



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

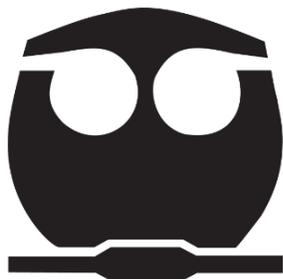
**“ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo/TiO₂ PARA LA
HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO”**

TESIS

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

PRESENTA

SAÚL AXEL TORRIJOS RIVERA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Ruiz Trejo Rodolfo

VOCAL: Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

SECRETARIO: Profesor: Rodríguez Castañeda Ileana

1er. SUPLENTE: Profesor: Valle Arizmendi Leticia

2° SUPLENTE: Profesor: Álvarez Maciel Carlos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**Laboratorio de Nanocatálisis, Lab. 222, Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Luis Jorge Rodríguez Castillo

SUSTENTANTE:

Saúl Axel Torrijos Rivera

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar un cordial agradecimiento a la Dra. Tatiana Klimova por la oportunidad que me brindó para desarrollar este proyecto.

A mi supervisor técnico, al Dr. Luis Jorge Rodríguez por su total apoyo y completa dedicación a lo largo de todo el trabajo.

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

Al I. Q. Iván Puente Lee por su apoyo en el análisis mediante MEB y METAR.

Al Dr. Xim Bokhimi y técnico académico Antonio Morales Espino (ambos del Instituto de Física de la UNAM) por proporcionarnos las muestras de brookita y rutilo.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por su apoyo con la obtención de espectros FT-Raman de soportes y catalizadores.

A todos los miembros del Jurado por su valiosa participación y contribución en la versión final de este trabajo.

A la DGAPA-UNAM (proyecto IN-116324) y al CONAHCYT (proyecto CBF2023-2024-1157) por el apoyo financiero que me brindó para el desarrollo del presente trabajo.

A mi novia y amigos que desde un inicio me acompañaron y apoyaron en el transcurso de mi carrera universitaria.

A mi familia que me ayudo en todo momento.

A mis papas que me brindaron siempre la gran oportunidad de seguir estudiando y sin ellos nada de esto hubiese sido posible.

A la UNAM y a la H. Facultad de Química que me dieron la oportunidad de ser su alumno, gracias a sus profesores por la valiosa enseñanza que me transmitieron a lo largo de esta etapa y, sobre todo, el amor a la ciencia.

DEDICATORIAS

A mi familia y amigos, este trabajo está especialmente dedicado a ustedes que me apoyaron desde un inicio y lo siguen haciendo.

A la ciencia, porque desde siempre, mi propósito ha sido contribuir con mi grano de arena. Es increíble lo que hemos construido gracias a ella y lo que nos falta por hacer.

ÍNDICE

Nomenclatura.....	8
Listado de figuras.....	10
Listado de tablas	14
Resumen.....	15
1.- Introducción.....	17
2.- Marco teórico.....	20
2.1.- El petróleo.....	20
2.2.- La clasificación del petróleo	20
2.3.- La situación actual del petróleo en el mundo	21
2.4.- Historia del petróleo en México.....	23
2.5.- La situación actual del petróleo en México	24
2.6.- Tipos de petróleo crudo en México	28
2.7.- Hidrotratamiento.....	29
2.8.- Hidrodesulfuración	30
2.8.1.- Mecanismo de reacción de HDS.....	33
2.9.- Catalizadores de HDS.....	34
2.9.1.- Fase activa.....	36
2.9.2.- Soporte.....	37
2.9.3.- Promotor	38
2.10.- El dióxido de titanio (TiO ₂) como soporte de catalizadores para HDS	39
2.10.1.- Propiedades fisicoquímicas de TiO ₂	41
3.- Objetivos.....	44
3.1.- Objetivo general.....	44

3.2.- Objetivos particulares	44
4.- Desarrollo experimental	45
4.1.- Preparación de soportes	45
4.2.- Síntesis de catalizadores monometálicos	45
4.3.- Síntesis de catalizadores bimetalicos	46
4.4.- Técnicas de caracterización	47
4.4.1.- Fisisorción de N ₂	47
4.4.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)	49
4.4.3.- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (ERD UV-vis).....	51
4.4.4.- Difracción de rayos X de polvos (DRX)	51
4.4.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)	53
4.4.6.- Espectroscopia FT-Raman.....	54
4.4.7.- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR).....	54
4.5.- Evaluación catalítica.....	55
5.- Resultados.....	59
5.1.- Fisisorción de N ₂	59
5.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)	64
5.3.- Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD UV-vis).....	67
5.4.- Difracción de rayos X (DRX).....	69
5.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)	71
5.6.- Espectroscopia FT-Raman.....	72
5.7.- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR).....	75
5.7.1.- Catalizadores monometálicos	76
5.7.2.- Catalizadores bimetalicos	78
5.8.- Evaluación catalítica.....	79

6.- Discusión de resultados	83
7.- Conclusiones.....	87
Anexo 1. Ecuaciones empleadas en la preparación de los catalizadores	89
Anexo 2. Tarjetas de difracción de rayos X de polvos	90
Anexo 3. Cálculo de la energía de band gap o energía de borde de absorción (Eg).....	92
Anexo 4. Cálculo de constantes de rapidez	93
Referencias.....	94

Nomenclatura

AFM	Ácido fosfomolíbico
API	Instituto Americano del Petróleo, por sus siglas en inglés, American Petroleum Institute
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexano
D_p	Diámetro de poro (nm)
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DSD	Desulfuración directa
E_g	Energía de Band Gap o energía de borde de absorción (eV)
ERD UV-vis	Espectroscopia de reflectancia difusa en el rango UV-visible
f_{Mo}	Fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales de MoS ₂
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Desulfuración previa hidrogenación
HXD	Hexadecano
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS-ICDD	Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos – Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data)
k_{DBT}	Constante de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (L g ⁻¹ s ⁻¹)
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41
MEB	Microscopia electrónica de barrido

METAR	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
Mo	Molibdeno
Mo (Oh)	Especies oxidadas de molibdeno en coordinación octaédrica
Mo (Td)	Especies oxidadas de molibdeno en coordinación tetraédrica
Mo/TiO₂-A	Catalizador de Molibdeno soportado en Anatasa
Mo/TiO₂-B	Catalizador de Molibdeno soportado en Brookita
Mo/TiO₂-R	Catalizador de Molibdeno soportado en Rutilo
NiMo	Níquel-Molibdeno
NiMo/TiO₂-A	Catalizador de Níquel-Molibdeno soportado en Anatasa
NiMo/TiO₂-B	Catalizador de Níquel-Molibdeno soportado en Brookita
NiMo/TiO₂-R	Catalizador de Níquel-Molibdeno soportado en Rutilo
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
P/P°	Presión relativa
PEMEX	Petróleos Mexicanos
RTP	Reducción a temperatura programada
SBA-15	Material Santa Barbara Amorphous 15
S_g	Área superficial específica (m ² /g)
SNR	Sistema Nacional de Refinación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TiO₂	Dióxido de titanio (IV) o Titania
TiO₂-A	Titania (Anatasa)
TiO₂-B	Titania (Brookita)
TiO₂-R	Titania (Rutilo)
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria
V_p	Volumen de poro (cm ³ /g)

Listado de figuras

Figura 1. Principales países productores de petróleo crudo 2020 [19].	23
Figura 2. Reservas probadas de petróleo crudo 2021, principales países [19].	23
Figura 3. Producción de petróleo crudo en México [21].	25
Figura 4. Exportación de petróleo crudo, julio 2019 [21].	26
Figura 5. Volumen de ventas internas (nacionales) de petrolíferos por PEMEX [22].	26
Figura 6. Esquema convencional de una refinería [26].	29
Figura 7. Esquema del proceso de HDS [28].	31
Figura 8. Fase activa de MoS_2 .	32
Figura 9. Aumento en tamaño y dificultad para la HDS de diferentes moléculas azufradas [7].	32
Figura 10. Mecanismo de reacción de HDS de DBT.	33
Figura 11. Proceso de HDS con el catalizador CoMo soportado en alúmina.	36
Figura 12. Estructura de la fase activa de MoS_2 [35].	37
Figura 13. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de rutilo; en negro los átomos de titanio y en blanco los de oxígeno [38].	41
Figura 14. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de anatasa; en negro los átomos de titanio y en blanco los de oxígeno [27].	42
Figura 15. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de brookita; en negro los átomos de titanio y en blanco los de oxígeno [38].	42
Figura 16. Mufla de calcinación.	45
Figura 17. Impregnación de Ni en $\text{Mo/TiO}_2\text{-B}$.	46
Figura 18. Diferentes tipos de isoterma de adsorción [31].	48
Figura 19. Equipo 3-Flex de Micromeritics para medición de propiedades texturales.	49
Figura 20. Microscopio empleado para la técnica de MEB (derecha) y su comparación con otros microscopios empleados en las técnicas de MO (izquierda) y MET (centro) [39].	50
Figura 21. Principio de funcionamiento de la técnica de MEB [39].	50

Figura 22. Espectros de DRS UV-vis de diferentes especies de Mo_xO_y	51
Figura 23. Esquema de difracción de rayos X por un material cristalino e ilustración de la ley de Bragg [41].	52
Figura 24. Equipo MICROMERITICS AUTOCHEM II 2920 empleado para la técnica de RTP.	53
Figura 25. Reactor de vidrio en forma de “U”.	56
Figura 26. Reactor por lotes o batch marca Parr.	57
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte de TiO_2 -A y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	60
Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte de TiO_2 -B y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	61
Figura 29. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte de TiO_2 -R y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	61
Figura 30. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -A y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	62
Figura 31. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -B y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	63
Figura 32. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -R y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.	63
Figura 33. Imágenes de MEB para los catalizadores a) Mo/ TiO_2 -A, b) Mo/ TiO_2 -B, y c) Mo/ TiO_2 -R.	64
Figura 34. Imágenes de MEB para los catalizadores a) NiMo/ TiO_2 -A, b) NiMo/ TiO_2 -B, y c) NiMo/ TiO_2 -R.	64
Figura 35. Imágenes de MEB de distribución de elementos en los catalizadores a) Mo/ TiO_2 -A, b) Mo/ TiO_2 -B, y c) Mo/ TiO_2 -R.	65
Figura 36. Imágenes de MEB de distribución de elementos en los catalizadores a) NiMo/ TiO_2 -A, b) NiMo/ TiO_2 -B y c) NiMo/ TiO_2 -R.	66

Figura 37. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes TiO ₂ -A, TiO ₂ -B y TiO ₂ -R. .	68
Figura 38. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de catalizadores monometálicos (izquierda) y bimetalicos (derecha).	68
Figura 39. Patrones de difracción de rayos X de polvos para los soportes.	69
Figura 40. Patrones de difracción de rayos X de polvos para catalizadores de Mo.	70
Figura 41. Patrones de difracción de rayos X de polvos para catalizadores de NiMo.	70
Figura 42. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos en estado oxidado.	71
Figura 43. Perfiles de RTP de los catalizadores bimetalicos en estado oxidado.	72
Figura 44. Espectros FT-Raman de los soportes de titania.	73
Figura 45. Espectros FT-Raman de a) catalizadores monometálicos y b) acercamiento en el rango de 800 a 1100 cm ⁻¹ .	74
Figura 46. Espectros FT-Raman de a) catalizadores bimetalicos y b) acercamiento en el rango de 800 a 1100 cm ⁻¹ .	75
Figura 47. Imágenes de METAR para los catalizadores de Mo sulfurados a) Mo/TiO ₂ -A, b) Mo/TiO ₂ -B y c) Mo/TiO ₂ -R.	77
Figura 48. Distribuciones de a) apilamiento y b) longitud de los cristales de MoS ₂ en los catalizadores de Mo.	77
Figura 49. Imágenes de METAR para los catalizadores de NiMo sulfurados a) NiMo/TiO ₂ -A, b) NiMo/TiO ₂ -B y c) NiMo/TiO ₂ -R.	78
Figura 50. Distribuciones de a) apilamiento y b) longitud de los cristales de MoS ₂ en los catalizadores de NiMo.	79
Figura 51. Composiciones de productos obtenidos con los catalizadores de Mo en función de la conversión de DBT.	81
Figura 52. Composiciones de productos obtenidos con los catalizadores de NiMo en función de la conversión de DBT.	82
Figura A2.1 Tarjeta de difracción JCPDS 084-1285 correspondiente a titania anatasa.	90
Figura A2.2 Tarjeta de difracción JCPDS 076-1936 de titania brookita.	90

Figura A2.3 Tarjeta de difracción JCPDS 088-1172 de titania rutilo.....	91
Figura A3. Cálculo de E_g para el material TiO_2 -A.	92
Figura A4. Cálculo de constante cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT para el catalizador NiMo/ TiO_2 -R.....	93

Listado de tablas

Tabla 1. Límites permisibles del contenido de azufre en diésel.	17
Tabla 2. Producción de petróleo agregada [18].	22
Tabla 3. Volumen de ventas internas (nacionales) de petroquímicos por PEMEX [23].	27
Tabla 4. Balance comercial de exportaciones e importaciones en México [24].	27
Tabla 5. Algunos procesos de escala industrial con uso de catalizador promovido [36].	38
Tabla 6. Aplicaciones de la titania como pigmento.	40
Tabla 6. Propiedades físicas y cristalográficas de rutilo, anatasa y brookita [38].	43
Tabla 7. Volumen de impregnación de soportes.	46
Tabla 8. Volumen de impregnación de catalizadores de Mo.	47
Tabla 9. Área superficial, diámetro promedio y volumen total de poros de los soportes y catalizadores.	59
Tabla 10. Comparación entre la composición teórica y real de molibdeno en los catalizadores de Mo/TiO ₂	67
Tabla 11. Comparación entre la composición teórica y real de molibdeno y níquel en los catalizadores de NiMo/TiO ₂	67
Tabla 12. Energías de borde de absorción de soportes.	69
Tabla 13. Apilamiento y longitud promedios y fracción f_{Mo} en catalizadores de Mo.	78
Tabla 14. Apilamiento y longitud promedios y fracción f_{Mo} en catalizadores de NiMo.	79
Tabla 15. Conversión y selectividad alcanzadas con los catalizadores de Mo en HDS de DBT.	80
Tabla 16. Conversión y selectividad alcanzadas con los catalizadores de NiMo en HDS de DBT.	81

Resumen

Debido a la alta demanda de productos derivados del petróleo (petroquímicos y petrolíferos) y a la necesidad de obtener combustibles fósiles cada vez más limpios en cuestiones ambientales, es necesario buscar alternativas para obtener estos compuestos en un mayor volumen y pureza. La remoción de los contaminantes del petróleo es uno de los factores que determina el tiempo y costo invertidos en el proceso de refinación para lograr el abastecimiento requerido. En los procesos de hidrotratamiento se emplean catalizadores en muy grandes cantidades, donde su principal función radica en eliminar los elementos (S, N, O, metales, etc.) y compuestos químicos difíciles de extraer en procesos posteriores y que impactan en la calidad del producto final.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores de molibdeno (Mo) y de níquel-molibdeno (NiMo) soportados en tres diferentes fases cristalinas de titania (TiO_2): anatasa ($\text{TiO}_2\text{-A}$), brookita ($\text{TiO}_2\text{-B}$) y rutilo ($\text{TiO}_2\text{-R}$), valorando el efecto de la naturaleza del soporte en las características fisicoquímicas y texturales, así como en el desempeño de catalizadores de Mo y NiMo en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de la molécula modelo de dibenzotiofeno (DBT) representativa de destilados intermedios del petróleo.

Primero se realizó la síntesis de los catalizadores mono- y bimetalicos por el método de impregnación incipiente húmeda, posteriormente los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (RTP), espectroscopia de reflectancia difusa (ERD UV-vis), difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia FT-Raman. Por último, los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) y se realizó su evaluación catalítica en la reacción de HDS de dibenzotiofeno en un reactor batch durante 8 horas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión total de 7.3 MPa.

El catalizador más eficiente en la reacción de HDS de dibenzotiofeno fue el de NiMo soportado en TiO₂-B, el cual resultó en la mayor conversión de DBT. La actividad catalítica aumentó en el siguiente orden: NiMo/TiO₂-R << NiMo/TiO₂-A < NiMo/TiO₂-B. Respecto a la selectividad, la relación de productos desulfurados CHB/BF (ciclohexilbenceno/bifenilo) siguió la tendencia: NiMo/TiO₂-R < NiMo/TiO₂-A ~ NiMo/TiO₂-B.

1.- Introducción

El petróleo en México es la mayor fuente de energía no renovable cuyo valor tiene un impacto directo en la economía de nuestro país. La demanda de productos derivados del crudo es diversa, desde petroquímicos como amoniaco, metanol, etilenos y polietilenos, hasta petrolíferos como gas de uso doméstico y combustibles como gasolinas, queroseno y diésel [1]. Sin embargo, llevar a cabo todo el proceso de refinamiento no es una tarea sencilla ya que constantemente se busca desarrollar nuevas maneras de producir derivados del petróleo que sean lo más puros posibles con el objetivo de hacer el menor daño posible al medio ambiente. La gran mayoría de los países han realizado esfuerzos por disminuir los niveles de contaminación ambiental [2] (**Tabla 1**), donde los sectores industrial y automotriz son las causas predominantes [3]. Tan solo el 17% de los contaminantes atmosféricos por CO₂ son causados por el sector del autotransporte, uno de los principales contribuyentes de la lluvia acida [4].

Tabla 1. Límites permisibles del contenido de azufre en diésel.

País	Nivel permisible de S (ppm)	Año de implementación
Brasil	50	2009
Chile	50	2010
México	15	2009
E.U.A.	15	2006
China	50	2012
Australia	10	2009
Rusia	50	2010

Actualmente la mayoría de las reservas de crudo son de petróleo pesado con un mayor número de contaminantes (S, N, O y metales pesados) difíciles de remover y de costoso procesamiento, por lo que es necesario mantener su concentración en niveles no dañinos a la salud pública. Por lo anterior, la norma mexicana NOM-016-CRE-2016 limita el contenido máximo de azufre a 15 ppm en diesel y de 30 ppm en gasolina en toda la república mexicana [5].

Para lograr que el contenido de azufre este por debajo de los límites establecidos, una de las etapas más importantes del hidrotreatmento es la de hidrodesulfuración, ya que tiene como principal propósito la remoción de azufre de las moléculas de crudo mediante la acción de un catalizador heterogéneo en una atmosfera de hidrogeno a temperatura y presión elevadas, propiciando la ruptura del enlace azufre-carbono y con ello la eliminación de este heteroátomo.

Debido a la existencia de compuestos denominados “refractarios”, los cuales son difíciles de eliminar debido a su poca reactividad, el problema en la reacción de HDS convencional radica principalmente en no lograr la remoción del azufre en los límites establecidos por las normas ambientales existentes. Es por ello que la HDS profunda busca la eliminación de estos compuestos difíciles de desulfurar.

Para resolver estos problemas y al mismo tiempo cumplir con las normas ambientales vigentes se han desarrollado diferentes estrategias para mejorar la HDS, entre las cuales están [6,7]:

- Modificar las condiciones de operación.
- Modificar el diseño del proceso y del reactor.
- Desarrollar nuevas formulaciones de los catalizadores para mejorar su actividad.

Las dos primeras opciones implicarían un aumento significativo en los costos de operación y mantenimiento de los equipos, por lo cual, la opción más viable consistiría en la síntesis de nuevos catalizadores mejorados capaces de desarrollar una mayor actividad en la reacción de HDS profunda. Tradicionalmente se han usado catalizadores de Mo/W, promovidos por Ni/Co y soportados en γ -alúmina [8]. Estos catalizadores presentan una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos tiofénicos y benzotiofénicos. Sin embargo, su actividad es muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios.

La preparación de catalizadores más eficientes en la reacción de HDS, es uno de los objetivos fundamentales en el futuro de la industria de la refinación actual. Es por ello que se ha investigado el diseño de catalizadores más activos para sustituir a los soportados en la γ -alúmina convencional. Esto debido a que se ha demostrado que la naturaleza del soporte juega un papel fundamental en el desempeño del catalizador de HDS.

Recientemente se han utilizado nuevos materiales como soportes en los catalizadores, entre los cuales destacan: los materiales mesoestructurados de sílice (MCM-41, SBA-15), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones y caolín [6,9,10,11], etc., y se ha encontrado que la titania es uno de los soportes más promisorios [12,13]. Se ha observado también que los catalizadores de Mo soportados en TiO_2 anatasa presentan una actividad intrínseca calculada por un átomo de Mo tres veces mayor en HDS y cinco veces mayor en hidrogenación (HYD) que la obtenida con los catalizadores convencionales de Mo/ γ -alúmina [12,14].

Los catalizadores de Mo y CoMo soportados en TiO_2 anatasa con una carga de 2.8 átomos de Mo/ nm^2 tienen mayor actividad catalítica en HDS de tiofeno que los catalizadores similares soportados en Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que se propuso que la titania puede funcionar como un promotor electrónico de catalizadores de hidrodesulfuración [15]. Es por esto que se decidió caracterizar y probar el rendimiento de catalizadores NiMo soportados en tres diferentes tipos de titania como soporte: $\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-B}$ y $\text{TiO}_2\text{-R}$.

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar catalizadores de Mo y NiMo soportados en materiales de TiO_2 con diferentes características fisicoquímicas; evaluar su actividad catalítica en la hidrodesulfuración de la molécula modelo de dibenzotiofeno y encontrar la relación entre las características de los catalizadores, soportes y su desempeño en HDS.

2.- Marco teórico

2.1.- El petróleo

La palabra petróleo proviene del latín *petroleous*, que a su vez se deriva de las voces latinas *petra* (piedra) y *oleous*, aceite. Esta sustancia se forma de la putrefacción de materias orgánicas sepultadas durante millones de años bajo la superficie terrestre. Los gases formados como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica son los que al perforar un pozo presionan el petróleo hacia la superficie. Dichos gases constituyen también como una importante fuente de energía.

Mediante la destilación del petróleo se obtienen varios derivados: kerosenos, asfaltos, grasas, parafinas, lubricantes, diésel y gasolinas. Del petróleo y del gas se obtiene también: amoniaco, azufre, heptano, etileno, anhídrido carbónico, vinilo y polietileno, entre otros, que conforman la llamada industria petroquímica y son utilizados como materia prima para la fabricación de disolventes, plásticos, detergentes, colorantes, pinturas, fibras sintéticas, nylon, fertilizantes, pegamentos, fumigantes y medicamentos.

2.2.- La clasificación del petróleo

Las proporciones de los diferentes elementos en un petróleo varían ligeramente en un intervalo relativamente estrecho independientemente de la amplia variación en las propiedades físicas que van de los crudos más ligeros y con mayor movilidad a los bitúmenes, en el otro extremo.

Los métodos de clasificación constituyen elementos indicativos de las características generales de un tipo de crudo. Uno de los sistemas más utilizados es el de gravedad específica o

grado API. Por ejemplo, dentro de los crudos de un área en particular, un crudo de 40° API (gravedad específica igual a 0.825) tiene, por lo general, un valor mayor que un crudo de 20° API (gravedad específica igual a 0.934) debido a que contiene más fracciones ligeras, como por ejemplo gasolinas y menor cantidad de constituyentes pesados tales como los residuos asfálticos. Así, se pueden encontrar cuatro tipos de crudos además de asfaltos:

- Crudos súper ligeros (más de 31.1 ° API)
- Crudos convencionales o ligeros (entre 22.3° y 31.1° API)
- Crudos pesados (entre 10 y 22.3° API)
- Crudos extra pesados (menos de 10° API y viscosidades máximas en el orden de las 10 000 mPas)
- Arenas bituminosas o asfaltos naturales (menos de 10° API y viscosidades mayores a los 10 000 mPas).

La valoración de un crudo también depende de su contenido de azufre. Cuanto mayor sea el contenido de azufre, menor será su precio en el mercado.

Por otra parte, el primer corte en las unidades de destilación del crudo también afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a valores intermedios, con menores requerimientos de posterior procesamiento y que satisfagan el uso final que los demanda tendrán, en general, un precio más alto [16].

2.3.- La situación actual del petróleo en el mundo

El petróleo es el parámetro y estándar mundial para determinar y tener un referente acerca de la economía de un país. La importancia de su producción radica en el hecho de que representa

el 40% de la demanda mundial de energía primaria [17] y sigue en aumento.

Actualmente, los principales productores y exportadores de petróleo a nivel mundial se dividen en dos grupos: los países miembros de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo), los cuales son: Argelia, Angola, Ecuador, Gabón, Iraq, Kuwait, Libia, Nigeria, Qatar, Arabia Saudita, Emiratos Árabes Unidos y Venezuela, y los no miembros de la OPEP o NO-OPEP, de los cuales los más importantes son: Azerbaiyán, Bahrein, Brunei, Guinea Ecuatorial, Kazajstán, Malasia, México, Omán, Rusia, Sudan, Sudan del Sur, Canadá y Estados Unidos de América. Cabe destacar que los 12 países miembros de la OPEP contribuyen con poco más de 40% de la producción actual del crudo, siendo Arabia Saudita el más importante.

