remover aproximadamente el 98% del azufre en el combustible para ZGMoNi y 91.4% para ZGMoCo, en un lapso de 5 horas, con lo cual se confirmó que dopar el catalizador de zeolita Y con grafeno resulta en una actividad superior para remover el azufre con mejores propiedades.

2.6.2.4.2 Nanopulvos de carburo de vanadio

El carburo de vanadio es bien conocido por su alta conductividad térmica, estabilidad y baja resistividad eléctrica por lo que se buscó explorar su potencial en el campo de la catálisis. En el artículo [67] se sugiere que la actividad catalítica de los carburos de vanadio depende de la especie superficial y la composición de la fase, sin embargo, el método usado comúnmente es la síntesis de temperatura programada (TPS) que desafortunadamente cuenta con limitaciones importantes para la síntesis a escala, debido a que genera problemas de aglomeración de partículas, grandes distribuciones de tamaño y altos costos de producción.

Por lo que en el trabajo [67] para su síntesis realizaron una reducción de aducto de vanadio soportado sobre carbón activado, debido a que cuenta con un tiempo de reacción relativamente corto, un procedimiento más conveniente, ya que requiere temperaturas menores en comparación con el método de TPS, además permite preparar nanopulvos de carburo de vanadio con buena dispersión y tamaños uniformes. La reacción de HDS se llevó a cabo a 210°C , una presión 1.3 MPa , utilizando tiofeno con reactivo sulfurado. En esta reacción se demostró que el catalizador de carburo de vanadio favorecía más la generación del intermediario hidrogenado (THT), en lugar de los productos principales desulfurados (butano y cis-/trans-butenos).

2.6.2.5 Catalizadores soportados en materiales nanoestructurados

Después de realizar la comparación entre los resultados obtenidos en los diferentes artículos, es posible decir que, los esfuerzos en la investigación de nuevos catalizadores que nos permitan obtener combustibles más limpios van por un buen camino. Sin embargo, aún no es el final, siempre existirá un margen de oportunidad en que se puede mejorar tanto en eficiencia como en costo.

Los catalizadores nanoestructurados en una dimensión, que han mostrado tener buen comportamiento y han arrojado buenos resultados en el momento de llevar a cabo la reacción de HDS son los nanotubos de titania y los nanobastones de alúmina. En cuanto a

las mejores opciones de catalizadores para HDS en 2D, podemos encontrar al SBA-15 que con algún tipo de injertado de ZrO_2 ó TiO_2 mejora significativamente su funcionamiento.

En cuanto a las opciones de alúmina estudiadas, la que cuenta con una velocidad inicial más alta es el catalizador de NiW/Al-nR-1, mientras que si nos fijamos en el que nos puede ofrecer el mejor cociente HID/DSD es el NiMo/Al-nR-1, lo que nos indica que es donde más se favorece la reacción de hidrogenación y se puede ver reflejado en que es posible alcanzar mayores conversiones finales.

Con base en la información obtenida podemos decir que los nanotubos de titania son una nueva opción muy eficiente para dispersar las especies de CoMo y NiMo, y permite que la reacción de HDS se vea favorecida. También podemos observar que este tipo de soporte trabaja mejor en catalizadores que utilizan CoMo.

De igual forma es posible observar que los soportes con base en carbono, tanto en su forma de óxidos y de grafeno, son opciones no tan estudiadas debido a que no han mostrado tener tan buenos resultados como los anteriores, pero que podrían llegar a serlo con algún tipo de modificación o injertado en su estructura.

Como en el caso de las nanoestructuras de sílice modificadas, las cuales por sí solas no son el mejor catalizador porque con algunas excepciones, como es el caso de SBA-15 (el cual funciona de una mejor manera por sí sola), alcanzan conversiones muy bajas y en tiempos muy largos, pero que, con la adición de otros metales, estos pueden alcanzar un potencial diferente. Debido a que utilizan MSN, su área superficial generalmente es grande, en comparación a la de alúmina comercial, y con la ayuda del óxido metálico ganan mejores interacciones con el molibdeno, generando a su vez, más sitios activos y logrando así mejores resultados que pueden competir con los soportes mencionados anteriormente.

A continuación, en este proyecto, se buscará estudiar nuevas ideas de soportes nanoestructurados que se podrían utilizar en el proceso de hidrosulfuración profunda. Estas propuestas de catalizadores se obtendrán al modificar materiales de alúmina, titania y sílice, que posteriormente se compararán con sus versiones convencionales y se analizará su comportamiento en la reacción de HDS de DBT.

Capítulo 3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar catalizadores de NiMo soportados en diferentes materiales nanoestructurados para evaluar su actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT, con el fin de encontrar nuevas alternativas de soportes que permitan obtener un mejor desempeño catalítico en comparación con el soporte convencional de γ -alúmina.

3.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar soportes de γ -alúmina y de nanotubos de titania adicionando 2% de un carbono bidimensional.
2. Desarrollar catalizadores de NiMo soportados en γ -alúmina, AG, nanotubos de titania y TG.
3. Caracterizar los catalizadores de titania y alúmina por las técnicas de difracción de rayos X de polvos (P-XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y fisisorción de nitrógeno.
4. Determinar el efecto de la adición de carbono 2D en los catalizadores comparándolos con sus contrapartes sin carbono, evaluando su actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS de DBT.
5. Sintetizar soportes de SBA-15 modificados con diferentes cargas de óxido de niobio (SBA3Nb y SBA6Nb) por impregnación incipiente.

6. Desarrollar catalizadores de NiMo soportados en SBA-15, SBA3Nb y SBA6Nb.
7. Caracterizar los catalizadores de SBA-15 por las técnicas de difracción de rayos X de polvos (P-XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y fisisorción de nitrógeno.
8. Determinar el efecto de la adición de niobia en los catalizadores comparándolos con el soporte de SBA-15 puro, evaluando su actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS de DBT.
9. Seleccionar que material de los sintetizados posee las mejores características para mejorar el desempeño catalítico de los catalizadores de NiMo convencionales.

Capítulo 4. Procedimiento experimental

En esta sección se presentan los procedimientos experimentales para la síntesis y caracterización de los soportes (γ -Al₂O₃, carbono 2D con alúmina [AG], carbono 2D con nanotubos de titania [TG]) y de los catalizadores (NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/AG, NiMo/NT y NiMo/TG), como se muestra en la Figura 7.

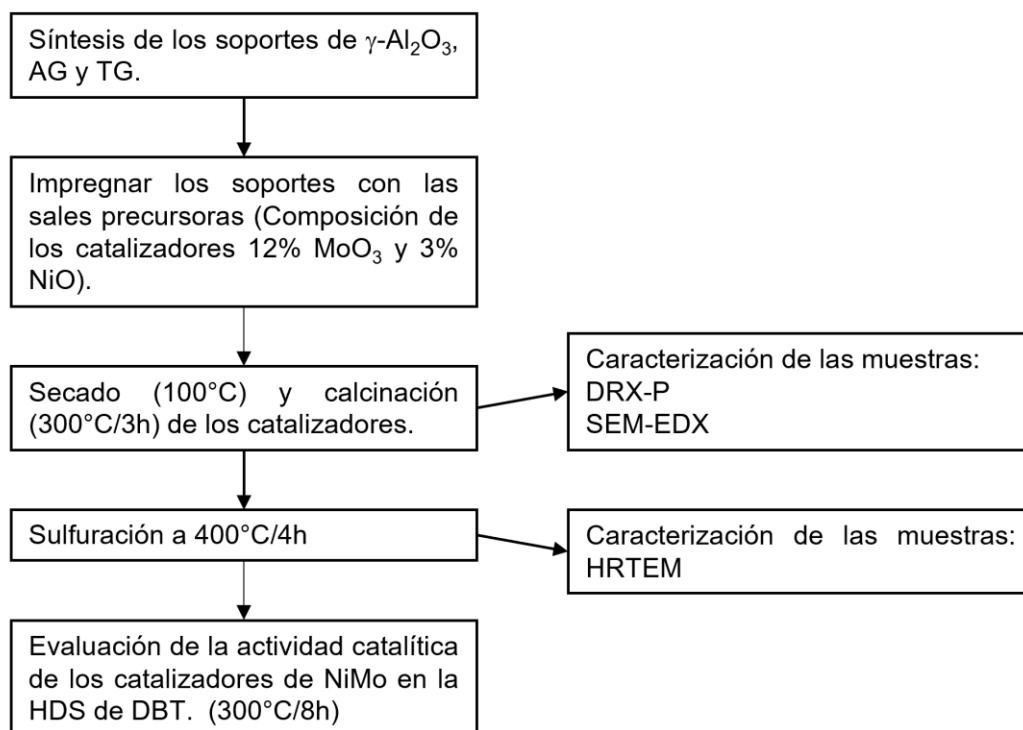


FIGURA 7. DIAGRAMA GENERAL DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL. (SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES).

4.1 Síntesis de los soportes

Se sintetizaron dos catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AG y se utilizaron cinco catalizadores soportados en materiales ya preparados (NT, TG, SBA, SBA3Nb, SBA6Nb) para estudiar su actividad catalítica, los cuales se describen a continuación.

4.1.1 Síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como fuente de alúmina se utilizó boehmita Catapal-B (Sasol). Para la síntesis de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se colocó en tres cápsulas 15 g de boehmita y se llevaron a calcinar a 500°C por 4 h con una rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura 8).

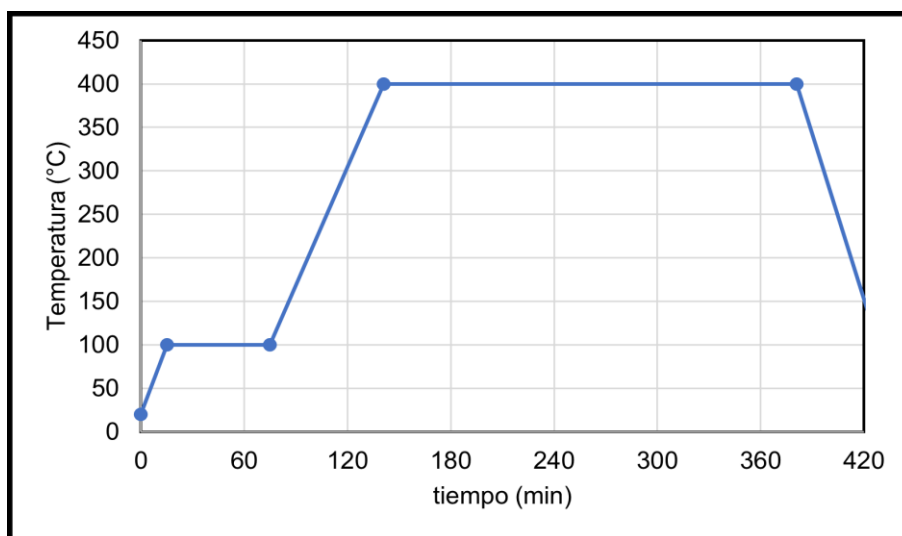


FIGURA 8. RAMPAS DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE ALÚMINA.

Al terminar se pesó el producto y se obtuvieron 11.24 g, lo que significa que se obtuvieron 0.7484 g de γ -alúmina por cada gramo de boehmita.

4.1.2 Síntesis de nanotubos de titanía

Para sintetizar los nanotubos de titanía se utilizó el método hidrotérmico alcalino reportado por Kasuga et al. [68]–[72]. Se utilizaron dióxido de titanio (IV) comercial (TiO_2 anatasa nanopolvo, Sigma-Aldrich 99.7 % pureza) de baja área ($47 \text{ m}^2/\text{g}$) y se mezclaron con 300 mL de una disolución de NaOH 10M A.C.S. Reagent Sigma-Aldrich 97.0 % pureza. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación magnética constante a 300 rpm en un vaso de teflón en una autoclave por 20 h a la temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 9).



FIGURA 9. EQUIPO AUTOCLAVE ARMADO.

Pasado el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar, posteriormente se le realizaron lavados con H_2O desionizada para eliminar la sosa caustica que no reaccionó, luego se filtró al vacío y por último se puso a secar el soporte de nanotubos de trititanato sódico, primero a temperatura ambiente toda la noche, seguido de un secado final en mufla a 120°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ [32], ver Figura 10.

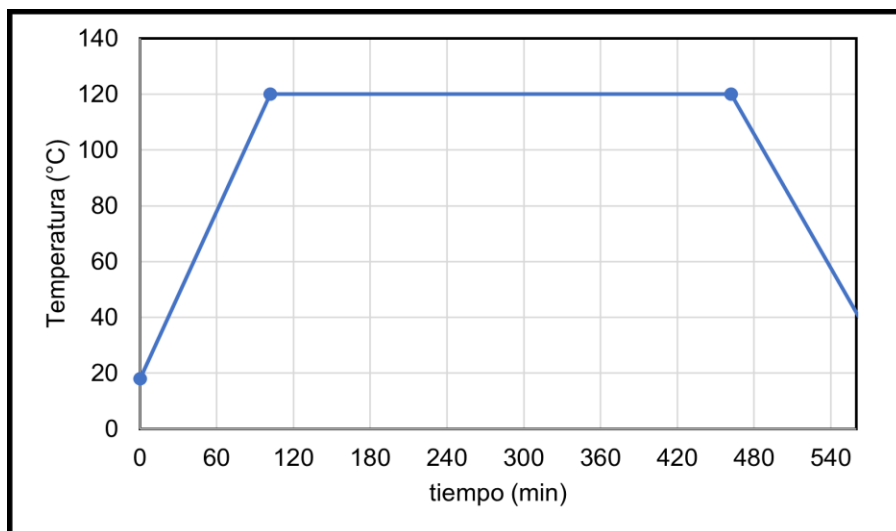


FIGURA 10. RAMPA DE CALCINACIÓN DE NANOTUBOS DE TITANIA.

Una vez secos los nanotubos de trititanato sódico se pesaron, por cada 2 g de soporte se utilizaron 100 mL de una disolución de HCl (J.T. Baker 35.8 % pureza) con el fin de realizar el intercambio catiónico entre Na^+ y H^+ a temperatura ambiente. Al finalizar el intercambio iónico, el sólido se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada. Finalmente se dejaron secar primero a temperatura ambiente toda la noche, seguido de un secado en la mufla a 120°C por 6 horas con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ [71].

4.1.3 Incorporación de la nanoestructura 2D de carbono al soporte de alúmina.

La síntesis de este soporte se realizó con una metodología similar a la desarrollada previamente. Como el precursor de carbono 2D se utilizó una disolución de nanocoloide. Primero, se calculó el volumen de solución necesario para impregnar 3 g de soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y alcanzar una concentración de 2% en peso de carbono 2D.

$$(3 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \left(\frac{2\%}{100\%} \right) = 0.06 \text{ g Carbono 2D}$$

$$0.06 \text{ g Carbono 2D} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{2 \text{ mg Carbono 2D}} \right) = 30 \text{ mL solución}$$

Inicialmente se colocaron en un vaso de precipitados 100 mL de la disolución de nanocoloide junto con 30 mL de agua desionizada, para homogeneizar la disolución se colocó en un agitador ultrasónico marca Cole-Parmer durante 1 h. Una vez realizado lo anterior se le agregó lentamente 2.94 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la disolución, la mezcla se dejó en agitación hasta lograr disolver por completo el soporte.

Posteriormente, se vació la solución en un vaso de teflón que se colocó dentro de una autoclave, se terminó de montar el equipo, se encendió el controlador de temperatura hasta alcanzar la temperatura de 120 °C. Una vez la temperatura se mantuvo estable se dejó con agitación de 100 rpm por 7 h, luego, el producto formado se filtró al vacío a temperatura ambiente (Figura 11) haciendo lavados con agua desionizada y el soporte obtenido se dejó secar.



FIGURA 11. ALÚMINA MODIFICADA CON CARBONO 2D FILTRADA AL VACÍO.

Finalmente, el soporte se llevó a calcinar con dos rampas (Figura 12). Inicialmente la temperatura comienza a ascender con una pendiente de 3 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 100 °C, la cual se mantiene por 3 h, posteriormente se aumenta de nuevo la temperatura con una velocidad de 3 °C/min hasta llegar a 300 °C durante 3 h.

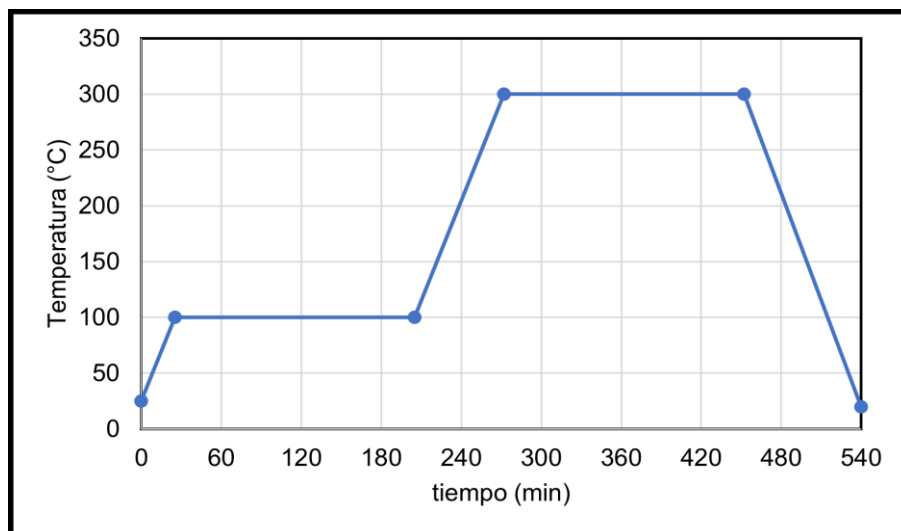


FIGURA 12. RAMPAS DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE ALÚMINA MODIFICADA CON CARBONO 2D.

4.1.4 Incorporación de carbono 2D al soporte de titanía.

Para sintetizar este soporte se diluyó 30 mL de suspensión de coloides de carbono con 90 mL de agua destilada (120 mL), la disolución se puso a sonicar durante 60 min. Luego, se vació la solución en un vaso de teflón que se colocó dentro de una autoclave y se le agregó lentamente 3 g de anatasa a la disolución, la mezcla se dejó en agitación por una hora para lograr disolver por completo el soporte.

Posteriormente, se agregaron 48 g de NaOH para obtener una solución 10M, se terminó de montar el autoclave, se encendió el controlador de temperatura hasta alcanzar la temperatura de 120 °C, una vez la temperatura se mantuvo estable se dejó sin agitación por 24 horas.

Después se lavó el producto 3 veces con 420 mL de agua destilada (10 min c/u) entre cada lavado se filtró al vacío, y se dejó secar el producto a temperatura ambiente. Luego se lavó el material obtenido con 150 mL HCl (0.1 M) durante 16 horas, por último, se lavaron con 420 mL de agua destilada 2 veces (15 min c/u con agitación suave).

Finalmente, el soporte se llevó a calcinar con dos rampas (Figura 13). Inicialmente la temperatura comienza a ascender con una pendiente de 1 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 80°C, la cual se mantiene por 12 h, posteriormente se aumenta de nuevo la temperatura con una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a 300 °C durante 1 h.

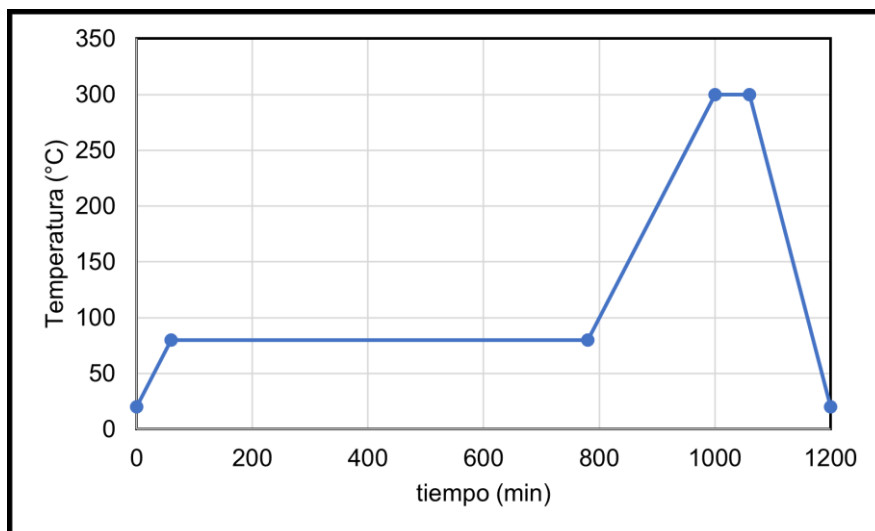


FIGURA 13. RAMPAS DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE TG.

4.1.5 Síntesis de SBA-15

Este soporte se sintetizó de acuerdo con la metodología desarrollada por Zhao y colaboradores [73]. Los soportes utilizados (sin y con óxido de niobio) fueron elaborados por H.A. Pozos Villegas para su trabajo de tesis “Hidrodesulfuración con catalizadores de NiMo/SBA-15 modificados con Niobio” [34].

Como se indica en el trabajo [34], inicialmente se disolvieron 4.0 g del copolímero Pluronic P₁₂₃ (HO-(CH₂CH₂O)₂₀-(CH₂CH(CH₃)O)₇₀-(CH₂CH₂O)₂₀H, Sigma-Aldrich) en 30 mL de agua desionizada agitando durante 30 minutos. Después le adicionaron 4 fracciones de 30 mL de ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker, 37 %) 2 M, una fracción cada 10 minutos, con agitación vigorosa. Esta mezcla se dejó en agitación por 2 horas con el fin de disolver por completo el tensoactivo.

La mezcla la colocó en un vaso de teflón. Con ayuda de una parrilla se elevó la temperatura a 35 °C con una agitación de 260 rpm, una vez alcanzadas esas condiciones se adicionaron 8.5 g de TEOS (Si(OC₂H₅)₄, Sigma-Aldrich, 98 %) gota a gota durante aproximadamente 30 min, luego la mezcla se tapó y se dejó con agitación por 20 h. Después se montó la autoclave, se apagó la agitación, la temperatura se aumentó a 100 °C y se dejó en estas condiciones por 24 horas. Posteriormente, el producto se filtró al vacío a temperatura ambiente y se dejó secando por 4 h.



FIGURA 14. SBA-15 SINTETIZADO [34].

El sólido blanco recuperado (Figura 14) se calcinó con el fin de eliminar el tensoactivo con dos rampas de calentamiento de $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la primera hasta alcanzar la temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos y la segunda hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas (Figura 15).

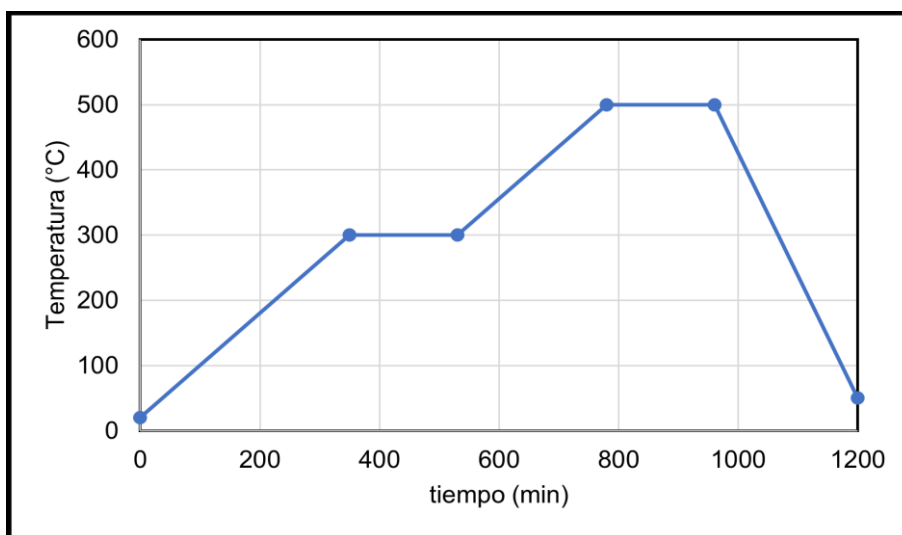


FIGURA 15. RAMPAS DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE SBA-15.