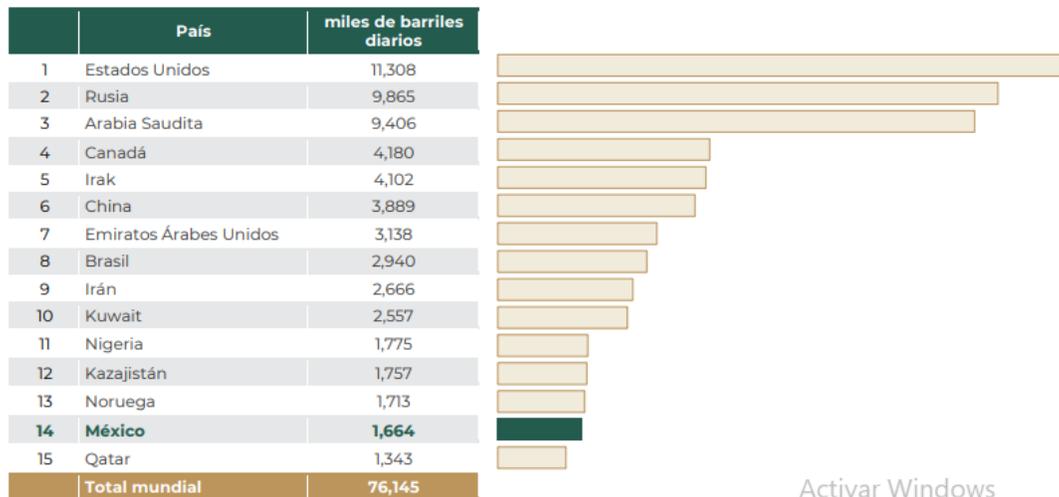
La **Tabla 2** muestra la producción mundial de petróleo en barriles por día tanto de los países OPEP como NO-OPEP del año 2013 al 2018 [18].

Tabla 2. Producción de petróleo agregada [18].

Año	Producción promedio en millones de barriles al día			Variación de la producción		
	OPEP	NO-OPEP	Total mundial	OPEP	NO-OPEP	Total mundial
2013	37.55	53.40	90.40	-	-	-
2014	37.53	55.88	93.41	0.07%	4.65%	2.70%
2015	38.67	57.47	96.13	3.04%	2.83%	2.92%
2016	39.60	56.85	96.44	2.40%	-1.08%	0.32%
2017*	40.27	57.25	97.52	1.70%	0.71%	1.12%
2018*	40.94	57.91	98.85	1.65%	1.16%	1.36%

*Valores estimados

De acuerdo con el anuario estadístico de PEMEX 2022 [19], México se encuentra en el lugar número 14 de los países con mayor producción de crudo (1,664 millones de barriles diarios) en el año 2020 (**Figura 1**), siendo Estados Unidos quien encabeza esta lista (11,308 millones de barriles diarios). Sin embargo, las reservas de crudo probadas en el año 2021 colocan a Venezuela y Arabia Saudita por encima del resto, ocupando México en el lugar 20 (**Figura 2**).



Activar Windows

Figura 1. Principales países productores de petróleo crudo 2020 [19].

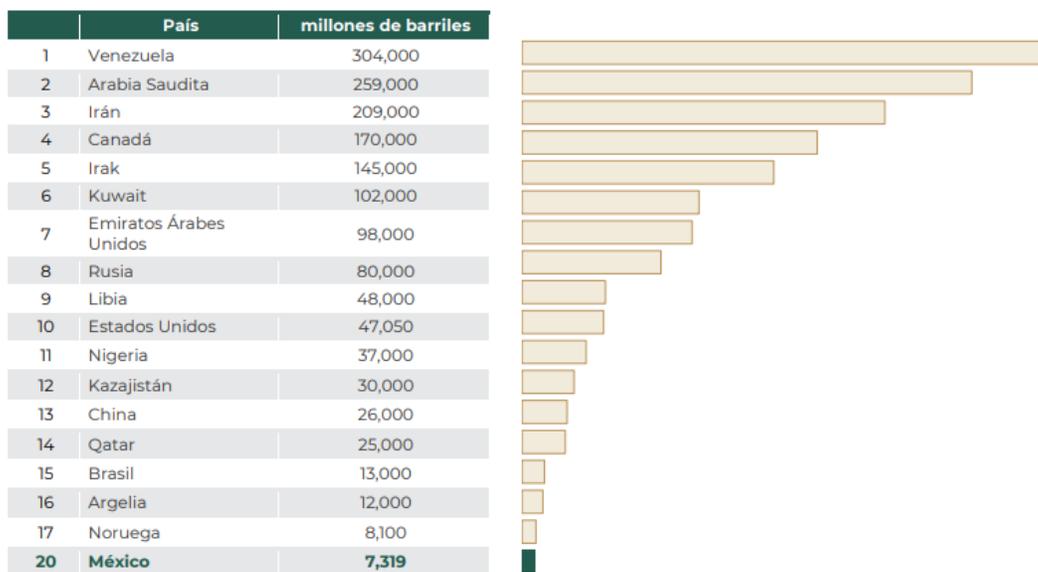


Figura 2. Reservas probadas de petróleo crudo 2021, principales países [19].

2.4.- Historia del petróleo en México

Habitantes prehispánicos recogían el petróleo de chapopoterías y le daban usos rituales y medicinales. También lo utilizaban como colorante y pegamento. En 1884 se emite el Código de Minas que declaró que los bitúmenes o jugos de la tierra eran propiedad del dueño de la superficie y le quitó base a toda acción fiscal. En 1900 los norteamericanos Charles A. Candfield y Edward

L. Doheny compraron 113 hectáreas de la hacienda "El Tullillo", en el municipio de Ébano, San Luis Potosí, que se extendían hacia los estados de Tamaulipas y Veracruz. En ese año, la hacienda pasó a ser propiedad de la "Mexican Petroleum of California", creada por Doheny. Esta empresa empezó a perforar el campo "El Ébano" y, en 1901, se descubrió petróleo en el pozo "Doheny I". En 1901 el geólogo mexicano Ezequiel Ordóñez descubre un yacimiento petrolero llamado La Pez, ubicado en el Campo de El Ébano en San Luis Potosí. En ese mismo año el presidente Porfirio Díaz expide la Ley del Petróleo, con la que se impulsa la actividad petrolera, otorgando amplias facilidades a inversionistas extranjeros. En 1915 la producción de pozos como el Cerro Azul N° 4, Potrero del Llano 4, Dos Bocas y San Diego de la Mar dieron a la región el nombre de Faja de Oro. El primero de ellos llegó a producir 250 mil barriles diarios. En 1933 se crea la compañía Petróleos de México, S. A. (Petromex), encargada de fomentar la inversión nacional en la industria petrolera. En 1938 el presidente Lázaro Cárdenas decreta la expropiación de la industria petrolera con el fin de nacionalizarla. Es en este mismo año que se crea PEMEX. En 1989 PEMEX crea Petróleos Mexicanos Internacional para organizar de manera efectiva el comercio internacional del producto [20].

2.5.- La situación actual del petróleo en México

En los últimos años, se ha registrado una caída muy importante del precio del petróleo a nivel mundial. Esta situación ha afectado a la industria mexicana, que se encuentra hoy enfrentando una crisis donde el factor económico y el social juegan un papel esencial.

Petróleos Mexicanos (PEMEX) produjo 1.623 millones de barriles diarios de crudo en enero de 2019, su nivel más bajo en 40 años. En su comparación anual, la compañía produjo 15% menos crudo durante enero, es decir, 286,000 barriles diarios menos. Al contrastar la producción con diciembre, su plataforma productiva descendió 5%. Por tipo de crudo, PEMEX generó 997,000

barriles diarios de petróleo pesado; 495,000 barriles correspondieron a crudo ligero y 132,000 a súper ligero (**Figura 3**) [21].

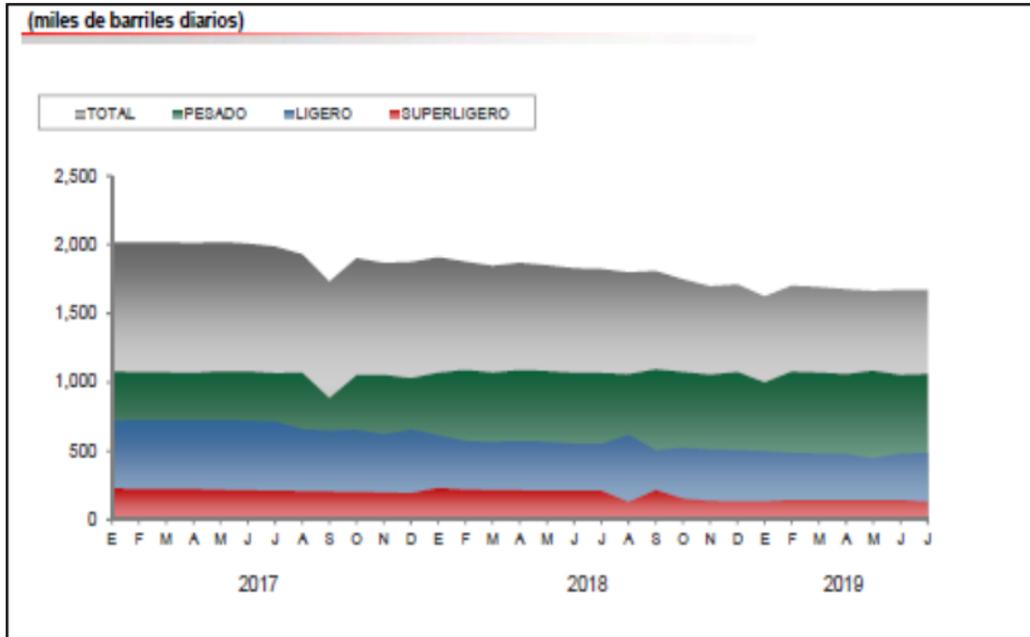


Figura 3. Producción de petróleo crudo en México [21].

En julio de 2019, el volumen de las exportaciones de petróleo crudo en México fue en su totalidad de petróleo pesado tipo Maya y sus mercados principales fueron América y el Lejano Oriente [21] (**Figura 4**), mientras que para el inicio y hasta abril de 2020 [22] se tiene registrado un total de 1,009 mil barriles de petrolíferos (**Figura 5**) y 979.9 mil toneladas de petroquímicos (**Tabla 3**) vendidos dentro de territorio mexicano [23], más de la mitad del volumen vendido en los años 2018 y 2019 en el interior del país.

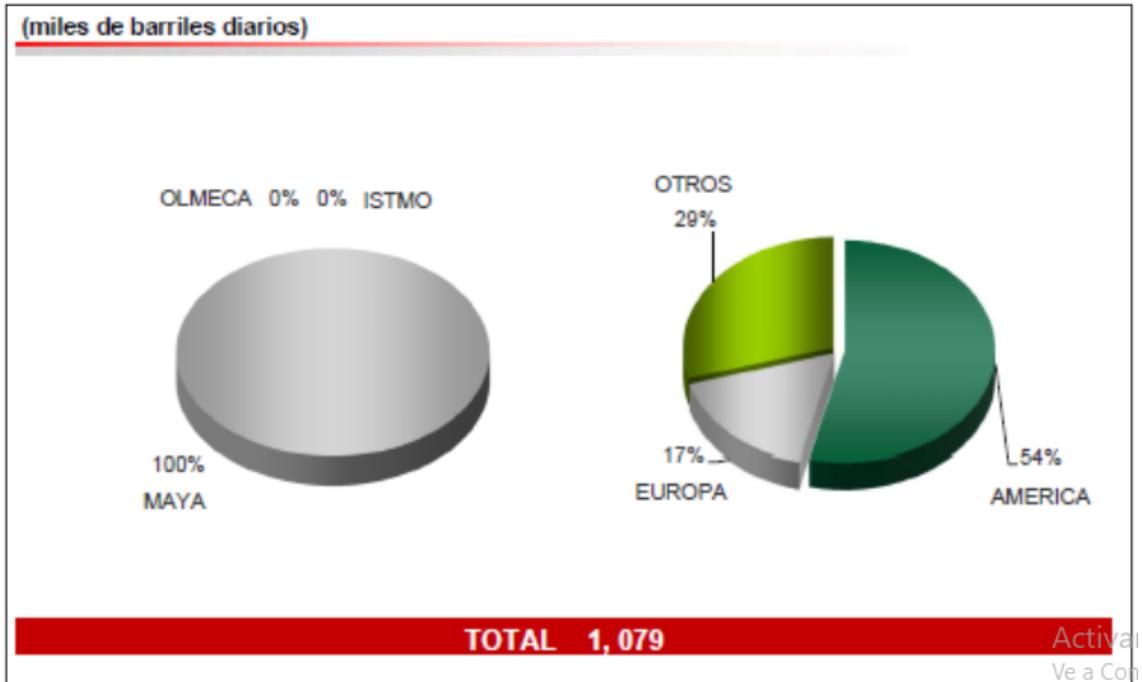


Figura 4. Exportación de petróleo crudo, julio 2019 [21].

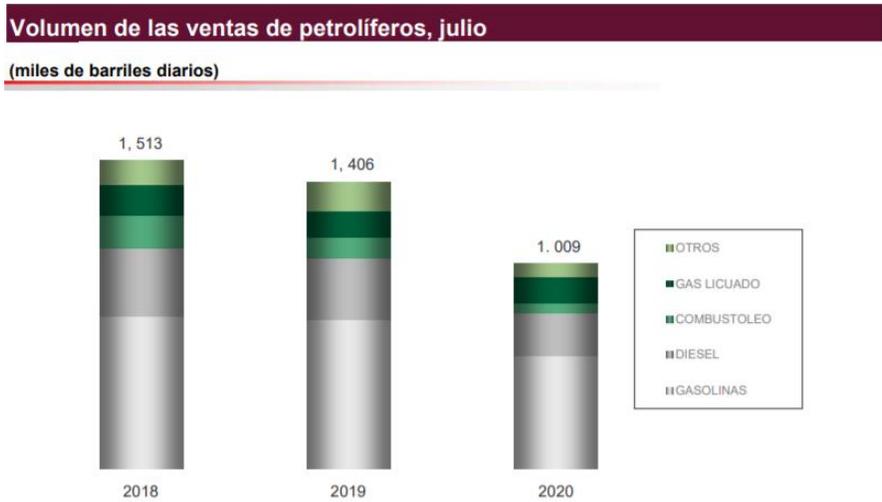


Figura 5. Volumen de ventas internas (nacionales) de petrolíferos por PEMEX [22].

Tabla 3. Volumen de ventas internas (nacionales) de petroquímicos por PEMEX [23].

Volumen de las ventas internas de productos petroquímicos
(miles de toneladas)

Año	Total	Derivados del metano		Derivados del etano			Propileno y derivados		Aromáticos	Otros ^a
		Amoniaco y metanol	Otros	Polietilenos	Etileno y derivados	Oxido de etileno y derivados	Acrilonitrilo y propileno	Otros	y derivados	
2017	4,085.4	861.2	218.8	357.6	0.0	254.4	216.8	2.4	111.3	2,063.0
2018	3,748.5	877.7	191.4	338.0	0.0	261.4	156.7	0.5	101.6	1,821.2
2019	3,304.0	689.0	47.6	326.2	0.0	224.0	145.1	0.0	120.0	1,752.1
2020	2,617.0	404.8	166.7	247.8	0.0	100.8	135.8	0.0	94.3	1,466.8
2021	2,256.5	451.4	250.1	151.7	0.0	87.5	138.4	0.0	93.1	1,084.3
2022	386.7	72.6	27.0	16.6	0.0	18.7	34.1	0.0	12.9	204.7
Enero ^R	189.0	35.4	3.8	9.3	0.0	8.6	16.2	0.0	5.8	109.9
Febrero	197.7	37.2	23.3	7.3	0.0	10.0	17.9	0.0	7.1	94.8

a. No incluye propano, mezcla de pentanos y gasnafta de Centros Petroquímicos (petrolífero), incluye solventes y etano (a partir de octubre de 2013).

El volumen de exportación en millones de dólares que realiza PEMEX actualmente representa un 14.8 % del total que realiza México al resto del mundo (**Tabla 4**) [24], valor que ha ido en aumento en relación con el año 2017 donde era de solo el 5.5 %.

Tabla 4. Balance comercial de exportaciones e importaciones en México [24].

México: balanza comercial
(millones de dólares)

	Total ^a			PEMEX			Exportaciones de Pemex/Total
	Exportaciones	Importaciones	Saldo	Exportaciones	Importaciones ^b	Saldo	Por ciento
2017	409,433	420,395	-10,962	22,489	26,517	- 4,029	5.5
2018	450,713	464,302	-13,589	29,333	32,834	- 3,502	6.5
2019	460,604	382,986	77,618	24,429	25,051	- 623	5.3
2020	416,999	382,986	34,013	16,344	13,138	3,206	3.9
2021	494,225	505,716	-11,491	27,815	19,305	8,509	5.6
2022	33,899	40,185	-6,286	5,022	3,244	1,778	14.8
Enero	33,899	40,185	-6,286	2,359	1,749	610	7.0
Febrero				2,663	1,495	1,168	

a. A partir de 2007 el Banco de México presenta las exportaciones agrupadas con las maquiladoras. FUENTE: Banco de México.
b. Solamente considera productos petrolíferos, gas natural y petroquímicos.

Actualmente México cuenta con seis refinerías ubicadas en Salamanca (Guanajuato), Minatitlán (Veracruz), Ciudad Madero (Tamaulipas), Cadereyta Jiménez (Nuevo León), Salina Cruz (Oaxaca) y Tula (Hidalgo), así como una más en proceso de construcción ubicada en Dos Bocas (Tabasco). Dentro del plan de rehabilitación del Sistema Nacional de Refinación (SNR) que

busca la reconfiguración de las seis refinerías actuales debido a su baja capacidad productiva (38% en 2018), se busca producir 1.5 millones de barriles diarios de petróleo para el año 2023 [25], siendo la nueva refinería de Dos Bocas un pilar importante para mantener y aumentar la producción de barriles en los años posteriores.

Uno de los retos que enfrentan las refinerías es mejorar la eficiencia de sus múltiples procesos, siendo la eliminación de contaminantes o impurezas que contiene el crudo un aspecto crucial para lograr obtener la cantidad de producto final deseada.

2.6.- Tipos de petróleo crudo en México

México comercializa diferentes tipos de crudo preparado, de los cuales el súper ligero tipo Olmeca (> 39 °API) tiene mayor valor comercial comparado con el crudo ligero tipo Istmo (34 °API) y el crudo pesado tipo Maya (22 ° API), cuyos precios en promedio representan un 94 % y 75 %, respectivamente, en referencia al primero. En México existen importantes campos petroleros que producen aceites crudos ligeros o condensados que constituyen cerca de 14 % de la producción y que juegan un papel importante para la industria petrolera nacional, ya que se utilizan en la formulación para aligerar los crudos pesados, dándoles un mayor precio comercial; dichos condensados son materia prima casi directa para la obtención de la gasolina.

El petróleo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, crudo pesado, lo que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos. Por ejemplo, debido a las altas concentraciones de asfalténos que contiene el crudo Maya (14.5 % del total del residuo), además de cenizas y residuos de carbón (17.2 %), aproximadamente el 32 % de sus residuos extraídos no son útiles para los fines de refinación. Es por ello que diversos organismos nacionales y extranjeros han estudiado profundamente diversas

petróleo en el keroseno terminado, diésel, aceites y combustible para calefacción. Además, el hidrotratamiento convierte olefinas y aromáticos a compuestos saturados.

Es de suma importancia mejorar el proceso de hidrotratamiento en las refinerías en cuanto a costo y eficiencia se refiere. Los componentes que se obtienen a partir de esta técnica deben ser cada día más puros y en mayor cantidad, puesto que así lo requiere la creciente demanda productiva de casi todas las industrias en el mundo.

Existen varias opciones para lograr estos objetivos, desde reemplazar los grandes equipos industriales por otros de mayor capacidad y mejor tecnología, hasta modificar las condiciones de operación dentro de los mismos. La opción más económica es el uso de nuevos catalizadores capaces de lograr una mayor actividad y mejor selectividad, así como también poseer propiedades que les permitan resistir las altas condiciones de operación (presión y temperatura) que se manejan en el interior de los equipos.

2.8.- Hidrodesulfuración

En los últimos años, con el fin de desarrollar una industria más limpia y sustentable, las especificaciones ambientales se han vuelto cada vez más severas sobre el contenido de azufre en los combustibles. Para el caso de nuestro país la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, establece que el límite es de 15 ppm a partir de 2008 para el diésel [27].

Por lo tanto, se necesitan catalizadores más activos y eficientes para lograr una eliminación más profunda del azufre de las moléculas poliaromáticas más refractarias presentes en las fracciones del petróleo y las cuales sobreviven al tratamiento de la HDS convencional. Los procesos convencionales de hidrodesulfuración (**Figura 7**) constan básicamente de un sistema de

reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el H_2 para obtener compuestos orgánicos y sulfuro de hidrógeno, un sistema de separación para eliminar los compuestos ligeros (por ejemplo: H_2 , H_2S e hidrocarburos ligeros) del diésel y un sistema de recirculación.

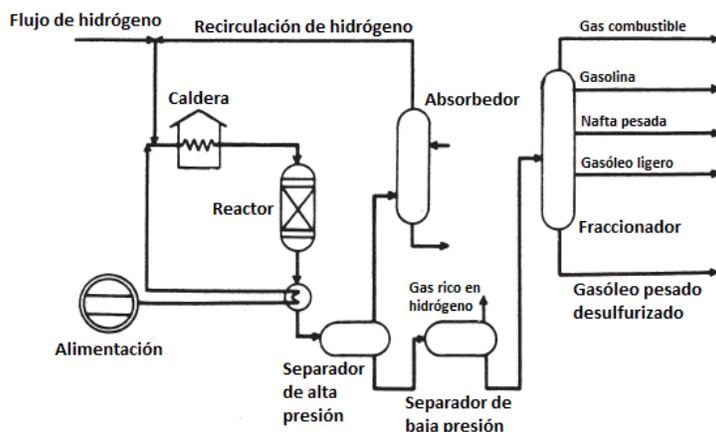


Figura 7. Esquema del proceso de HDS [28].

El sistema de reacción consta usualmente de reactores empacados de tres fases, son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gaseosa (H_2 y H_2S) y la fase sólida (catalizador). Estos son operados a co-corriente, es decir, la fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador, tipo cobalto/molibdeno sobre alúmina, se mantiene fija.

Los compuestos tiofénicos, benzo- y dibenzotiofénicos no refractarios son desulfurados usando catalizadores donde la fase activa es el sulfuro de molibdeno o tungsteno (MoS_2/WS_2), promovido por Ni/Co y soportados en γ -alúmina debido a la buena actividad que presentan estos catalizadores [29]. La forma en que los cristales de MoS_2 se adhieren a la superficie del catalizador se muestra en la **Figura 8** [7].

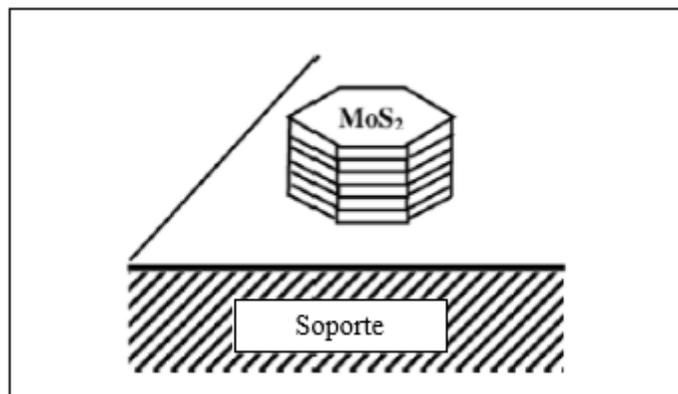


Figura 8. Fase activa de MoS_2 .

Como puede observarse en la **Figura 9** [7], el tamaño de las moléculas azufradas y el número de componentes que las conforman determinan la facilidad (reactividad) con que se podrá remover el azufre. La situación de interés radica en el desarrollo de un nuevo catalizador con alta eficiencia en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios, que difícilmente son eliminados durante la HDS convencional.