4.1.6 Síntesis de soportes de SBA-15 con 3 % y 6 % de Nb₂O₅

Para preparar los soportes de SBA-15 modificados con cargas de óxido de niobio de 3.3, y 6.7 % en peso se determinó primero el volumen de impregnación del material SBA-15. El procedimiento experimental que se utiliza para determinar el volumen de impregnación es tomar una muestra del soporte, dejarlo secar a 100°C por 1 h, sacarlo de la mufla e ir agregando gota a gota agua desionizada, hasta que sus poros no puedan absorber más agua y se encuentren totalmente humedecidos.

Como lo indica Héctor Pozos [34], una vez obtenido el volumen de impregnación del SBA-15 se realizaron los cálculos para impregnar el material con las diferentes cargas de óxido de niobio mediante disoluciones del precursor, el cual fue niobato (V) oxalato de amonio hidratado (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n, 99.99 %, Sigma-Aldrich). Se utilizaron 1.5 g de soporte de sílice pura para ser impregnados con cada disolución de precursor, formando los siguientes soportes modificados con el óxido de niobio: SNb2, SNb3 y SNb6. Después de la impregnación, los materiales se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente en la mufla a 100 °C por 12 h, y por último fueron calcinados a 500 °C por 4 h.

4.2 Síntesis de los catalizadores

Una vez que se contaba con todos los soportes se procedió a preparar los catalizadores de NiMo por el método denominado “co-impregnación húmeda incipiente”. La composición nominal de todos los catalizadores fue de 12 % en peso de MoO₃, 3 % en peso de NiO y 85 % en peso de soporte. Este método de impregnación consiste en preparar una única disolución con las sales precursoras de Mo y Ni de acuerdo con el volumen de impregnación del material a impregnar. Por lo que, para determinar el volumen adecuado para cada catalizador es necesario determinar de manera experimental la cantidad de líquido que el soporte es capaz de alojar en sus poros antes de llegar a inundarlos. El cociente entre el volumen de agua utilizada en la saturación de los poros y la masa del soporte es el “volumen de impregnación” (Tabla 9).

TABLA 9. VOLÚMENES DE IMPREGNACIÓN DE LOS SOPORTES.

Soporte	Volumen de impregnación [mL/g]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.8
AG	2.0
NT	0.7
TG	0.9
SBA-15	2.62

Posteriormente, se calculó la cantidad de sales que sería necesaria para alcanzar la concentración nominal deseada de 12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO en el soporte. Las sales precursoras utilizadas fueron: heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SIGMA-ALDRICH 81-83% MoO_3) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker), el volumen de disolución preparada fue de 10 mL en cada caso (Figura 16).



FIGURA 16. DISOLUCIÓN DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO CON NITRATO DE NÍQUEL.

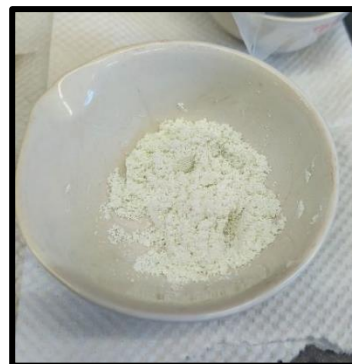


FIGURA 17. SOPORTE NT IMPREGNADO CON LA DISOLUCIÓN DE SALES PRECURSORAS.

Después a cada soporte se impregnó con la disolución preparada adicionando el volumen de impregnación correspondiente (Figura 17). Una vez realizado lo anterior, se dejaron secar por 24 h a temperatura ambiente, para su posterior calcinación usando dos rampas de calentamiento, la primera a 100 °C por 3 h con una rampa de 3 °C/min y la segunda a 300 °C por 3 h con una rampa de 3 °C/min (Figura 18).

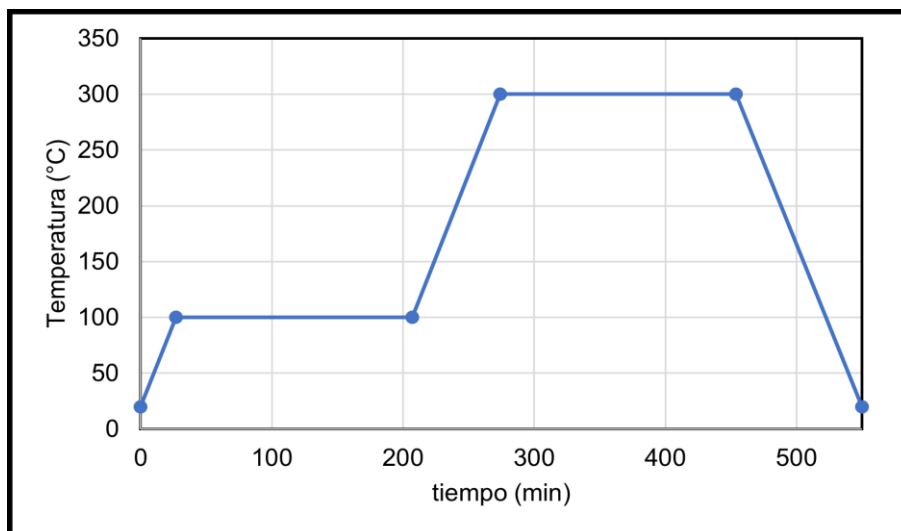


FIGURA 18. RAMPAS DE TEMPERATURA CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA Y TITANIA.

Las rampas que se utilizaron para calcinar los catalizadores soportados en materiales de la familia SBA-15 fueron: la primera a 100 °C por 12 h y la segunda a 500 °C por 4 h (Figura 19).

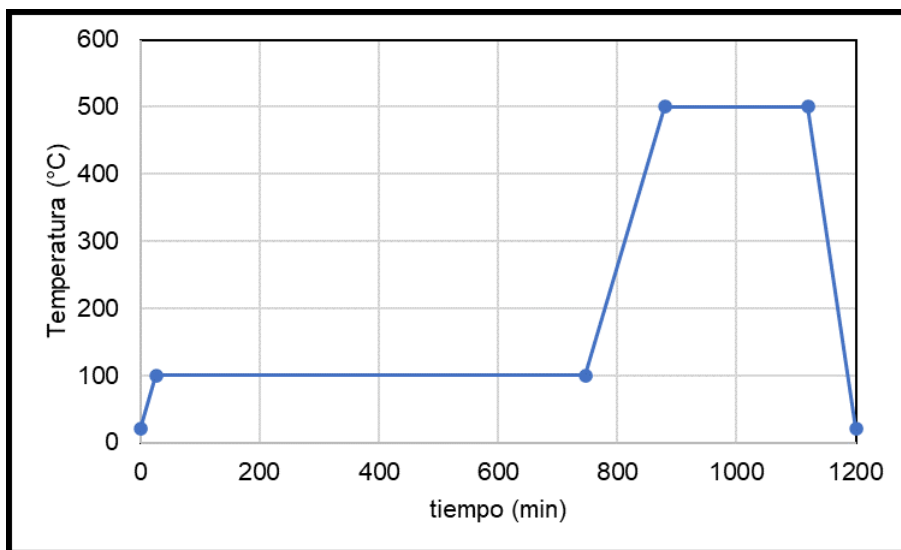


FIGURA 19. RAMPAS DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN SBA-15.

Una vez calcinados se obtuvieron los siguientes catalizadores (Figura 20). La nomenclatura utilizada para los catalizadores es la siguiente:

- NMA para el catalizador de NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- NMAG para el catalizador de NiMo soportado en AG
- NMT para el catalizador de NiMo soportado en NT
- NMTG para el catalizador de NiMo soportado en TG
- NMSBA para el catalizador de NiMo soportado en SBA-15
- NMSBA3Nb para el catalizador de NiMo soportado en SBA3Nb
- NMSBA6Nb para el catalizador de NiMo soportado en SBA6Nb

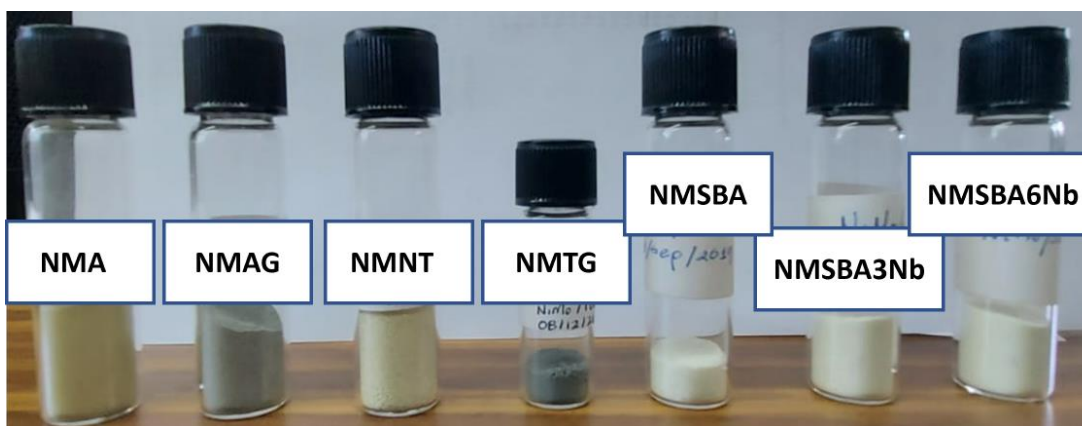


FIGURA 20. CATALIZADORES CALCINADOS.

4.3 Caracterización de los catalizadores

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica utilizada para determinar las propiedades texturales de sólidos porosos, entre las propiedades que es posible medir están el área superficial, el volumen de poro, el diámetro de poro y la distribución de volumen de poro por tamaño.

En el proceso de catálisis heterogénea generalmente se prefiere emplear sólidos porosos de área superficial grande debido a que ayudan a mejorar la dispersión de la fase activa, resultando en una mayor actividad. Las propiedades texturales de estos materiales dependen tanto del método de síntesis como de las sustancias precursoras que se utilicen. Los poros de los diferentes materiales porosos se clasifican de acuerdo con su tamaño [74]:

- Microporos: tamaño menor a 2 nm.
- Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: tamaño mayor a 50 nm.

Los poros pueden poseer una forma regular o irregular. Entre las formas más utilizadas para representar la forma de los poros podemos encontrar rendijas (presentes en el carbón activado y arcillas), cilindros (como en la alúmina y magnesia) y huecos entre partículas esféricas (encontrados en la sílice y sólidos obtenidos de geles), Figura 21.

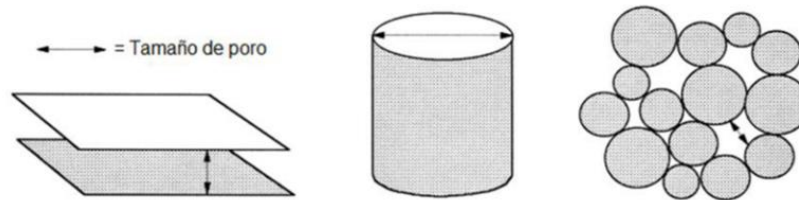


FIGURA 21. MODELOS DE POROS [75].

La forma que tienen los poros también puede variar. Los poros pueden tener forma de tintero o de embudo, pueden ser cerrados (no accesibles desde el exterior), ciegos (abiertos en un solo extremo) o abiertos (accesibles por ambos extremos). Cada poro puede ser aislado o, generalmente, puede encontrarse conectado con otros poros generando redes porosas (Figura 22).

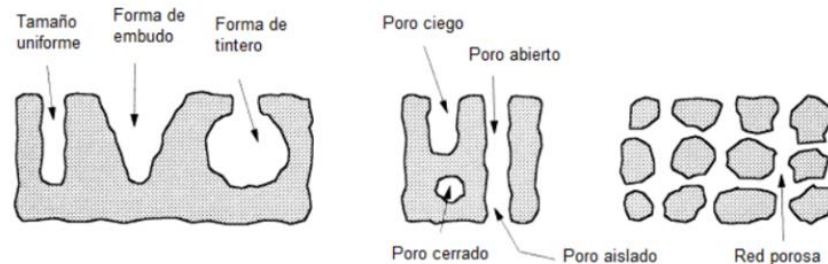


FIGURA 22. TIPOS DE POROS [75].

La medición principal de la técnica corresponde al área superficial del material mediante la obtención de la isoterma de adsorción, que es la cantidad adsorbida de gas en la superficie del sólido en función de la presión de adsorción a una temperatura constante. [76] Las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos de acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, por sus siglas en inglés) debido a las características texturales de adsorbente analizado y de la interacción adsorbato-absorbente (Figura 23).

- Isooterma tipo I: Es característica de materiales microporosos. Se distinguen por el rápido llenado de los poros a bajas presiones y porque no existe una adsorción en multicapas.

- Isoterma tipo II: Representa materiales que no son porosos, o posiblemente macroporosos. Poseen una alta energía de adsorción, a presiones bajas se percibe la formación de una monocapa, mientras que a presiones altas se produce adsorción en multicapas.
- Isoterma tipo III: Es muy similar al Tipo II, con la diferencia que en este caso se presenta una interacción adsorbato-adsorbente débil.
- Isoterma tipo IV: Esta isoterma pertenece a materiales mesoporosos. A presiones relativamente altas ocurre la condensación capilar de nitrógeno, lo que genera un incremento en la cantidad adsorbida.
- Isoterma tipo V: Esta isoterma es particular de materiales mesoporosos o microporosos, donde la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil.
- Isoterma tipo VI: Este tipo de isoterma es muy poco común, se atribuye a varias posibilidades como la existencia de múltiples tamaños de poros o a la adsorción en multicapas por etapas en una superficie no porosa uniforme.

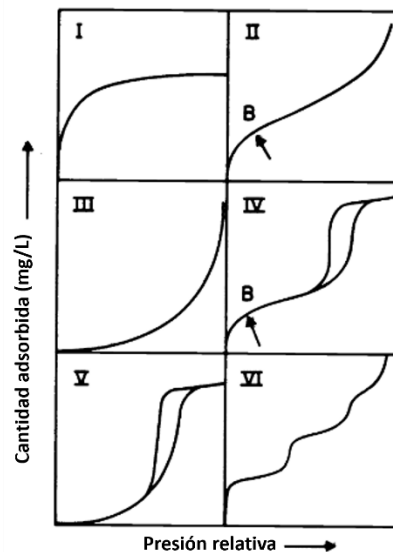


FIGURA 23. CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS SEGÚN LA IUPAC [74].

Los sólidos mesoporosos presentan un ciclo de histéresis, es decir, existe una diferencia de presiones entre la presión a la que se realiza el llenado y el vaciado de los poros, donde la presión de llenado es mayor a la presión de vaciado. De acuerdo con la IUPAC existen cuatro tipos diferentes de histéresis (Figura 24).

- Histéresis tipo H1: Relacionado con adsorbentes que presentan poros casi cilíndricos o formados por aglomerados de partículas esféricas de tamaño y/o forma uniformes.
- Histéresis tipo H2: Relacionado con adsorbentes que presentan poros casi cilíndricos o formados por aglomerados de partículas esféricas de tamaño y/o forma no uniformes. Es característico para los poros en forma de tintero o estructuras más complicadas.

- Histéresis tipo H3: Esta histéresis generalmente se encuentra en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura (placas o partículas con bordes como cubos), con tamaño y/o forma no uniforme.
- Histéresis tipo H4: Esta histéresis generalmente se encuentra en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura (placas o partículas con bordes como cubos), con tamaño y/o forma uniforme.

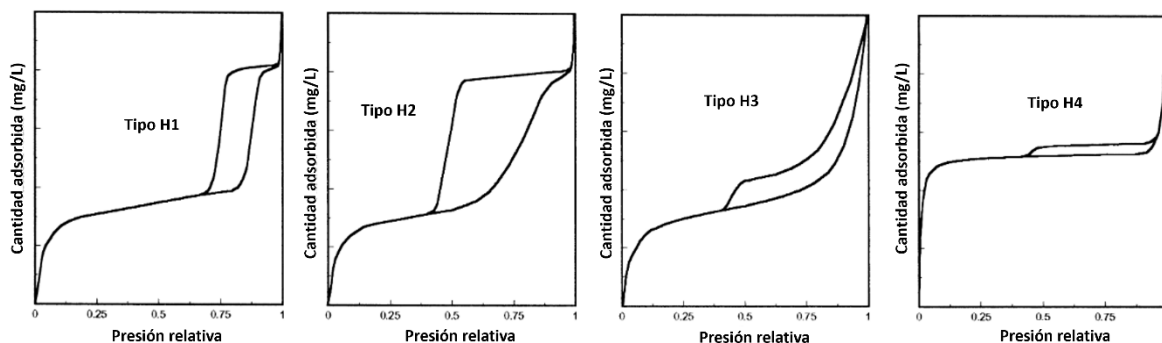


FIGURA 24. TIPOS DE HISTÉRESIS SEGÚN LA IUPAC[75].

La fisisorción de nitrógeno tiene como fundamento el concepto propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET), con la que se interpreta que el área superficial específica es el área de superficie por unidad de masa de sólido (m^2/g) y ésta constituye la suma del área de superficie de todas las partículas que forman un gramo de material [77]. El método consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y externos con una monocapa completa de adsorbato.

Para determinar el tamaño de mesoporos se utiliza el método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), el cual permite obtener la distribución de volumen de poros por tamaño en el rango de los mesoporos (2-50 nm) [78].

4.3.2 Difracción por rayos X de polvos (P-XRD)

Los rayos X son ondas de radiación electromagnética con longitudes de onda de 0.1 nm a 10 nm y que se generan cuando un haz de electrones es acelerado mediante una diferencia de potencial grande y es dirigido a un blanco. Los electrones se desaceleran bruscamente al chocar y se emite radiación electromagnética en dicha porción del espectro. Cuando el haz de electrones choca, forman un ángulo Θ y una porción de rayos se dispersa por la capa de átomos de la superficie (Figura 25). La porción que no se dispersa penetra en la segunda capa de átomos donde de nuevo se dispersa una fracción y el resto pasa a la tercera capa y se repite hasta una profundidad de 1000 nm. Este fenómeno se define con

la ecuación propuesta por William Henry Bragg $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$

(ec. 1), donde d es la distancia interplanar del cristal, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los rayos X [79].

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{ec. 1})$$

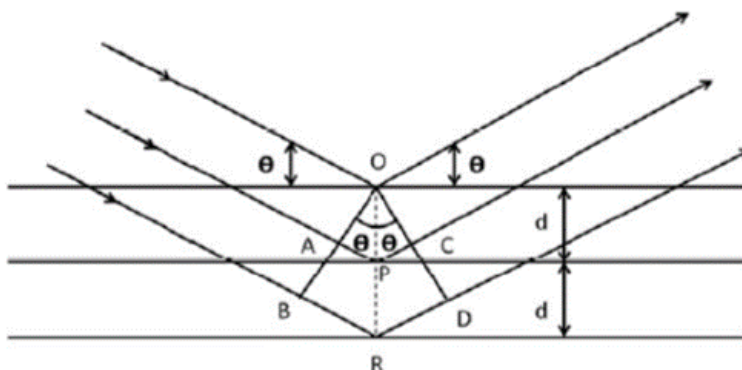


FIGURA 25 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE UN MATERIAL [80]

Con esta técnica se obtiene información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes en una muestra sólida, pues cada compuesto tiene asociado un diagrama de difracción específico que depende de su distancia interplanar y de su estructura cristalina. Entre las características que se pueden encontrar con esta técnica es si el compuesto consta de una sola fase o contiene fases secundarias, así como su estructura cristalina y el tamaño de partícula. Al realizar esta técnica es necesario colocar suficiente muestra para evitar las difracciones asociadas al vidrio y para que la intensidad de las reflexiones sea adecuada. [80]

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en la investigación debido a que permite conocer información semicuantitativa de la topografía, estructura y composición de los materiales sólidos.

Esta técnica tiene como fundamento que un haz de electrones procedente de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra, donde el haz reacciona provocando la producción de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Las señales resultantes son procesadas conforme el haz de electrones se desplaza sobre la muestra para generar una imagen [81], [82].

Por otra parte, para conocer la concentración de cada uno de los elementos que integran a los catalizadores es necesario hacer uso de otra técnica que se llama espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX). Con esta técnica es posible conocer la concentración de los elementos en la muestra siempre y cuando se encuentren en una concentración mayor al 1% [82].

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización que permite observar la morfología de los catalizadores y proporciona imágenes representativas de la distribución de la fase activa en el catalizador [83].

El principio bajo el que opera es en transmitir un haz de electrones hacia la muestra a analizar, esta acción genera dos o más haces de patrones de difracción, los cuales se recombinan para formar una imagen en la que existe un fino detalle a nivel atómico. En esta técnica se ocupa el término alta resolución debido a que las imágenes generadas tienen una resolución del orden de Angstroms [84].

Durante la caracterización de los catalizadores sulfurados se tomó una muestra estadística de aproximadamente 50 micrografías de diferentes regiones de cada muestra con el objetivo de obtener las distribuciones de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂ en cada material.

4.4 Determinación de actividad catalítica

4.4.1 Activación del catalizador

Para poder llevar a cabo la reacción de HDS de DBT fue necesario previamente activar el catalizador, por lo que los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de activación en un reactor de flujo en forma de “U” (Figura 26).

La activación del catalizador se describe con las siguientes reacciones:

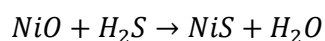
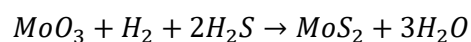




FIGURA 26 REACTOR EN FORMA DE "U" Y CONTROLADOR DE TEMPERATURA MARCA ENSA.

El reactor fue cargado con 0.2 g de catalizador calcinado, previamente secado a 100 °C. Posteriormente se le introdujo una corriente de N₂, este flujo permanece hasta alcanzar la temperatura de 150 °C (consta de 15 minutos), la temperatura se mantiene durante 5 minutos. En este tiempo el flujo de N₂ es cambiado por el flujo de 20 mL/min de H₂S/H₂ (15% mol de H₂S) llevando la reacción a 400°C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y manteniendo la temperatura por 4 h (Figura 27).

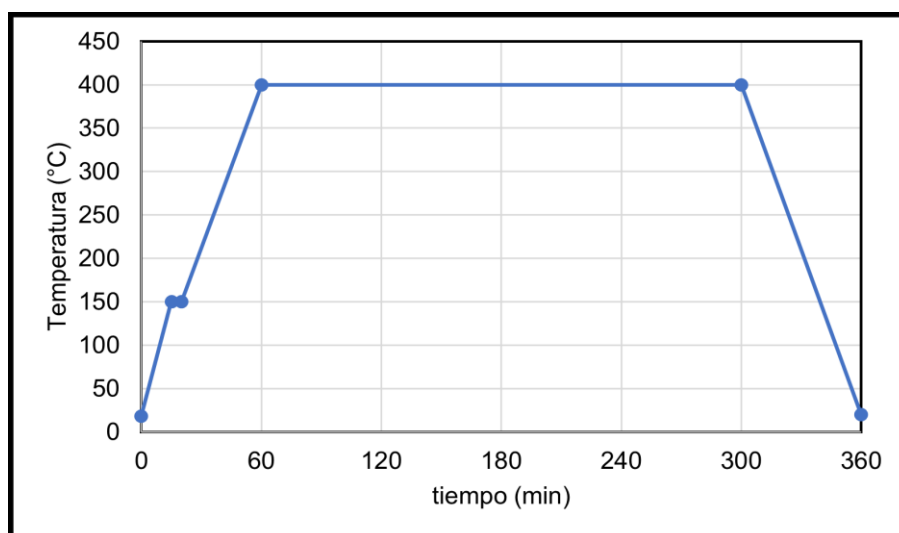


FIGURA 27. RAMPAS DE TEMPERATURA DE LA SULFURACIÓN.