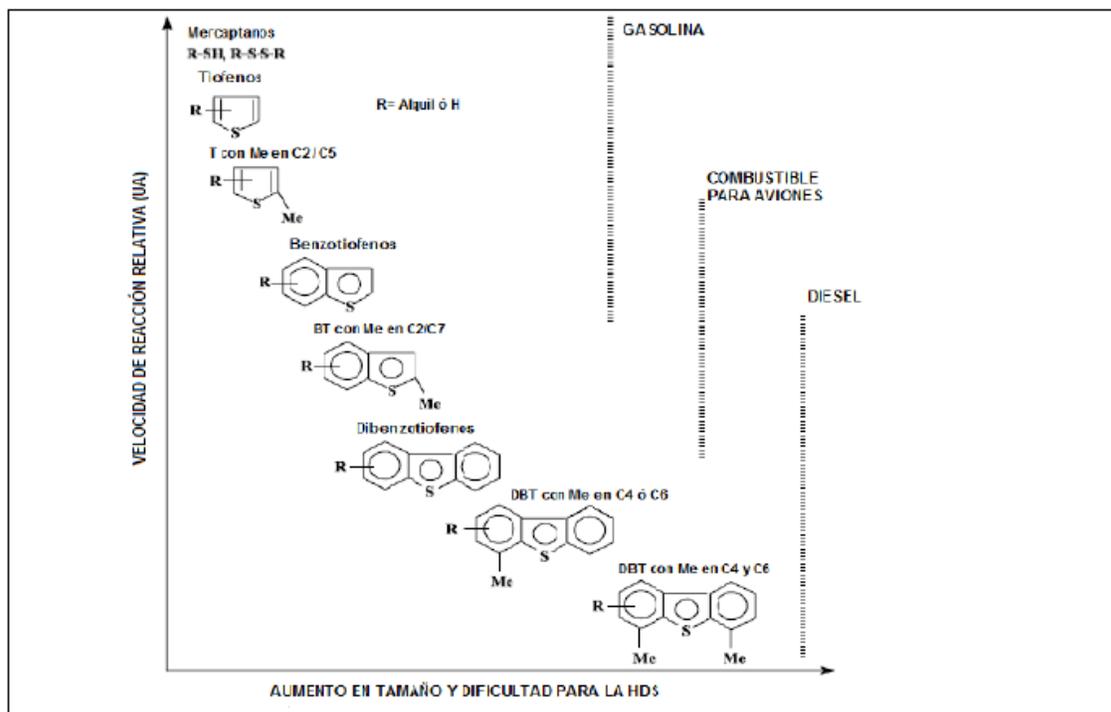


Figura 9. Aumento en tamaño y dificultad para la HDS de diferentes moléculas azufradas [7].

2.8.1.- Mecanismo de reacción de HDS

La reacción de hidrodesulfuración de la molécula de dibenzotiofeno consiste en la ruptura del enlace carbono-azufre mediante una reacción con hidrogeno en presencia de un catalizador heterogéneo en condiciones de alta presión (2.5-10 MPa) y alta temperatura (300-400 °C) [29].

El mecanismo de esta reacción comprende dos rutas: desulfuración directa (DSD) o previa hidrogenación (HID), tal como se muestra en la **Figura 10**.

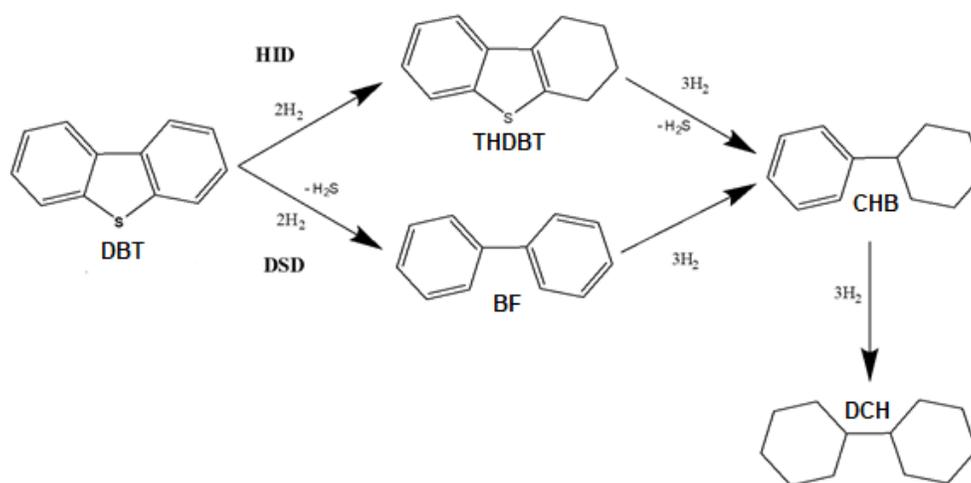


Figura 10. Mecanismo de reacción de HDS de DBT.

En la ruta de DSD se obtiene la molécula de bifenilo (BF) como producto directo de la interacción del enlace S-C con los átomos de hidrogeno en la superficie del catalizador, formándose H₂S como producto gaseoso. El bifenilo puede continuar reaccionando con más hidrogeno hasta saturarse por completo perdiendo la aromaticidad. Por otra parte, mediante la ruta de HID, la molécula de DBT primero es saturada con hidrogeno en uno de sus anillos aromáticos, formando así el compuesto tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) que continúa reaccionando con hidrogeno hasta romper el enlace C-S, dando como resultado la formación de ciclohexilbenceno (CHB) y H₂S como segundo producto.

Finalmente, ambas rutas conducen a la formación de dicitclohexano (DCH), molécula formada por dos anillos cíclicos completamente saturados.

Al ser el DBT un compuesto no refractario puede seguir ambas rutas de HDS simultáneamente [30], por lo que se buscan catalizadores que sean más selectivos hacia la ruta de HID ya que es la ruta preferida por los compuestos refractarios, dibenzotiofenos sustituidos con grupos alquilo en posiciones 4 y 6.

2.9.- Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción química al proveer un mecanismo donde la energía de activación necesaria para llevar a cabo la reacción es menor en comparación con la que se requiere sin la presencia del mismo. El catalizador participa en la reacción y se recupera al término de la misma.

Existen dos tipos de catalizadores: homogéneos y heterogéneos. En el caso de los homogéneos, el catalizador se encuentra en el mismo estado de agregación que los reactivos, mientras que en los heterogéneos el catalizador y los reactivos se encuentran en diferente estado de agregación.

Existen una diversidad de materiales empleados como catalizadores en la industria de la refinación de petróleo, siendo los heterogéneos los más comunes. Estos materiales están formados por dos o tres componentes, los cuales son: soporte, fase activa y en ocasiones se añade una sustancia conocida como promotor. Según Gerhard et al. [31], un buen catalizador debe poseer las siguientes características:

- Exhibir una buena selectividad en los productos deseados, así como una mínima en los productos no deseados.

- Proveer una velocidad de reacción adecuada en función de las condiciones de operación del proceso.
- Ser estable bajo las condiciones del proceso por un largo periodo de tiempo, o debería ser posible la regeneración de su rendimiento mediante un correcto tratamiento.
- Tener buena accesibilidad hacia los sitios activos de manera que se pueda alcanzar una mayor conversión por volumen de reactor.

Las propiedades más importantes de un catalizador son la actividad y selectividad. Sin embargo, hay otras propiedades que determinan si es el adecuado como su estructura, estabilidad química, física y mecánica y tiempo de vida. Estos parámetros son fundamentales para la elección de un catalizador ya que de ello depende en gran medida el tiempo y costo empleado dentro de un proceso catalítico.

El material empleado como referente y/o parámetro para comparar la factibilidad de otros soportes es la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ya que es empleada como soporte de catalizadores [30] utilizados en la actualidad y también en combinación con otros materiales como óxido de titanio (TiO_2) y óxido de silicio (SiO_2) [32, 33] con la finalidad de modificar las propiedades del mismo y aumentar la actividad catalítica. En el proceso de HDS convencional se emplean catalizadores de NiMo o CoMo soportados en alúmina [29]. La elección del material adecuado para un proceso específico de la eliminación de azufre depende del objetivo final, de las condiciones de operación y las características de la fracción del crudo (**Figura 11**).

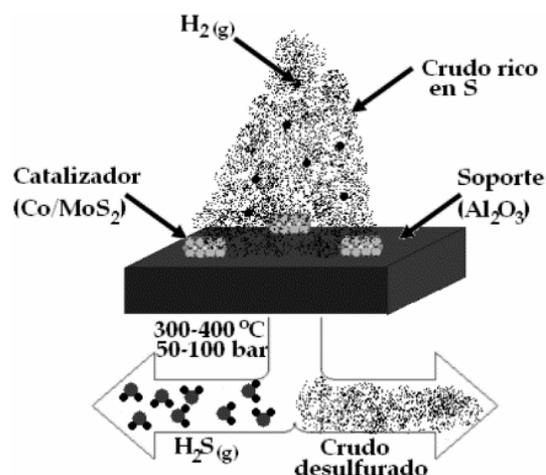


Figura 11. Proceso de HDS con el catalizador CoMo soportado en alúmina.

2.9.1.- Fase activa

La fase activa constituye el elemento principal de un catalizador pues es directamente responsable de la actividad catalítica del mismo. Esta fase puede estar formada por una sustancia química o un conjunto de ellas. Sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

El material óptimo para emplearse como la fase activa debe seleccionarse de acuerdo al tipo de reacción y proceso que se llevará a cabo, ya que hay materiales conductores como Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh y Ru que son empleados en reacciones de hidrólisis e hidrogenación-deshidrogenación, mientras que existen materiales semiconductores como Bi₂O₃-MoO₃, WS₂ y MoS₂ que se emplean en reacciones de oxigenación-deshidrogenación y desulfuración [34].

Para el caso de HDS, el MoS₂ es empleado principalmente como la fase activa dispersa sobre la superficie del soporte empleado. El Mo⁴⁺ en coordinación con seis iones de S²⁻ forma capas hexagonales que se apilan una sobre la otra dando origen a las partículas tridimensionales como se aprecia en la **Figura 12**.

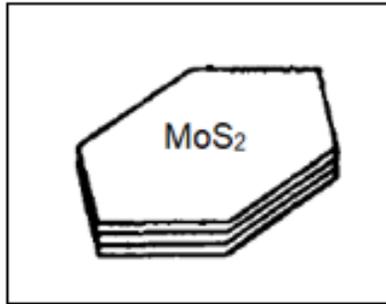


Figura 12. Estructura de la fase activa de MoS₂ [35].

2.9.2.- Soporte

El soporte es una parte fundamental de los catalizadores. Su función es proporcionar el área adecuada para la buena dispersión de la fase activa con la formación de un mayor número de sitios activos, garantizando su estabilidad en las condiciones de operación requeridas.

La selección del soporte adecuado está en función de diferentes parámetros como:

- Área superficial específica
- Interacción con la fase activa y/o promotor
- Porosidad
- Resistencia a altas temperaturas y presiones
- Costo

La finalidad es obtener un material con la capacidad de adsorber y distribuir de la mejor forma la fase activa por toda el área superficial disponible, sin que ocurra alguna interacción soporte/fase activa o soporte/promotor que altere la eficiencia del catalizador e impida la adsorción de los reactivos, todo esto a un costo rentable. Whitehurst et al. [29] mencionan que, para aumentar la eficiencia del catalizador, tanto el soporte como la fase activa deben estar en íntimo contacto, dando como resultado una mayor actividad debido a la naturaleza química de ambos.

El soporte no solo puede estar constituido de un solo material, también puede ser una mezcla de dos o más materiales con la finalidad de aumentar su capacidad de adsorción de reactantes o modificar la selectividad hacia los productos deseados de la reacción.

Los soportes más empleados en la actualidad para la industria petrolera son los óxidos metálicos ya que su producción es altamente costeable, además de que, por su estructura, pueden soportar grandes condiciones de temperatura y presión requeridas en los diferentes equipos de hidrotratamiento.

2.9.3.- Promotor

El promotor es aquella substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad y estabilidad [29], además de que puede prolongar el tiempo de vida del catalizador y contribuir a la generación o neutralización de sitios ácidos [36]. En la **Tabla 5** se muestran ejemplos de procesos industriales donde se emplean diferentes catalizadores y promotores.

Tabla 5. Algunos procesos de escala industrial con uso de catalizador promovido [36].

Proceso	Catalizador/Promotor
Proceso de Fischer-Tropsch y síntesis de amoníaco	Hierro/Potasio
Epoxidación de etileno	Plata/Potasio o Cesio
Reacción de metanación y reformado de vapor	Níquel/Potasio
Reacción “Water-gas shift”	Óxido de hierro/Potasio

Oxidación de SO ₂	Óxido de Vanadio/Potasio
Oxicloración de eteno	Cloruro de cobre/Potasio
Amoxidación de propeno	Mezclas de diferentes óxidos metálicos/Potasio, entre otros
Reacción de butano-anhidrido maleico	Fosfato de vanadio/Álcalis

2.10.- El dióxido de titanio (TiO₂) como soporte de catalizadores para HDS

Los catalizadores sulfurados de NiMo/Al₂O₃ han sido utilizados ampliamente como catalizadores de HDT de las fracciones del petróleo, aunque, el interés por encontrar materiales que presenten un mejor desempeño ha crecido enormemente en los últimos años debido a las regulaciones ambientales más severas. Por lo anterior, el catalizador de HDS puede ser mejorado mediante el reemplazo de la alúmina (soporte convencional), por otros soportes. Así, se han investigado muchos materiales como tamices moleculares, zirconia, titania, niobia, óxidos metálicos mixtos, materiales mesoestructurados de sílice (MCM-41, SBA-15), etc. La titania como soporte de catalizadores de HDS ha demostrado proveer de catalizadores de MoS₂ muy activos en comparación con la alúmina. Muchos resultados indican que la titania es uno de los soportes más promisorios [8, 9], Así, los catalizadores de Mo soportados en TiO₂ anatasa presentan una actividad intrínseca (calculada por un átomo de Mo) en HDS tres veces mayor y en hidrogenación (HYD) cinco veces mayor que la obtenida con los catalizadores convencionales de Mo/ γ -alúmina [8,10].

La titania es el nombre con el que se conoce al óxido de titanio, por su fórmula química: TiO₂. Es un compuesto químico de suma importancia para la economía mundial. Es, junto al ácido

sulfúrico, un indicador económico de cualquier país. La titania se produce mundialmente bajo dos categorías: pigmento blanco y esponja de titanio. Como pigmento representa al año 2018 el 95% de la producción mundial, siendo solo el 5% lo que se produce como esponja de titanio en la obtención del respectivo metal [30]. De igual forma se emplea en una cantidad enorme de procesos, por ejemplo: industria automotriz, papelera, alimenticia, cosmética y por supuesto en nanotecnología. Todas estas aplicaciones son posibles gracias a sus ventajas en cuanto a propiedades físicas y químicas, siendo también un pigmento no tóxico para el hombre. En la **Tabla 6** se muestran diferentes aplicaciones actuales de la titania como pigmento y su uso final.

Tabla 6. Aplicaciones de la titania como pigmento.

Uso final	Aplicación
Recubrimientos arquitectónicos	Pintura residencial y comercial
Otros recubrimientos	Marino, aeronáutico, eléctrico y automotriz
Plásticos	Empaques, tuberías y marcos de ventanas
Papel	Papelería, empaques y laminados
Tintas	Impresión y empaques
Fibras	Alfombras y fibras sintéticas
Otros	Cosméticos, alimentos, farmacéuticos y nanotecnología

Existen tres fases cristalinas del TiO_2 : anatasa ($\text{TiO}_2\text{-A}$), brookita ($\text{TiO}_2\text{-B}$) y rutilo ($\text{TiO}_2\text{-R}$). La fase $\text{TiO}_2\text{-A}$ es la más utilizada en el campo de la nanotecnología para el desarrollo de catalizadores.

2.10.1.- Propiedades fisicoquímicas de TiO₂

La titania en fase rutilo es la más estable de las tres, posee una energía libre de formación de Gibbs más negativa que el resto. Sin embargo, su formación es cinéticamente desfavorable a bajas temperaturas [37]. La anatasa se convierte a rutilo por calentamiento a una temperatura de 750°C, mientras que la brookita lo hace a 915°C. Este proceso libera una cantidad de calor aproximada de 12.6 kJ/mol [38].

Las estructuras cristalinas del rutilo y de la anatasa son de geometría tetragonal, con un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno (**Figuras 13 y 14**) mientras que la brookita posee un arreglo ortorrómbico (**Figura 15**) formado por los octáedros distorsionados con un átomo de titanio en el centro rodeado por los átomos de oxígeno.

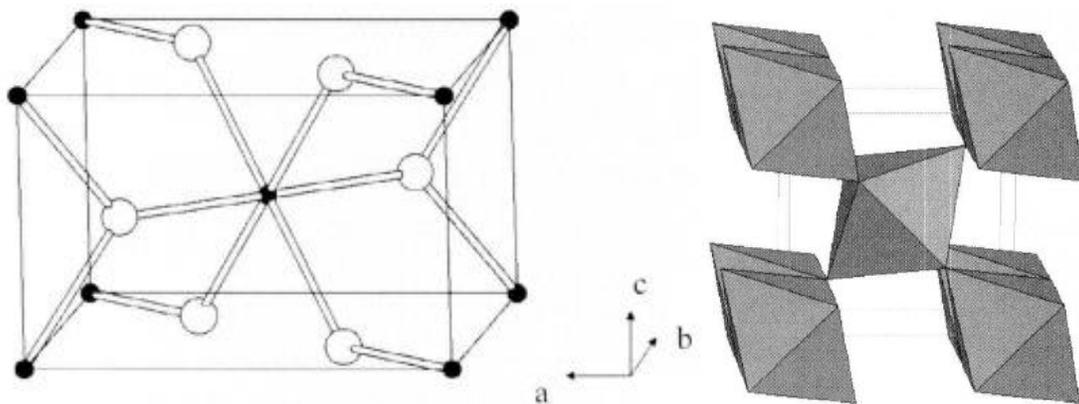


Figura 13. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de rutilo; en negro los átomos de titanio y en blanco lo de oxígeno [38].

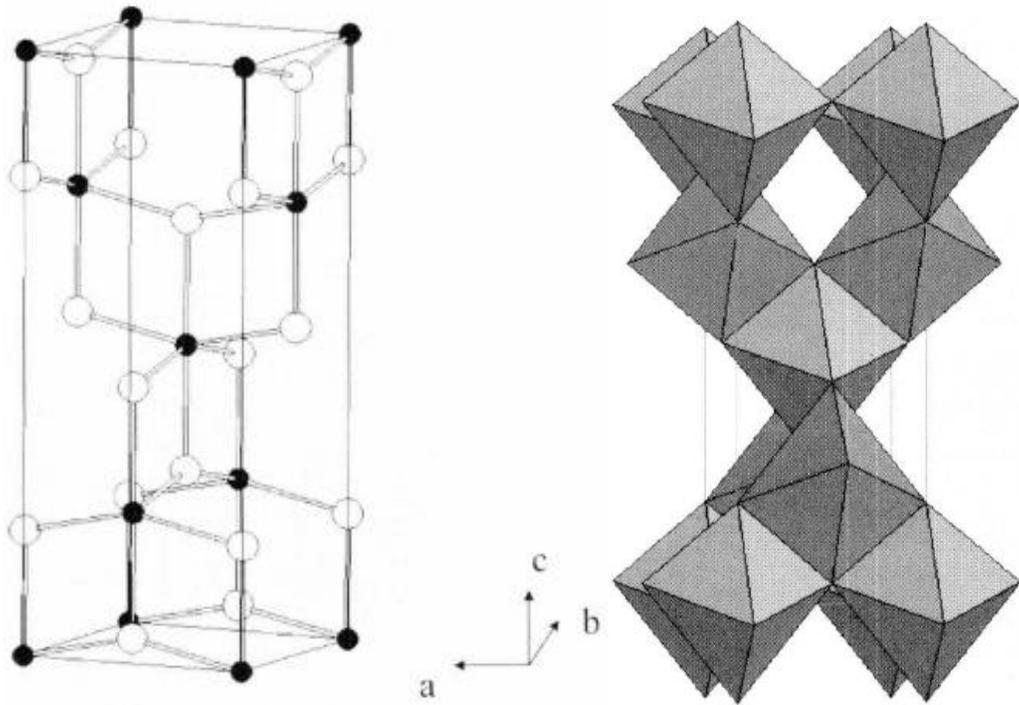


Figura 14. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de anatasa; en negro los átomos de titanio y en blanco lo de oxígeno [27].

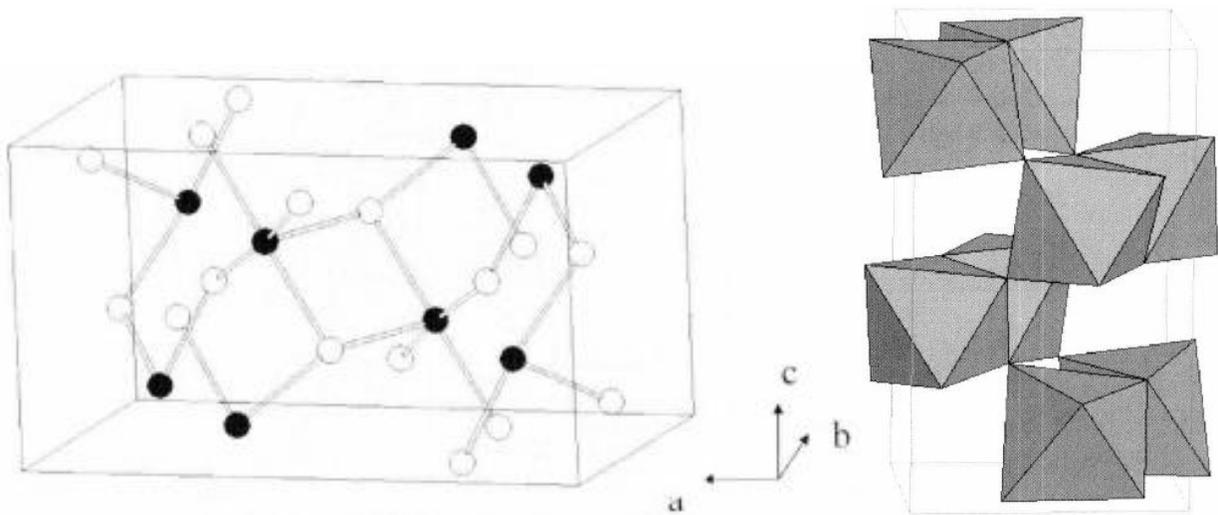


Figura 15. Estructura geométrica de la celda unitaria (izquierda) y red cristalina (derecha) de brookita; en negro los átomos de titanio y en blanco lo de oxígeno [38].

En la **Tabla 6** se presentan las características principales de las tres fases de titanía.

Tabla 6. *Propiedades físicas y cristalográficas de rutilo, anatasa y brookita [38].*

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Formula química	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
Volumen molar [cm ³ /mol]	18.69	20.15	19.37
Dureza [Moh]	6.5-7	5.5-6	5.5-6
Densidad [g/cm ³]	4.2 – 4.3	3.8 – 3.9	3.9 – 4.1
Punto de fusión [°C]	1830 – 1850	Transformación a rutilo	Transformación a rutilo
Volumen de celda unitaria [nm ³]	62.07	136.25	257.38

3.- Objetivos

3.1.- Objetivo general

Comparar el desempeño de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en tres diferentes fases cristalinas de titanía: TiO₂-A, TiO₂-B y TiO₂-R en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno para seleccionar el soporte que resulte en catalizadores de mayor actividad.

3.2.- Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores de Mo y NiMo soportados en tres diferentes materiales de titanía: TiO₂-A, TiO₂-B y TiO₂-R.
- Caracterizar los soportes y los catalizadores preparados mediante las técnicas de fisisorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), espectroscopia de reflectancia difusa (ERD UV-vis), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) y espectroscopia FT-Raman.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.
- Encontrar la relación entre las características de los catalizadores preparados y su desempeño catalítico en hidrosulfuración de dibenzotiofeno.
- Seleccionar la fase cristalina de titanía que resulte en catalizadores de Mo y NiMo de mayor actividad en hidrosulfuración.

4.- Desarrollo experimental

4.1.- Preparación de soportes

En el presente trabajo, fueron empleados tres diferentes materiales de titanía: TiO_2 -A de la marca Sigma-Aldrich, TiO_2 -B y TiO_2 -R proporcionados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM. Se tomaron dos gramos de cada muestra y estas fueron secadas en la mufla de calcinación (**Figura 16**) a 100°C durante 2 horas para eliminar impurezas y humedad.



Figura 16. Mufla de calcinación.

4.2.- Síntesis de catalizadores monometálicos

Para la síntesis de catalizadores monometálicos de Mo se utilizó el método de impregnación incipiente húmeda con el objetivo de obtener un contenido del 12% en peso de MoO_3 . Se tomaron 2 gramos de cada soporte previamente secado y se les impregnó una disolución de ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, AFM). La concentración de AFM en la disolución fue calculada previamente en función del volumen de impregnación de cada soporte (**Tabla 7**). El material impregnado se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente cada una de las muestras por separado se sometieron a un secado a 120°C por seis horas ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) y a un proceso

de calcinación a 350°C por dos horas (1 °C/min) en una mufla de calentamiento programado. A los catalizadores monometálicos resultantes se les llamó: Mo/TiO₂-A, Mo/TiO₂-B y Mo/TiO₂-R.

Tabla 7. Volumen de impregnación de soportes.

Material	Volumen de impregnación [mL/g]
TiO ₂ -A	0.89
TiO ₂ -B	1.10
TiO ₂ -R	0.50

4.3.- Síntesis de catalizadores bimetalicos

El siguiente paso fue la síntesis de los catalizadores bimetalicos de NiMo a partir de los catalizadores monometálicos de Mo preparados previamente. De igual manera, se utilizó el método de impregnación incipiente húmeda secuencial, con el objetivo de obtener un contenido del 3% en peso de Ni como NiO. Se tomó 1 gramo de cada catalizador de Mo y se le impregnó una disolución previamente calculada de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) depositándose la cantidad equivalente al volumen de impregnación de cada muestra (**Tabla 8**). Los materiales se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas, posteriormente cada una de las muestras por separado se sometieron a un secado a 120°C por seis horas (1°C/min) y a un proceso de calcinación a 350°C por dos horas (1°C/min) en una mufla de calentamiento. A los catalizadores bimetalicos resultantes se les denominó NiMo/TiO₂-A, NiMo/TiO₂-B y NiMo/TiO₂-R. En la **Figura 17** se ilustra, como ejemplo, el catalizador de NiMo/TiO₂-B posterior a la impregnación de Ni.