Al terminar con la sulfuración del sólido es posible percibir que la coloración del catalizador cambia a un color negro debido a la formación de las especies sulfuradas de MoS_2 y NiS (Figuras 28 y 29). Con la finalidad de evitar que el catalizador activo se oxide, se debe conservar el catalizador en una atmósfera de N_2 dentro del reactor hasta el momento en que se vaya a realizar la reacción.



FIGURA 28. CATALIZADOR NMNT SIN SULFURAR.



FIGURA 29. CATALIZADOR NMNT SULFURADO.

4.4.2 Reacción de HDS

Para evaluar la actividad catalítica se preparó una disolución de 1300 ppm de azufre de DBT en hexadecano. Para eso se utilizaron 190 mL de hexadecano (pureza 99%, SIGMA-ALDRICH) y dibenzotiofeno (pureza 98%, ALDRICH) y se mezclaron por 3 h (Figura 30).

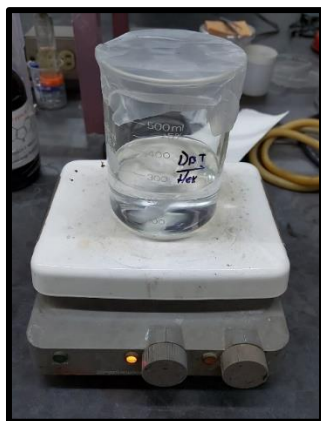


FIGURA 30. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE DBT.

De la solución de DBT se tomaron 50 mL y se colocaron en un reactor de tipo batch de acero inoxidable junto con 0.15 g de catalizador sulfurado (Figura 31). Pevio al inicio de la reacción, el reactor fue purgado con hidrógeno para eliminar las impurezas y el aire en el interior del reactor.

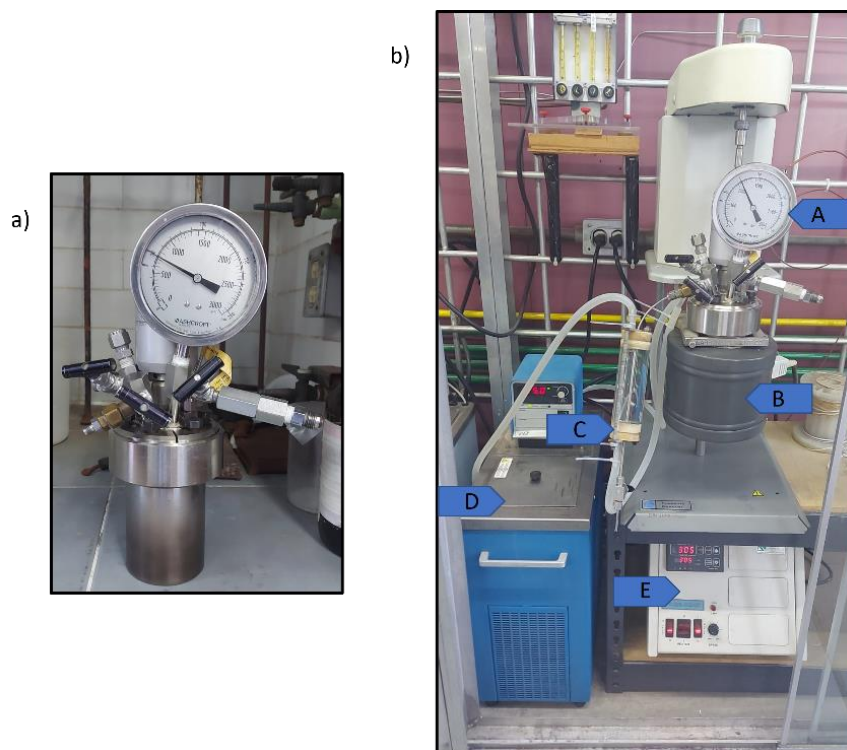


FIGURA 31. REACTOR BATCH Y SU INSTRUMENTACIÓN: A) MANÓMETRO, B) MANTA DE CALENTAMIENTO, C) TOMA MUESTRA, D) RECIRCULADOR DE AGUA, E) CONTROLADOR DE TEMPERATURA.

Las condiciones de reacción fueron: carga de hidrógeno inicial de 50 bar y agitación constante, la temperatura se elevó a 300 °C lo que provocó a su vez un aumento en la presión del reactor quedando en 76 bar. Cada reacción se realizó durante 8 horas, tomando alícuotas a los 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y posteriormente en intervalos de 1 hora.

Simultáneamente a la reacción, las alícuotas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890 (Figura 32) equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar HP-1 no polar de metilsiloxano (50 m x 0.32 mm de diámetro interno y un espesor de película de 0.52 μm).



FIGURA 32. CROMATÓGRAFO DE GASES AGILENT 6890.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en las diferentes pruebas que se realizaron para caracterizar los soportes y los catalizadores NiMo, así como los resultados obtenidos en la evaluación de actividad catalítica en la HDS de DBT. Los resultados se encuentran divididos según el tipo de soporte (alúmina, nanotubos de titania y SBA-15).

5.1 Caracterización de los catalizadores

5.1.1 Fisorción de nitrógeno

Por medio de la fisorción de nitrógeno se determinaron las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. En la Figura 33 se puede observar que las isotermas de los soportes de alúmina con y sin carbono y catalizadores soportados en ellos son bastante diferentes. Según la IUPAC, en el caso del soporte de alúmina y NMA corresponden a una isoterma de tipo IV y muestran una histéresis del tipo H2, con base en esos resultados podemos decir que se trata de una estructura con poros de cuello de botella de tamaño irregular.

En el caso del soporte AG y del catalizador NMAG tienen una isoterma de tipo IV y muestran una histéresis compuesta por el tipo H2 y H3, la similitud con la H2 se puede atribuir a la alúmina, mientras que las similitudes con la histéresis tipo H3 se deben a la adición del carbono 2D. Si comparamos los soportes y catalizadores con y sin carbono podemos ver que en el caso de las muestras que tienen carbono, a presiones relativas bajas ($P/P^\circ < 0.3$) adsorbieron una mayor cantidad de N_2 , mientras que a presiones relativas grandes ($P/P^\circ \rightarrow 1$) el volumen de N_2 adsorbido fue menor. Esto apunta a que los materiales con carbono deben tener un área superficial mayor y el volumen total de poros menor que sus análogos sin carbono.

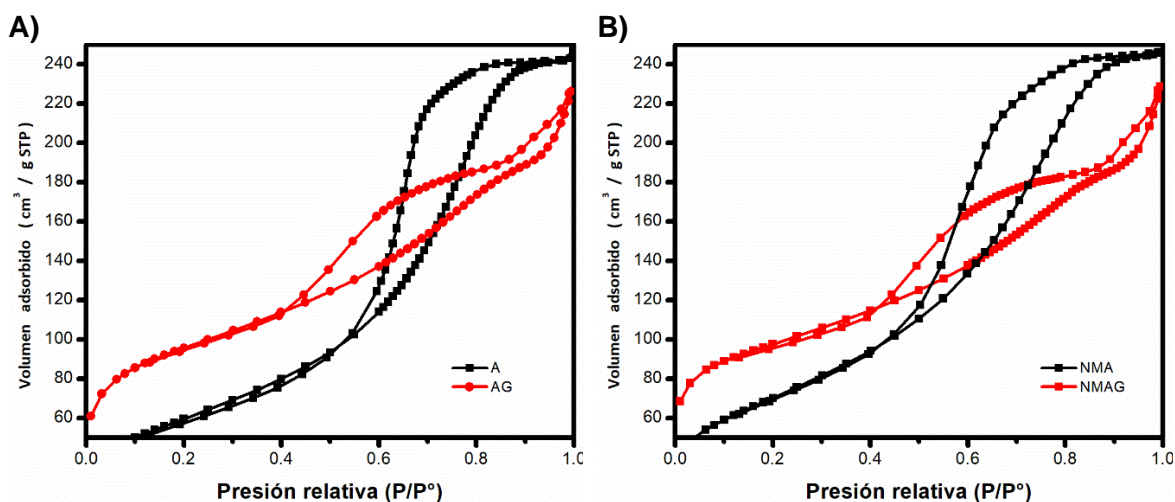


FIGURA 33. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 DE LOS MATERIALES CON SOPORTE DE ALÚMINA. A) SOPORTES Y B) CATALIZADORES DE NiMo.

En cuanto a los materiales sintetizados con base en titania se puede notar que tanto los soportes NT, TG como los catalizadores NMNT y NMTG tienen isotermas del tipo IV con histéresis de tipo H3 que es característico de la titania (Figura 34). Por lo tanto, podemos clasificarlos como materiales mesoporosos con poros en forma de hendiduras de tamaño irregular.

Al contrario del caso de los catalizadores con soportes de alúmina, donde al agregar carbón el volumen total adsorbido de nitrógeno disminuyó, en el caso de los catalizadores con soportes de titania (NMNT y NMTG) al agregar el carbono, el volumen de N_2 adsorbido tuvo un aumento considerable. El volumen adsorbido por el catalizador NMTG fue casi tres veces mayor al del catalizador NMNT.

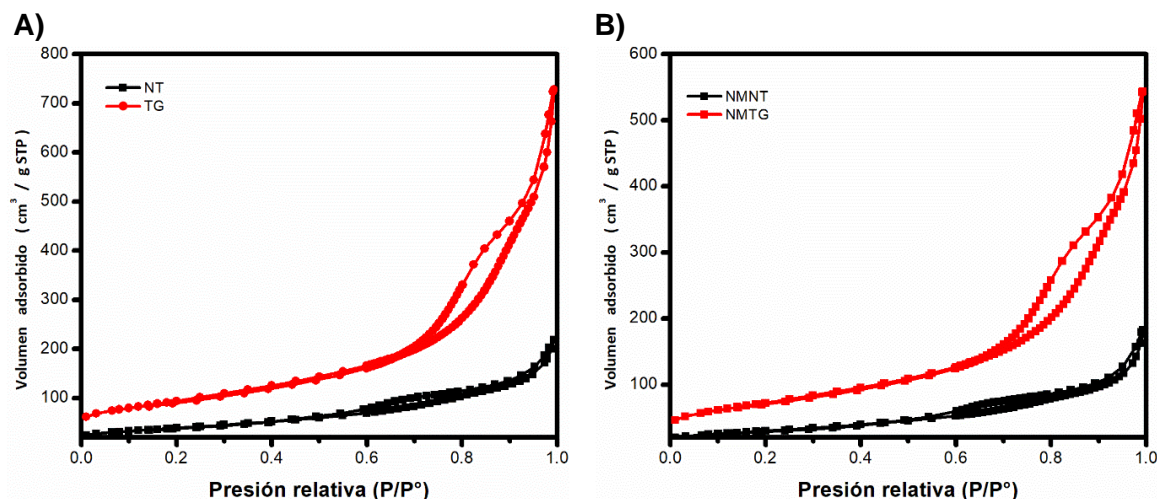


FIGURA 34. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 DE LOS MATERIALES CON SOPORTE DE TITANIA. A) SOPORTES Y B) CATALIZADORES DE NiMo.

En el caso de los catalizadores con soportes de SBA-15 se puede observar en la Figura 35 que corresponden a isothermas de tipo IV con histéresis de tipo H1, es decir, se trata de materiales mesoporosos con poros cilíndricos de tamaño uniforme. También se puede decir que la estructura porosa del soporte SBA-15 se conserva en los soportes modificados con niobio y en los catalizadores de NiMo debido a que las isothermas conservan la misma forma a pesar de la incorporación de los óxidos metálicos al soporte.

De una manera similar al caso de los soportes con alúmina (A y AG), es posible notar que al aumentar la concentración de óxido de niobio en el soporte, la cantidad de nitrógeno adsorbido disminuye.

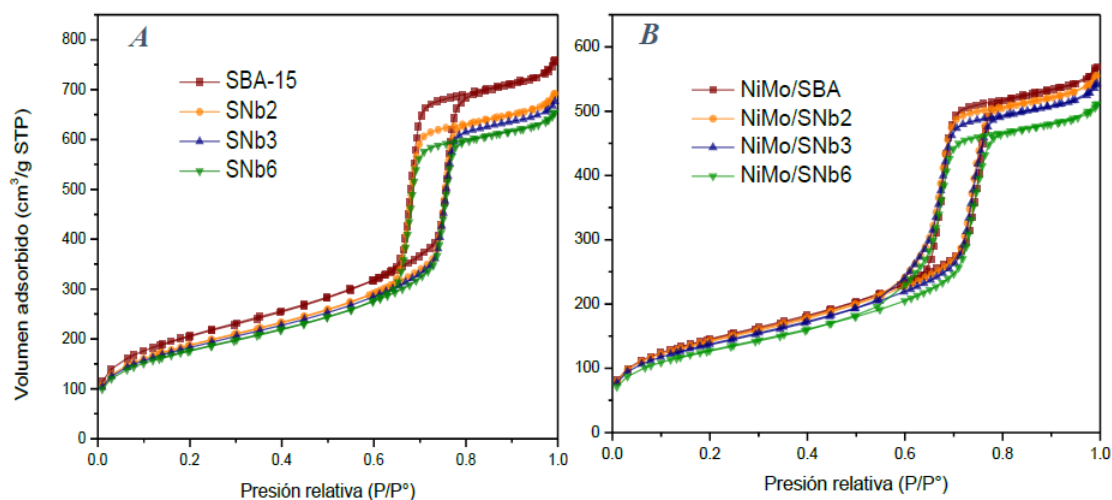


FIGURA 35. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 DE LOS MATERIALES CON SOPORTE DE SBA-15. A) SOPORTES Y B) CATALIZADORES DE NiMo [34].

Además con la técnica de fisiorción de N_2 , fueron obtenidas las distribuciones de tamaño de poro (diámetros) tanto de adsorción como de desorción de los soportes y catalizadores. En cuanto a los soportes con alúmina, se observa en la Figura 36, que en el caso de la alúmina pura presenta un único pico tanto en adsorción como en desorción que se encuentra entre 20 y 200 Å dentro del cual se engloban todos los diámetros de los poros en el soporte, lo que nos habla de que es un soporte poco uniforme en cuanto al tamaño de poro. Los máximos de los picos de distribuciones de poros se encuentran en 100 Å (adsorción) y 70 Å (desorción) que concuerda bastante bien con la forma de tintero de los poros.

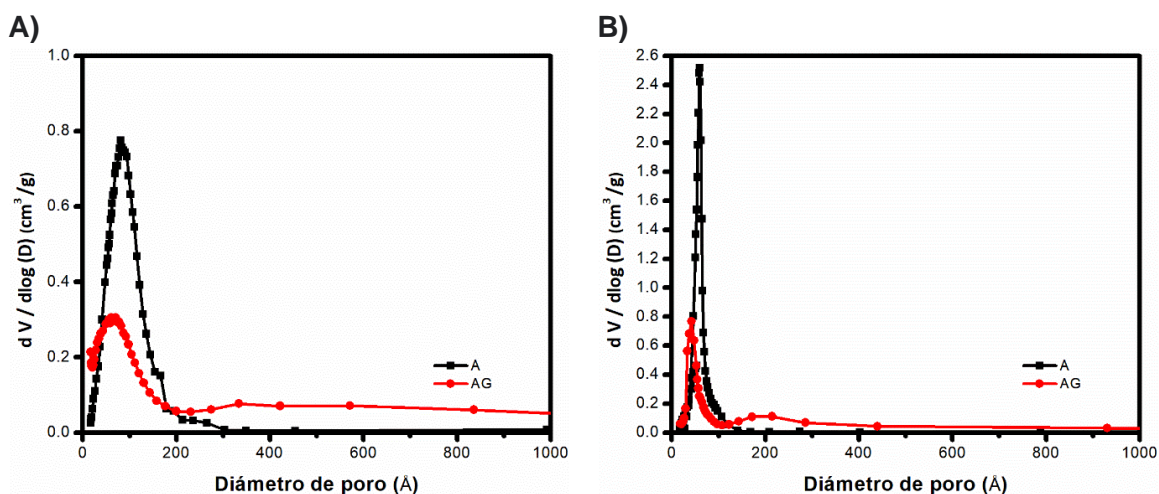


FIGURA 36. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO DE LOS SOPORTES DE ALÚMINA. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN.

Sin embargo, al adicionar a la alúmina 2 % en peso de carbono, la distribución se vuelve menos uniforme llegando a presentar incluso dos valores máximos. El primer máximo se encuentra igualmente entre 50 y 150 Å, mientras que el segundo pico se encuentra en el caso de la adsorción a 300 Å y en el caso de desorción aproximadamente a 200 Å. En el caso de adsorción incluso se puede observar la existencia de macroporos que superan los 500 Å de diámetro.

Las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores NMA y NMAG se muestran en la Figura 37. En ella se observa que la tendencia de las distribuciones es bastante similar a la de los soportes correspondientes. La principal diferencia que es posible encontrar es que la intensidad de las señales disminuye, debido al depósito de los óxidos de Ni y Mo, los cuales provocaron que la densidad en las muestras aumentara.

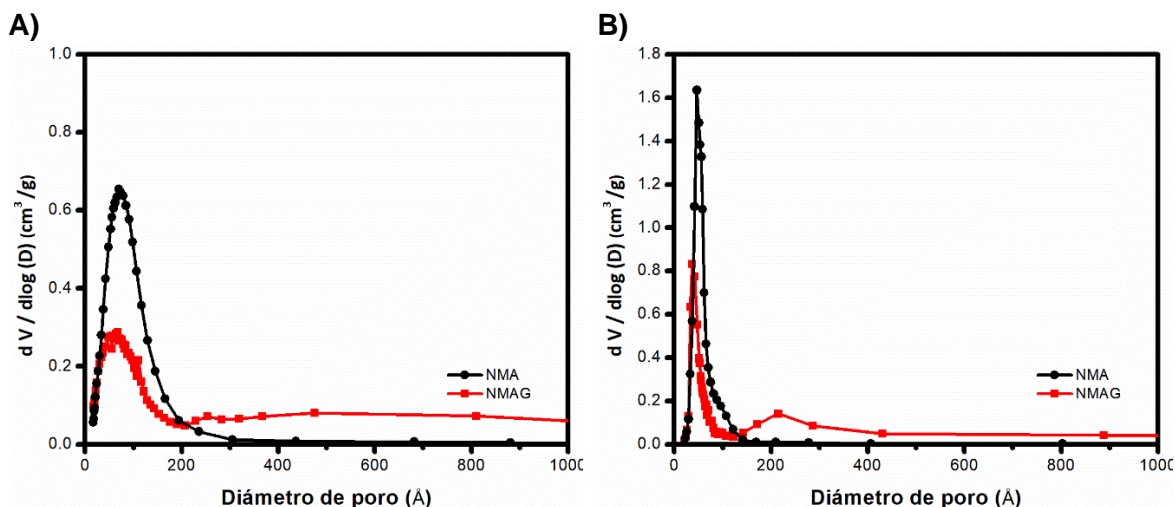


FIGURA 37. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE ALÚMINA. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN.

La distribución del diámetro de poro para los soportes de titania se presenta en la Figura 38. En primer lugar se observa la existencia tanto de microporos, mesoporos e incluso macroporos en ambos soportes (con y sin carbono). En el caso de NT, el tamaño de poro no es uniforme, pero gran parte de los diámetros de poro se encuentra entre 50 y 150 Å para el caso de adsorción, mientras que para la desorción se encuentra principalmente entre 50 y 100 Å.

Para el caso del soporte TG, lo primero que se puede notar es que la cantidad de poros aumentó, así como también es notorio que el tamaño de poro es mayor. El número de poros en el soporte TG aproximadamente se quintuplicó, tanto en adsorción como en desorción, en comparación con NT. Gran parte de los diámetros de poro se encuentran entre 100 y 200 Å para el caso de adsorción, mientras que para la desorción se encuentran principalmente diámetros entre 80 y 150 Å.

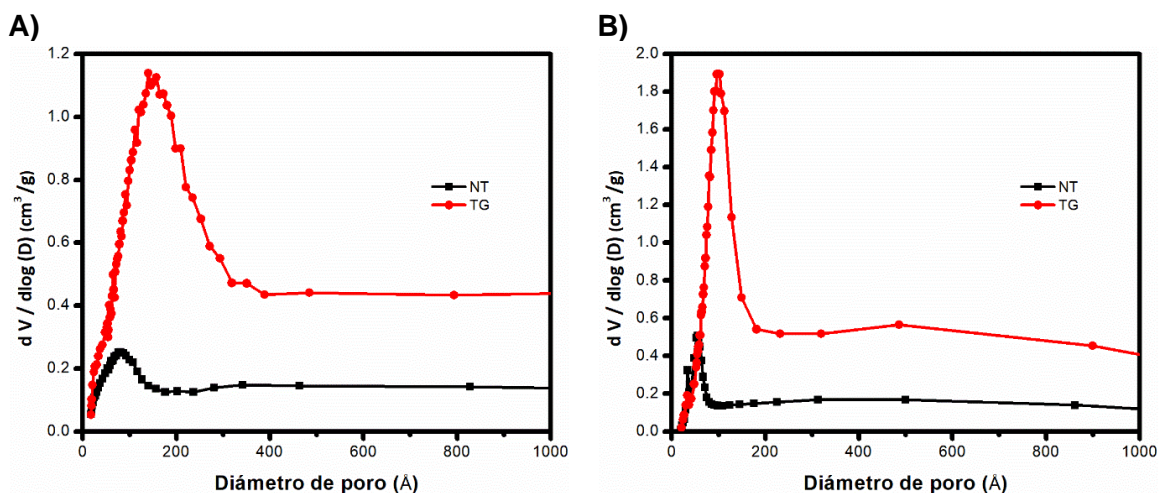


FIGURA 38. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO DE LOS SOPORTES DE TITANIA. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN.

Las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores se muestran en la Figura 39. Se observa que la tendencia de las distribuciones es bastante similar en el caso del catalizador NMNT y del soporte correspondiente. Por otra parte, en el caso del catalizador NMTG se observa una disminución en la intensidad de la señal del punto máximo (de aproximadamente 30%). Esto se atribuye a que en esos espacios se encuentran depositados los óxidos de Ni y Mo.