Figura 17. Impregnación de Ni en Mo/TiO₂-B.

Tabla 8. Volumen de impregnación de catalizadores de Mo.

Material	Volumen de impregnación [mL]
Mo/TiO ₂ -A	0.48
Mo/TiO ₂ -B	1.08
Mo/TiO ₂ -R	0.24

4.4.- Técnicas de caracterización

4.4.1.- Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de N₂ consiste en la adsorción de nitrógeno molecular sobre la superficie de algún material sólido de interés con la finalidad de determinar el área superficial, volumen y diámetro de poros de este último.

El método se basa en la interacción superficial (fisisorción) entre adsorbato (N₂) y adsorbente (sólido) que se lleva a cabo debido a fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals o dipolo-dipolo, que atraen a las moléculas de adsorbato desde el fluido hacia la superficie sólida liberando una cantidad de energía conocida como calor de adsorción (ΔH_{ads}). Gracias a la gran estabilidad del nitrógeno molecular, se puede asegurar que no habrá interacción química entre este gas y el material sólido, por lo que solo estará presente adsorbido en forma molecular sobre la superficie sin reaccionar.

Para expresar la cantidad del N₂ adsorbido, existen diversas formas, por ejemplo, usando la fracción de superficie recubierta o la concentración del gas adsorbido en la superficie. La gráfica que muestra la cantidad adsorbida en función de la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas se llama isoterma. Entre los tipos de isotermas más comunes se encuentran la isoterma de Langmuir y la isoterma de BET.

“El método de BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la

formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción” (Gregg, 1982).

Las consideraciones de la isoterma de BET son las siguientes:

- No hay interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Todos los sitios activos de adsorción tienen la misma energía superficial por lo que no hay sitios preferentes.
- El calor de condensación es el impulsor en la fuerza de adsorción.

Algunos materiales presentan un fenómeno conocido como “histéresis”, el cual ocurre cuando se satura la superficie completamente y la isoterma de desorción de N_2 no sigue la misma trayectoria que la de adsorción.

En la **Figura 18**, se presentan los cinco tipos de isotermas de adsorción donde se muestra la cantidad del gas adsorbido en función de su concentración:

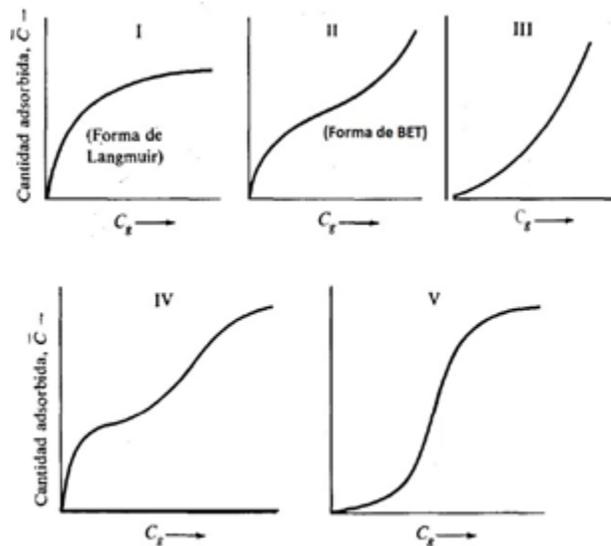


Figura 18. Diferentes tipos de isotermas de adsorción [31].

Para obtener las isotermas de adsorción/desorción de los soportes y catalizadores se empleó un equipo de análisis automático 3-Flex de la marca Micromeritics (**Figura 19**) a temperatura de

ebullición de N₂ líquido (-197.5 °C aprox.). Antes de iniciar el análisis, las muestras fueron puestas a desgasificación con el fin de eliminar impurezas como agua y gases adsorbidos en un sistema SmartPrep de la marca Micromeritics con un flujo de 50 mL/min de N₂ a 250°C por un periodo de 6 horas.

Posterior a la desgasificación, las muestras de soportes y catalizadores preparados fueron puestas en el equipo de fisiorción para su análisis, el cual determinó el área específica (S_g) mediante el método de BET, el volumen total de poro (V_p) a presión relativa P/P° de 0.99, el diámetro de poro (D_p) y la distribución de tamaño de poros.



Figura 19. Equipo 3-Flex de Micromeritics para medición de propiedades texturales.

4.4.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La técnica de MEB tiene como objetivo mostrar la morfología de partículas de un sólido que no es posible apreciar con la longitud de onda de la luz visible (380 a 750 nm). Para lograr lo anterior, se emplea un microscopio electrónico de barrido (**Figura 20**) cuyo principio de funcionamiento consiste en irradiar un sólido con un haz de electrones acelerados con una longitud de onda 2800 veces menor que de la luz, mismos que chocan e interactúan con la superficie del material o espécimen, lo que genera diferentes tipos de electrones secundarios (**Figura 21**) que son captados por detectores y sensores dentro del equipo que permiten obtener imágenes superficiales con resoluciones de entre 3 y 4 nm [39].

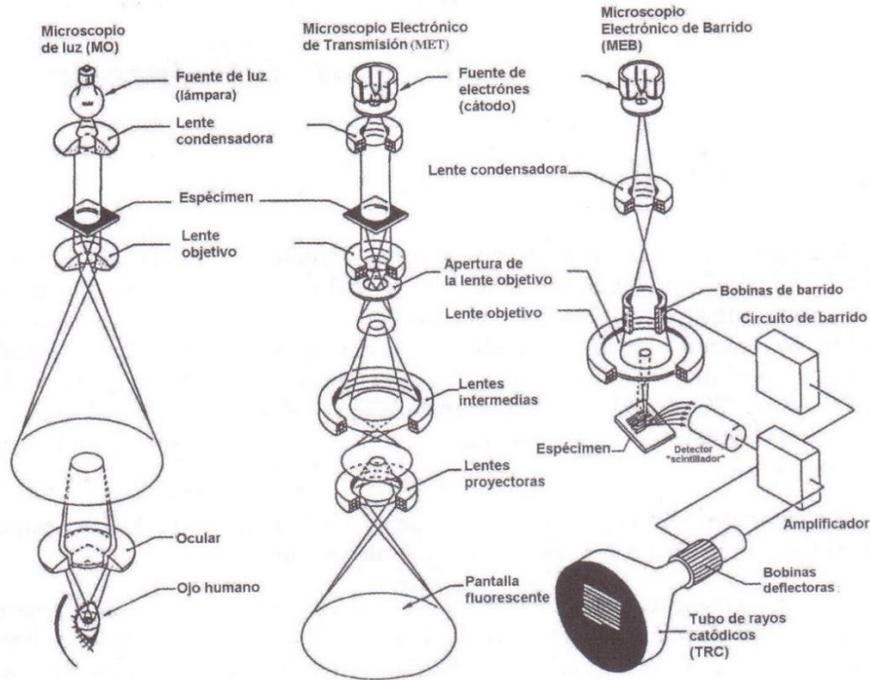


Figura 20. Microscopio empleado para la técnica de MEB (derecha) y su comparación con otros microscopios empleados en las técnicas de MO (izquierda) y MET (centro) [39].

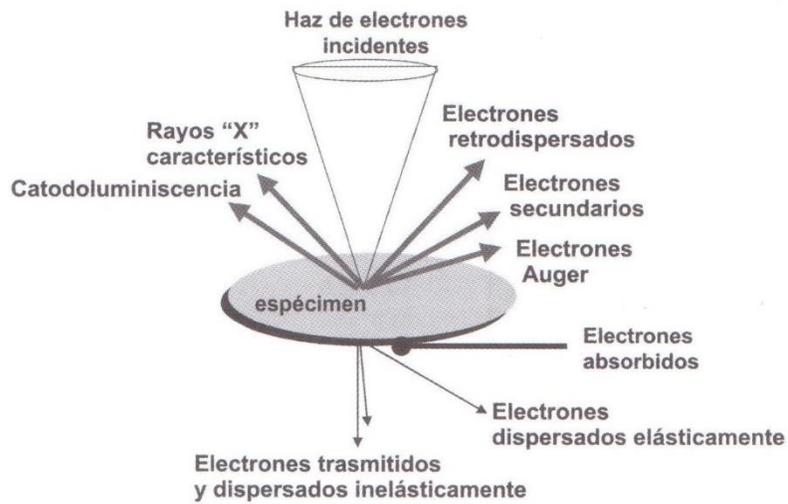


Figura 21. Principio de funcionamiento de la técnica de MEB [39].

Para el análisis de los materiales, se enviaron muestras de los soportes, catalizadores de Mo y de NiMo a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), ubicada en el Edificio “H” Mario Molina de la Facultad de Química de la UNAM. El microscopio de barrido empleado fue un JEOL 5900 LV con un equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

4.4.3.- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (ERD UV-vis)

Esta técnica de caracterización tiene como objetivo conocer la estructura electrónica de los materiales sólidos semiconductores al hacer incidir sobre sus superficies un haz de luz ultravioleta-visible. Para ello, se basa en la teoría de Kubelka-Munk la cual establece que la reflectancia de los materiales puede ser descrita mediante dos constantes: el coeficiente de absorción K y el coeficiente de dispersión S . Conociendo los valores de estas dos constantes para el material en cuestión, se puede obtener la reflectancia “ $R(F)$ ” en función de cada longitud de onda dentro del intervalo de luz UV-vis empleado. En el presente trabajo, esta técnica se utilizó para caracterizar diferentes soportes de titanía ya que tienen características de semiconductores.

Por otra parte, esta técnica también permite determinar la energía de banda prohibida (E_g), energía que se encuentra relacionada con la dispersión y el grado de aglomeración de las especies oxidadas de Mo impregnadas en la superficie de los soportes. En la **Figura 22** se pueden observar los espectros de absorción de algunas especies de Mo_xO_y y el valor correspondiente de su E_g .

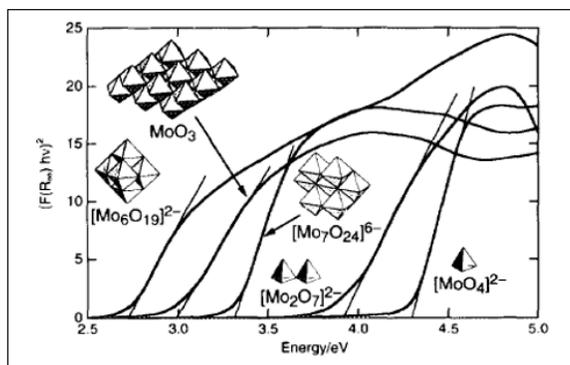


Figura 22. Espectros de DRS UV-vis de diferentes especies de Mo_xO_y .

4.4.4.- Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Esta técnica analítica consiste en hacer incidir un haz de rayos X con una longitud de onda

de 0.1 a 10 nm sobre la superficie de un material sólido cristalino (soporte o catalizador). Este haz interactúa con los electrones del material y se produce una dispersión que da lugar a la difracción, un patrón de intensidades que se interpreta por la ubicación de los átomos en el cristal mediante la ley de Bragg. Esta ley postula lo siguiente:

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo Theta (θ) una porción del haz es dispersada por la capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz [40]. En la **Figura 23** se muestra esquemáticamente la difracción de rayos X por un material cristalino, así como se ilustra la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta; n = 1,2,3, \dots, \text{etc.} \quad \dots (4.1)$$

Donde:

n: Orden de reflexión (número entero)

λ : Longitud de onda de los rayos X

θ : Angulo entre rayos X entrantes y la norma al plano de red reflejante

d: Distancia entre ambos planos de red

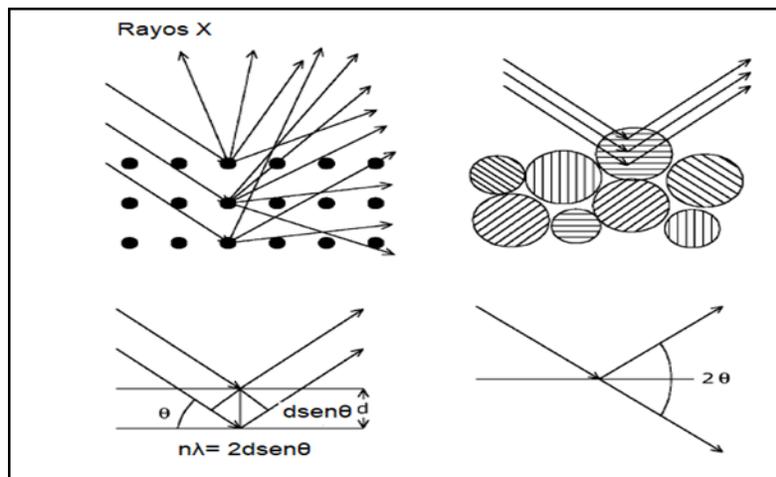


Figura 23. Esquema de difracción de rayos X por un material cristalino e ilustración de la ley de Bragg [41].

El equipo empleado para esta técnica fue un difractómetro marca Siemens modelo D5000 con una radiación $\text{CuK}\alpha$ con longitud de onda de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ para poder detectar las diferentes fases cristalinas de los óxidos metálicos.

4.4.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)

La técnica de RTP tiene como objetivo evaluar las propiedades de reducibilidad del catalizador como función de la cantidad y distribución de sitios activos en la superficie mediante la reducción de especies metálicas oxidadas con hidrogeno a altas temperaturas [42].

Inicialmente se colocó una muestra de catalizador en un mini-reactor de lecho empacado y se adaptó en un equipo AUTOCHEM II 2920 de la marca MICROMERITICS (**Figura 24**), el cual suministra un flujo de hidrogeno y argón (gas inerte) en el interior del reactor para llevar a cabo la reducción de las especies oxidadas en la superficie catalítica desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 1000 °C. Como trampa fría para el agua producida durante la reducción se utilizó una mezcla previamente preparada de nitrógeno líquido con alcohol isopropílico.



Figura 24. Equipo MICROMERITICS AUTOCHEM II 2920 empleado para la técnica de RTP.

Para las muestras de catalizadores mono- y bimetálicos la reducción de las especies de Mo y Ni ocurren de la siguiente manera:

Reducción de Mo:



Reducción de Ni:



Para el análisis de RTP se trataron cada una de las muestras en un flujo de aire durante 1 hora a 350°C para luego ser enfriadas bajo una corriente de Ar. Posteriormente se realizó la reducción de las muestras con un flujo de 50 mL/min de Ar/H₂ en relación 90/10 mol/mol desde temperatura ambiente hasta 1000°C. Se determinó el consumo de H₂ para los intervalos de 200 a 600°C (1^{er.} intervalo) y de 600 a 1000°C (2^{do.} intervalo). El equipo empleado fue un analizador automático AutoChem II 2920 de Micromeritics.

4.4.6.- Espectroscopia FT-Raman

La espectroscopia FT-Raman tiene como propósito determinar las características moleculares de un material sólido mediante la medición de la luz dispersada después de hacer incidir un haz de fotones sobre la superficie. Estos impactos tienen como consecuencia colisiones de tipo elásticas e inelásticas, siendo estas últimas las de mayor importancia debido a que transfieren energía a los átomos superficiales y modifican la frecuencia de los fotones dispersados, siendo esto lo que proporciona información de la composición y estructura del material (dispersión Raman).

El análisis FT-Raman se llevó a cabo en un equipo HR LabRaman 800 que contiene un microscopio confocal Olympus BX40.

4.4.7.- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Esta técnica, al igual que la difracción de rayos X, permite obtener información acerca de la estructura de nanomateriales, pero a una resolución a nivel de Angstroms y de manera nítida. Es

empleada para conocer las estructuras y defectos cristalinos de materiales (dislocaciones, vacancias), precipitados, límites de grano, y las distancias entre estos mismos, por lo que es de gran ayuda para proporcionar información estructural cuantitativa [40].

Para el análisis de los materiales se empleó un microscopio JEOL 2010 con una resolución de hasta 1.9 Å. Una vez obtenidas las micrografías de METAR se analizaron cuantitativamente las distribuciones de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂ para cada uno de los catalizadores. A partir de los datos anteriores se calculó la fracción de átomos de Mo activos en la superficie de los catalizadores sulfurados a partir de las siguientes expresiones:

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1...t}(6n_i - 6)}{\sum_{i=1...t}(3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad \dots (4.2)$$

Donde:

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5; \text{ Número de átomos de Mo en un lado de una capa en el cristal de MoS}_2$$

t= Número total de capas en el cristal

4.5.- Evaluación catalítica

4.5.1.- Sulfuración de catalizadores

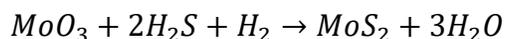
Para iniciar con la evaluación catalítica, se realizó una previa sulfuración de los catalizadores mono- y bimetalicos en un reactor en forma de “U” de vidrio (**Figura 25**) a una temperatura de 400°C por un periodo de 4 horas con un flujo de 20 mL/min de H₂S/H₂ (15% vol/vol), bajo presión atmosférica. Al finalizar el proceso de sulfuración cada muestra fue dejada en reposo dentro del reactor de vidrio por un periodo de 24 hrs, en atmósfera de nitrógeno.



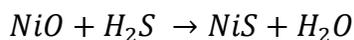
Figura 25. Reactor de vidrio en forma de “U”.

Durante la etapa de sulfuración se llevan a cabo las siguientes reacciones de reducción y sulfuración:

- Sulfuración de Mo:



- Sulfuración de Ni:



4.5.2.- Prueba de actividad catalítica

Para las pruebas de actividad catalítica se realizó la reacción de HDS de la molécula modelo DBT con cada uno de los catalizadores previamente activados. Para cada reacción se comenzó por pesar una cantidad de 0.15 g del catalizador sulfurado y se mezcló con 40 mL de una disolución de DBT ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}$, Marca Aldrich, al 98%) en hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, Marca Aldrich, al 99%), 1300 ppm de S, en un reactor de acero inoxidable tipo batch o por lotes marca Parr (**Figura 26**). Posteriormente se adaptó el reactor a sus conexiones externas para iniciar con la reacción química, para la cual se introdujo una corriente de H_2 hasta alcanzar una presión de 7.3 MPa a una temperatura de 300°C y una agitación de 500 rpm durante un tiempo de 8 horas. Al cabo de la primer media hora de reacción se tomó la primer alícuota para ser analizada en un equipo de cromatografía de gases (Agilent 6890) con el objetivo de determinar las concentraciones de

reactivos y productos. La segunda alícuota se tomó a la primera hora de reacción y a partir de aquí se tomaron muestras cada hora para ser analizadas en el cromatógrafo de gases hasta llegar a la octava hora.



Figura 26. Reactor por lotes o batch marca Parr.

La conversión de DBT en cada alícuota se determinó a partir de la concentración de DBT al inicio y al tiempo de tomar la alícuota, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión}_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} * 100\% \quad \dots (4.3)$$

Donde:

C_{DBT_0} = Concentración inicial de DBT (tiempo = 0)

C_{DBT} = Concentración de DBT (tiempo = t)

La constante de rapidez de reacción (k_{DBT} [s^{-1}]) se calculó suponiendo una velocidad de reacción de pseudo-primer orden mediante la siguiente expresión:

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - X), \text{ donde } X = \frac{\% \text{Conversión}}{100} \quad \dots (4.4)$$

Para determinar la selectividad de los catalizadores, es decir, la preferencia de una reacción por la ruta de HID o por DSD, se analizaron las concentraciones de los productos a lo largo de cada reacción, obteniendo así la relación de productos mediante la expresión:

$$\text{Relación de rutas} \frac{HID}{DSD} = \frac{\sum \% \text{Productos formados por HID}}{\% \text{Productos formados por DSD}} \dots (4.5)$$

Por lo que para la reacción de DBT se tiene:

$$\text{Relación de rutas} = \frac{\%(THDBT + CHB + DCH)}{\%BF} \dots (4.6)$$

5.- Resultados

5.1.- Fisisorción de N₂

En la **Tabla 9** se muestran los resultados obtenidos en la determinación del área superficial específica (S_g), diámetro de poro (D_p) y volumen total de poros (V_p) de los soportes y catalizadores. Para el caso de los soportes, el material TiO₂-B mostró una mayor área superficial por gramo, seguido por TiO₂-R y finalmente TiO₂-A. En cambio, el material TiO₂-A fue quien reflejó un mayor diámetro y volumen de poro que el resto, seguido por el soporte TiO₂-B y muy por debajo el TiO₂-R.

Para el caso de los catalizadores mono- y bimetálicos se obtuvo un comportamiento similar al de sus soportes, sin embargo, hubo una disminución en los valores de área, diámetro y volumen de poros que pueden deberse al depósito de óxidos de molibdeno y de níquel en las paredes de los poros de los soportes, provocando un aumento de la densidad de catalizadores y, por lo tanto, la disminución de sus valores específicos de S_g y V_p (calculados por gramo de material), así como del diámetro de poro.

Tabla 9. Área superficial, diámetro promedio y volumen total de poros de los soportes y catalizadores.

Material	S_g (m ² /g)	D_p (Å)	V_p (cm ³ /g)
TiO ₂ -A	101	160	0.40
TiO ₂ -B	135	105	0.35
TiO ₂ -R	126	23	0.08
Mo/TiO ₂ -A	88	127	0.28
Mo/TiO ₂ -B	124	91	0.28
Mo/TiO ₂ -R	95	21	0.06
NiMo/TiO ₂ -A	85	130	0.27
NiMo/TiO ₂ -B	121	95	0.28
NiMo/TiO ₂ -R	98	21	0.07

En las **Figuras 27, 28 y 29** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para cada soporte junto con sus respectivos catalizadores mono- y bimetalicos. Todas las isotermas obtenidas corresponden al Tipo IV según la clasificación de la IUPAC que indica que todos son materiales sólidos mesoporosos. Los soportes $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-B}$, así como sus respectivos catalizadores, muestran la histéresis H3 que corresponde a espacios entre agregados de partículas cúbicas, de tamaño y forma no uniformes. A su vez, el soporte de rutilo y sus catalizadores respectivos presentan una pequeña histéresis tipo H4, que generalmente se atribuye a espacios entre partículas de forma cúbica de tamaño y forma uniformes.

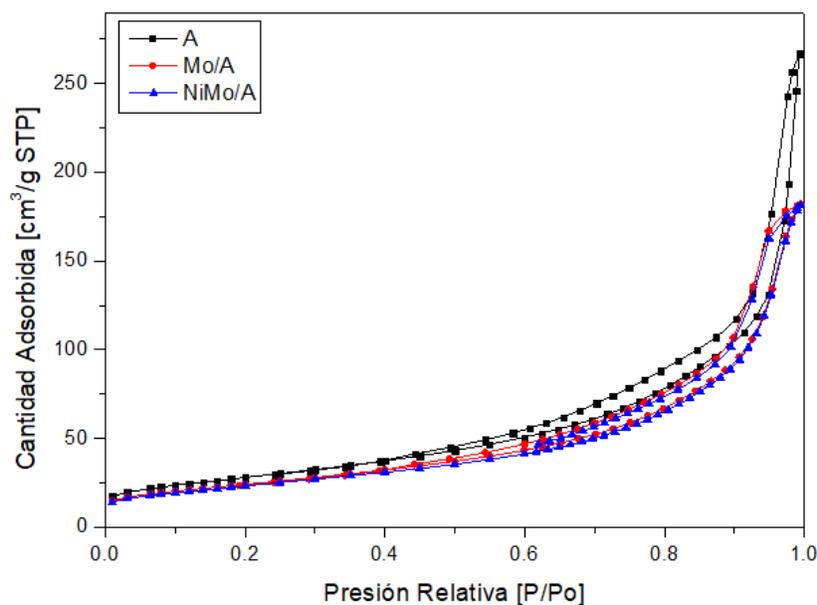


Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte de $\text{TiO}_2\text{-A}$ y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

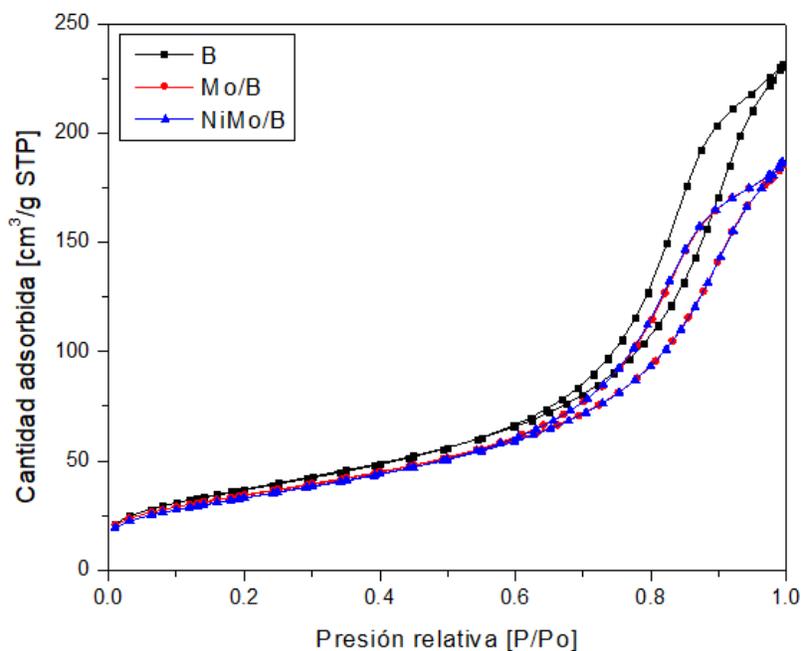


Figura 28. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte de TiO₂-B y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

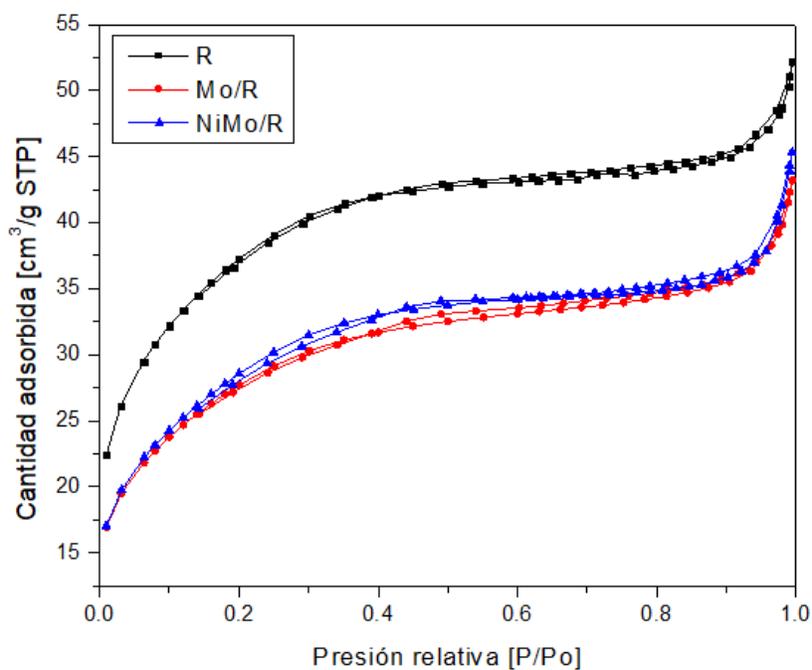


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte de TiO₂-R y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

En las **Figuras 30, 31 y 32** se muestran las distribuciones de tamaño de poro de adsorción para los soportes y sus respectivos catalizadores mono- y bimetalicos. Se puede apreciar que para todos los catalizadores hubo una disminución en el volumen de poro respecto a sus soportes, lo que se puede atribuir al aumento de la densidad de los catalizadores con respecto a los soportes y que demuestra que no hubo un cambio en la estructura porosa original de los mismos posterior a la impregnación de especies de Ni y Mo.