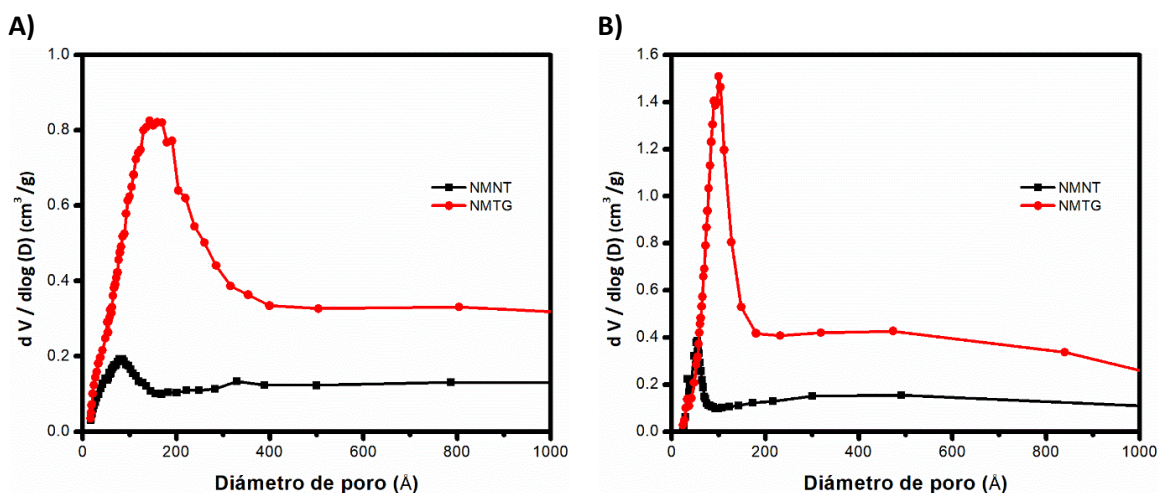


FIGURA 39. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES CON TITANIA. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN.

El caso de los soportes de SBA-15 se presenta en la Figura 40. Ambas distribuciones de tamaño de poros de adsorción y de desorción son monomodales, bastante estrechos y uniformes. Se centran entre 77 y 97 Å (adsorción) y entre 60 y 72 Å (desorción).

Al comparar las distribuciones de poros de los soportes SBA-15 y de los catalizadores correspondientes se puede notar que, a pesar de la incorporación de los óxidos metálicos de niobio, molibdeno y níquel, la estructura porosa de los soportes se conserva en los catalizadores.

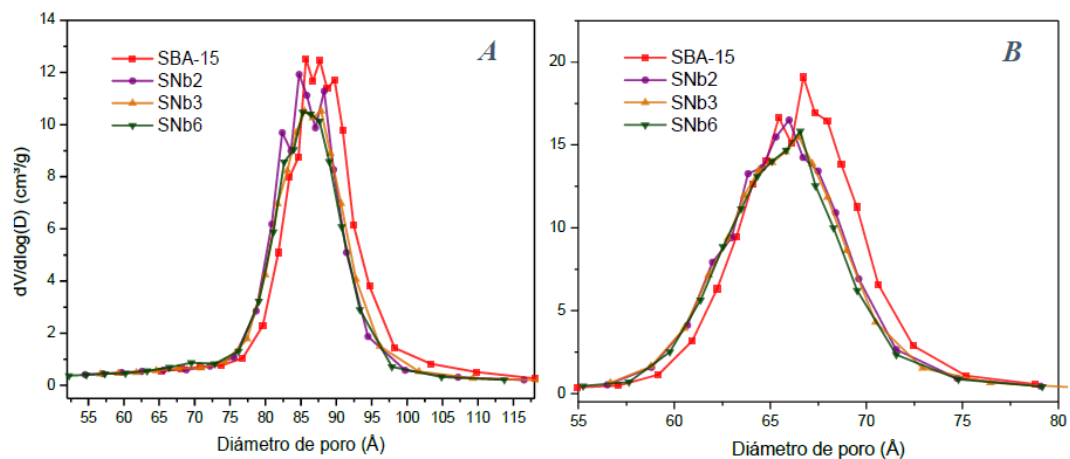


FIGURA 40. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS SOPORTES DE SBA-15. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN [34].

Las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores de NiMo soportados en materiales de la familia SBA-15 se muestran en la Figura 41. Se observa que la tendencia de las distribuciones de poros de catalizadores es bastante similar a la de los soportes. La principal diferencia que se puede encontrar es que la intensidad de las señales disminuye, debido al depósito de los óxidos de Ni y Mo, los cuales provocaron que la densidad en las muestras aumentara.

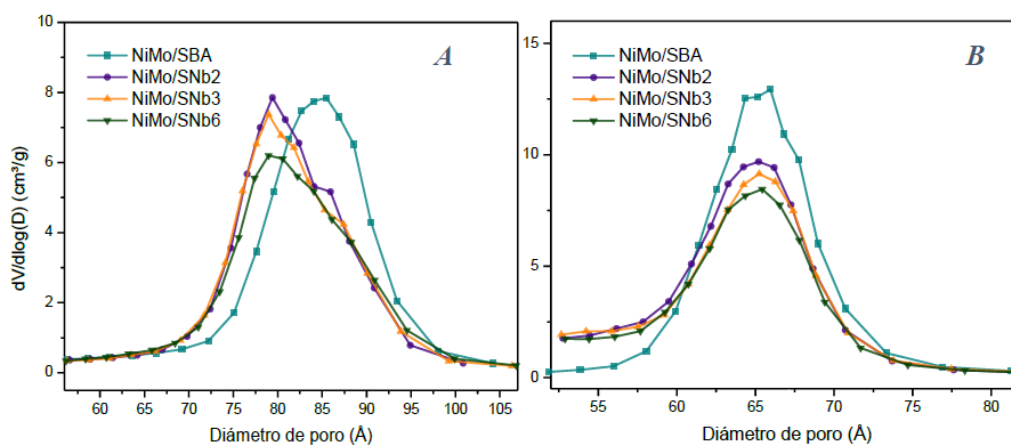


FIGURA 41. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES SBA-15. A) ADSORCIÓN Y B) DESORCIÓN [34].

Las propiedades texturales de soportes y catalizadores derivadas de los resultados de fisisorción de nitrógeno de enlistan en la Tabla 10. Para cada material se muestra el área superficial (S_{BET}), volumen total de poros (V_p) y el diámetro de poro de desorción (D_{des}). Se observa que los catalizadores soportados en materiales tipo SBA-15 cuentan con mayor área superficial y mayor volumen de poros, mientras que los que tienen un mayor diámetro de poro de desorción son los que están soportados en titania con carbono (TG).

En cuanto al efecto del carbono en los soportes de alúmina y titania podemos ver que el área superficial en ambos casos se vio incrementada. Sin embargo, en el caso de los soportes con alúmina, el volumen de poro y el diámetro de desorción se vieron disminuidos, mientras que en los soportes con titania éstos aumentaron.

Por otro lado, en tanto a los catalizadores y soportes de tipo SBA-15, se puede observar que al agregar el óxido de niobio, los materiales disminuyen su área superficial, volumen total de poros y el diámetro de poro de desorción. Este efecto es mayor mientras mayor sea la cantidad adicionada de Nb_2O_5 .

TABLA 10. PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

Material	S_{BET} [m²/g]	V_p [cm³/g]	D_{des} [Å]
A	216	0.37	69
AG	320	0.35	43
NT	143	0.33	92
TG	333	1.11	130
SBA	721	1.16	67
SBA3Nb	638	1.04	66
SBA6Nb	616	1.00	66
NMA	255	0.38	59
NMAG	322	0.35	43
NMNT	108	0.28	102
NMTG	260	0.83	128
NMSBA	510	0.87	66
NMSBA3Nb	482	0.83	65
NMSBA6Nb	448	0.78	65

5.1.2 Difracción de rayos X de polvos (P-XRD)

Por medio de la técnica de difracción de rayos X fueron identificadas las fases cristalinas en los catalizadores. Como se observa en la Figura 42, el catalizador NMA presenta las señales características de la fase cristalina de la γ -alúmina a 37.6, 45.8 y 66.8° en la escala de 2 θ . La tarjeta PDF (029-63) de la γ -alúmina se puede consultar en el anexo B.

Al realizar el análisis de los resultados correspondientes al catalizador de NMAG, lo primero que salta a la vista es que presenta nuevas señales no observables en el catalizador de NMA. Así, además de las señales en 37.6, 45.8 y 66.8° (2 θ) que son las correspondientes a las fases cristalinas de la γ -alúmina, se observa una serie de nuevas señales bien definidas en 14.4, 28.2, 38.3, 45.8, 48.9, 49.2, 52.0, 55.2, 60.6, 64.0, 65.0 y 72.5° (2 θ).

Se realizó una búsqueda para averiguar a qué fase corresponden las nuevas señales presentadas. De acuerdo a las bases de datos consultadas, se encontró que se trataba de la fase cristalina boehmita [AlO(OH)]. Los datos de boehmita se obtuvieron del archivo JCPDS 21-1307, el cual se puede consultar en el anexo B.

La presencia de boehmita en el catalizador NMAG resulta un tanto extraña debido a que el soporte de este catalizador (AG) se preparó a partir de la γ -alúmina utilizada como soporte para el catalizador NMA. La presencia de la fase cristalina de AlO(OH) en el

catalizador NMAG indica que en algún punto del proceso de síntesis del soporte o del catalizador una parte de la γ -alúmina regresó a su forma de boehmita.

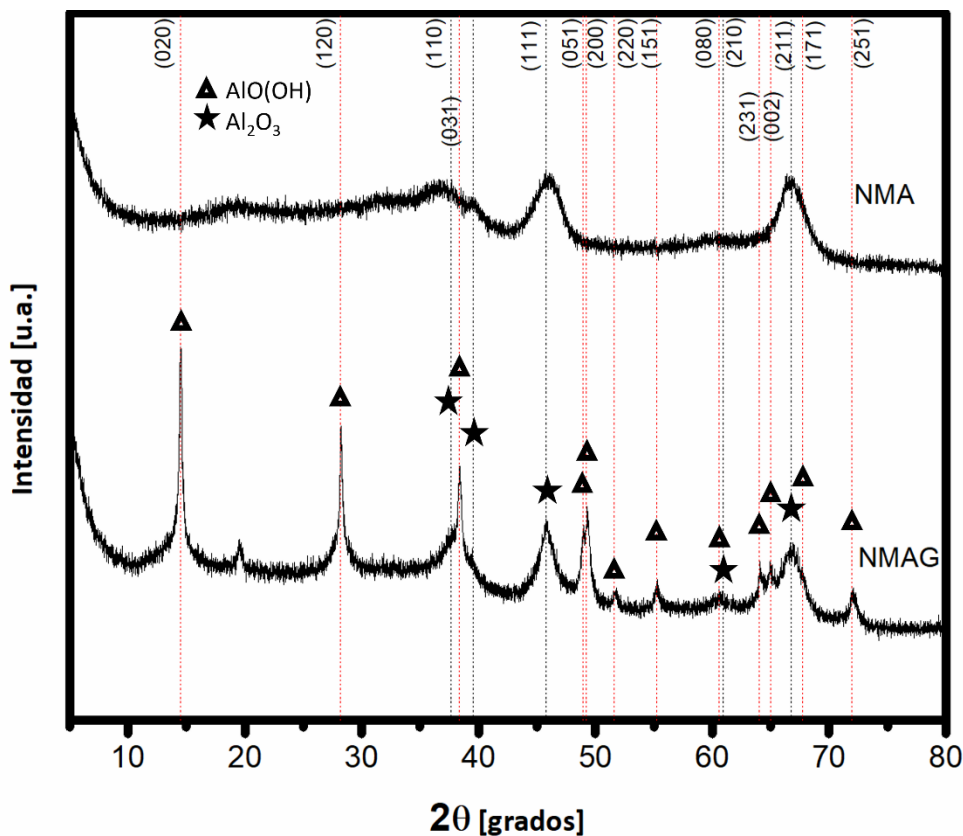


FIGURA 42. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE ALÚMINA.

Los catalizadores soportados en materiales de titanía (NMNT y NMTG) presentan patrones de difracción similares (Figura 43). En ambos casos se observan las señales de las fases cristalinas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_2$ y de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_2$, que son las fases correspondientes a los nanotubos de titanía. Sus tarjetas PDF se pueden consultar en el anexo B.

Los patrones de difracción de los catalizadores presentan únicamente las fases correspondientes al soporte, lo que indica que las especies oxidadas de Ni y Mo se encuentran dispersas de una manera correcta en el soporte.

A pesar de ser muy similares ambos difractogramas, una diferencia apreciable es que la señal encontrada en el ángulo 24.5° (2θ) aumenta su intensidad al agregar carbono al soporte. Este ángulo corresponde al plano (110) de la fase cristalina $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_2$.

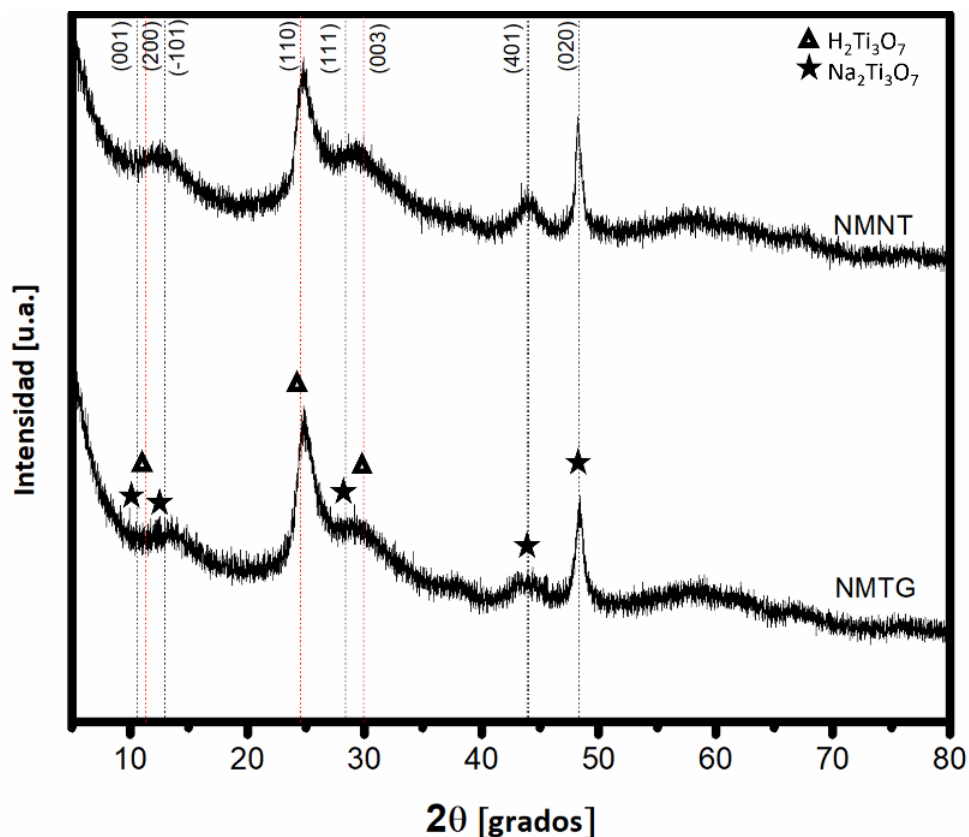


FIGURA 43. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE TITANIA.

Por último, en la Figura 44 se presentan los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores de NiMo soportados en materiales tipo SBA-15. Todos los patrones de difracción presentan una señal en el intervalo de 15 a 30° en la escala 2θ . Dentro de ese intervalo, contamos con una señal en el ángulo 26.7 de la escala 2θ , la cual corresponde al plano (220) de la fase cristalina de NiMoO_4 . La tarjeta PDF (45-0142) de esta fase se puede consultar en el anexo B. La señal de esta fase se intensifica conforme aumenta el contenido de óxido de niobio en el soporte.

Otro hecho muy notable es que los patrones de difracción de los catalizadores con soportes modificados con Nb_2O_5 son prácticamente iguales al del catalizador con soporte de SBA-15 pura; esto alude a que el óxido de niobio se encuentra correctamente dispersado en los mesoporos del SBA-15.

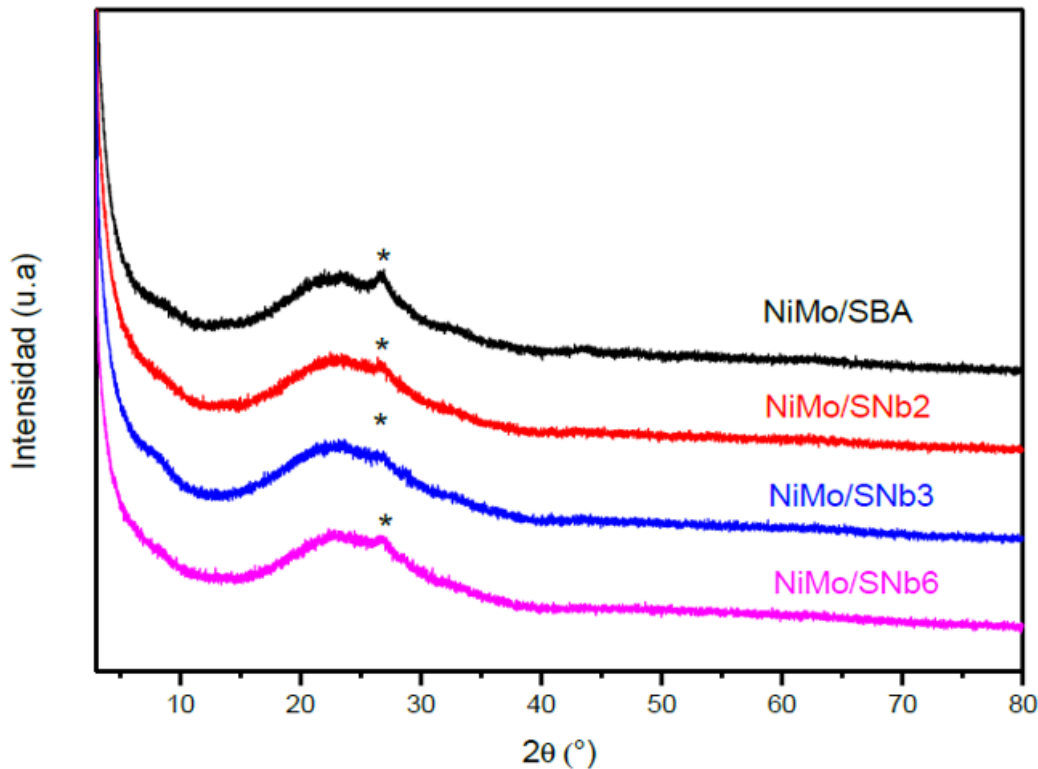


FIGURA 44. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE LA FAMILIA SBA-15. * FASE CRISTALINA DE NiMoO_4 (LA TARJETA PDF 45-0142) OBTENIDA DE [34].

5.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Los catalizadores fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido para conocer su composición semicuantitativa. En la Tabla 11 se encuentran los resultados derivados de esta caracterización. Se observa que la composición real de todos los catalizadores es cercana a la composición nominal ($\text{NiO} = 3\%$ en peso y $\text{MoO}_3 = 12.0\%$ en peso). También en los catalizadores de NMTG y NMAG se estimó un 2% en peso de carbono, en tanto a las cargas de Nb_2O_5 en los soportes de SBA-15, se encontró que son de 3.3% en peso para el catalizador NMSBA3Nb y 6.6% en peso para el catalizador NMSBA6Nb.

TABLA 11. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES.

Catalizador	% peso			
	NiO	MoO ₃	Carbono	Nb ₂ O ₅
NMA	2.8	11.1	0	0
NMAG	3.3	11.4	2	0
NMNT	2.8	11.0	0	0
NMTG	2.9	11.9	2	0
NMSBA *	2.7	11.7	0	0
NMSBA3Nb *	2.8	11.2	0	3.29
NMSBA6Nb *	2.9	11.9	0	6.62

*Información obtenida de [34]

Además, esta técnica permite obtener micrografías de los catalizadores sintetizados gracias a las cuales es posible observar la distribución de las fases metálicas en los materiales. En el caso de los catalizadores soportados en materiales de alúmina se observa que la dispersión del níquel y del molibdeno es buena y que los metales están distribuidos homogéneamente en los soportes. Como se puede observar en las imágenes A) NMA y B) NMAG (Figura 45), las dispersiones de los metales (Ni y Mo) son similares para ambos catalizadores.

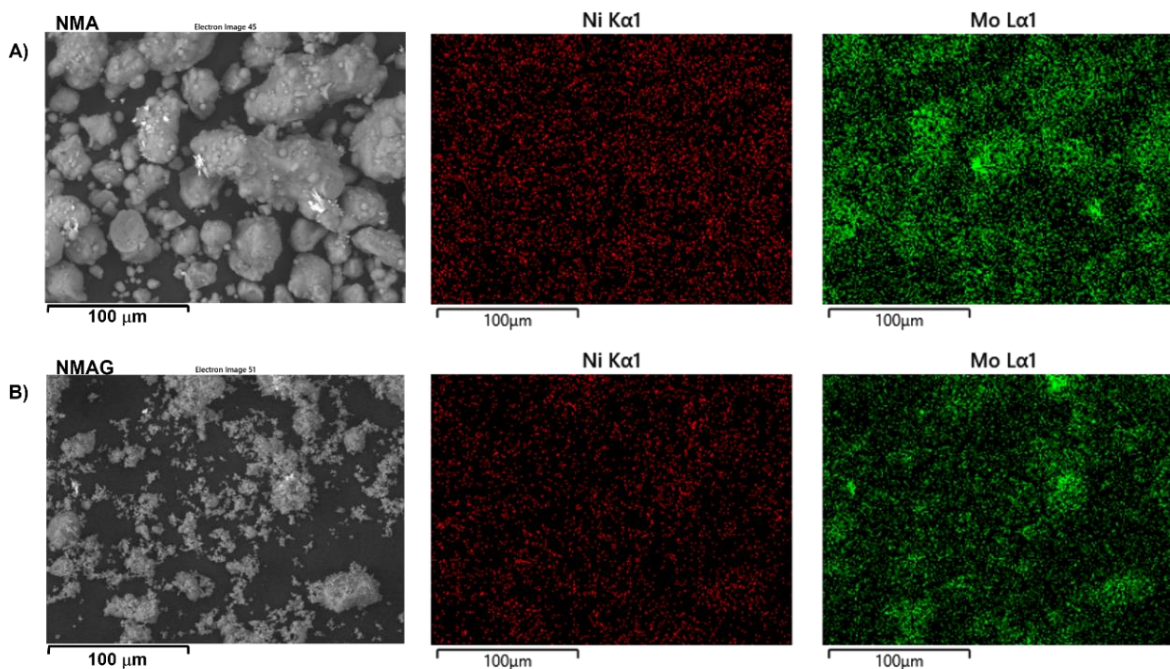


FIGURA 45. MAPEO DE METALES DEPOSITADOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS: A) NMA Y B) NMAG.

En el caso de los catalizadores soportados en materiales de titanía se puede observar que la dispersión del níquel es un poco mejor que la del molibdeno (Figura 46).

En las imágenes se observa que la dispersión de ambos metales es mejor en el soporte de titanía modificado con carbono (TG). Sin embargo, en ambos catalizadores se observan zonas en las que el Ni y el Mo se aglomeran.

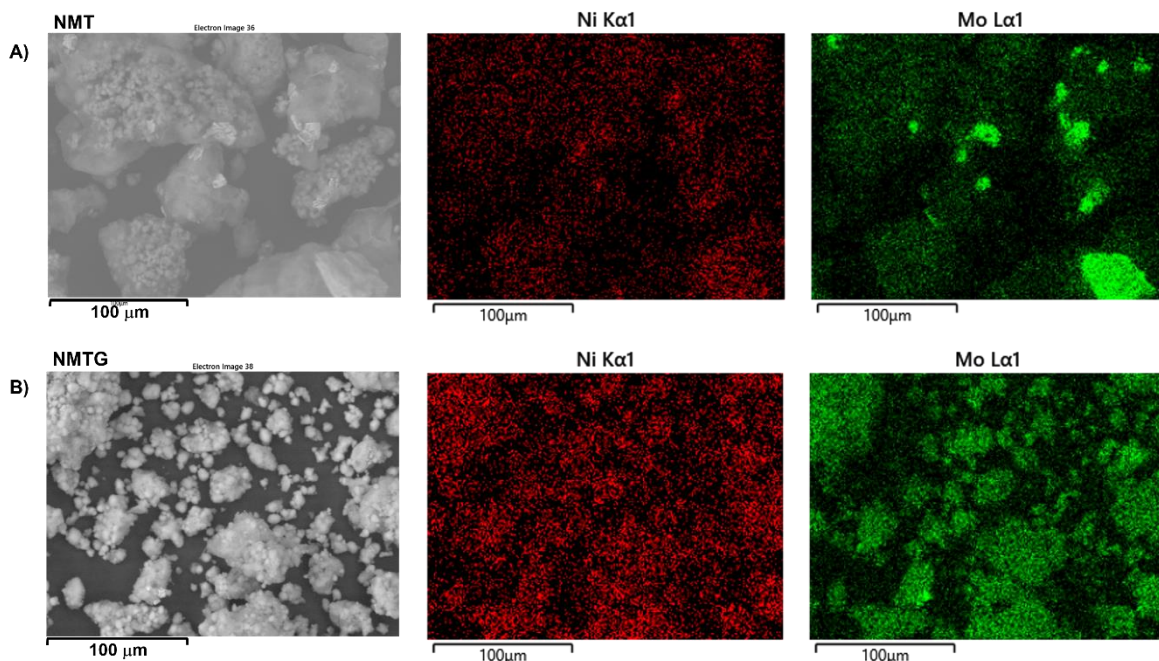


FIGURA 46. MAPEO DE METALES DEPOSITADOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS: A) NMT Y B) NMTG.

En la Figura 47, en la primera imagen se observa la morfología del material SBA-15, la cual es una estructura ordenada formada por partículas ovaladas. Además, en las imágenes B) y C) se presentan resultados de mapeo elemental de Nb, en los cuales se nota que la dispersión de Nb₂O₅ sobre el SBA-15 es uniforme.

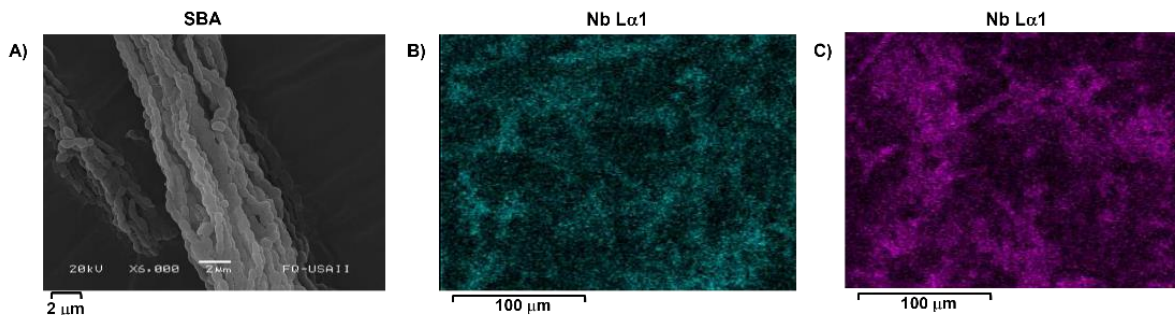


FIGURA 47. A) MICROGRAFÍA DEL SOPORTE SBA-15; MAPEO DE NB EN LOS SOPORTES: B) SBA3NB Y C) SBA6NB. OBTENIDA Y ADAPTADA DE [34].

Al comparar las micrografías de los catalizadores NMA y NMAG (Figuras 48 y 49) se puede observar que la morfología de los catalizadores se modificó al adicionar carbono. En presencia de carbono en el soporte, se formaron muchos pequeños cristales en la superficie. En cuanto a la morfología de NMNT y NMTG (Figuras 50 y 51), se observa que sus estructuras son similares y presentan estructuras menos definidas, a diferencia del catalizador NMAG.

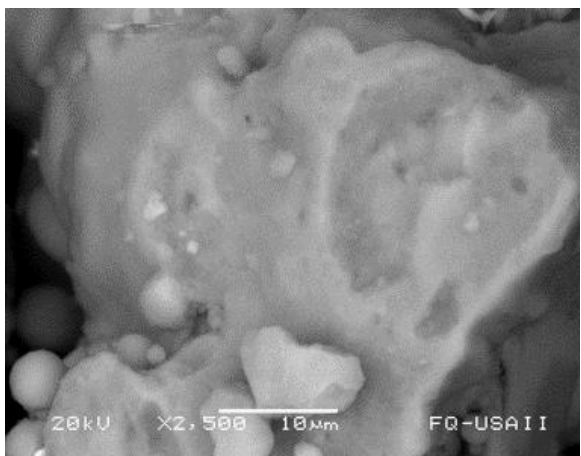


FIGURA 48. MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR NMA.

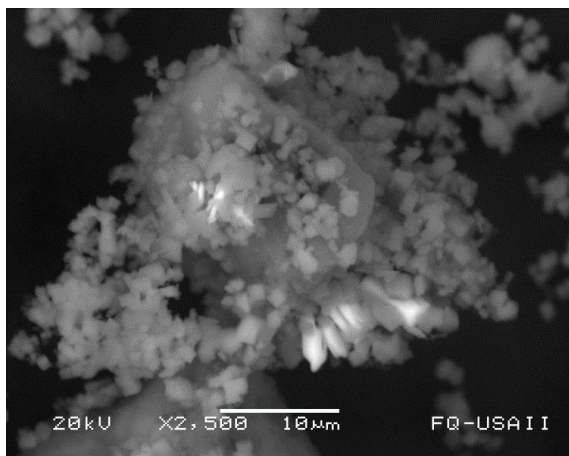


FIGURA 49. MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR NMAG.

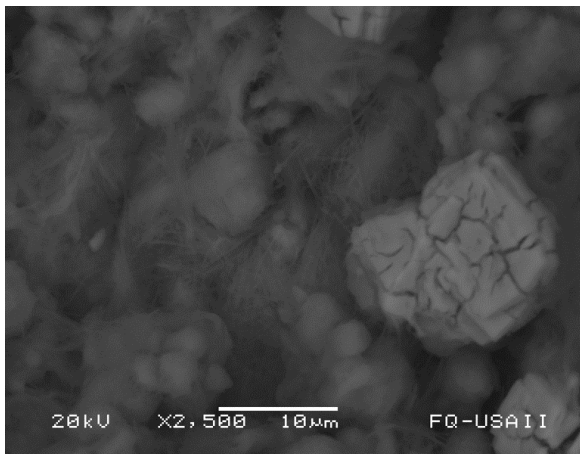


FIGURA 50. MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR NMNT.

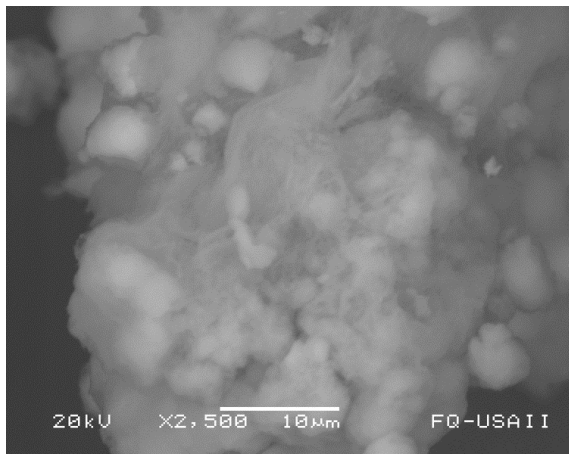


FIGURA 51. MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR NMTG.

5.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Con ayuda de la técnica de HRTEM es posible observar la morfología de los sulfuros de molibdeno (MoS_2) con el fin de determinar la longitud y apilamiento promedio de estos cristales para cada catalizador sintetizado.

Esta técnica proporciona micrografías de la superficie de todos los materiales catalíticos en su estado sulfurado; en estas imágenes es posible observar líneas oscuras, ya sea agrupadas o en solitario que corresponden a los cristales de MoS_2 .

Para determinar las características de los cristales de MoS_2 en los catalizadores se examinaron al menos 200 partículas de la fase activa por catalizador, cuantificando la longitud y apilamiento de los cristales. Con estos valores fue posible determinar los valores promedio para cada catalizador utilizando las ecuaciones que se explican en el Anexo C.

En las Figuras 52 y 53 se muestran algunas de las imágenes obtenidas. Las flechas blancas señalan algunos cristales de MoS_2 .

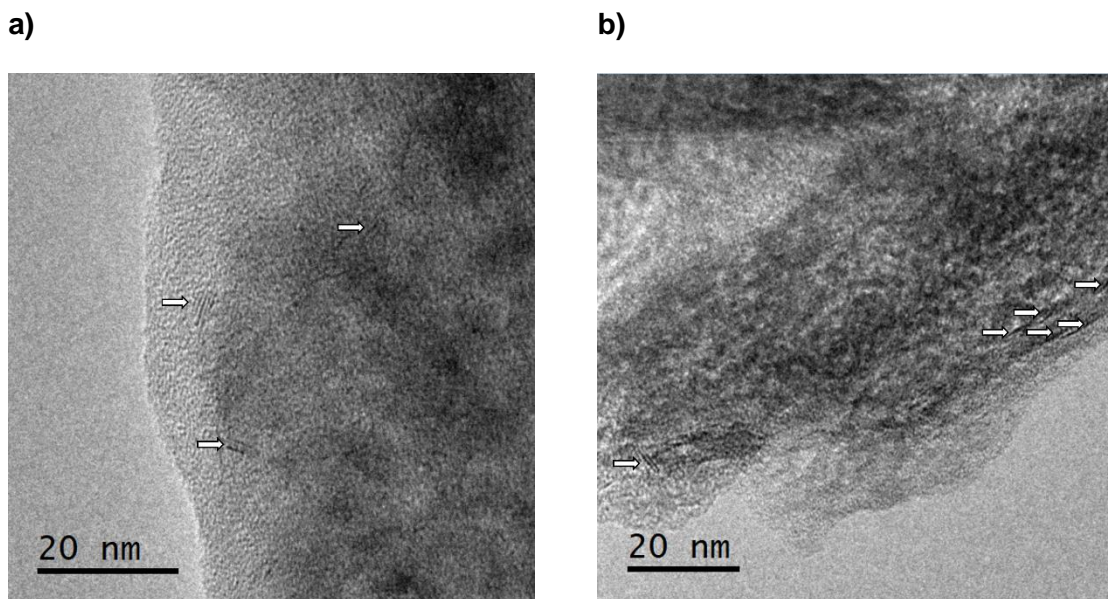


FIGURA 52. MICROGRAFÍAS HRTEM DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS: A) NMA, B) NMAG.

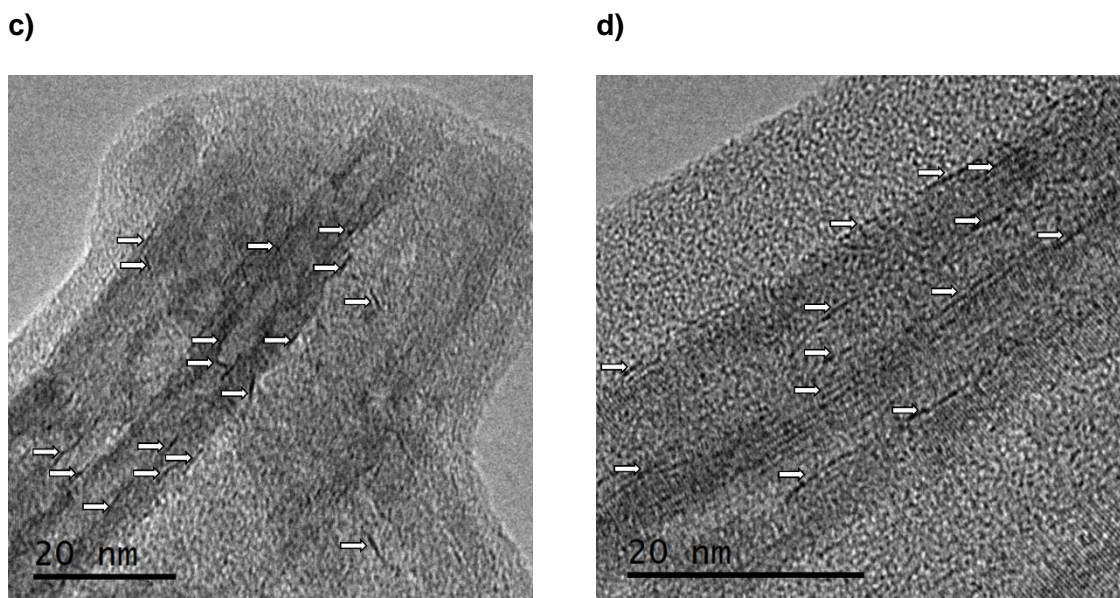


FIGURA 53 MICROGRAFÍAS HRTEM DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS: C) NMNT, D) NMTG.

A continuación, se presentan las distribuciones de longitud y apilamiento de cada uno de los catalizadores caracterizados. La Figura 54 permite visualizar que en el caso de los catalizadores soportados en materiales de alúmina, la longitud de los cristales de MoS_2 se encuentra mayoritariamente entre 20 – 60 Å, siendo el caso del catalizador NMA en que aproximadamente el 60 % se encuentran en el intervalo de longitudes de 20 – 40 Å, mientras que en el caso de NMAG aproximadamente el 55 % de los cristales tienen la longitud de 40 a 60 Å, por lo que es posible afirmar que al adicionar carbono al soporte de alúmina la longitud de los cristales de sulfuro de molibdeno aumentó.

En la misma figura se aprecia el comportamiento de los catalizadores soportados en materiales de titania. Este comportamiento es opuesto al que presentan los catalizadores soportados en alúmina ya que la adición de carbono al soporte provoca una disminución de la longitud de los cristales de MoS_2 . En el caso del catalizador NMNT se puede notar que aproximadamente el 53% de los cristales de sulfuro de molibdeno tienen una longitud de 40 – 60 Å. Sin embargo, es el catalizador que presenta los cristales de la fase activa de mayor longitud, ya que aproximadamente el 30% de sus cristales de MoS_2 tienen una longitud mayor a 60 Å.

Por otro lado, el catalizador NMTG presenta cristales cuya longitud se encuentra entre 20 - 60 Å, aproximadamente la mitad de sus cristales tienen una longitud entre 20 y 40 Å, por lo que se aprecia que al adicionar carbono al soporte de nanotubos de titania, la longitud de los cristales de MoS_2 se vio reducida, llegando al punto de presentar cristales con una longitud menor a 20 Å.

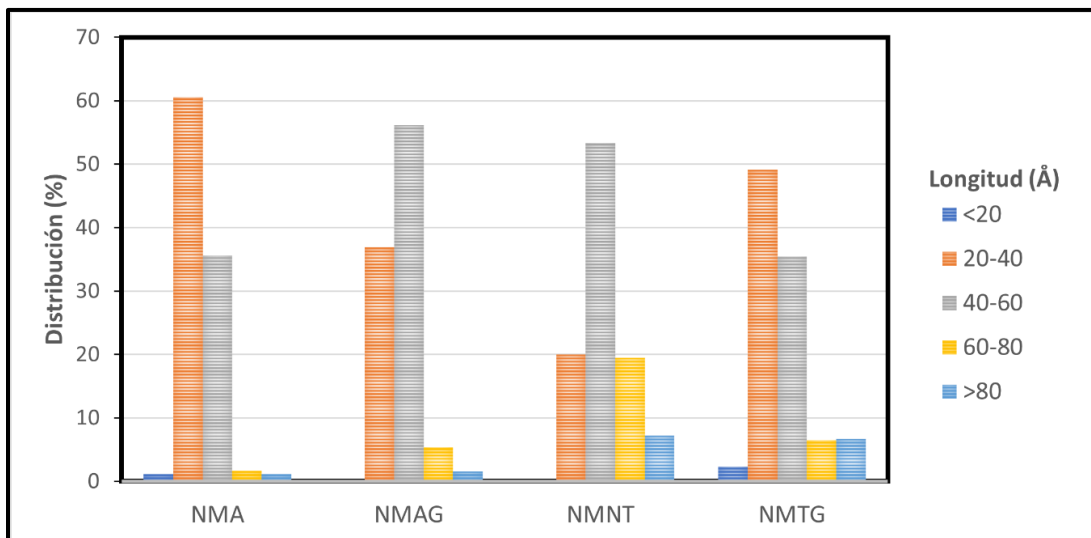


FIGURA 54. DISTRIBUCIÓN DE LA LONGITUD DE LOS CRISTALES DE MoS₂ EN LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE ALÚMINA Y TITANIA.

En la Figura 55 se muestran resultados obtenidos para los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en materiales de la familia SBA-15. Se puede observar que más del 60 % de los cristales de MoS₂ tienen una longitud entre 20 y 40 Å. El efecto que tuvo la adición de Nb₂O₅ a los soportes de SBA-15 fue que se incrementó ligeramente la cantidad de cristales de mayor longitud, como es posible apreciar en el caso de los cristales de 40 – 60 Å.

Como lo menciona Héctor Pozos [34], el aumento en la carga de Nb₂O₅ impregnada en el SBA-15 resulta en un declive en la cantidad de cristales de la fase activa de menor tamaño (< 20 Å), mientras que aumenta ligeramente la cantidad de cristales de una longitud mayor a 60 Å.

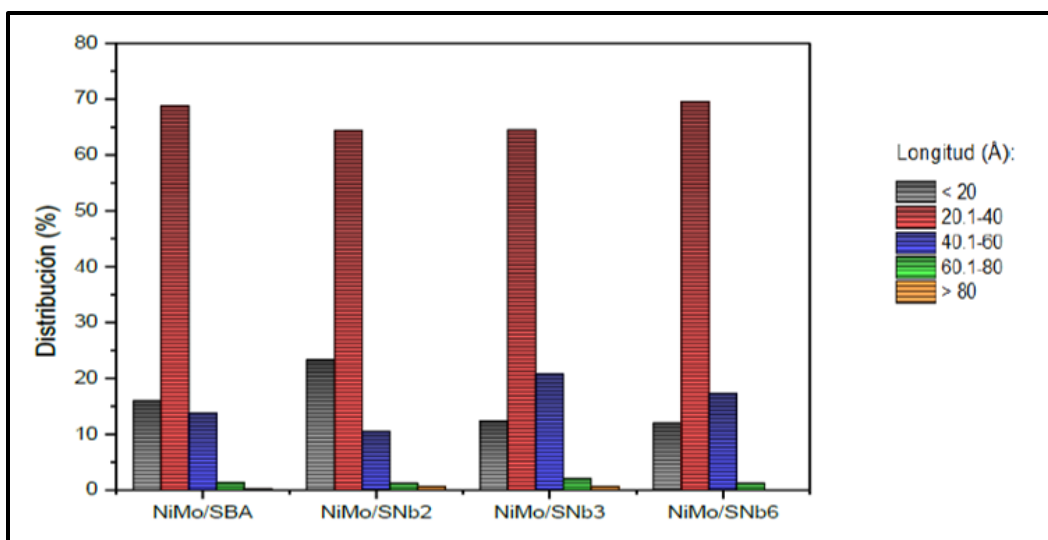


FIGURA 55. DISTRIBUCIÓN DE LA LONGITUD DE LOS CRISTALES DE MoS₂ EN LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE LA FAMILIA SBA-15 [34].

Los resultados de las distribuciones de apilamiento de los cristales de MoS_2 en diferentes catalizadores se muestran en las Figuras 56 y 57. En la Figura 56 se observa que los catalizadores estudiados presentan cristales poco apilados, en su mayoría se trata de cristales de una sola pila. En el caso de los catalizadores NMAG, NMNT y NMGT el porcentaje de cristales con una sola losa superan el 90 %, mientras que en el caso del catalizador NMA existe la presencia un poco más notoria de cristales con un mayor grado de apilamiento, llegando a presentar cristales con hasta 4 losas.

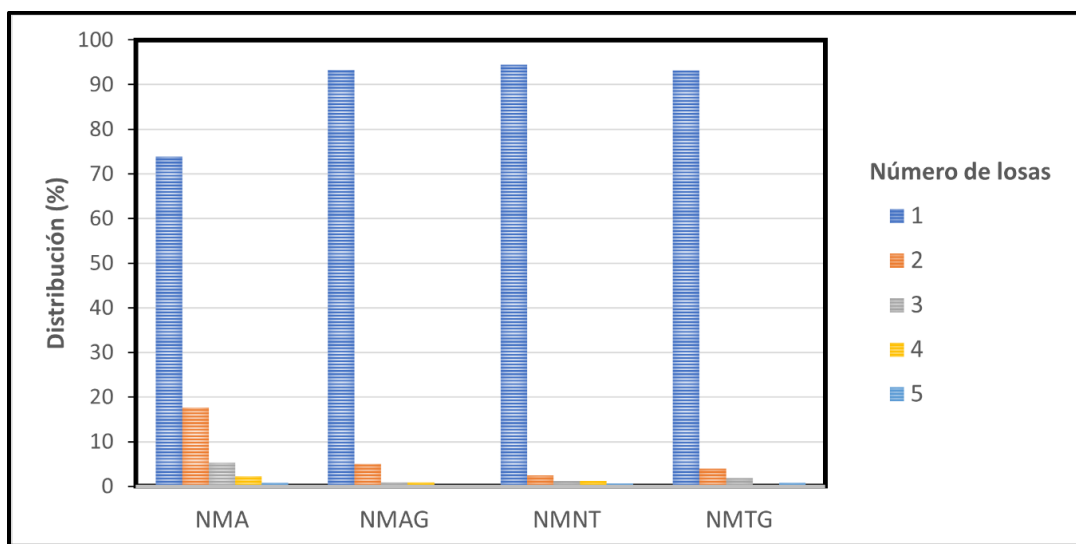


FIGURA 56. DISTRIBUCIÓN DE APILAMIENTO DE LOS CRISTALES MoS_2 EN LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE ALÚMINA Y TITANIA.

En cuanto al efecto que tuvo la adición de carbono en los soportes de los catalizadores NMAG y NMTG, se puede decir que en el caso de los soportes de titania el efecto del carbono en el número de apilamiento de los cristales de MoS_2 es prácticamente imperceptible. Por otro lado, en el caso de los catalizadores soportados en materiales de alúmina se puede observar que al adicionar el carbono el grado de apilamiento disminuyó, debido a que el catalizador NMAG presenta un mayor porcentaje de cristales con una sola losa en comparación con el catalizador NMA.

Con respecto a la Figura 57, es posible notar que en los catalizadores soportados en SBA-15 existe cada vez una menor cantidad de sulfuro de molibdeno de una sola pila con la adición de niobio. Al aumentar la carga del óxido de niobio, el porcentaje de cristales

de MoS₂ con una pila disminuye y aumenta de manera significativa el porcentaje de los que tienen dos o más pilas.