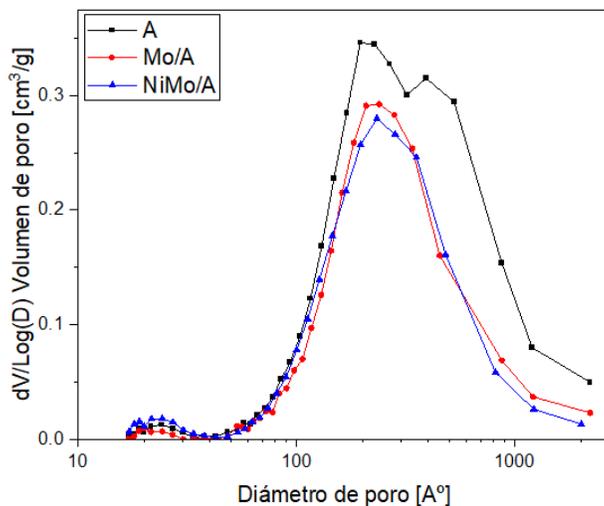


Figura 30. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -A y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

Para el caso de los materiales de la serie de TiO_2 -A (**Figura 30**) se aprecia una distribución de tamaño de poro bimodal con picos en los intervalos de (50-180 Å) y (180-2000 Å) para el soporte, y picos en los intervalos de (50-180 Å) y (180-1200 Å) para los catalizadores.

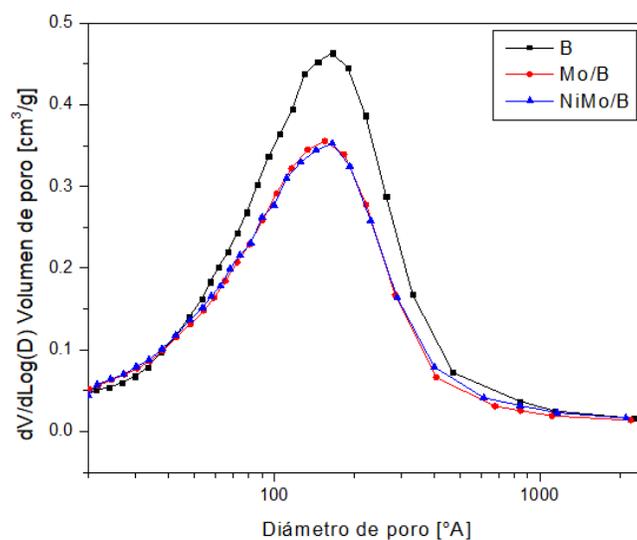


Figura 31. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -B y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

Para los materiales de la serie de TiO_2 -B (**Figura 31**) se obtuvo una distribución de tamaño de poro monomodal con picos en el intervalo de 30 a 500 Å tanto para el soporte como para los catalizadores.

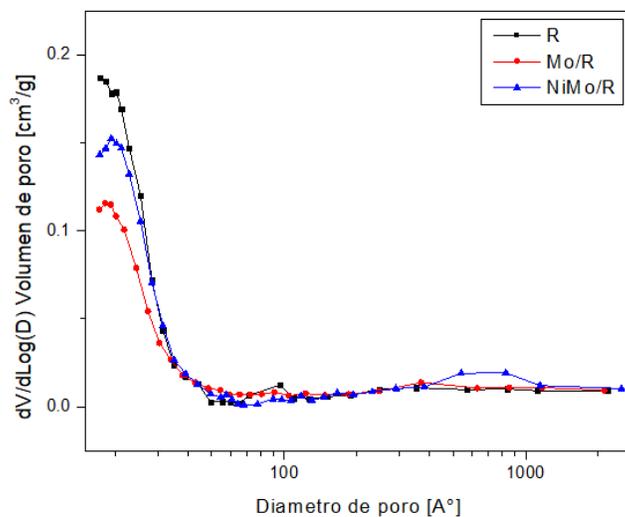


Figura 32. Distribuciones de tamaño de poro del soporte de TiO_2 -R y catalizadores correspondientes de Mo y NiMo.

Finalmente, para el caso de los materiales de la serie de TiO_2 -R (**Figura 32**) se obtuvo una distribución de tamaño de poro monomodal con picos en el intervalo de 10 a 40 Å tanto para el soporte como para los catalizadores.

Para los tres materiales se observa una disminución del volumen de poro de los catalizadores mono y bimetálicos en relación con sus respectivos soportes, lo que se puede atribuir a la deposición de los metales al interior de los poros de los soportes.

5.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En las **Figuras 33 y 34** se muestran las micrografías obtenidas de los catalizadores de Mo y NiMo, respectivamente.

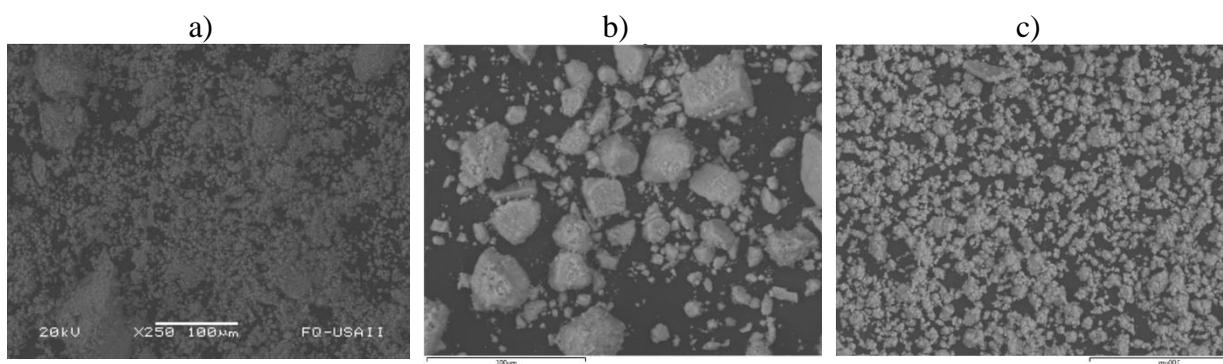


Figura 33. Imágenes de MEB para los catalizadores a) Mo/TiO_2-A , b) Mo/TiO_2-B , y c) Mo/TiO_2-R .

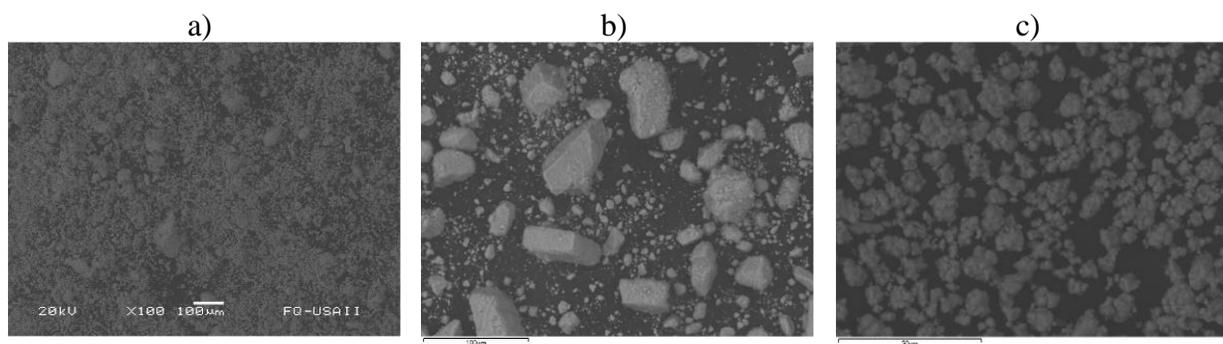


Figura 34. Imágenes de MEB para los catalizadores a) $NiMo/TiO_2-A$, b) $NiMo/TiO_2-B$, y c) $NiMo/TiO_2-R$.

En la **Figura 35** se muestran los mapeos de los elementos (titanio, oxígeno y molibdeno) presentes en los catalizadores monometálicos de Mo.

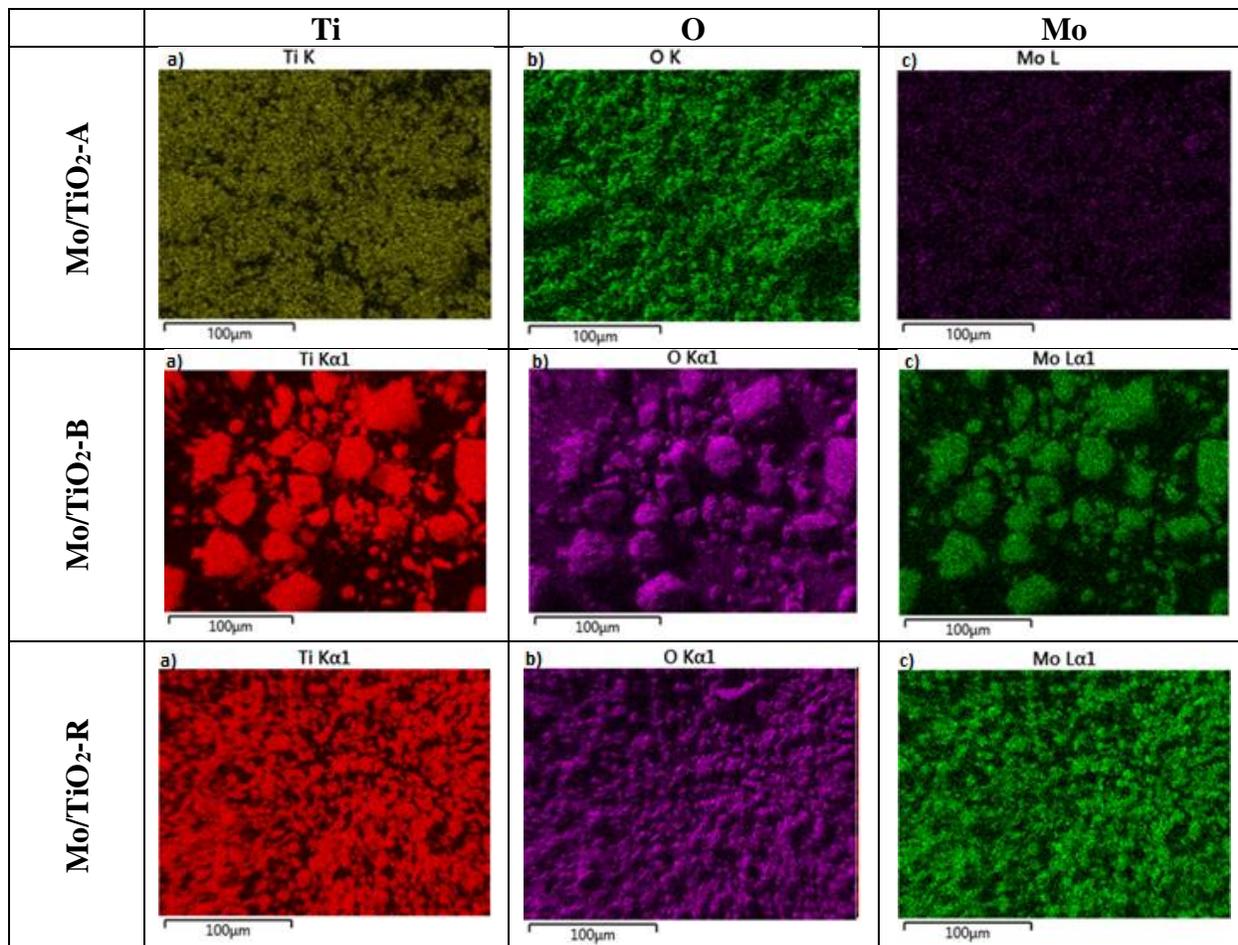


Figura 35. Imágenes de MEB de distribución de elementos en los catalizadores a) Mo/TiO₂-A, b) Mo/TiO₂-B, y c) Mo/TiO₂-R.

En la **Figura 36** se muestran los mapeos de los elementos (titanio, oxígeno, molibdeno y níquel) presentes en los catalizadores bimetálicos de NiMo.

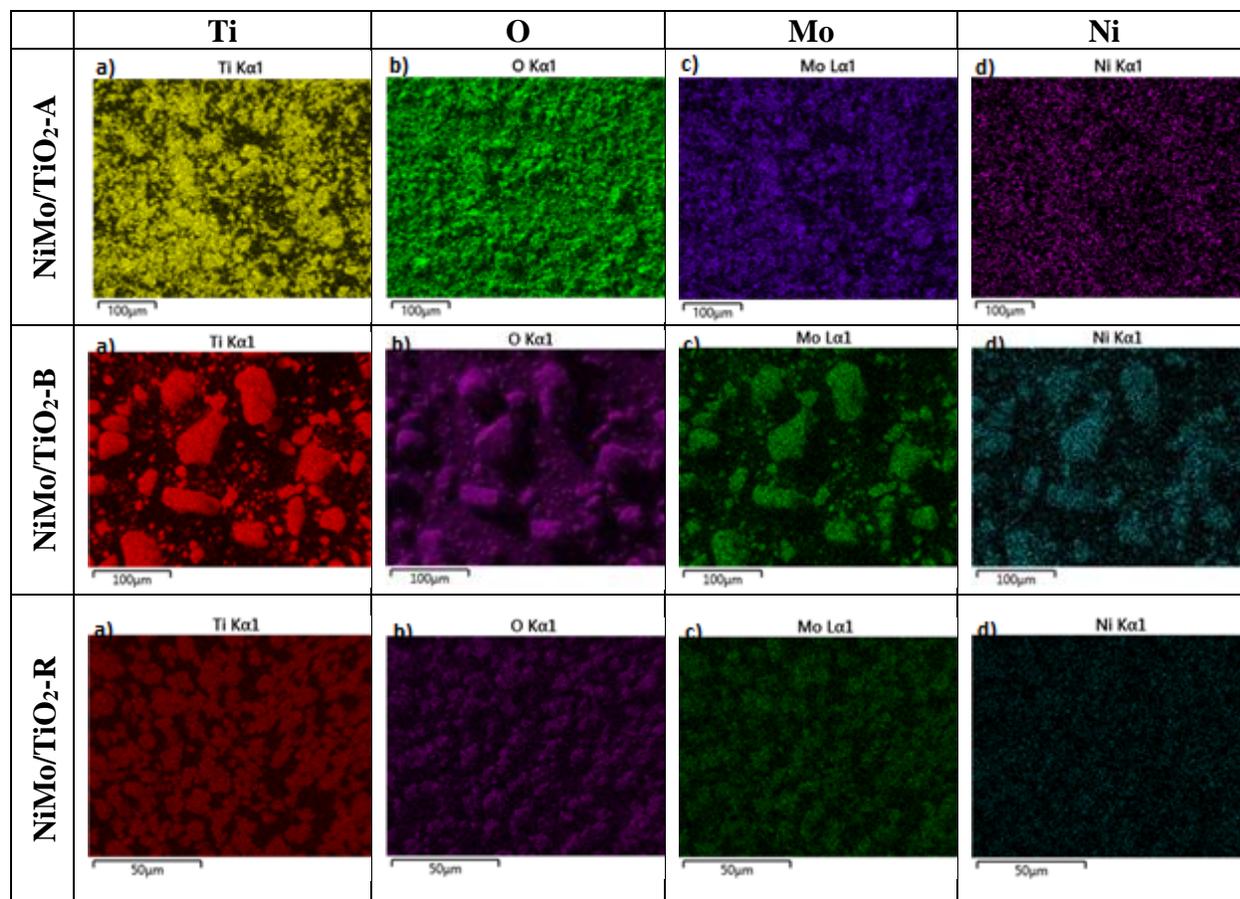


Figura 36. Imágenes de MEB de distribución de elementos en los catalizadores a) NiMo/TiO₂-A, b) NiMo/TiO₂-B y c) NiMo/TiO₂-R.

En el caso de los catalizadores monometálicos se observa una buena dispersión de Mo sobre la superficie de los tres soportes, siendo en TiO₂-A y TiO₂-R los materiales donde ésta es mayor. De igual manera, el Ni se encuentra mayormente disperso en los soportes antes mencionados, siendo el TiO₂-B el material donde se llevó a cabo una mayor agrupación de estos dos elementos.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados de análisis químico de los catalizadores monometálicos, donde se compara la composición nominal teórica y real de MoO₃. Se puede apreciar que la carga real obtenida en todos los catalizadores es muy cercana a la teórica. De igual forma en la **Tabla 11** se muestran los resultados de análisis químico para los catalizadores

bimetálicos, donde se comparan las cargas nominales teóricas y reales de MoO₃ y NiO.

Tabla 10. Comparación entre la composición teórica y real de molibdeno en los catalizadores de Mo/TiO₂.

Catalizador	Carga nominal teórica (% peso MoO ₃)	Carga real experimental (% peso MoO ₃)
Mo/TiO ₂ -A	12.0	11.9
Mo/TiO ₂ -B	12.0	10.8
Mo/TiO ₂ -R	12.0	11.1

Tabla 11. Comparación entre la composición teórica y real de molibdeno y níquel en los catalizadores de NiMo/TiO₂.

Catalizador	Carga nominal teórica (% peso MoO ₃)	Carga real experimental (% peso MoO ₃)	Carga nominal teórica (% peso NiO)	Carga real experimental (% peso NiO)
NiMo/TiO ₂ -A	12.0	11.8	3.0	2.9
NiMo/TiO ₂ -B	12.0	10.2	3.0	3.0
NiMo/TiO ₂ -R	12.0	11.1	3.0	2.9

5.3.- Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD UV-vis)

En la **Figura 37** se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los soportes TiO₂-A, TiO₂-B y TiO₂-R. Las señales obtenidas en los espectros se pueden atribuir a una transferencia de carga del ligando a metal (de O²⁻ hacia el Ti⁴⁺). Se aprecia que para los tres materiales de titania los bordes de absorción se encuentran entre 350 y 420 nm. Para el caso de los catalizadores mono- y bimetalicos soportados en TiO₂-A y TiO₂-B (**Figura 38**), las señales obtenidas no muestran un cambio significativo con respecto a las de los soportes respectivos. Sin embargo, se puede observar un traslape de señales de transferencia de carga de oxígeno → titania con las transferencias de carga ligante-metal de O²⁻ a Mo⁶⁺ y de O²⁻ a Ni²⁺. Debido a lo anterior, no fue posible separar las señales de diferentes especies oxidadas (TiO₂, MoO₃ y NiO) para obtener

la información adicional sobre el estado de agregación y coordinación de especies oxidadas de Ni y Mo.

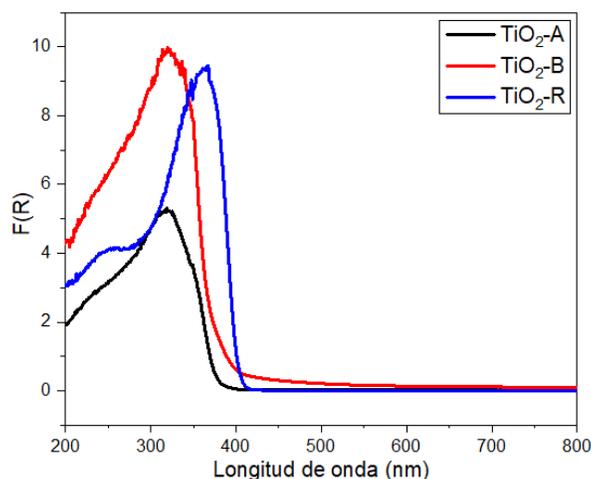


Figura 37. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los soportes TiO₂-A, TiO₂-B y TiO₂-R.

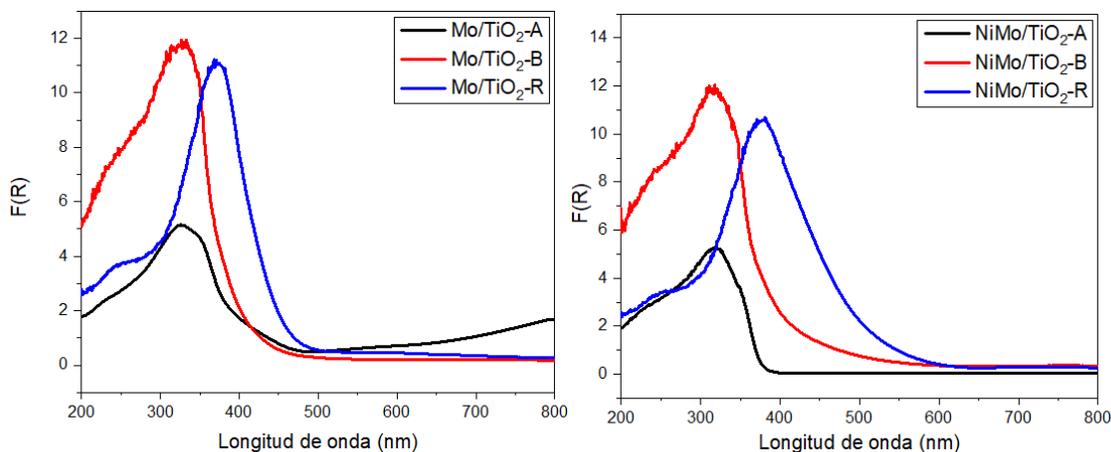


Figura 38. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de catalizadores monometálicos (izquierda) y bimetálicos (derecha).

Mediante los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los soportes de titania se calcularon las energías de borde de absorción o energía de “band gap” (E_g) con la función de Kubelka-Munk. En la **Tabla 12** se presentan los valores de E_g obtenidos para los tres soportes, siendo de 3.34 eV para los soportes TiO₂-A y TiO₂-B, mientras que para el material TiO₂-R fue de 3.03 eV. Estos valores de E_g indican que los tres soportes pertenecen, como se esperaba, a materiales semiconductores.

Tabla 12. Energías de borde de absorción de soportes.

Soporte	Borde de absorción [nm]	E _g [eV]
TiO ₂ -A	384	3.34
TiO ₂ -B	372	3.34
TiO ₂ -R	410	3.03

5.4.- Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 39** se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos para los tres soportes. El material TiO₂-A presenta señales en 25.34°, 48.18°, 37.84°, 54.01, 62.84° (2θ), (tarjeta JCPDS 084-1285), las cuales son características de la titania anatasa. El material TiO₂-B presenta señales en 25.61°, 30.93°, 47.94°, 36.27°, 55.42° (2θ) (tarjeta JCPDS 076-1936), las cuales son propias de la titania brookita. Finalmente, el material TiO₂-R presenta señales en 27.33°, 36.05°, 54.37°, 41.12° (2θ) (tarjeta JCPDS 088-1172), las cuales corresponden al material titania rutilo.