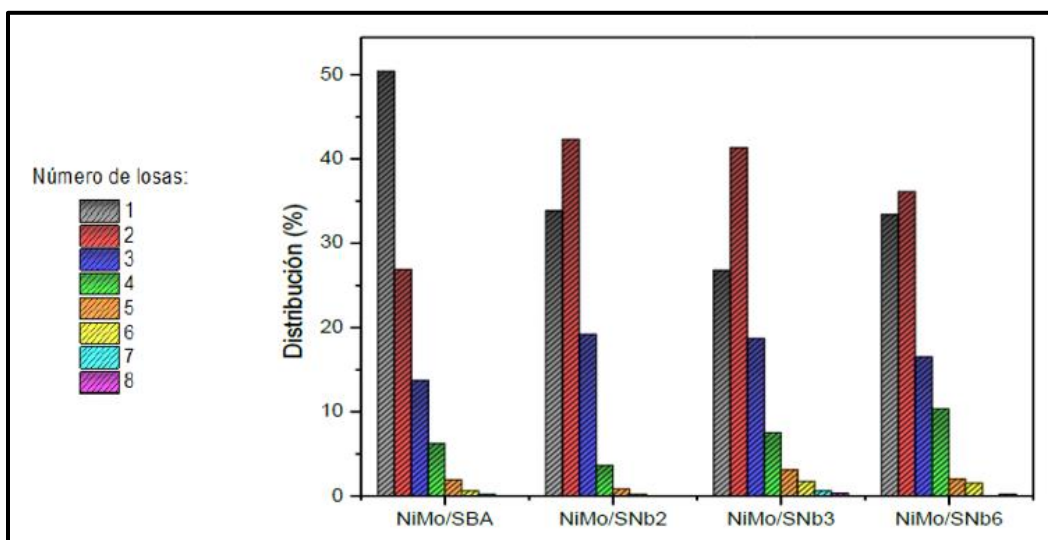


FIGURA 57. DISTRIBUCIÓN DE APILAMIENTO DE LOS CRISTALES MoS₂ EN LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES SBA-15 [34].

Por último, en la Tabla 12 se presentan los valores promedio de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂ que se obtuvieron a partir de las distribuciones correspondientes. Además, también se presentan los valores calculados de la fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales de MoS₂ (f_{Mo}). Los valores de f_{Mo} se calcularon con las ecuaciones presentadas en el anexo C.

De los valores que se muestran en la Tabla 12 se puede decir que los catalizadores soportados en materiales SBA-15 tienen una menor cantidad de las especies de Mo en la superficie catalíticamente activa (valores f_{Mo} entre 0.31 y 0.34) que todos los demás catalizadores. Además, se observa que la adición de Nb₂O₅ al soporte SBA-15 tiene un efecto negativo en los valores de f_{Mo} que se ven disminuidos hasta en un 10%.

Con respecto a los valores de f_{Mo} calculados para los catalizadores soportados en materiales de titania y alúmina, se observa que la adición de carbono provoca efectos contrarios, pero de similar magnitud. Así, en el caso de NMAG ($f_{Mo} = 0.26$) disminuyó la cantidad átomos de Mo con respecto a NMA ($f_{Mo} = 0.30$), mientras que en el caso de NMTG ($f_{Mo} = 0.26$) aumentó con respecto a NMNT ($f_{Mo} = 0.23$).

Referente a los valores obtenidos para el apilamiento promedio y la longitud promedio, nos permiten comprobar el comportamiento que se mencionó en los párrafos anteriores. En cuanto al apilamiento promedio, en el caso de los soportes de alúmina disminuye al adicionar carbono, en caso de los catalizadores con soportes de titania se mantiene su valor y en el caso de los que utilizan SBA-15 como soporte aumenta su apilamiento al adicionar el óxido de niobio.

Finalmente, la longitud promedio presenta tendencias opuestas en los catalizadores con soportes de titania y alúmina, mientras que en el caso de los soportados en alúmina su valor se ve incrementado, en los catalizadores con titania su valor se ve disminuido. En los catalizadores que utilizan soportes de SBA-15 la longitud promedio de sus cristales permanece prácticamente constante al variar la carga de Nb_2O_5 en el soporte.

TABLA 12. VALORES PROMEDIO DE LONGITUD Y APILAMIENTO DE PARTÍCULAS DE MoS_2 EN CADA CATALIZADOR.

Material	f_{Mo} [m²/g]	Apilamiento promedio	Longitud promedio [Å]
NMA	0.30	1.4	39
NMAG	0.26	1.1	45
NMNT	0.23	1.1	52
NMTG	0.26	1.1	45
NMSBA	0.38	1.9	30
NMSBA3Nb	0.36	2.3	32
NMSBA6Nb	0.37	2.2	31

5.3 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores NiMo soportados en los diferentes materiales híbridos, fueron evaluados en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Esta molécula se seleccionó como representante de los compuestos orgánicos refractarios de azufre, presentes en las fracciones intermedias del petróleo.

Con base en los productos obtenidos en las reacciones fue posible establecer un sistema de ecuaciones con el cual fueron determinados los valores de las constantes de velocidad de las reacciones involucradas en el mecanismo de HDS de DBT. Las constantes de reacción que se establecieron fueron las siguientes:

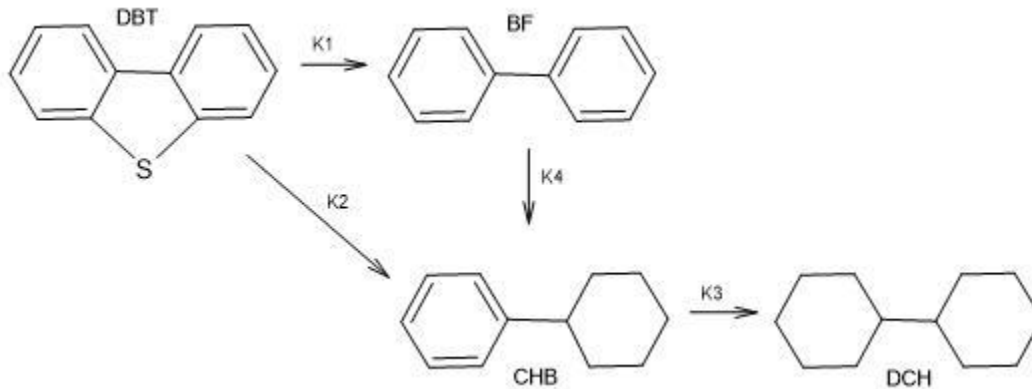


FIGURA 58. MECANISMO DE HIDRODESULFURACIÓN DE DBT. DBT, DIBENZOTIOFENO; BF, BIFENILO; CHB, CICLOHEXILBENCENO; DCH, DICICLOHEXILO.

Una vez establecido el mecanismo de reacción (Figura 58) y haber identificado las constantes de velocidad que se desea determinar, se estableció el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \frac{d C_{DBT}}{d t} &= -(k_1 + k_2) C_{DBT} \\
 \text{b) } \frac{d C_{BF}}{d t} &= k_1 C_{DBT} - k_4 C_{BF} \\
 \text{c) } \frac{d C_{CHB}}{d t} &= -k_3 C_{CHB} + k_4 C_{BF} + k_2 C_{DBT} \\
 \text{d) } \frac{d C_{DCH}}{d t} &= k_3 C_{CHB}
 \end{aligned}$$

Al resolver el sistema de ecuaciones se llega a las siguientes ecuaciones con las cuales se puede determinar los valores de las constantes cinéticas k_1 , k_2 , k_3 y k_4 . El procedimiento para llegar a las siguientes ecuaciones se explica de una manera más completa en el anexo D.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } C_{DBT} &= C_{DBT0} e^{-(k_1+k_2)t} \\
 \text{b) } C_{BF} &= \frac{-K_1 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1+K_2-K_4)} + \frac{K_1 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1+K_2-K_4)} \\
 \text{c) } C_{CHB} &= \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1+K_2-K_3)} \\
 &\quad - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)} + \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_3)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d) \quad C_{DCH} = & K_3 \left(\frac{-K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)(K_1+K_2)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)K_4} + \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1+K_2-K_3)(K_1+K_2)} + \right. \\
& \left. \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)K_3} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)K_3} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1+K_2-K_3)K_3} \right) + \\
& K_3 \left(\frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)(K_1+K_2)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)K_4} - \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_3)(K_1+K_2)} - \right. \\
& \left. \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_4)(K_1+K_2-K_3)K_3} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_4)(K_3-K_4)K_3} + \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1+K_2-K_3)K_3} \right)
\end{aligned}$$

5.3.1 Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en alúmina-

Para caracterizar el desempeño de los catalizadores se realizó la evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT durante 8 h. Para conocer el progreso de la reacción se tomaron muestras al alcanzar la temperatura de 300°C (tiempo 0), luego se tomó a los 15 min, 30 min, 1 h y posteriormente cada hora hasta llegar a 8 h.

Las muestras que se tomaron del reactor se caracterizaron con ayuda de un cromatógrafo de gases, y con los resultados obtenidos fueron determinadas las composiciones de reactivos y productos para diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 59 se observa la concentración de las diferentes especies que se presentaron a lo largo de la reacción empleando catalizadores de NiMo soportados en A y AG. Del lado izquierdo se observa que con el catalizador NMA no alcanza la conversión completa del DBT, como productos aparecen bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), siendo el primero el que se obtuvo en mayor proporción.

Para la reacción con el catalizador NMAG (lado derecho, Figura 59) podemos observar que el DBT se consumió casi por completo. En cuanto a los productos es posible apreciar que el BF es el que alcanzó el mayor rendimiento (~ 70 %), mientras que el CHB está en segundo lugar (~30 % de rendimiento).

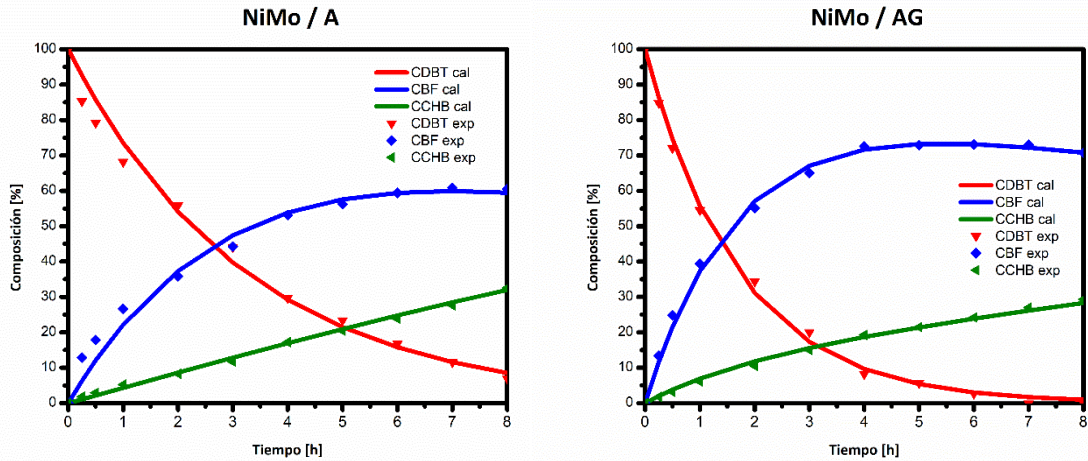


FIGURA 59. COMPOSICIONES DE PRODUCTOS Y REACTIVOS OBTENIDAS DURANTE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT UTILIZANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA.

Además de conocer la concentración de los productos y reactivos a lo largo de la reacción, otra propiedad que permite caracterizar el desempeño del catalizador es la conversión de DBT a lo largo del tiempo. Para el catalizador de NMA, la conversión va aumentando gradualmente con el tiempo, alcanzando 91.5 % a las 8 h, mientras que con el catalizador de NMAG se alcanzó una conversión de 99 %.

En la Figura 60 se comparan conversiones de DBT obtenidas con ambos catalizadores de NiMo soportados en A y AG. Se observa que el catalizador NMAG resultó en mayores conversiones en comparación con el NMA. Este resultado indica que la adición de carbono al soporte de alúmina mejora la velocidad de reacción de HDS de DBT. El ajuste de los datos se realizó utilizando los datos calculados con las ecuaciones mostradas en el anexo D.

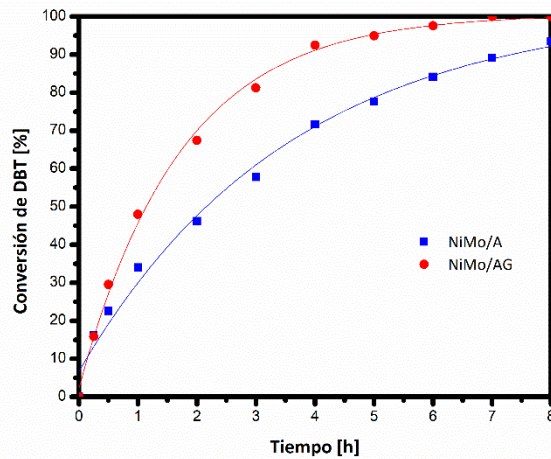


FIGURA 60. COMPARACIÓN DE CONVERSIONES DE DBT OBTENIDAS EN LAS REACCIONES DE HDS CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA.

En la Tabla 13 se muestran las conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en alúmina (NMA y NMAG) a 2, 4, 6 y 8 h de reacción. Además, se presentan los valores correspondientes de las constantes cinéticas (actividad) junto con las relaciones entre la hidrogenación y desulfuración directa (HID/DSD) en el momento cuando la reacción alcanza conversiones de DBT de 50 y 80 %.

Al analizar las constantes cinéticas se observa que en ambos casos la constante k_1 tiene el valor mayor que otras constantes, lo cual indica que la reacción de DBT a BF es la que se lleva a cabo más rápido respecto a otras etapas del mecanismo. También se puede notar que la constante correspondiente a la hidrogenación de CHB a DCH (k_3) tiene un valor de 0, lo que refleja la baja habilidad hidrogenante de ambos catalizadores.

Al comparar los valores de k_1 y k_2 para ambos catalizadores se observa que estas constantes aumentan casi en doble al adicionar carbono al soporte de alúmina, mientras que la constante k_4 disminuye a la mitad.

Por último, al revisar las relaciones HID/DSD obtenidas para ambos catalizadores se nota que son menores a 1, lo cual indica que ambos catalizadores favorecen la ruta de desulfuración directa sobre la ruta de hidrogenación.

TABLA 13. DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA EN LA HDS DE DBT.

Catalizador	Conversión de DBT* (%)				k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	k_3 (h ⁻¹)	k_4 (h ⁻¹)	Relación HID/DSD	
	2 h	4 h	6 h	8 h					(50 %)	(80 %)
NMA	46.2	71.7	84.2	93.5	0.265	0.043	0	0.052	0.24	0.37
NMAG	67.5	92.5	97.6	100	0.501	0.083	0	0.029	0.19	0.23

* Las conversiones de DBT se tomaron de las curvas de ajuste mostradas en la Figura 60.

5.3.2 Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en titania.

En la Figura 61 se observan las composiciones de productos obtenidas a lo largo de la reacción con catalizadores de NiMo soportados en materiales de titania. Del lado izquierdo podemos ver que con el catalizador NMNT no alcanza la conversión completa del DBT, como productos aparecen BF (~65 %) y CHB (~20 %).

Para la reacción con el catalizador NMTG (lado derecho de la Figura 61) se observa que el DBT se consumió casi por completo, en este caso se presentaron tres productos. El primero es BF, el cual al comienzo aparece, luego alcanza un punto máximo y posteriormente se consume con el paso del tiempo. El segundo producto es el CHB, el cual se encontró en mayor proporción al terminar la reacción. El último producto que se obtuvo fue el dicitlohexano (DCH); éste es el producto desulfurado completamente saturado y su aparición muestra la alta capacidad hidrogenante del catalizador NMTG.

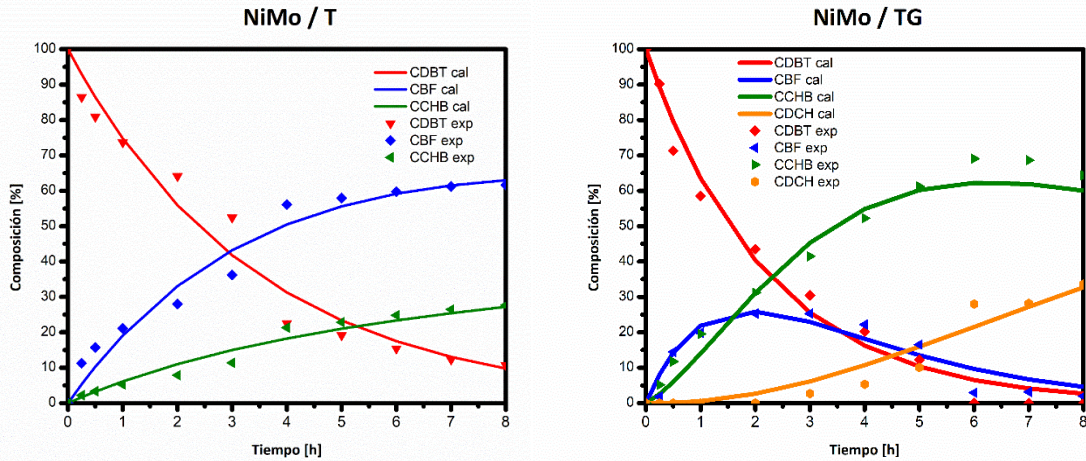


FIGURA 61. COMPOSICIONES DE PRODUCTOS Y REACTIVOS OBTENIDAS DURANTE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT UTILIZANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA.

En la Figura 62 se observa que mayores conversiones de DBT se obtienen con el catalizador NMTG, donde el soporte de titania fue modificado con carbono. La conversión final que se obtiene utilizando el catalizador NMTG es de 97.3 % mientras que para el catalizador NMNT se logró una conversión menor (90.2 %). El ajuste de los datos se realizó utilizando los datos calculados con las ecuaciones en el anexo D.

En este caso el efecto de la adición de carbono al soporte de nanotubos de titania fue positivo ya que mejoró la actividad del catalizador NMTG y la conversión final de DBT que se pudo alcanzar a 8 h de reacción.

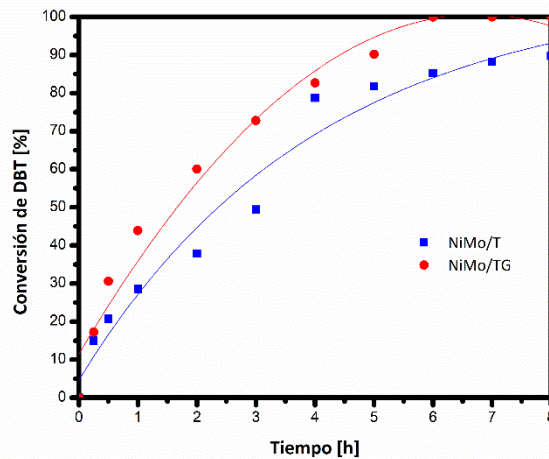


FIGURA 62. COMPARACIÓN DE CONVERSIONES DE DBT OBTENIDAS EN LA REACCIÓN DE HDS CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA.

En la Tabla 14 se muestran las conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en materiales de titania (NMNT y NMTG) a 2, 4, 6 y 8 h de reacción. Además, se anexan los valores correspondientes de las constantes de velocidad de reacción junto con las relaciones entre hidrogenación y desulfuración directa (HID/DSD) en el momento cuando el DBT alcanza una conversión de 50 y 80 %.

En cuanto a los catalizadores soportados en titania resulta más complicado realizar la comparación de las constantes cinéticas debido a que en el caso de la reacción con el catalizador NMTG se presenta un mayor número de productos. La razón por la que con el catalizador NMNT el valor de k_3 es 0, se debe a que en este caso no se generó DCH como producto.

En el primer caso (NMNT) el valor de k_1 es el mayor, lo que indica que la etapa más rápida de la reacción es donde DBT se transforma en BF, siendo el BF el producto principal de esa reacción. Por otro lado, en el caso de la reacción con el catalizador NMTG la constante de mayor valor fue k_4 , que corresponde a la transformación de BF en CHB y posteriormente el CHB se satura para convertirse en DCH.

Con respecto a la relación HID/DSD, para el catalizador NMNT a lo largo de la reacción esta relación molar mantiene un valor menor a 1, indicando que la ruta preferida es la DSD. Por el contrario, en el caso del catalizador NMTG, es apreciable que al comienzo de la reacción tiene una tendencia hacia la ruta de desulfuración directa, sin embargo, con el paso del tiempo esta tendencia se invierte y el cociente HID/DSD se vuelve mayor a uno, lo cual indica que la concentración de CHB superó a la cantidad de BF.

TABLA 14. DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS EN MATERIALES DE TITANIA EN LA HDS DE DBT.

Catalizador	Conversión de DBT* (%)				k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	k_3 (h^{-1})	k_4 (h^{-1})	Relación HID/DSD	
	2 h	4 h	6 h	8 h					(50 %)	(80 %)
NMNT	37.9	78.8	85.3	89.8	0.222	0.069	0	0.017	0.34	0.39
NMTG	60.0	82.7	100	100	0.371	0.083	0.091	0.603	0.91	2.50

* Las conversiones de DBT se tomaron de las curvas de ajuste mostradas en la Figura 62.

5.3.3 Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiMo soportados en SBA-15.

En la Figura 63 se presentan las concentraciones de dibenzotiofeno y de los diferentes productos que se obtienen a lo largo de la reacción. Del lado izquierdo-superior se observa que con el catalizador NMSBA no se logra desaparecer el DBT por completo, como productos aparecen BF, CHB (es el que se encuentra en mayor proporción) y un poco de DCH.

En cuanto a los catalizadores con óxido de niobio se encontró que a mayor proporción de niobio mayor es el consumo de DBT, y que los productos se hidrogenan menos mientras mayor es la concentración de niobio en el soporte.

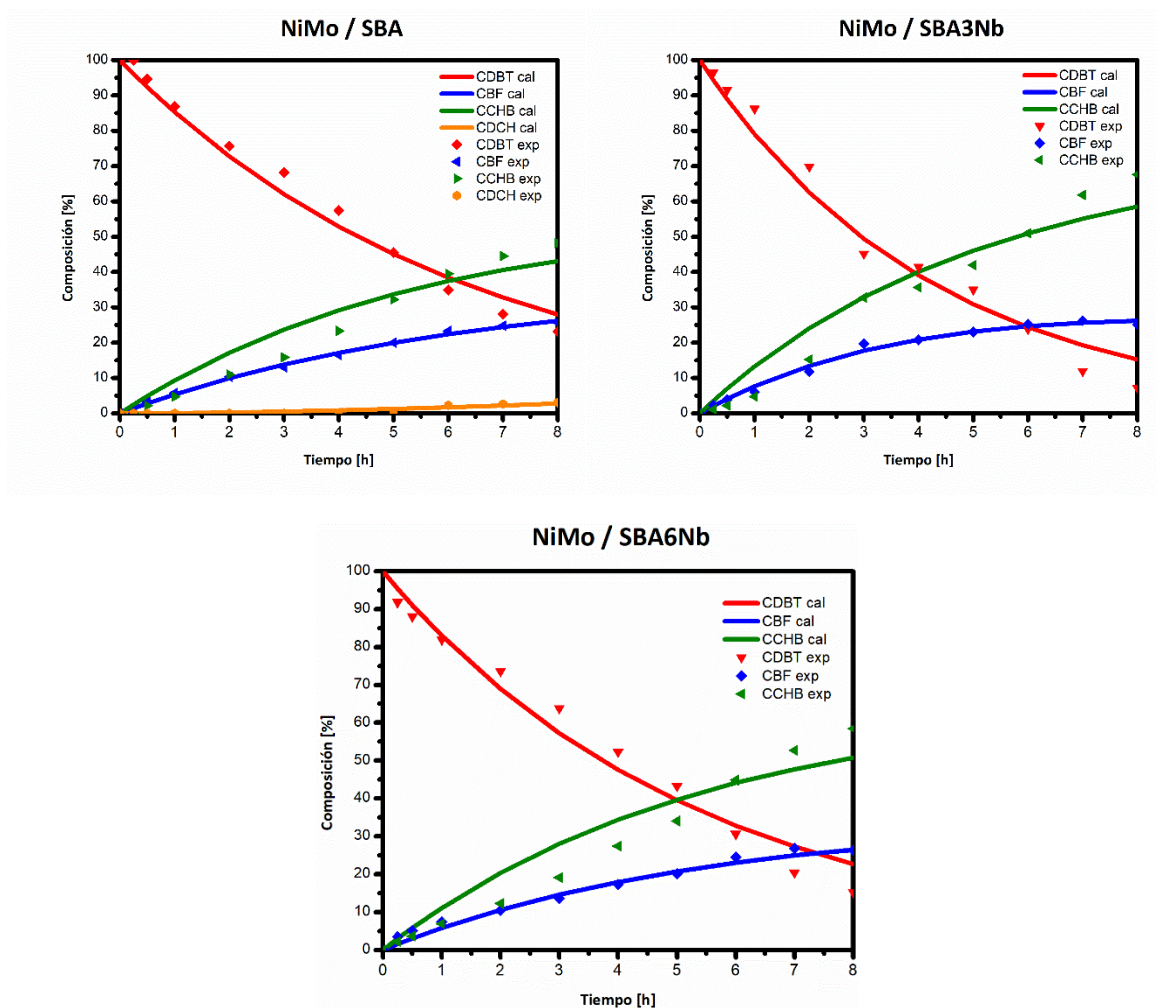


FIGURA 63. COMPOSICIONES DE PRODUCTOS Y REACTIVOS OBTENIDAS DURANTE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT UTILIZANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN SBA-15.