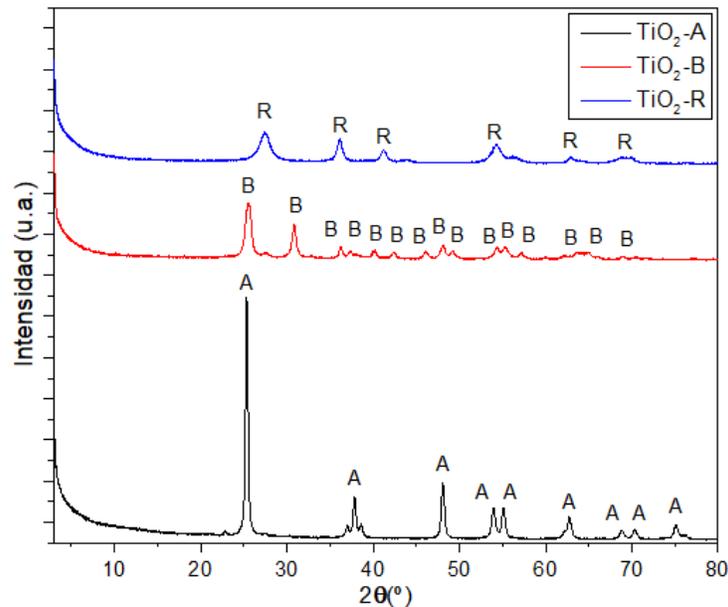


Figura 39. Patrones de difracción de rayos X de polvos para los soportes.

En los catalizadores monometálicos (**Figura 40**) no se detectó la presencia de señales atribuibles a la formación de alguna nueva fase cristalina de óxido de molibdeno, mismo caso para los catalizadores bimetálicos (**Figura 41**) donde no se observaron las señales atribuibles a fases

cristalinas de especies oxidadas Mo y/o Ni (MoO_3 , NiMoO_4 , NiO , $\text{NiO}\cdot\text{MoO}_3$, etc.); únicamente se observaron reflexiones correspondientes a las fases cristalinas de sus respectivos soportes.

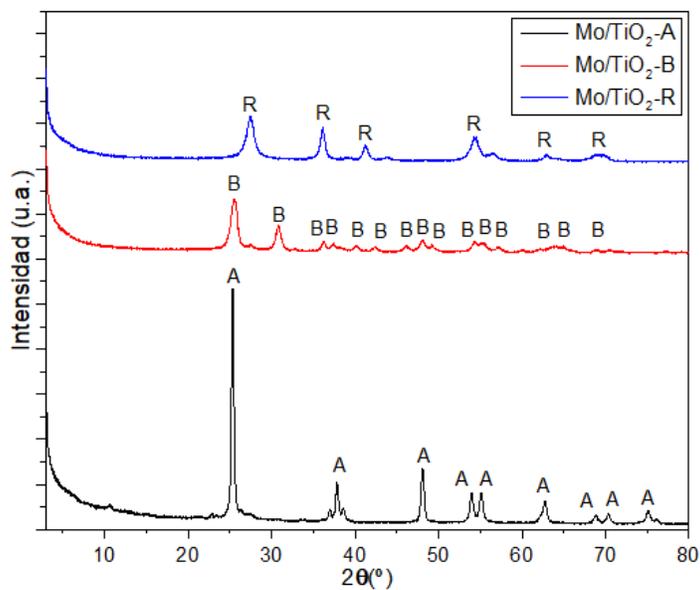


Figura 40. Patrones de difracción de rayos X de polvos para catalizadores de Mo.

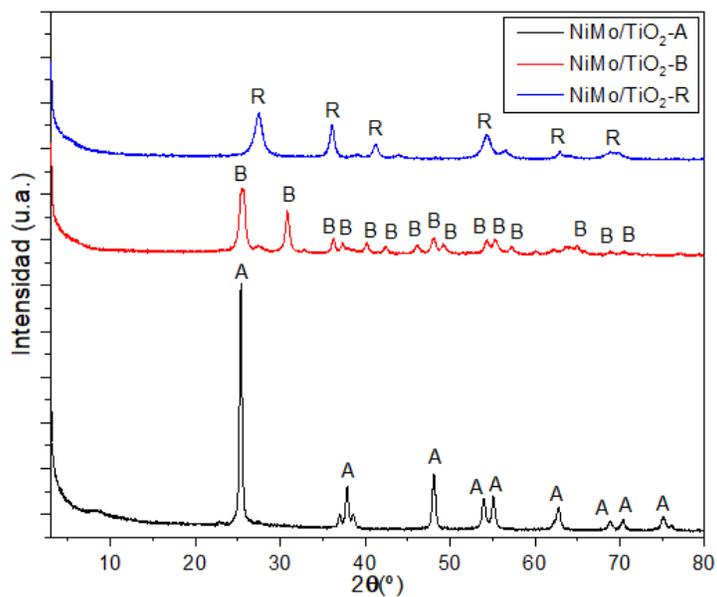


Figura 41. Patrones de difracción de rayos X de polvos para catalizadores de NiMo.

5.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)

En la **Figura 42** se muestran los perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores monometálicos. El consumo de hidrogeno a bajas temperaturas (300-500 °C) se le atribuye a la primera etapa de reducción (Mo^{6+} a Mo^{4+}) de las especies de Mo (Oh), mientras que el consumo de hidrogeno en el intervalo de temperatura de 500-700 °C se debe a la segunda etapa de reducción (Mo^{4+} a Mo^0) de las especies de Mo (Oh), así como también a la reducción de especies oxidadas de Ni. Posteriormente en el intervalo de 700-1000 °C, el consumo de hidrogeno de debe a la primera etapa de reducción de especies de Mo (Td). Para el caso del catalizador $\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-A}$ se obtuvieron dos picos de reducción similares, uno en 474 °C y otro en 742 °C, lo que indica que existe una proporción similar de especies oxidadas de Mo tanto tetraédricas como octaédricas. De igual forma para el catalizador $\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-B}$ se presentaron dos picos de reducción similares, uno en 362 °C y el segundo en 744 °C, esto también indica que hay una proporción de Mo octaédrico y tetraédrico similar. Finalmente, para el catalizador $\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-R}$ se obtuvo un pico de reducción en 341 °C y uno mayor en 743 °C, lo que muestra que en este catalizador existe una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica.

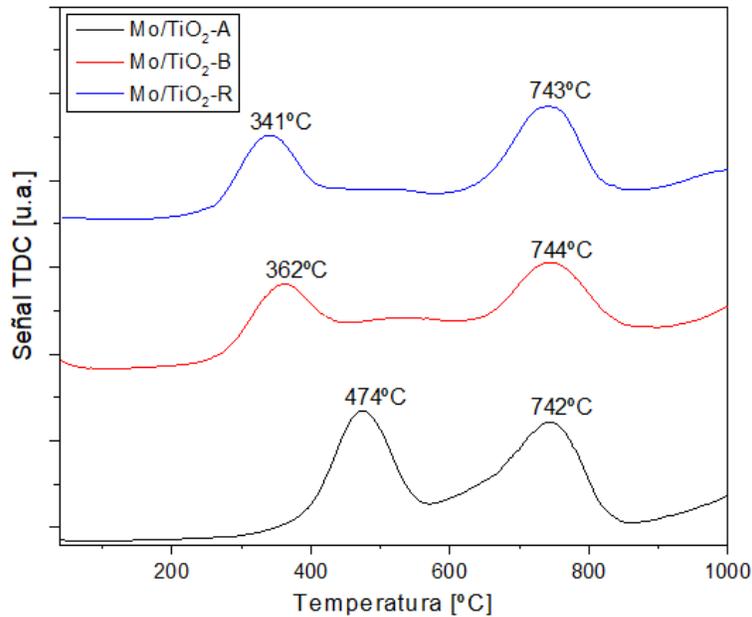


Figura 42. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos en estado oxidado.

En la **Figura 43** se muestran los perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores bimetalicos. Para el catalizador NiMo/A se observaron dos picos de reducción, con máximos en 403 °C y 680 °C, siendo mayor el primero, lo que indica una mayor presencia de especies oxidadas de Mo octaédricas. En el caso de los catalizadores NiMo/TiO₂-B y NiMo/TiO₂-R se observaron tres picos de reducción con máximos en 306-325 °C, 490-499 °C y 723-727 °C, siendo este nuevo pico alrededor de 490-499 °C un indicativo de la reducción de las especies oxidadas de Ni. Los otros dos picos de reducción de similar intensidad indican proporciones similares de especies oxidadas de Mo tanto octaédricas como tetraédricas. Finalmente, para el NiMo/TiO₂-R el pico de reducción con máximo en 723 °C presentó mayor intensidad, lo que muestra una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica. Para todos los catalizadores bimetalicos de NiMo se observó una disminución en las temperaturas de reducción en comparación con los catalizadores monometalicos de Mo, esto debido a la incorporación del Ni como agente promotor.

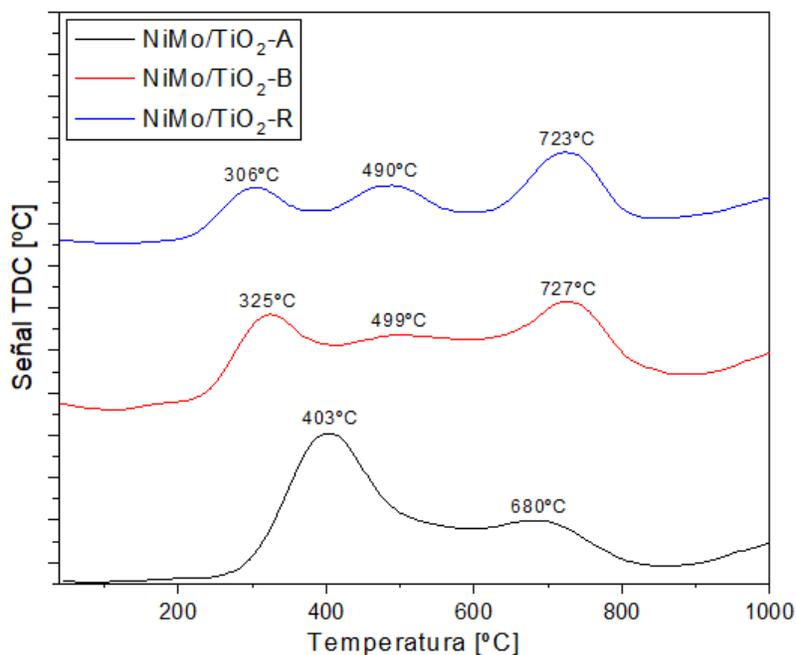


Figura 43. Perfiles de RTP de los catalizadores bimetalicos en estado oxidado.

5.6.- Espectroscopia FT-Raman

La técnica de espectroscopia FT-Raman permitió indagar aún más en las diferentes fases cristalinas de titania y especies oxidadas de níquel y molibdeno. En la **Figura 44** se muestran los

espectros FT-Raman para los tres soportes de titania empleados. Se observa que los espectros obtenidos son diferentes y corresponden bien a los espectros obtenidos previamente para las tres fases cristalinas de titania utilizadas en el presente trabajo (anatasa, brookita y rutilo).

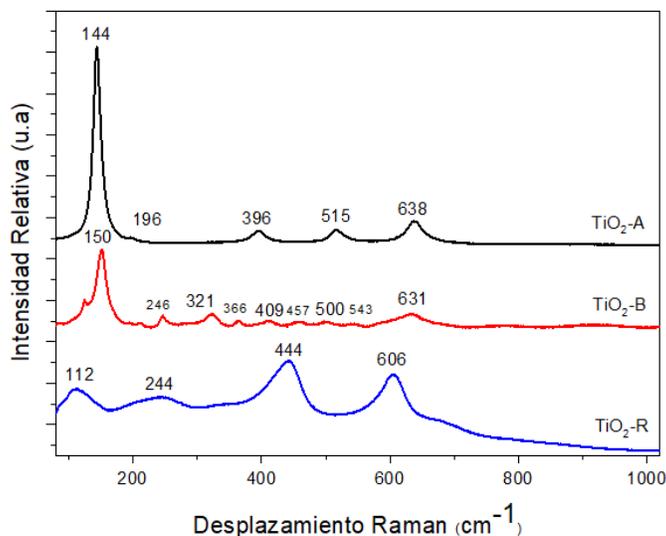
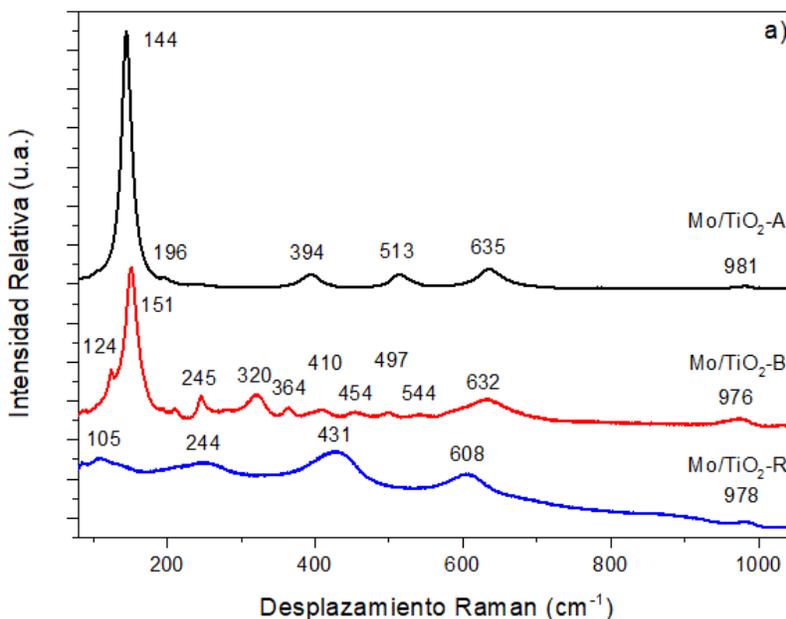


Figura 44. Espectros FT-Raman de los soportes de titania.

En la **Figura 45 (a)** se muestran los espectros FT-Raman obtenidos para los catalizadores monometálicos, mientras que en la **Figura 45 (b)** se muestra un acercamiento de los espectros en el intervalo de 800 a 1100 cm^{-1} , donde se observan las señales características de las especies oxidadas de molibdeno.



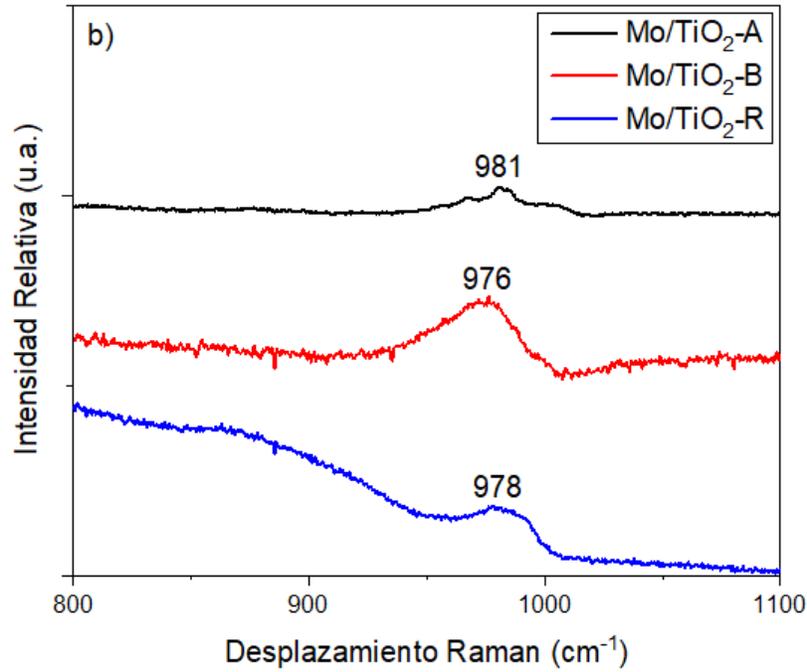
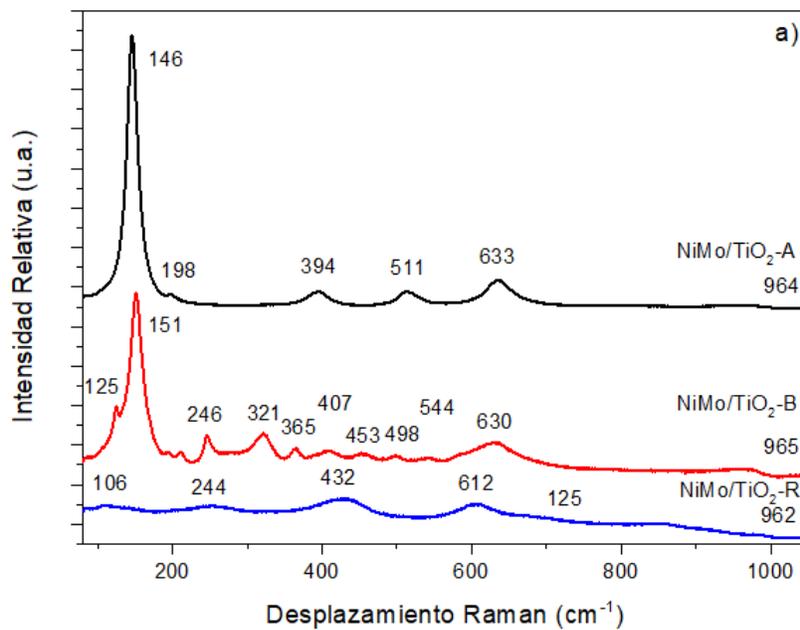


Figura 45. Espectros FT-Raman de a) catalizadores monometálicos y b) acercamiento en el rango de 800 a 1100 cm^{-1} .

En la **Figura 46 (a)** se muestran los espectros FT-Raman obtenidos para los catalizadores bimetalicos, mientras que en la **Figura 46 (b)** se muestra un acercamiento de los espectros en el rango de 800 a 1100 cm^{-1} .



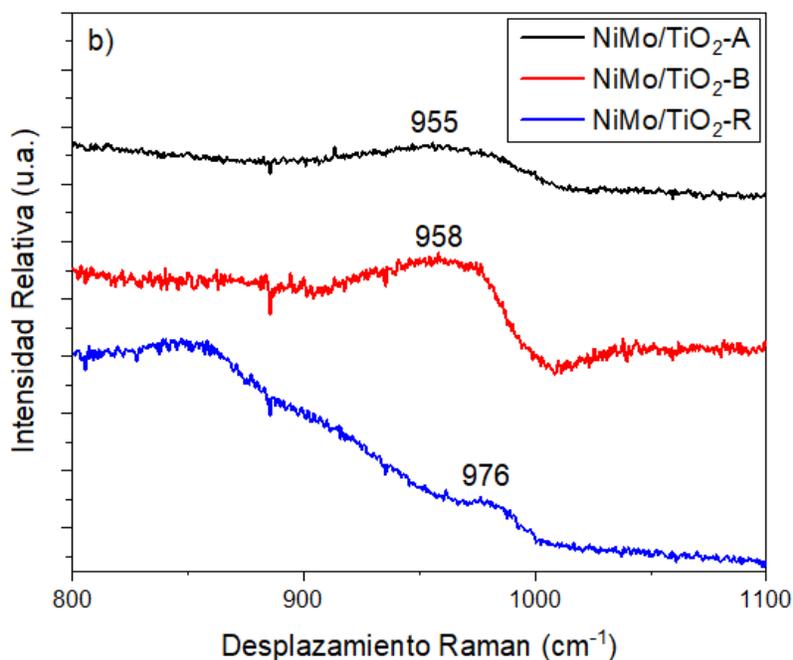


Figura 46. Espectros FT-Raman de a) catalizadores bimetálicos y b) acercamiento en el rango de 800 a 1100 cm^{-1} .

Las señales observadas en las **Figuras 45 (a)** y **46 (a)** en el intervalo de 100 a 800 cm^{-1} corresponden a las fases cristalinas de soportes. Son las mismas señales que se presentaron en los espectros de soportes puros de anatasa, brookita y rutilo (**Figura 44**), lo que indica que las fases cristalinas de soportes no sufrieron cambios en los catalizadores de Mo y NiMo. Las señales correspondientes a las especies oxidadas de molibdeno se ubican en los espectros de catalizadores monometálicos entre 976 y 981 cm^{-1} , **Figura 45 (b)**. La posición de estos picos indica la presencia en las especies de Mo^{6+} poliméricas en coordinación octaédrica, siendo estas especies ligeramente mejor dispersas en el catalizador de Mo/TiO₂-B. La adición del promotor Ni a los catalizadores monometálicos de Mo resulta en un desplazamiento de las señales de Mo^{6+} hacia valores menores de desplazamiento Raman (955-978 cm^{-1}). Esto indica un aumento en la dispersión de las especies octaédricas poliméricas de molibdeno.

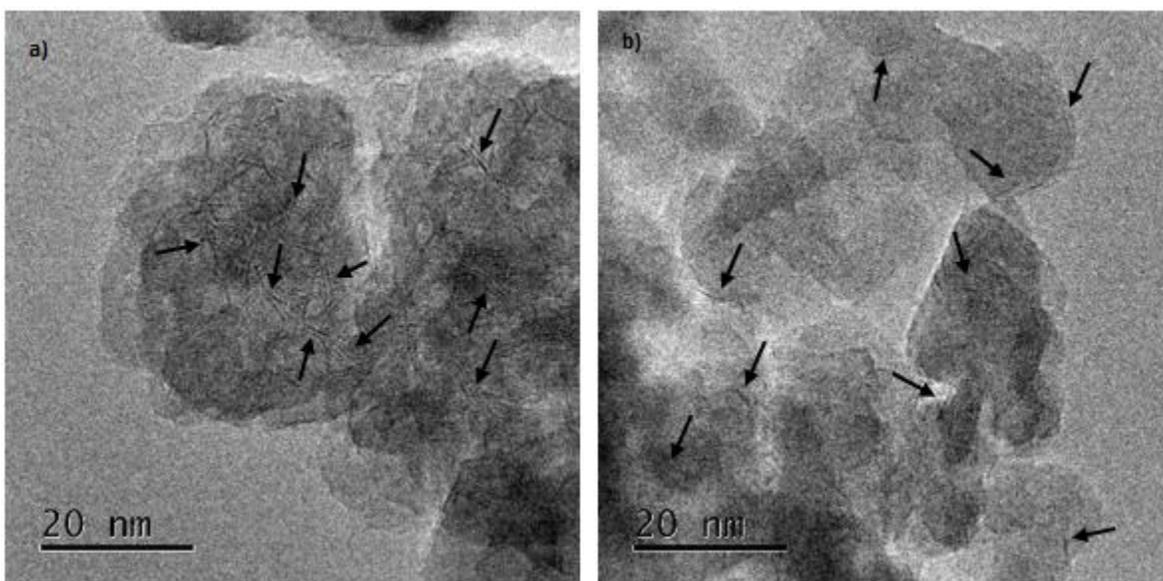
5.7.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

En esta sección se presentan los resultados de METAR tanto para catalizadores de Mo como para los de NiMo, los cuales fueron previamente sulfurados *ex situ* bajo una corriente de H₂S/H₂ por un tiempo de 4 horas a una temperatura de 400°C y finalmente enfriados en una

corriente de N₂ durante 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esta técnica de caracterización fue empleada con la finalidad de conocer la morfología (longitud y apilamiento promedio) así como la dispersión de las partículas de MoS₂ en los catalizadores mono- y bimetálicos preparados.

5.7.1.- Catalizadores monometálicos

En la **Figura 47** se presentan las micrografías de METAR obtenidas para los catalizadores monometálicos sulfurados: a) Mo/TiO₂-A, b) Mo/TiO₂-B y c) Mo/TiO₂-R, respectivamente. En las tres imágenes se pueden observar laminas negras características de los cristales de MoS₂ con distancias entre cada lamina (interplanar) de 0.61 nm, característico de los cristales de MoS₂ [41]. Se puede apreciar que el tamaño de partículas de la fase activa MoS₂ es mayor en el catalizador Mo/TiO₂-R que en otros catalizadores soportados en titania anatasa y brookita.



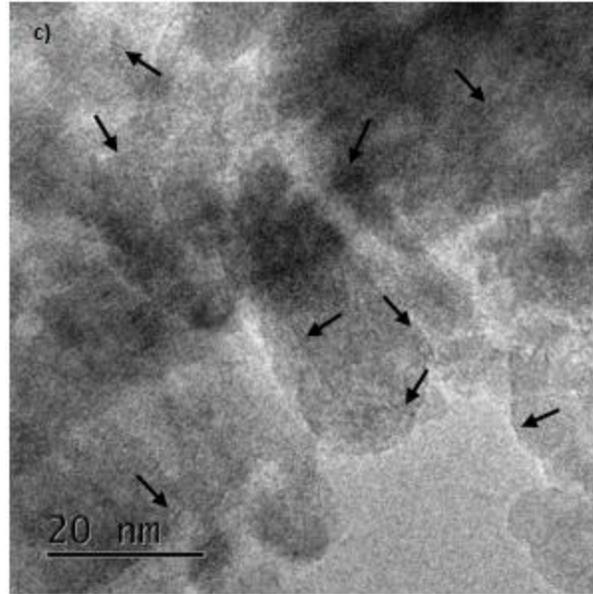


Figura 47. Imágenes de METAR para los catalizadores de Mo sulfurados a) $\text{Mo/TiO}_2\text{-A}$, b) $\text{Mo/TiO}_2\text{-B}$ y c) $\text{Mo/TiO}_2\text{-R}$.