En la Figura 64 se observa que el catalizador NMSBA es el que resulta en una conversión final de DBT menor (72 %), seguido por el catalizador NMSBA6Nb el cual permite alcanzar una conversión de 77.35 %, y por último, el catalizador con el que la reacción alcanzó la mayor conversión es el NMSBA3Nb. El ajuste de los datos se realizó utilizando los datos calculados con las ecuaciones mostradas en el anexo D.

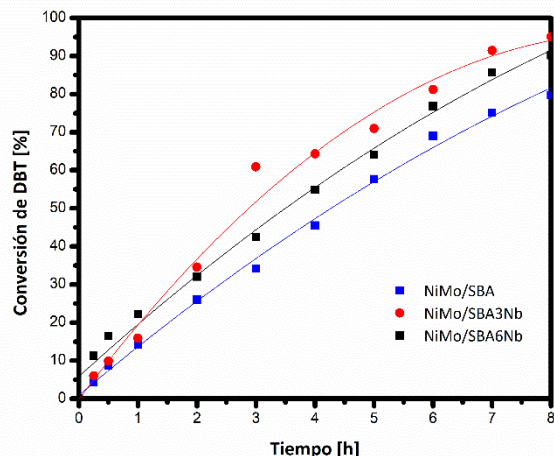


FIGURA 64. CONVERSIONES DE DBT OBTENIDAS EN LA REACCIÓN DE HDS CON LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN SBA-15.

En la Tabla 15 se muestran las conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores soportados en materiales tipo SBA-15 (NMSBA, NMSBA3Nb y NMSBA6Nb) a 2, 4, 6 y 8 h de reacción, además se presentan los valores correspondientes a las constantes cinéticas de reacción junto con las relaciones entre hidrogenación y desulfuración directa (HID/DSD) en el momento cuando la conversión de DBT alcanza 50 y 80 %.

Con respecto a los catalizadores soportados en materiales de SBA-15 se puede percibir una clara tendencia en la cual para todos los catalizadores la ruta preferencial es la de HID. La proporción de productos saturados aumenta en general con la incorporación de Nb_2O_5 al soporte SBA-15.

Finalmente, las reacciones donde k_3 es igual a cero quiere decir que no se produjo DCH, mientras que en las reacciones con $k_4 = 0$ representa reacciones donde no se generó CHB utilizando BF, la única fuente de CHB fue directamente el DBT.

TABLA 15. DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS EN SBA-15 EN LA HDS DE DBT.

Catalizador	Conversión de DBT* (%)				k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	k_3 (h^{-1})	k_4 (h^{-1})	Relación HID/DSD	
	2 h	4 h	6 h	8 h					(50 %)	(80 %)
NMSBA	26.0	45.6	69.0	79.8	0.058	0.101	0.013	0	1.70	1.61
NMSBA3Nb	34.6	64.3	81.2	95.1	0.088	0.148	0	0.036	1.85	2.13
NMSBA6Nb	32.0	54.8	76.9	90.2	0.064	0.122	0	0	1.91	1.91

* Las conversiones de DBT se tomaron de las curvas de ajuste mostradas en la Figura 64.

5.4 Comparación de los diferentes catalizadores evaluados

En la Tabla 16 se observa que los catalizadores que cuentan con la mayor fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos son los que cuentan con soportes de SBA-15. Sin embargo, los catalizadores NMSBA, NMSBA3Nb y NMSBA6Nb son los que obtuvieron las menores constantes de consumo total de DBT en la reacción de HDS, por ende, se les puede considerar que fueron los menos reactivos. Además, se muestra que el efecto de adicionar Nb al soporte de SBA-15 es muy bajo.

Por otro lado, se muestra que en el caso de los catalizadores con soportes de alúmina al agregar la estructura de carbono 2D su fracción de átomos de Mo catalíticamente activos disminuye, el efecto opuesto ocurre con los que utilizan soportes de titanía pues su f_{Mo} se va incrementado al adicionar la estructura bidimensional de carbono.

Con base en los resultados obtenidos es posible afirmar que entre los catalizadores evaluados en el presente trabajo, el que resulta ser el más reactivo es el NMAG, seguido por el NMTG. En el primer caso su constante de consumo total de DBT es 1.9 veces mayor a su contraparte sin carbono (NMA), mientras que en el caso de NMTG su constante de consumo total de DBT es 1.6 veces mayor a la obtenida con NMNT.

TABLA 16. VALORES OBTENIDOS PARA LA CONSTANTE DE CONSUMO TOTAL DE DBT EN LA REACCIÓN DE HDS ($k_1 + k_2$) Y LA FRACCIÓN DE ÁTOMOS DE MOLIBDENO CATALÍTICAMENTE ACTIVOS (f_{Mo}) PARA LOS DIFERENTES CATALIZADORES EVALUADOS.

Catalizador	f_{Mo} [m^2/g]	$(k_1 + k_2)$
NMA	0.30	0.308
NMAG	0.26	0.584
NMNT	0.23	0.291
NMTG	0.26	0.462
NMSBA	0.38	0.159
NMSBA3Nb	0.36	0.236
NMSBA6Nb	0.37	0.186

Capítulo 6. Conclusiones

En el presente trabajo, se utilizaron diferentes tipos de materiales nanoestructurados híbridos, los cuales fueron evaluados en calidad de soportes de catalizadores de NiMo. Los materiales estudiados se pueden dividir en tres grupos: 1) soporte convencional de γ -alúmina sin y con carbono 2D (2 % en peso, A y AG); 2) soporte de nanotubos de titania (material nanoestructurado en 1D) sin y con carbono 2D (2 % en peso, NT y TG); 3) sílice mesoporosa SBA-15 (material nanoestructurado en 2D) modificado con 3 y 6 % en peso de óxido de niobio (SBA, SBA3Nb y SBA6Nb).

Todos los materiales estudiados son novedosos y representan combinaciones de diferentes materiales nanoestructurados con materiales tradicionales (alúmina y sílice SBA-15). En todos los casos la adición de una pequeña cantidad del segundo material (carbono 2D ó Nb_2O_5) se realizó con el objetivo de modificar las características de los soportes ya estudiados previamente (γ -alúmina, nanotubos de titania y sílice SBA-15) para influir en la fuerza de interacción con las fases depositadas de Ni y Mo y la morfología de la fase activa sulfurada, para de esta manera buscar mejorar su desempeño en reacciones de HDS.

Los resultados de caracterización de los soportes por fisisorción de N_2 mostraron que en el caso de los materiales de alúmina y titania, la adición de carbono 2D produjo cambios notorios en la porosidad y las características texturales de estos materiales. Se observó un aumento en los valores de áreas superficiales y volúmenes totales de poros y cambio en los diámetros promedio de poros. En el caso de los soportes de SBA-15, la adición del óxido de niobio resultó en una disminución de las características texturales (S_{BET} y V_{P}).

La caracterización de los catalizadores por difracción de rayos X de polvos (P-XRD) mostró la aparición de la fase boehmita en el catalizador NMAG, lo que se puede atribuir al cambio de la fase cristalina del soporte durante el procedimiento hidrotérmico de incorporación de carbono 2D. Con respecto a la dispersión de las especies oxidadas de Ni y Mo en los catalizadores calcinados, solamente en materiales SBA-15 se observó la

formación de la fase cristalina de NiMoO_4 . La dispersión de esta fase variaba con la cantidad de Nb_2O_5 incorporada al soporte de SBA-15.

La caracterización de los catalizadores por SEM-EDX mostró que en todos los casos las cargas reales de NiO y MoO_3 fueron cercanas a las cargas nominales de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO_3 .

Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por HRTEM para determinar la longitud y el apilamiento de la fase activa de MoS_2 . Para los catalizadores soportados en materiales de titania, los resultados obtenidos mostraron una disminución en la longitud de partículas de la fase activa después de la incorporación de carbono 2D al soporte. Para los catalizadores soportados en materiales de alúmina, la adición de carbono produjo un incremento en la longitud y una disminución en el grado de apilamiento, mientras que en el caso de SBA-15 la adición de Nb_2O_5 , a pesar de modificar la longitud promedio y el grado de apilamiento de las partículas de la fase activa, tuvo un efecto mínimo en la dispersión de MoS_2 (fracción f_{Mo}).

Finalmente, los siete catalizadores utilizados en el presente trabajo fueron evaluados en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Se determinaron su actividad, selectividad y se calcularon las constantes cinéticas de diferentes etapas del mecanismo de reacción.

Entre los catalizadores soportados en alúmina (NMA y NMAG), el catalizador soportado en alúmina modificada con carbono (AG) fue más activo y más selectivo hacia la ruta de desulfuración directa. Es posible que este comportamiento se deba a la presencia de la fase cristalina boehmita en el soporte AG.

Por otro lado, la adición de carbono en el soporte de nanotubos de titania (TG) resultó en el incremento de la actividad catalítica y de la conversión de DBT, así como en el aumento de la función hidrogenante del catalizador de NiMo. Para los catalizadores de NiMo soportados en materiales de tipo SBA-15, la incorporación de óxido de niobio al SBA-15 de sílice no presentó un efecto interesante ni en la actividad ni en la selectividad.

No se pudo encontrar una relación clara entre la morfología de la fase activa de MoS_2 determinada por HRTEM con la actividad y selectividad de catalizadores de NiMo soportados en materiales de titania y alúmina. Los catalizadores soportados en SBA-15, presentaron una mejor dispersión (fracción f_{Mo}) de la fase activa que otros catalizadores, sin embargo, su actividad fue menor.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que dos de los materiales estudiados (soportes de alúmina y nanotubos de titania modificados con carbono 2D) presentan una alternativa interesante al soporte convencional de γ -alúmina y merecen ser estudiados más detalladamente en el futuro.

Capítulo 7. Referencias

- [1] Banco Mundial, “Consumo de energía procedente de combustibles fósiles (% del total)”, *Agencia Internacional de la Energía*. <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS> (accessed Mar. 22, 2022).
- [2] Secretaría de Energía and Dirección General de Planeación e Información Energéticas, “Producción de petróleo crudo”, *Sistema de Información Energética*, 2018. https://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=DIIE_C01_ESP (accessed Mar. 21, 2022).
- [3] J. R. Ardavin Iturbide and C. A. Garza Ibarra, “NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”, Jan. 2006.
- [4] E. Lecrenay, K. Sakanishi, and I. Mochida, “Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme”, *Catalysis Today*, vol. 39, pp. 13–20, 1997.
- [5] B. C. Gates and H. Topsøe, “Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, *Polyhedron*, vol. 16, no. 18, pp. 3213–3217, 1997.
- [6] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, and P. Kukulka, “Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation”, *Catalysis Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 84–93, Jan. 15, 2006. doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.008.
- [7] F. van Looij, P. van der Laan, W. H. J. Stork, D. J. Dicamillo, and J. Swain, “Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel”, *Applied Catalysis A: General*, pp. 1–12, 1998.
- [8] S. il Kim and N. Ihl Woo, “The Effect of Modifying Alumina with Sulfate and Phosphate on the Catalytic Properties of Mo/Al₂O₃ in HDS Reaction”, *J Catal*, vol. 133, pp. 124–135, 1992.

- [9] Y.-W. Chen and M.-C. Tsai, "Hydrotreating of residue oil over aluminum borate-supported CoMo and NiMo catalysts", *Catal Today*, vol. 50, pp. 57–61, 1999.
- [10] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, A. López Agudo, P. T. Vasudevan, and J. L. G. Fierro, "Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization", *Catal Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 73–85, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00405-X.
- [11] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. W. Qian, and T. Kabe, "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 289, no. 2, pp. 163–173, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.056.
- [12] M. H. Pinzón, A. Centeno, and S. A. Giraldo, "Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions", *Appl Catal A Gen*, vol. 302, no. 1, pp. 118–126, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2005.12.024.
- [13] S. Ortuño Arzata, *El mundo del petróleo: origen, usos y escenarios*, Primera. México: FCE, SEP, Conacyt, 2009.
- [14] J. Herrera Herbert, *Ingeniería de la perforación de pozos de petróleo y gas. Vol. I: Origen y características de los hidrocarburos*. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía, 2020. doi: 10.20868/upm.book.62714.
- [15] J. G. Speight and B. Ozüm, *Petroleum Refining Processes*. 2002.
- [16] S. A. Treese, P. R. Pujadó, and D. S. J. Jones, *Handbook of Petroleum Processing*, 2nd ed., vol. 1. 2015.
- [17] James G Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Cuarta. 2007.
- [18] J. H. Gary, G. E. Handwerk, and M. J. Kaiser, *Petroleum refining : technology and economics*. CRC Press, 2007.
- [19] G. R. Villareal Muñoz de Cote, "PROCESO DE REFINACION DE PETROLEO CRUDO A PRODUCTOS TERMINADOS", CDMX, 2005.
- [20] S. Parkash, *Refining Processes Handbook*. 2003.
- [21] H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", *Catal. Technol.*, vol. 11, pp. 1–269, 1996.
- [22] E. J. Henssen, "Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides", 2000.
- [23] O. Fonseca Maya, "Nanocatalizadores trimetálicos a base de Co-Mo-W soportados sobre una red tridimensional de nanoalambres de sílice mesoporosa para reacciones de HDS de DBT", Santiago de Querétaro, Querétaro, 2021.
- [24] P. Trambouze, "Matériels et équipements", in *Reffinage du pétrole*, vol. 4, 1999.
- [25] R. A. Meyers, *Handbook of petroleum refining processes*, vol. 548. New York: McGraw-Hill, 2004.

- [26] Secretaría de Energía, “Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2017-2031”, *Sistema de Información Energética*, 2017.
- [27] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. S. Elkilani, *FUNDAMENTALS OF PETROLEUM REFINING*, vol. 1. Elsevier, 2010.
- [28] M. V. Landau, D. Berger, and M. Herskowitz, “Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization”, *J Catal*, vol. 159, pp. 236–245, 1996.
- [29] J. A. Mendoza Nieto, “DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES BI- Y TRIMETÁLICOS NiMo(W) SOPORTADOS EN SBA-15 PARA HDS PROFUNDA”, Tesis de doctorado, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, México, D.F., 2015.
- [30] S. E. Moore and J. H. Lunsford, “The Role of Hydrogen in the Reaction of Water with Surface Carbon to Form Methane”, *J. Catal.*, vol. 77, no. 1, 1982.
- [31] R. R. Chianelli, G. Berhault, and B. Torres, “Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application”, *Catal Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 275–286, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.041.
- [32] H. Liu, C. Yin, X. Li, Y. Chai, Y. Li, and C. Liu, “Effect of NiMo phases on the hydrodesulfurization activities of dibenzothiophene”, *Catal Today*, vol. 282, pp. 222–229, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.08.002.
- [33] W. Bensch, “Hydrotreating: removal of sulfur from crude oil fractions with sulfide catalysts”, pp. 287–321, 2013.
- [34] H. A. Pozos Villegas, “Hidrodesulfuración con catalizadores de NiMo/SBA-15 modificados con niobio”, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México, 2022.
- [35] A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, “Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production”, *Catal Today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.011.
- [36] A. M. Azad, “Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 435–436, pp. 468–473, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.07.075.
- [37] H. C. Lee, H. J. Kim, S. H. Chung, K. H. Lee, H. C. Lee, and J. S. Lee, “Synthesis of unidirectional alumina nanostructures without added organic solvents”, *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 10, pp. 2882–2883, Mar. 2003, doi: 10.1021/ja029494l.
- [38] Y. Zuo, Y. Zhao, X. Li, N. Li, X. Bai, S. Qiu, W. Yu, “Synthesis of alumina nanowires and nanorods by anodic oxidation method”, *Mater Lett*, vol. 60, no. 24, pp. 2937–2940, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.016.

- [39] X. S. Peng, L. D. Zhang, G. W. Meng, X. F. Wang, Y. W. Wang, C. Z. Wang, G. S. Wu, "Photoluminescence and Infrared Properties of r-Al₂O₃ Nanowires and Nanobelts", *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 43, pp. 11163–11167, Oct. 2002, doi: 10.1021/jp026028.
- [40] S. C. Shen, W. K. Ng, Q. Chen, X. T. Zeng, and R. B. H. Tan, "Novel synthesis of lace-like nanoribbons of boehmite and γ -alumina by dry gel conversion method", *Mater Lett*, vol. 61, no. 21, pp. 4280–4282, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.01.085.
- [41] E. D. Pano Panigua, "Síntesis y caracterización de catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo para HDS soportados sobre nanobastones de alúmina", Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California, 2015.
- [42] J. N. Díaz De León, V. Petranovskii, José A. de los Reyes, G. Alonso-Nuñez, T. A. Zepeda, S. Fuentes, J. L. García-Fierro, "One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application", *Appl Catal A Gen*, vol. 472, pp. 1–10, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.12.005.
- [43] J. N. Díaz De León, T. A. Zepeda, G. Alonso-Nuñez, D. H. Galván, B. Pawelec, and S. Fuentes, "Insight of 1D γ -Al₂O₃ nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst", *J Catal*, vol. 321, pp. 51–61, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.11.001.
- [44] G. Murali Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, M. Kumar, and S. K. Maity, "Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - A review", *Catal Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 45–60, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00403-6.
- [45] T. K. T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, and M. Vrinat, "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 407, no. 1–2, pp. 29–39, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.019.
- [46] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, and R. Castañeda, "Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Catal Today*, vol. 259, pp. 140–149, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.06.008.
- [47] C. Liu, Z. Zhou, Y. Huang, Z. Cheng, and W. Yuan, "Support effects on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃ and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ catalysts", *Chin J Chem Eng*, vol. 22, no. 4, pp. 383–391, Apr. 2014, doi: 10.1016/S1004-9541(14)60038-0.
- [48] J. C. Morales-Ortuño and T. E. Klimova, "Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials", *Fuel*, vol. 198, pp. 99–109, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.007.
- [49] S. Damyanova, A. Spojakina, and K. Jiratova, "Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts", *Appl Catal A Gen*, vol. 125, pp. 257–269, 1995.

- [50] P. Vozka, D. Orazgaliyeva, P. Šimáček, J. Blažek, and G. Kilaz, "Activity comparison of Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/TiO₂ catalysts in hydroprocessing of middle petroleum distillates and their blend with rapeseed oil", *Fuel Processing Technology*, vol. 167, pp. 684–694, 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.019.
- [51] R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, and K. Jiratova, "TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity", *Appl Surf Sci*, vol. 265, pp. 309–316, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.11.001.
- [52] M. A. Cortés-Jácome, J. Escobar, C. A. 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*, vol. 130, no. 1, pp. 56–62, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.07.012.
- [53] J. C. Morales-Ortuño, R. A. Ortega-Domínguez, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi, and T. E. Klimova, "HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania", *Catal Today*, vol. 271, pp. 127–139, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.07.028.
- [54] R. A. Ortega-Domínguez, J. A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, F. Garrido-Sánchez, J. Escobar-Aguilar, Sami A. I. Barri, D. Chadwick, Tatiana E. Klimova, "Influence of Na content on behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in hydrodesulfurization", *J Catal*, vol. 329, pp. 457–470, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.05.005.
- [55] M. A. Calderon de Anda, "Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41", Tesis de maestría, UNAM, Mexico, D.F., 2001.
- [56] T. Klimova, M. Calderón, and J. Ramírez, "Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization", *Appl Catal A Gen*, vol. 240, pp. 29–40, 2003.
- [57] F. J. Méndez, G. Bravo-Ascención, M. González-Mota, I. Puente-Lee, X. Bokhimi, and T. E. Klimova, "NiMo catalysts supported on Al, Nb, Ti or Zr-containing MCM-41 for dibenzothiophene hydrodesulfurization", *Catal Today*, vol. 349, pp. 217–227, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.039.
- [58] F. J. Méndez, E. Bastardo-González, P. Betancourt, L. Paiva, and J. L. Brito, "NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls", *Catal Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 93–100, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10562-012-0933-y.
- [59] Z. D. Huang, W. Bensch, A. Lotnyk, L. Kienle, S. Fuentes, J. Bocarando, G. Alonso, C. Ornelas, "SBA-15 as support for NiMo HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes: Effect of activation mode", *J Mol Catal A Chem*, vol. 323, no. 1–2, pp. 45–51, May 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2010.03.009.
- [60] J. A. Mendoza-Nieto, A. Vizueth-Montes de Oca, L. A. Calzada, and T. E. Klimova, "Trimetallic NiMoW and CoMoW catalysts supported on SBA-15 modified with titania or zirconia for deep hydrodesulfurization", *Catal Today*, vol. 360, pp. 78–89, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.023.

- [61] T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, and P. Hernández-Hipólito, "Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *J Catal*, vol. 304, pp. 29–46, 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.03.027.
- [62] R. Huirache-Acuña, T. A. Zepeda, E. M. Rivera-Muñoz, R. Nava, C. V. Loricera, and B. Pawelec, "Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates", *Fuel*, vol. 149, pp. 149–161, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.08.045.
- [63] P. Zheng, D. Hu, Q. Meng, C. Liu, X. Wang, J. Fan, A. Duan, C. Xu, "Influence of Support Acidity on the HDS Performance over β -SBA-16 and Al-SBA-16 Substrates: A Combined Experimental and Theoretical Study", *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1479–1488, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b04133.
- [64] Excmo. Sr. D. Miguel Ángel Alario y Franco and Excmo. Sr. D. Miguel Valcárcel Cases, "LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO EN LA NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA ANALÍTICAS EXCMO. SR. D. MIGUEL VALCÁRCEL CASES", Madrid, May 2010.
- [65] Z. Hajjar, M. Kazemeini, A. Rashidi, and M. Bazmi, "Graphene based catalysts for deep hydrodesulfurization of naphtha and diesel fuels: A physiochemical study", *Fuel*, vol. 165, pp. 468–476, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.040.
- [66] I. Ali and T. A. Saleh, "Zeolite-graphene composite as support for molybdenum-based catalysts and their hydrodesulfurization performance", *Appl Catal A Gen*, vol. 598, May 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117542.
- [67] S. Pinto-Castilla, S. Marrero, Y. Díaz, J. L. Brito, P. Silva, and P. Betancourt, "Synthesis, characterization and hydrotreating activity of nanostructured systems on carbon supported vanadium", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 107, no. 2, pp. 321–332, Dec. 2012, doi: 10.1007/s11144-012-0476-7.
- [68] T. Kasuga, "Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties", *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 141–145, 2006.
- [69] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing", *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [70] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160–3163, 1998, Accessed: May 15, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [71] L. J. Rodríguez Castillo, "Catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados de titanía para la hidrodesulfuración profunda", Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 2021.
- [72] S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K. J. Balkus Jr., "Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity", *ACS Catal*, vol. 2, no. 6, pp. 949–956, Jun. 2012, doi: 10.1021/cs200621c.