En la **Figura 48** se muestran los resultados obtenidos al calcular la distribución de longitud y apilamiento de los cristales de MoS_2 para cada catalizador monometálico. De igual forma en la **Tabla 13** se muestran la longitud y número de capas promedio de los cristales de MoS_2 , además de la fracción de f_{Mo} calculada para los mismos.

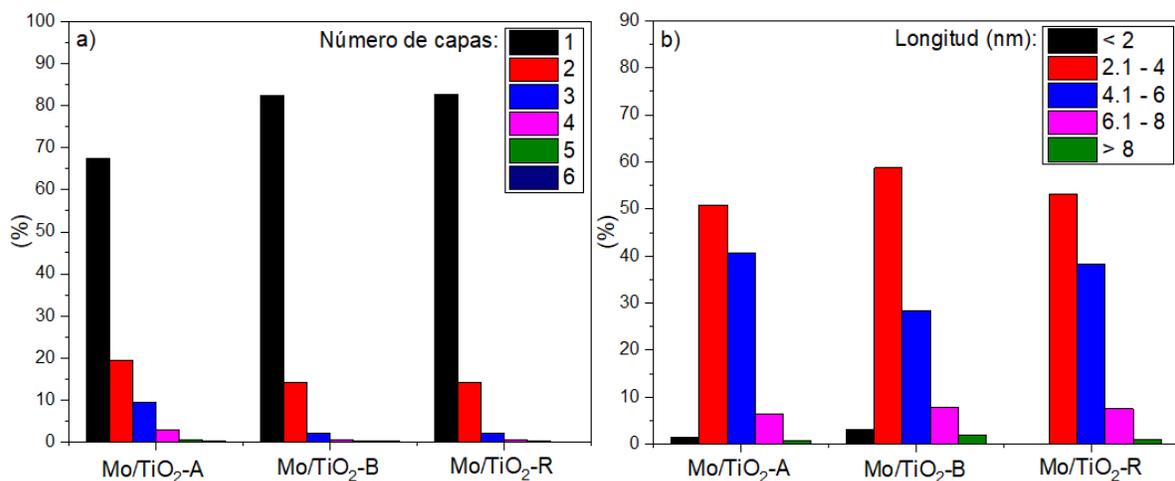


Figura 48. Distribuciones de a) apilamiento y b) longitud de los cristales de MoS_2 en los catalizadores de Mo.

Tabla 13. Apilamiento y longitud promedios y fracción f_{Mo} en catalizadores de Mo.

Catalizador	L [nm]	N	f_{Mo}
Mo/A	4.1	1.5	0.29
Mo/B	4.0	1.2	0.29
Mo/R	4.2	1.2	0.28

5.7.2.- Catalizadores bimetalicos

En la **Figura 49** se muestran las micrografías obtenidas mediante METAR para los catalizadores bimetalicos: a) NiMo/TiO₂-A, b) NiMo/TiO₂-B y c) NiMo/TiO₂-R. Al igual que en las micrografías de los catalizadores monometalicos de Mo, se pueden observar láminas de MoS₂,

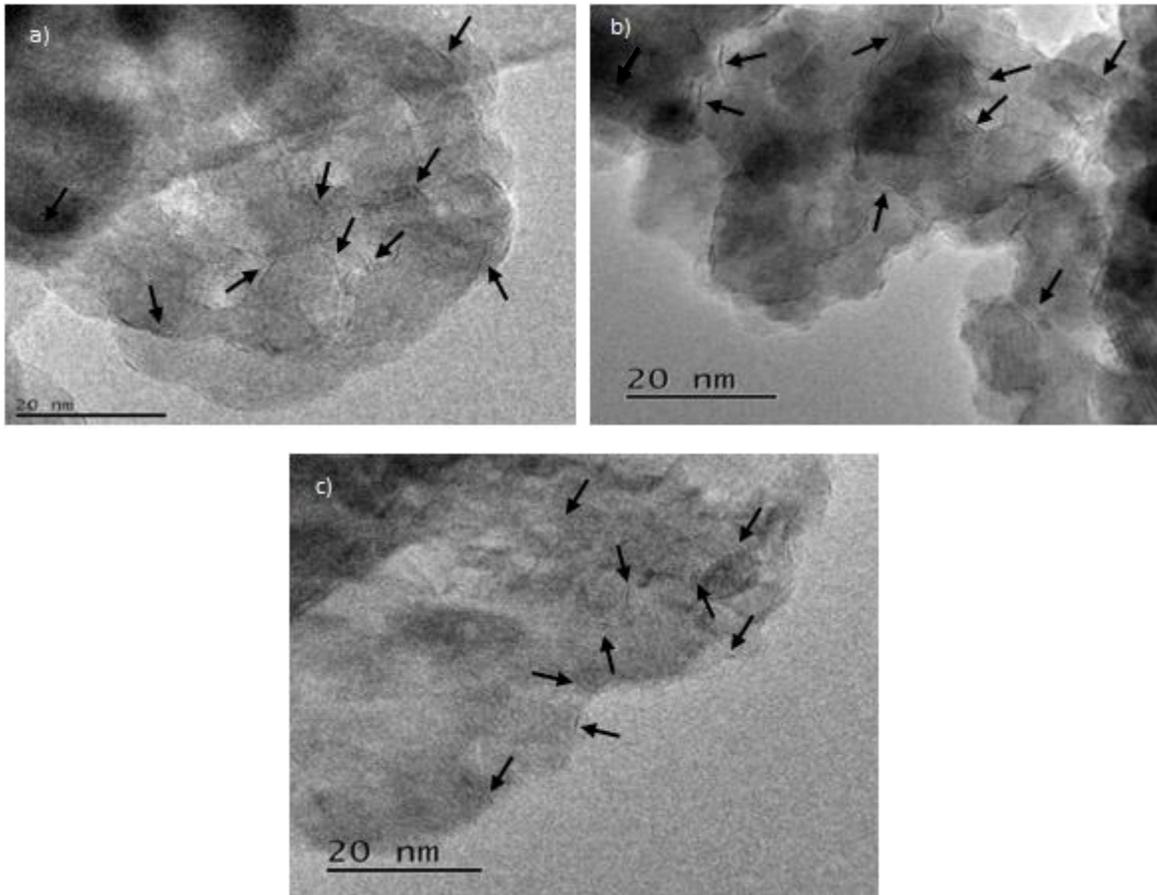


Figura 49. Imágenes de METAR para los catalizadores de NiMo sulfurados a) NiMo/TiO₂-A, b) NiMo/TiO₂-B y c) NiMo/TiO₂-R.

En la **Figura 50** se muestran los resultados obtenidos al calcular la distribución de longitud y apilamiento de los cristales de MoS₂ para cada catalizador bimetalico, mientras que en la **Tabla 14** se muestran la longitud y numero de capas promedio de los cristales de MoS₂, además de la fracción de Mo calculada para estos mismos materiales.

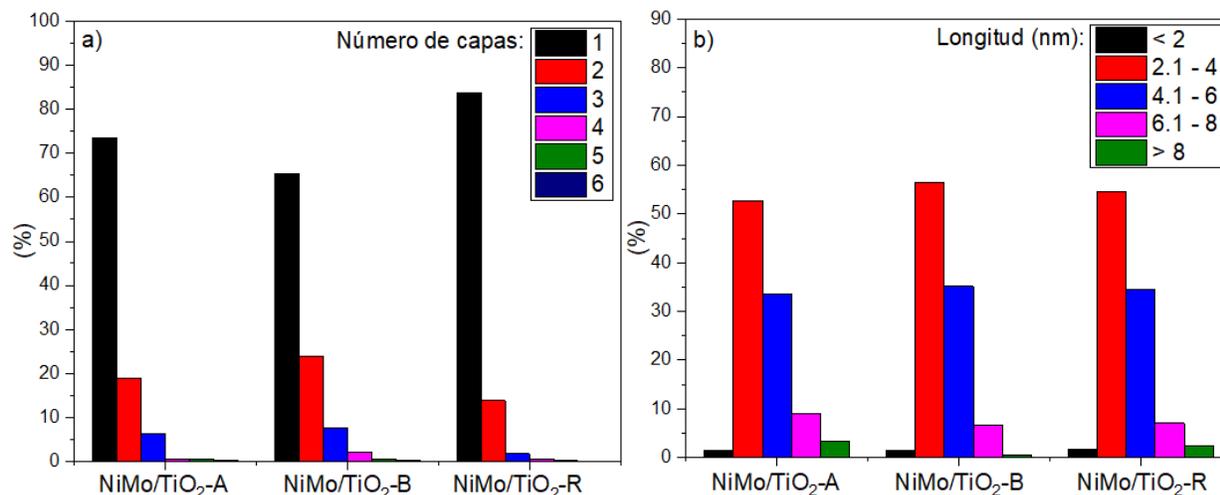


Figura 50. Distribuciones de a) apilamiento y b) longitud de los cristales de MoS₂ en los catalizadores de NiMo.

Tabla 14. Apilamiento y longitud promedios y fracción f_{Mo} en catalizadores de NiMo.

Catalizador	L [nm]	N	f_{Mo}
NiMo/A	4.0	1.5	0.29
NiMo/B	4.0	1.5	0.29
NiMo/R	4.2	1.2	0.28

5.8.- Evaluación catalítica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tanto para los catalizadores de Mo como para los de NiMo en la reacción de HDS de la molécula modelo DBT. Se analizan las conversiones obtenidas con cada catalizador, así como la relación de productos principales obtenidos por las rutas de HID y DSD.

5.8.1.- Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de Mo

En la **Tabla 15** se muestran los valores de conversión de DBT obtenidos para los tres catalizadores monometálicos durante el transcurso de la reacción de HDS (8 horas), además se muestran las constantes cinéticas de reacción total calculadas y las relaciones de productos principales obtenidas al 20% de conversión. De acuerdo con los resultados obtenidos el catalizador de Mo/TiO₂-B fue el más activo entre todos los catalizadores monometálicos preparados.

Tabla 15. Conversión y selectividad alcanzadas con los catalizadores de Mo en HDS de DBT.

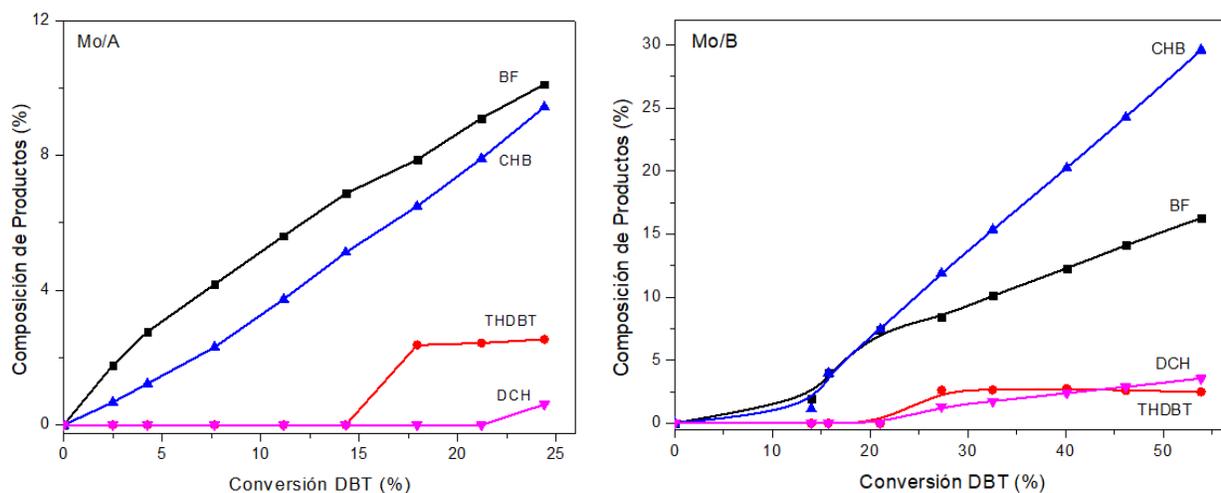
Catalizador	Conversión DBT (%) ^a				k _{DBT} (h ⁻¹)	k _{DBT} x 10 ⁵ (Ls ⁻¹ g _{cat} ⁻¹) ^b	(CHB/BF) ^c
	2 h	4 h	6 h	8 h			
Mo/TiO ₂ -A	4	11	18	24	0.06	0.46	0.86
Mo/TiO ₂ -B	16	27	40	54	0.09	0.67	1.00
Mo/TiO ₂ -R	13	23	31	39	0.07	0.54	0.60

^a Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción.

^b k_{DBT}, constante de velocidad total de pseudo-primer orden de DBT.

^c Relación de los principales productos de reacción a 20% de conversión de DBT: CHB, ciclohexilbenceno; BF, bifenilo.

En la **Figura 51** se muestran las composiciones de productos obtenidos con cada catalizador en función de la conversión de DBT.



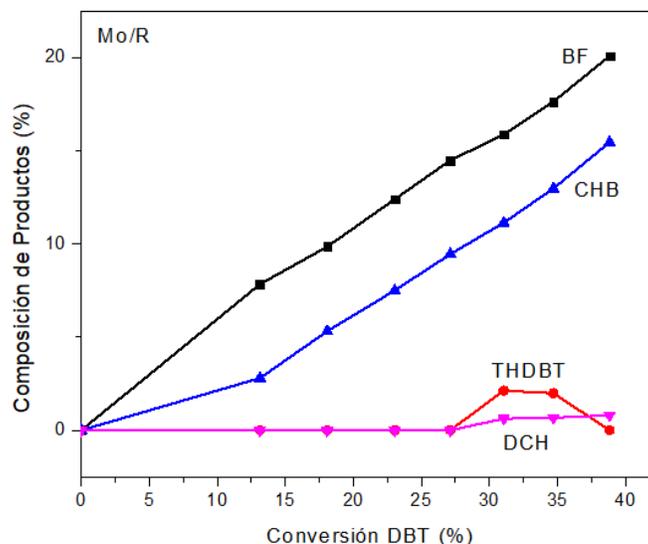


Figura 51. Composiciones de productos obtenidos con los catalizadores de Mo en función de la conversión de DBT.

5.8.2.- Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiMo.

En la **Tabla 16** se muestran los valores de conversiones obtenidos para los tres catalizadores bimetalicos durante el transcurso de la reacción de HDS (8 horas), además se muestran las constantes cinéticas de reacción total calculadas y las relaciones de productos principales obtenidas al 20% de conversión de DBT. El catalizador de NiMo/TiO₂-B también es el más activo entre todos los catalizadores bimetalicos sintetizados.

Tabla 16. Conversión y selectividad alcanzadas con los catalizadores de NiMo en HDS de DBT.

Catalizador	Conversión DBT %				k _{DBT} (h ⁻¹)	k _{DBT} (Ls ⁻¹ g _{cat} ⁻¹) ^b	(CHB/BF) ^c
	2 h	4 h	6 h	8 h			
NiMo/TiO ₂ - A	23	48	74	87	0.23	1.7	0.63
NiMo/TiO ₂ - B	32	58	78	90	0.26	1.9	0.54
NiMo/TiO ₂ - R	14	25	37	48	0.07	0.5	0.45

^a Conversión de DBT a diferentes tiempos de reacción.

^b k_{DBT}, constante de velocidad total de pseudo-primer orden de DBT.

^c Relación de los principales productos de reacción a 20% de conversión de DBT: CHB, ciclohexilbenceno; BF, bifenilo.

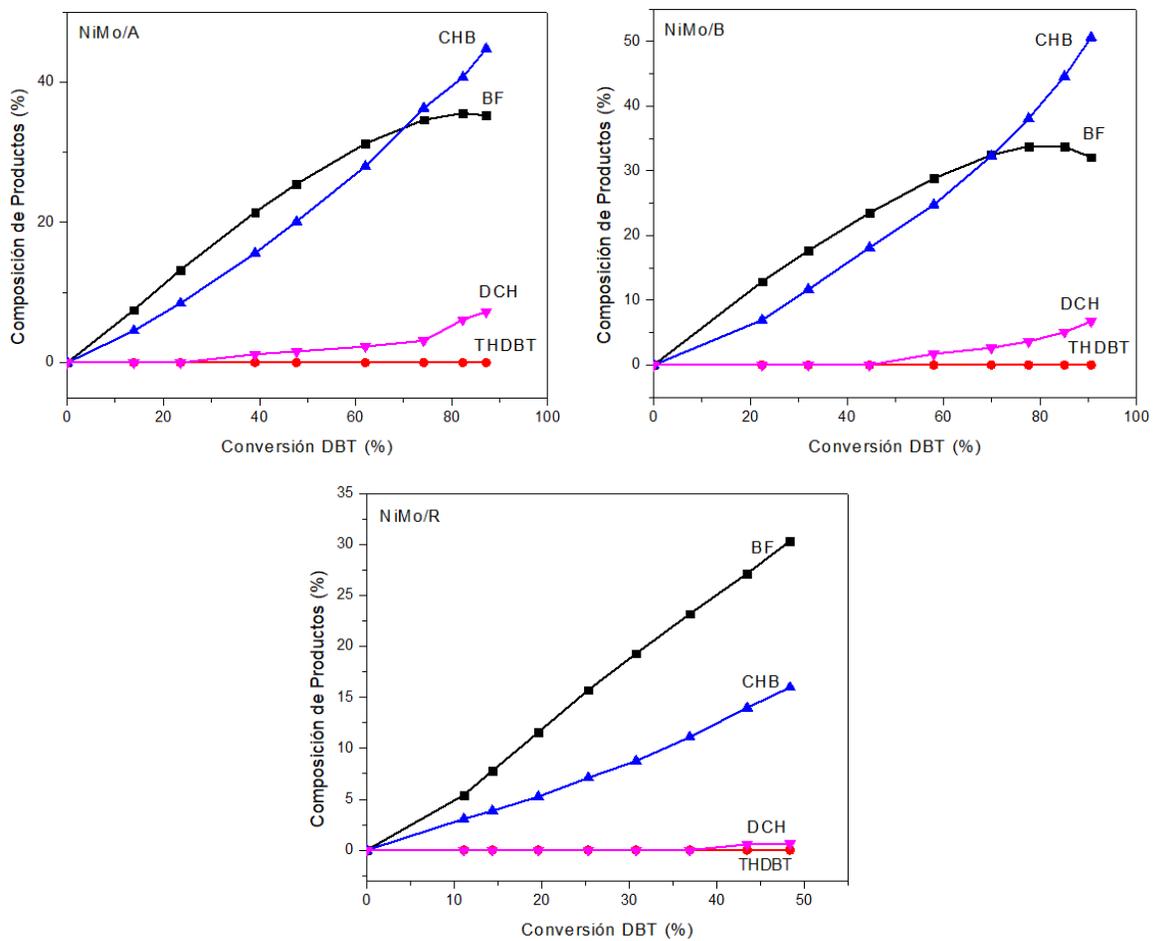


Figura 52. Composiciones de productos obtenidos con los catalizadores de NiMo en función de la conversión de DBT.

6.- Discusión de resultados

Mediante la técnica de fisisorción con N_2 se determinó que los tres soportes de titania utilizados corresponden a materiales mesoporosos (diámetros de poro entre 2 y 50 nm) con isoterma de adsorción de tipo IV, según la clasificación de IUPAC. El material TiO_2 -B fue el que presentó la mayor área específica y volumen de poro de los tres soportes de titania, seguido por el TiO_2 -A y finalmente el TiO_2 -R. Este patrón de comportamiento también se mantiene en los respectivos catalizadores monometálicos y bimetálicos.

En las micrografías de la técnica de MEB se observó que los catalizadores de Mo/TiO_2 -B (**Figura 35**) y $NiMo/TiO_2$ -B (**Figura 36**), presentaron una mejor dispersión de especies metálicas (Mo y Ni) equivalente a un menor tamaño de partícula. Tanto para los catalizadores monometálicos como para los bimetálicos se obtuvieron composiciones reales de MoO_3 y NiO muy cercanas a las teóricas (**Tablas 10 y 11**), lo que demuestra un buen procedimiento en la preparación de estos catalizadores mediante la impregnación incipiente húmeda.

La técnica de ERD UV-vis mostró que los tres soportes de titania presentaron bordes de absorción en el intervalo de 300 a 400 nm, atribuible a una transferencia de carga ligando-metal de O^{2-} hacia el Ti^{4+} (**Figura 37**).

Mediante la técnica de ERD UV-vis se calculó la energía de borde de adsorción E_g de los tres soportes de titania (**Tabla 12**), encontrándose valores característicos de materiales semiconductores.

Mediante la técnica de DRX de polvos se obtuvieron los patrones de difracción de los tres soportes de titania empleados (**Figura 39**), los cuales, presentan señales características de las fases cristalinas de titania: Anatasa, Brookita y Rutilo (**Anexo 2**). También se obtuvieron los patrones de difracción tanto para los catalizadores de Mo como de $NiMo$, en donde no se detectó la presencia de señales que se puedan atribuir a alguna nueva fase cristalina formada por las especies oxidadas de Ni y Mo.

En cuanto a la técnica de RTP, los perfiles de reducción (**Figura 42**) mostraron una proporción similar de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica y octaédrica para los catalizadores Mo/TiO_2 -A y Mo/TiO_2 -B. En cambio, el material Mo/TiO_2 -R mostró una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica. En cuanto a los catalizadores

bimetálicos se pudo observar una disminución en la temperatura de reducción (**Figura 43**) con la presencia del promotor, así como también, nuevas señales características de reducción de especies oxidadas de Ni. El material NiMo/TiO₂-A mostró una mayor proporción de especies oxidadas de Mo en coordinación octaédrica, mientras que el catalizador NiMo/TiO₂-B mantuvo una proporción similar de especies oxidadas de Mo tanto octaédricas como tetraédricas. Por último, el material de NiMo/TiO₂-R presentó una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo en coordinación tetraédrica.

La técnica de espectroscopia FT-Raman nos permitió discernir aún más en las diferentes fases cristalinas de la titania. La **Figura 44** muestra los diferentes desplazamientos Raman para los tres soportes empleados. Para el caso del material TiO₂-A, se obtuvieron modos vibracionales en 144 (señal de mayor intensidad), 196, 396, 515 y 638 cm⁻¹, picos característicos de la titania anatasa. En el caso del material TiO₂-B se observaron sus principales modos vibracionales en 150 (señal de mayor intensidad), 246, 321, 409, 500 y 631 cm⁻¹, característicos de la titania brookita. Finalmente, el material TiO₂-R presento modos vibracionales en 112, 244, 444 (señal de mayor valor) y 606 cm⁻¹, propios del material titania rutilo [42-44]. De manera similar para los catalizadores monometálicos, se observaron los modos vibracionales característicos de los soportes en cuestión, **Figura 45 (a)**, además se presentó un nuevo modo vibracional en el intervalo de 950-982 cm⁻¹, **Figura 45 (b)**, para los tres catalizadores, correspondiente al estiramiento simétrico del enlace Mo=O de las especies oxidadas de Mo (Oh) polimérico [45,46]. De igual forma para los catalizadores bimetalicos se observaron los modos vibracionales característicos de cada soporte, **Figura 46 (a)**. También se observaron los modos vibracionales en 955, 958 y 976 cm⁻¹ para los materiales NiMo/A, NiMo/B y NiMo/R, respectivamente, **Figura 46 (b)**, correspondientes al estiramiento simétrico del enlace Mo=O de las especies oxidadas de Mo (Oh). Para ambos casos no se observaron modos vibracionales en 820 y 996 cm⁻¹, lo que indica la ausencia de MoO₃ cristalino en los catalizadores mono- y bimetalicos.

La técnica de METAR permitió obtener la distribución de longitud (L) y apilamiento (N) de los cristales de MoS₂ para cada uno de los catalizadores mediante un análisis de micrografías tomadas en diferentes partes de la muestra. Para los catalizadores monometálicos se observaron los cristales de MoS₂ como laminas negras con distancias interplanares de 0.61 nm [41]. El material Mo/TiO₂-B mostró un menor tamaño de partícula de la fase activa de los tres catalizadores

(2.1-4 nm), seguido por el Mo/TiO₂-R y Mo/TiO₂-A, respectivamente, **Figura 48 (b)**. En cuanto al número de capas, los tres materiales mostraron un apilamiento de una sola capa, **Figura 48 (a)**. El catalizador Mo/TiO₂-B fue el que presentó una mejor distribución de partícula de los tres catalizadores, seguido por Mo/TiO₂-A y Mo/TiO₂-R, respectivamente. Esto se debe a las características diferentes de los tres polimorfos de titanía utilizados. Después de la adición del promotor de Ni a los catalizadores de Mo, no se observó un cambio en la longitud de partículas de MoS₂, sin embargo, el apilamiento promedio aumentó de 1.0 a 1.2-1.5 (**Tabla 14**).