- [73] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science (1979)*, vol. 279, pp. 548–552, 1998, [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [74] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603–619, 1985.
- [75] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", *Catal. Today*, vol. 41, pp. 207–219, 1998.
- [76] J.B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory", *The Netherlands: Elsevier*, 2006.
- [77] Cristina de Santiago, *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*, CEDEX. 2012.
- [78] E.P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances, I. Computations from Nitrogen Isotherms.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309–319, 1938.
- [79] V. J. de Ita Lozada, "NUEVOS SOPORTES HÍBRIDOS ALÚMINA-TITANIA NANOESTRUCTURADA PARA HDS", Tesis de licenciatura, UNAM, CDMX, México, 2016.
- [80] Fis. Olmedo Reséndiz Emiliano Tontihuh, "Síntesis de $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{Fe})\text{O}_{14}$ M= (Mn, Fe, Co, Cu y Zn) por el Método de Sales Fundidas y su Caracterización por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.", CDMX, México, 2021.
- [81] J. Vazquez and J. Damborenea, "Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos", *CSIC Madrid*, p. 635, 2000.
- [82] M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. Membrane Characterization", *Malaysia: Elsevier*, pp. 161–179, 2017.
- [83] R. F. Egerton, "Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM", in *Springer*, 2005, p. 202.
- [84] Universitat Politècnica de Valencia, "Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución", <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859044normalc.html>, Jun. 26, 2022.
- [85] A. García López, "Efecto de la carga metálica en catalizadores NiMo soportados en titania", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2013.
- [86] J. Morales Ortuño, "Nuevos catalizadores de Ni (Mo) W soportados en titania nanoestructurada para hidrodesulfuración profunda.", Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2013.

- [87] A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breyse, "Formation of heteropolymolybdates during the preparation of Mo and NiMo HDS catalysts supported on SBA-15: Influence on the dispersion of the active phase and on the HDS activity.", *Micropor. Mesopor. Materials*, vol. 130, no. 1–3, pp. 130–141, 2010.
- [88] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts.", *Appl Catal*, vol. 13, no. 1, pp. 127–159, 1984.
- [89] E. J. M. Hensen, P. V. Kooyman, Y. Van der Meer, A. M. Van der Kraan, V. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veer, R. A. Van Santen, "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles.", *J Catal*, vol. 199, no. 2, pp. 224–235, 2001.

Anexos

Anexo A. Cálculos fisisorción de nitrógeno.

Como se mencionó anteriormente, el modelo empleado para realizar el cálculo del área superficial específica se fundamenta en el concepto propuesto en 1940 por Brunauer, Emmett y Teller (BET), el cual es aplicable para isotermas de tipo II y IV. El método consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y externos con una monocapa completa del adsorbato. Con los datos que se obtuvieron de la isoterma a presiones bajas ($P/P_o < 0.3$), se calculó el volumen de la monocapa empleando la ecuación de BET en su forma lineal:

$$\frac{P/P_o}{V_{ads} (1 - \frac{P}{P_o})} = \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \left(\frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (1)$$

P = Presión de gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_o = Presión de saturación del adsorbato.

V_{ads} = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP ($T = 273.15$ K y $P = 10^5$ pascales).

V_m = Volumen de gas correspondiente a la formación de la monocapa.

C = Constante de BET, la cual es una relación entre la constante de equilibrio de formación de la primera capa adsorbida (K_1) y la constante de equilibrio de licuefacción (K), $C = K_1/K$

Al analizar la ecuación 1 y compararla con la ecuación de una recta en su forma pendiente-ordenada al origen (ecuación 2) se obtiene:

$$y = mx + b \quad (2)$$

$$m = \frac{C-1}{C \cdot V_m} \quad (3)$$

$$b = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (4)$$

Al despejar C de la ecuación 4 y sustituirla en la ecuación 3, se obtiene una ecuación para cuantificar el volumen adsorbido de la monocapa; dicha ecuación únicamente dependerá de los valores puntuales de la pendiente y la ordenada al origen; finalmente, se obtiene el área del sólido con la ecuación 6.

$$V_m = \frac{1}{m \cdot b} \quad (5)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} * N_A * \sigma \quad (6)$$

S_{BET} = Área superficial específica [m^2/g].

V_m = Volumen de nitrógeno requerido para la formación de la monocapa por gramo de material [cm^3/g].

V = Volumen molar del gas a condiciones STP [cm^3/mol].

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

σ = Área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida (1.6×10^{-20} $\text{m}^2/\text{molécula}$).

La distribución de volumen de poros se determinó por el método reportado en la literatura y desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [85]. Este modelo considera que en la región de condensación capilar ($P/P_o > 0.4$), cualquier cambio en el aumento de presión provocará un aumento en el grosor de la multicapa adsorbida sobre las paredes del poro. La condensación capilar que ocurre en los poros con un radio " r_c " tiene lugar a la presión P/P_o definida por la ecuación de BJH (ecuación 7):

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\left(\frac{2Yw_m \cos \theta}{RT(r_c - t)}\right) \quad (7)$$

r_c = Radio de los poros cilíndricos [cm].

t = Espesor de la multicapa adsorbida que recubre el poro [cm]

γ = Tensión superficial del adsorbato (para nitrógeno = $8.86 \text{ erg}/\text{cm}^2$).

W_m = Volumen molar (para nitrógeno = $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

θ = Ángulo de contacto (para la adsorción es cero).

R = Constante universal de los gases ($8.314 \times 10^7 \text{ erg}/\text{mol K}$)

T = Temperatura (77.2 K)

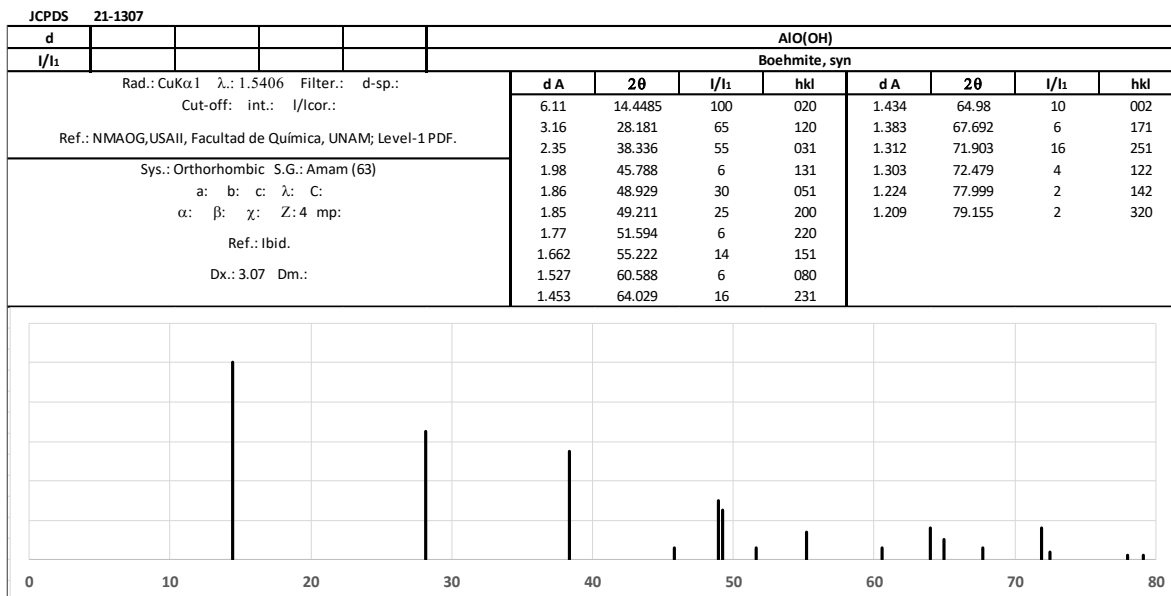
La ecuación semi-empírica de Halsey (ecuación 8) permite calcular el valor de " t ", el cual es necesario para el método BJH:

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)} \right]^{1/3} \quad (8)$$

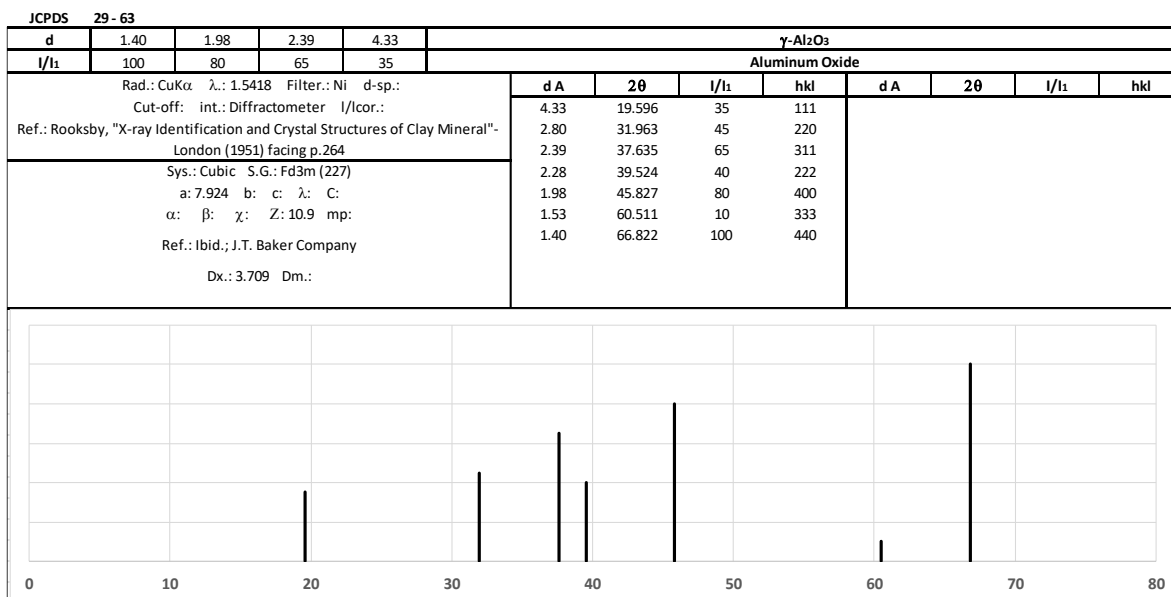
Los valores calculados con las ecuaciones 6 y 7 corresponden a la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre la superficie a diferentes rangos de presiones relativas (P/P_o), y se denomina el volumen de los distintos diámetros de poros. Con estos valores se construye la gráfica $dv/d\log D_p$ en función del diámetro de poro D_p que proporciona la distribución de volumen de los poros por tamaño [86].

Anexo B. Fichas de rayos X (JCPDS)

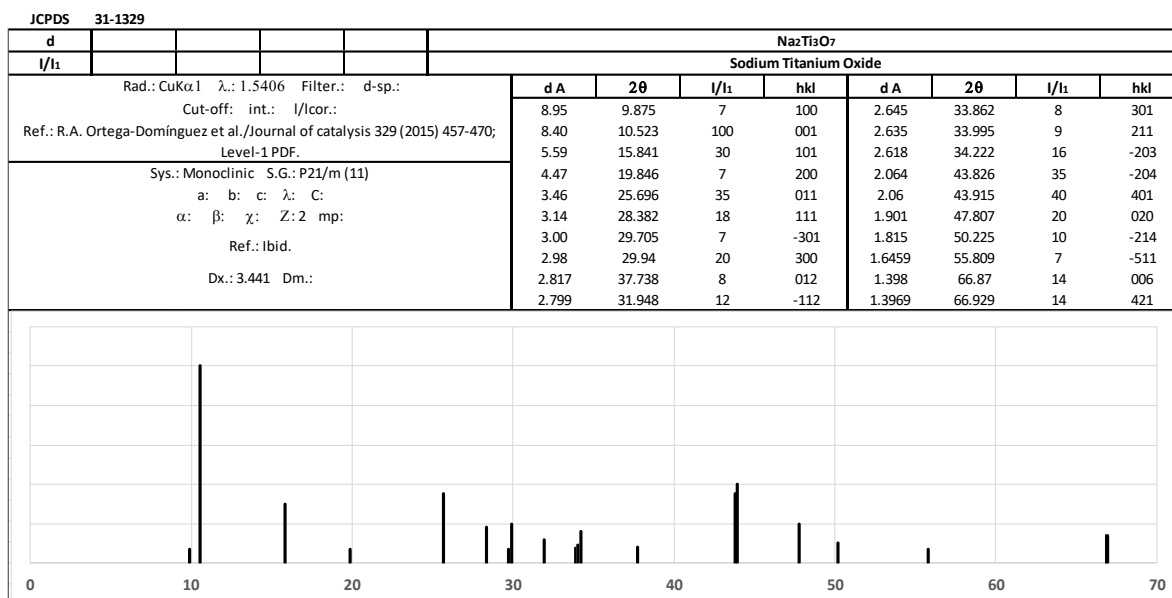
Tarjeta de identificación JCPDS 21-1307 correspondiente a la boehmita.



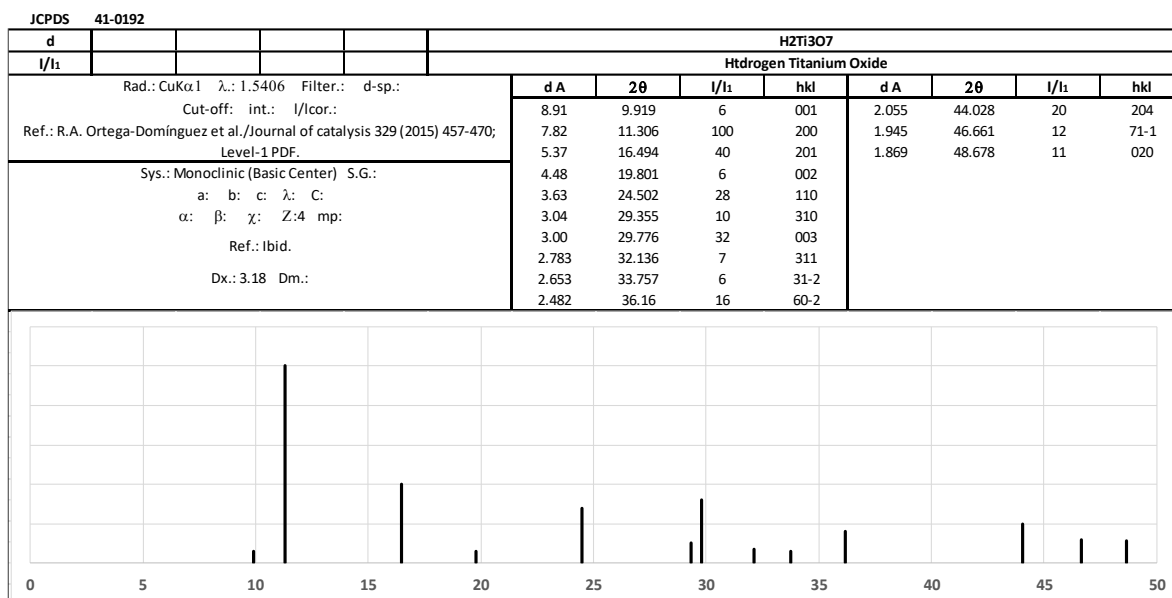
Tarjeta de identificación JCPDS 29-063 correspondiente a la γ -Al₂O₃.



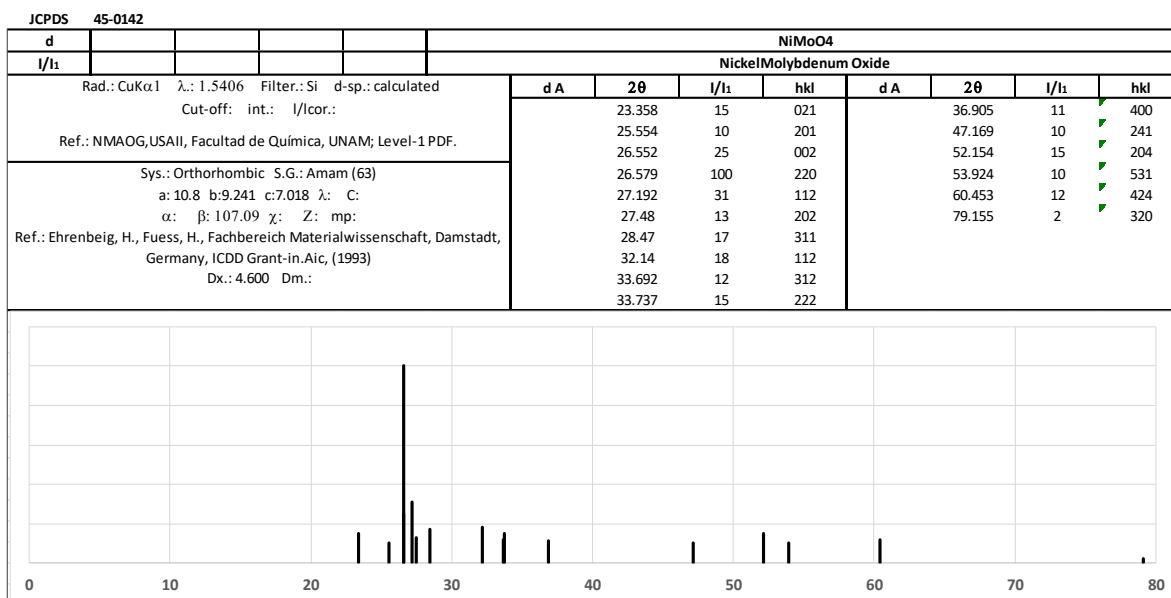
Tarjeta de identificación JCPDS 31-1329 correspondiente al trititanato sódico.



Tarjeta de identificación JCPDS 41-0192 correspondiente al oxido de trititanato ácido.



Tarjeta de identificación JCPDS 45-0142 correspondiente al óxido de níquel-molibdeno.



Anexo C. Cálculos HRTEM.

Con el fin de relacionar el coeficiente de rapidez de reacción para la reacción de HDS con las características individuales de la serie de catalizadores sintetizados en este trabajo, se propone el cálculo de la fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos como se describe a continuación [87]–[89].

$$n_i = \frac{L_i}{6.4} + 0.5 \quad (9)$$

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1}^t 6n_i - 6}{\sum_{i=1}^t 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (10)$$

Donde:

L = Longitud promedio de los cristales MoS₂ (Å).

N = Número promedio de capas de los cristales MoS₂.

n_i = Número de átomos de Mo a lo largo de una losa de fase activa.

t = Número total de capas en el cristal de MoS₂.

f_{Mo} = Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos.

Anexo D. Cálculo de las ecuaciones de las constantes de reacción.

El sistema de ecuaciones que se desea resolver es el siguiente:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \frac{d C_{DBT}}{d t} = -(k_1 + k_2) C_{DBT} \\ \text{b)} \quad & \frac{d C_{BF}}{d t} = k_1 C_{DBT} - k_4 C_{BF} \\ \text{c)} \quad & \frac{d C_{CHB}}{d t} = -k_3 C_{CHB} + k_4 C_{BF} + k_2 C_{DBT} \\ \text{d)} \quad & \frac{d C_{DCH}}{d t} = k_3 C_{CHB} \end{aligned}$$

i) Primero resolveremos la ecuación (a) que depende de una sola variable.

$$\frac{d C_{DBT}}{d t} = -(k_1 + k_2) C_{DBT}$$

$$\frac{d C_{DBT}}{C_{DBT}} = -(k_1 + k_2) d t$$

$$\text{Ln } |C_{DBT}| = -(k_1 + k_2) t + C1$$

$$C1 = 0$$

$$C_{DBT} = C_{DBT0} e^{-(k_1+k_2) t}$$

Para lograr resolver las demás ecuaciones diferenciales del sistema de ecuaciones que describen la cinética de la reacción de HDS de DBT, fue necesario utilizar el método del factor integrante, para el cual son necesarios los siguientes pasos:

1- Escribir la ecuación diferencial lineal en su forma estándar.

$$\frac{dy}{dx} + y P(x) = Q(x)$$

2- Calcular el factor integrante.

$$\mu = e^{\int P(x) dx}$$

- 3- Multiplicamos toda la ecuación por el factor integrante. El lado izquierdo se transforma en la derivada de un producto, con lo cual la ecuación es separable.

$$\mu \frac{dy}{dx} + \mu y P(x) = \mu Q(x)$$

- 4- Resolver el sistema resultante.

- ii) En segundo lugar, se resuelve la ecuación para calcular la concentración de BF.

$$\frac{d C_{BF}}{d t} = k_1 C_{DBT} - k_4 C_{BF}$$

$$\frac{d C_{BF}}{d t} = k_1 C_{DBT0} e^{-(k_1+k_2)t} - k_4 C_{BF}$$

$$C_{BF} = \frac{-K_1 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_4)} + C_1$$

Si $t=0 \rightarrow C_{BF}=0$

$$C_1 = \frac{K_1 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)}$$

Por lo tanto:

$$C_{BF} = \frac{-K_1 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_4)} + \frac{K_1 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)}$$

- iii) Posteriormente, la ecuación para CBH.

$$\frac{d C_{CHB}}{d t} = -k_3 C_{CHB} + k_4 C_{BF} + k_2 C_{DBT}$$

$$\frac{d C_{CHB}}{d t} = -k_3 C_{CHB} + k_4 \left(\frac{-K_1 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_4)} + \frac{K_1 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)} \right) + k_2 C_{DBT0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$C_{CHB} = \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3) + C_2 e^{-K_3 t}} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_3)}$$

Si $t=0 \rightarrow C_{CHB}=0$

$$C_2 = -\frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} + \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_3)}$$

Por lo tanto:

$$C_{CHB} = \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_3)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} + \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_3)}$$

iv) Por último, resolveremos la ecuación para determinar la concentración de DCH.

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = K_3 C_{CHB}$$

$$\int dC_{DCH} = \int K_3 C_{CHB} dt$$

$$C_{DCH} = K_3 \left(\frac{-K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 + K_4)(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_4} + \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)K_3} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_3} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right) + C_3$$

Si $t=0 \rightarrow C_{DCH}=0$

$$C_3 = K_3 \left(\frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_4} \right. \\ \left. - \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right. \\ \left. - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_3} + \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right)$$

Por lo tanto:

$$C_{DCH} = K_3 \left(\frac{-K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 + K_4)(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_4 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_4} \right. \\ \left. + \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-(K_1+K_2)t}}{(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right. \\ \left. + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_3} - \frac{K_2 C_{DBT0} e^{-K_3 t}}{(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right) \\ + K_3 \left(\frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} \right. \\ \left. + \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_4} - \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_3)(K_1 + K_2)} \right. \\ \left. - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_1 + K_2 - K_3)K_3} - \frac{K_1 K_4 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_4)(K_3 - K_4)K_3} \right. \\ \left. + \frac{K_2 C_{DBT0}}{(K_1 + K_2 - K_3)K_3} \right)$$