Finalmente, en la etapa de evaluación catalítica, se observa que al finalizar las 8 hrs. de reacción para los tres catalizadores de Mo, el material que resultó en una mayor conversión de dibenzotiofeno (**Tabla 15**) fue el de Mo/TiO₂-B (54%), seguido del Mo/TiO₂-R (39%) y finalmente Mo/TiO₂-A (24%). En cuanto a la actividad catalítica, el catalizador Mo/TiO₂-B fue el que presentó una mayor constante de rapidez de pseudo-primer orden, seguido de Mo/TiO₂-R y por último Mo/TiO₂-A, con valores de 0.09, 0.07 y 0.06 hr⁻¹, respectivamente. Respecto a la formación de productos, el catalizador Mo/TiO₂-B mostró una preferencia similar tanto por la ruta de DSD como de HID, mientras que los catalizadores Mo/TiO₂-A y Mo/TiO₂-R se inclinaron por la ruta de DSD, todo esto a un 20% de conversión.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos de NiMo, al término de las 8 hrs. de reacción el catalizador que presentó una mayor conversión de DBT (%) fue el de NiMo/TiO₂-B con un 90%, valor ligeramente mayor que el obtenido con el NiMo/TiO₂-A (87%) y casi el doble al obtenido con el catalizador NiMo/TiO₂-R (48%). En cuanto a la actividad catalítica, el catalizador que presentó una mayor constante de rapidez de pseudo-primer orden fue el de NiMo/TiO₂-B, seguido por el de NiMo/TiO₂-A y por último el de NiMo/TiO₂-R, con valores de 0.26, 0.23 y 0.07 h⁻¹, respectivamente. En el caso de la selectividad, el catalizador NiMo/TiO₂-B mostró una preferencia por la ruta de DSD (ruptura directa del enlace C-S), mismo caso que los materiales NiMo/TiO₂-A y NiMo/TiO₂-R, lo anterior a un 20% de conversión.

Se puede observar que la presencia del promotor de Ni en los catalizadores de Mo aumentó la conversión y la actividad catalítica para los tres catalizadores soportados en materiales de titanía. En el caso del soporte de TiO₂-A, el valor en la conversión de DBT pasó de 24 % (catalizador de Mo/TiO₂-A) a 87 % (catalizador de NiMo/TiO₂-A) con la adición del promotor de Ni, un aumento casi en cuatro veces mayor. De igual manera para los catalizadores soportados en TiO₂-B, el valor

de la conversión aumento de 54 % (catalizador de Mo/TiO₂-B) a 90 % (catalizador de NiMo/TiO₂-B), un incremento de casi el doble. Por último, para el caso del soporte de TiO₂-R, el valor en la conversión de DBT creció de 39 % (catalizador de Mo/TiO₂-R) a 48 % (catalizador de NiMo/TiO₂-R), mostrando que en este soporte el incremento en la actividad de Mo al agregar el promotor de Ni fue moderado.

7.- Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron seis diferentes catalizadores soportados en tres diferentes materiales de titania (TiO_2 tipo anatasa, brookita y rutilo), a los cuales se les denominó: $\text{Mo/TiO}_2\text{-A}$, $\text{Mo/TiO}_2\text{-B}$ y $\text{Mo/TiO}_2\text{-R}$ para los catalizadores mono metálicos, y $\text{NiMo/TiO}_2\text{-A}$, $\text{NiMo/TiO}_2\text{-B}$ y $\text{NiMo/TiO}_2\text{-R}$ para los catalizadores bimetálicos. Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de los seis catalizadores en la reacción de HDS de la molécula modelo de dibenzotiofeno.
- La síntesis de los catalizadores de Mo y NiMo se llevó a cabo adecuadamente mediante la técnica de impregnación incipiente húmeda ya que las composiciones reales de MoO_3 y NiO en los catalizadores fueron cercanas a las cargas teóricas esperadas (MEB).
- La caracterización de las propiedades texturales determinó que tanto los soportes, como los catalizadores de Mo y NiMo, son materiales mesoporosos (fisisorción de N_2). El soporte que presentó una mayor área superficial fue el de titania tipo B (brookita), siendo también el soporte que presentó una mejor dispersión de las especies oxidadas de Mo y Ni sobre la superficie del mismo (MEB).
- Los materiales $\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-B}$ y $\text{TiO}_2\text{-R}$ corresponden a las tres diferentes fases de titania: anatasa, brookita y rutilo, respectivamente (DRX).
- Las técnicas de RTP y espectroscopia FT-Raman evidenciaron que los catalizadores soportados en los materiales de $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-B}$ tuvieron una mayor proporción de especies oxidadas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica, a diferencia de los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-R}$, los cuales mostraron una mayor cantidad de especies oxidadas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica.
- Los catalizadores que mostraron una mejor dispersión de la fase activa de MoS_2 fueron los soportados en el material $\text{TiO}_2\text{-B}$ (METAR).
- La evaluación catalítica en la reacción de HDS de DBT mostró que entre los catalizadores monometálicos el que tuvo la mayor actividad fue el de $\text{Mo/TiO}_2\text{-B}$. La misma tendencia se repitió para los catalizadores bimetálicos de NiMo donde el catalizador de $\text{NiMo/TiO}_2\text{-B}$ fue el de mayor actividad entre todos.
- En cuanto a la selectividad, el catalizador de Mo soportado en $\text{TiO}_2\text{-B}$ mostró una

capacidad similar para desulfurar la molécula de DBT por cualquier de las dos posibles rutas de reacción: HID o DSD, mientras que los catalizadores de Mo/TiO₂-A y Mo/TiO₂-R fueron de mayor preferencia por la ruta de HID. En cuanto a los catalizadores promovidos de NiMo, los tres catalizadores sintetizados mostraron una mayor preferencia por la ruta de DSD.

Anexo 1. Ecuaciones empleadas en la preparación de los catalizadores

- Método de impregnación por humedad incipiente:

$$\text{Vol. de poro} = \frac{\text{Vol. de impregnación [mL]}}{\text{Masa de incipiente [g]}}$$

- AFM y Ni(NO₃)₂ requerido para la composición de 12% peso MoO₃, 3% peso NiO₃ y 85% peso catalizador (base 1g de catalizador):

$$0.12g \text{ MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143g \text{ MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1825.25g \text{ (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.1408g \text{ AFM}$$

$$\frac{(0.1408g \text{ AFM})(\text{Masa de soporte [g]})}{0.85g \text{ soporte}} = \text{Masa de AFM a impregnar [g]}$$

- Preparación de 5 mL de disolución de AFM en agua destilada:

$$\frac{(\text{Masa de AFM para impregnar [g]})(5 \text{ mL})}{(\text{Vol. de impregnación del soporte [mL]})} = \text{Masa de AFM necesaria para disolución}$$

- Ni(NO₃)₂ necesario para impregnar los catalizadores:

$$\frac{(0.03g \text{ NiO})(\text{Masa de catalizador [g]})}{(0.97g \text{ catalizador})} = \text{Masa de NiO necesaria [g]}$$

$$\frac{(290.79g \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O})(\text{Masa de NiO necesaria [g]})}{74.7g \text{ NiO}} = \text{Masa de Ni(NO}_3)_2 \text{ necesaria [g]}$$

- Preparación de 5 mL de disolución de Ni(NO₃)₂ en agua destilada:

$$\frac{(\text{Masa de Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O})(5 \text{ mL})}{\text{Vol. de impregnación del catalizador [ml]}} = \text{Masa de Ni(NO}_3)_2 \text{ necesaria para disolución [g]}$$

- Preparación de 400 mL de disolución de 1300 ppm de DBT en hexadecano:

$$1300 \text{ ppm DBT} = \frac{1.1209g \text{ DBT}}{190 \text{ mL hexadecano}}$$

$$\frac{(1.1209g \text{ de DBT})(400 \text{ mL hexadecano})}{190 \text{ mL hexadecano}} = 2.3598g \text{ DBT necesarios}$$

- Cálculo de la conversión obtenida mediante datos de cromatógrafo:

$$\% \text{ conversión} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT} * F}{C_{DBT_0}} * 100$$

$$F = \frac{C_{HXD_0}}{C_{HXD}}$$

Anexo 2. Tarjetas de difracción de rayos X de polvos

Titanium Oxide	25.306	999*	1	0	1
	36.954	60	1	0	3
	37.80	188	0	0	4
Anatase, syn	38.570	72	1	1	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	48.039	246	2	0	0
	53.894	152	1	0	5
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 4.99	55.064	152	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	62.112	27	2	1	3
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)	62.692	113	2	0	4
	68.767	48	1	1	6
	70.291	52	2	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.067	5	1	0	7
a: 3.7848(3) b: c: 9.5124(12) A: C: 2.5133	75.055	79	2	1	5
α: β: γ: Z: 4 mp:	76.038	21	3	0	1
Ref: Ibid.	78.669	1	2	0	6
	80.756	4	0	0	8
	82.163	5	3	0	3
	82.680	39	2	2	4
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 202242	83.161	17	3	1	2

Peak height intensity. R-factor: 0.037. 02 Ti type. PSC: t112. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.26.

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

Figura A2.1 Tarjeta de difracción JCPDS 084-1285 correspondiente a titanía anatasa.

76-1936	Wavelength= 1.54060						C					
TiO2	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l		
Titanium Oxide	19.299	4	2	0	0	54.131	183	2	3	0		
	25.305	999*	2	1	0	54.306	112	1	3	1		
	25.635	758	1	1	1	55.142	260	4	2	1		
Brookite	30.748	896	2	1	1	55.639	46	5	1	1		
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	32.760	38	0	2	0	56.153	5	4	1	2		
	34.764	3	0	0	2	57.004	129	1	1	3		
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 1.63	36.151	228	1	0	2	57.587	15	3	2	2		
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	37.220	168	0	2	1	59.839	53	2	1	3		
Ref: Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral., 17, 77 (1979)	37.891	69	3	1	1	60.379	3	6	0	0		
	38.302	19	2	2	0	61.946	88	3	3	1		
	38.531	25	1	2	1	61.946		5	0	2		
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbcn (61)	39.174	38	4	0	0	62.967	14	6	1	0		
a: 9.191(4) b: 5.463(4) c: 5.157(4) A: 1.6824 C: 0.9440	39.853	43	1	1	2	63.283	64	1	3	2		
α: β: γ: Z: 8 mp:	40.065	141	2	0	2	63.570	86	5	2	1		
Ref: Ibid.	42.258	132	2	2	1	63.938	58	0	2	3		
	42.654	5	4	1	0	64.044	32	4	2	2		
	43.485	4	2	1	2	64.393	41	3	1	3		
	45.967	175	3	0	2	64.498	62	5	1	2		
Dx: 4.099 Dm: ICSD #: 036410	46.303	14	4	1	1	64.831	117	1	2	3		
	47.942	270	3	2	1	65.332	5	4	3	0		
	48.513	4	0	2	2	65.803	61	6	1	1		
	49.057	178	3	1	2	65.956	33	2	3	2		
Peak height intensity. Specimen from Binnatal, Switzerland.	49.579	24	1	2	2	67.471	2	2	2	3		
R-factor: 0.037. 02 Ti type. C.D. Cell: a=5.463, b=9.191,	51.963	26	4	2	0	68.116	1	4	3	1		
c=5.157, a/b=0.5944, c/b=0.5611, S.G.=Pcab(61). PSC: oP24.	52.681	1	2	2	2	68.668	52	0	4	0		
Structural reference: Meagher, E.P., Lager, G.A., Can.	53.363	8	4	0	2	70.293	65	3	3	2		
Mineral., 17, 77 (1979). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 258.94.												

Figura A2.2 Tarjeta de difracción JCPDS 076-1936 de titanía brookita.

TiO2	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.606	999*	1	1	0
	36.242	445	1	0	1
	39.438	66	2	0	0
Rutile, syn	41.444	167	1	1	1
	44.325	56	2	1	0
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	54.631	485	2	1	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 3.64	57.001	143	2	2	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	63.013	65	0	0	2
Ref: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986)	64.483	68	3	1	0
	65.916	4	2	2	1
	69.442	156	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	70.126	79	1	1	2
a: 4.566(1) b: c: 2.948(2) A: C: 0.6456	72.889	9	3	1	1
α : β : γ : Z: 2 mp:	74.929	2	3	2	0
Ref: Ibid.	76.932	18	2	0	2
	80.260	8	2	1	2
	82.907	34	3	2	1
	84.879	22	4	0	0
Dx: 4.317 Dm: ICSD #: 085492	88.147	7	4	1	0

Peak height intensity, R-factor: 0.066, PSC: tP6.
 Structural reference: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C
 (Amsterdam), 139, 333 (1986). Mwt: 79.90. Volume[CD]:
 61.46.



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

Figura A2.3 Tarjeta de difracción JCPDS 088-1172 de titania rutilo.

Anexo 3. Cálculo de la energía de band gap o energía de borde de absorción (E_g)

El valor de la energía de borde de absorción (E_g) de cada soporte se obtuvo a partir de la grafica XX, donde se trazó un ajuste lineal en la zona donde la pendiente es negativa. Con los valores de pendiente y ordenada al origen obtenidos se determina el valor de “ λ ”, el cual es el punto donde intercepta la línea de ajuste con el eje de las abscisas y, finalmente, sustituir este valor en la siguiente ecuación:

$$E_g(eV) = \frac{1242.37}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (\text{Ec. A3})$$

donde;

$$\lambda = \text{Longitud de onda (m)}$$

En la **Figura A3** se muestra un ejemplo de cálculo con el material $\text{TiO}_2\text{-A}$, donde se obtiene la recta: $y = -0.09x + 34.67$ mediante el ajuste lineal. Posteriormente se iguala a cero y se despeja el valor de “ x ” para obtener el valor de “ λ ”, el cual es de $\lambda = 385.22$. Finalmente se sustituye dicho valor en la ecuación A3, dando como resultado un valor de $E_g = 3.22$ eV.

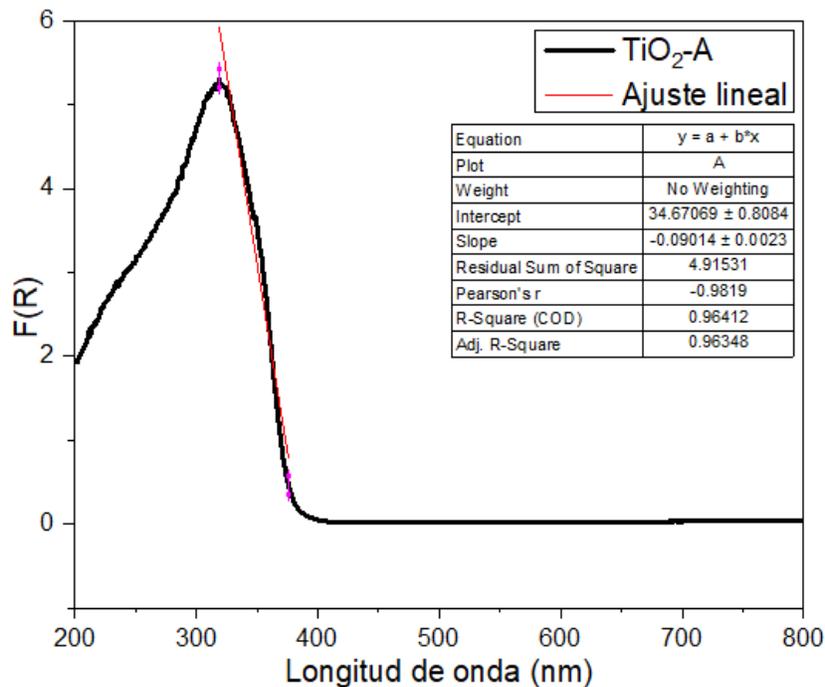


Figura A3. Cálculo de E_g para el material $\text{TiO}_2\text{-A}$.

Anexo 4. Cálculo de constantes de rapidez

Para determinar la constante de rapidez de reacción para cada catalizador se propusieron reacciones de pseudo-primer orden respecto al reactivo DBT, ya que la concentración de H_2 se encuentra en gran exceso con respecto a la concentración de DBT y se considera constante. La expresión para obtener la constante cinética queda de la siguiente manera:

$$-\ln(1 - X_{DBT}) = kt$$

donde “ X_{DBT} ” es la conversión de DBT, “ k ” es la constante cinética de pseudo-primer orden y “ t ” es el tiempo en horas. Al finalizar cada reacción se realizó la gráfica $[-\ln(1-X_{DBT})]$ vs t . Finalmente se realizó un ajuste lineal donde el valor de la pendiente representa el valor de “ k ”.

En la **Figura A4** se muestra un ejemplo de cálculo con el material NiMo/TiO₂-R, donde el valor de k_{DBT} obtenido es de $\approx 0.08 \text{ h}^{-1}$.

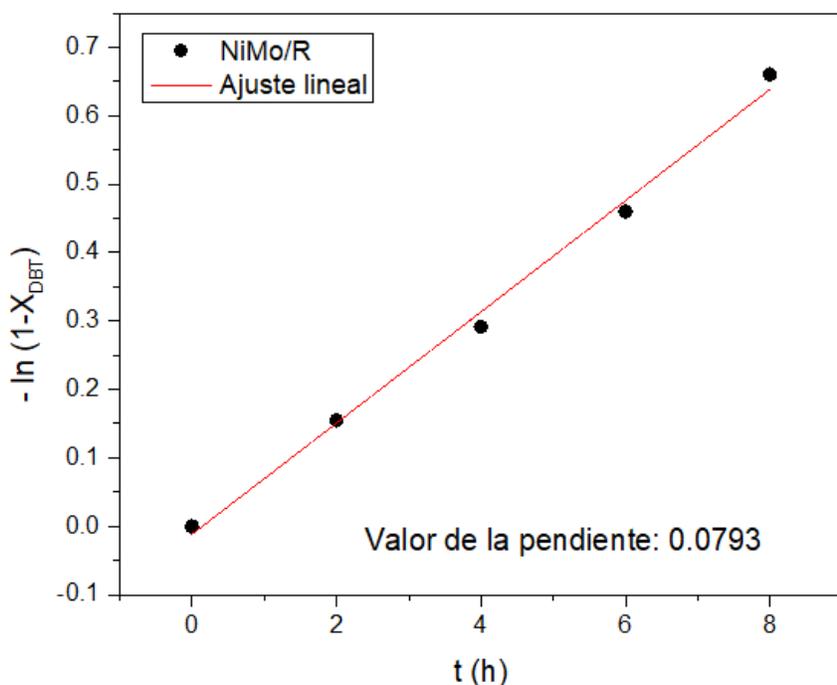


Figura A4. Cálculo de constante cinética de pseudo-primer orden para la reacción de HDS de DBT para el catalizador NiMo/TiO₂-R.

Referencias

- [1] Diario Oficial de la federación, (9 de junio 2015). *Acuerdo por el cual la Comisión Reguladora de Energía interpreta las definiciones de petroquímicos y petrolíferos, comprendidas en el artículo 4, fracciones XXVIII y XXIX, de la Ley de Hidrocarburos*, recuperado de:
https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5395730&fecha=09/06/2015#:~:text=Petrol%C3%ADferos%3A%20Productos%20que%20se%20obtienen,XXIX.
- [2] González, M. (2018). *Efecto de aluminio en catalizadores de NiMo soportados en Al-MCM-41 para la hidrodeshulfuración* (tesis de pregrado). UNAM, Facultad de Química, Ciudad de México.
- [3] Mendoza, J. A. (2015). *Desarrollo de nuevos catalizadores bi- y trimetalicos NiMo(W) soportados en SBA-15 para HDS profunda* (tesis de doctorado). UNAM, Facultad de Química, Ciudad de México.
- [4] Bravo, G. (2017). *Catalizadores NiMo/M~MCM-41 (M=Al, Ti, Zr y Nb) para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno* (tesis de pregrado). UNAM, Facultad de Química, Ciudad de México.
- [5] Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016.
- [6] A. Stanislaus, A. Marafi, and M.S. Rana. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* (153), 1-2 1-68.
- [7] Song C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today* (86), 2011-2063.
- [8] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida. (1997). Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. *Catal. Today* (39), 13-20.
- [9] M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catal. Today* (10), 489-505.
- [10] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson. (1998). Triblock Copolymer

Syntheses of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300 Angstroms Pores. *Science* (279), 548-552.

[11] E. Rosales, J. Aguayo, M. Macías, M. Aguayo, P. Ibarra, S. González. (2014).

Caracterización de soportes de aluminosilicatos ácidos elaborados en el laboratorio de química de superficies y análisis industrial de la Universidad Autónoma de Zacatecas para su posible utilización en la industria del petróleo. *Ciencias de la Ingeniería y Tecnología*, 273-276.

[12] S. Yoshinaka, K. Segawua. (1998). Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on TiO₂-Al₂O₃. *Catal. Today* (45), 293-298.

[13] Z. B. Wei. W. Yang, H. Zhang, T. Ren, Q. Xin, Z. Li. (1998). Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: Gen* 167, 39-48.

[14] H. Shimada. (2003). Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance. *Catal. Today* (86), 17-29.

[15] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix. (1989).

Hydrodesulphurization Activity and Characterization of Sulphided Molybdenum and Cobalt-Molybdenum Catalysts, Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts. *Appl. Catal.* (52), 211-224.

[16] (s.a.), (mayo-junio, 1998). *Los crudos mexicanos, sus características*. Recuperado de: <https://www.ineel.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>

[17] O. E. Franco, (2017). “*Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando catalizadores nanoestructurados de NiMoNb/MCM-41*” (tesis de pregrado). UNAM, Facultad de Química.

[18] C.I.E.P.E., (2017). *El mercado petrolero mundial. La evolución reciente del precio*. Universidad Nacional de San Martín. Escuela de Economía y Negocios. Recuperado de: <http://www.unsam.edu.ar/escuelas/economia/Ciepe/pdf/Informe%20Petroleo%20marzo%202017.pdf>

[19] PEMEX, (2021). *ANUARIO ESTADISTICO 2020*, Recuperado de:

https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/Anuario-Estadistico_2020.pdf

- [20] PEMEX, (s.f.). *Historia de Petróleos Mexicanos*. Recuperado de:
<https://www.pemex.com/acerca/historia/Paginas/petroleo-mexico.aspx>
- [21] PEMEX, (2020). *Volumen de las exportaciones de petróleo crudo*. Recuperado de
<https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>
- [22] PEMEX, (2020). *México. Estadísticas comerciales*. Recuperado de
<https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/volpetrolif.pdf>
- [23] PEMEX, (2022). *Estadísticas petroleras*. Recuperado de:
https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/evolumenpetro_esp.pdf
- [24] PEMEX, (2022). *México: Balanza comercial*, Recuperado de:
https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/ebalcomx_esp.pdf
- [25] (s.a.), (15/julio/2020). *Avanza rescate del Sistema Nacional de Refinación; se logrará la autosuficiencia energética; destaca presidente*. Recuperado de:
<https://lopezobrador.org.mx/2020/07/15/avanza-rescate-del-sistema-nacional-de-refinacion-se-lograra-la-autosuficiencia-energetica-destaca-presidente/>
- [26] C. S. Hsu, P. R. Robinson, (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing Volume 1*, Nueva York, EUA, Springer, pag. 15.
- [27] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
- [28] J. R. Anderson, M. Boudart, (1996). *CATALYSIS. Science and Technology Volume 11*, Springer, pag. 13.
- [29] D.D. Whitehurst, T. Isoda, A. Mochida. (1998). Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Adv. Cat.* (42), 345-471.
- [30] B.C. Gates, H. Topsøe. (1997). Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*, 16 (18), 3213-3217.
- [31] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix. (1989). Hydrodesulphurization Activity and Characterization of Sulphided Molybdenum and Cobalt-

Molybdenum Catalysts. Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts. *Applied Catalysts* (52), 211-224.

[32] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, (2004). The role of Titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: análisis of past and new evidences. *Catal. Today* (98), 19-30.

[33] S. Fuentes, G. Díaz, (1997). *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. CDMX, México, Fondo de cultura económica.

[34] Bowker M., (1998). *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Nueva York, Estados Unidos de América, Oxford Chemistry Primers.

[35] L. Y. Lizama, (2009). *Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración preparados a partir de heteropoliácidos soportados en SBA-15 modificado con Al, Zr, y Ti.* (tesis de maestría). UNAM, Facultad de Química, Ciudad de México.

[36] C. S. Hsu, P. R. Robinson, (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing Volume 1*, Nueva York, Estados Unidos de América, Springer.

[37] Gerhard E., Helmut K., Ferdi S., Jens W., (2008). *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS VOL. 1*, Weinheim, Alemania, Wiley-VCH.

[38] R. Prins, V.H.J De Beer, G.A. Somorjai. Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in CoMo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31:1-2, (1989) 1-41.

[39] G.G. Mancera, E. Noguez, (2006). *Principios de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*, CDMX, México, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM.

[40] Gregg, S. J., (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press

[41] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van deer Meer, A. M. van deer Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, (2001). The Relation Between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. *J. Catal.* (199), pag. 224-235.

[42] L. Torrente-Murciano, A.A. Lapkin, D. Chadwick., (2010). Synthesis of High Aspect Ration Titanate Nanotubes. *J. Mater. Chem.* (20), pag. 6484-6489.

- [43] B. C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves., (2011). Alkali Metal Intercalated Titanate Nanotubes: A Vibrational Spectroscopy Study. *Vibrat. Spectr*, pag. 183-187.
- [44] S. Mozia, E. Borowiak-Palén, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, (2010). Physico-Chemical Properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J. Phys. Chem. Solids (71)*, pag. 263-272.
- [45] D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcon, T. Klimova, J. Escobar-Aguilar, E. Rodriguez-Castellón, J.A. Cecilia, C. Morales-Ramirez, (2016). Catalytic Performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) Formulations in DBT Hydrodesulfurization. *Catal. Today (271)*, pag. 35-44.
- [46] G. Mestil, T.K.K. Srinivasan, (1998). Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. *Catal. Rev. (40)*, pag. 451-570.