



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Desarrollo de nuevos catalizadores
de NiMo/TiO₂ modificados con
carbono para la hidrosulfuración**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

JESSICA CRUCES LIRA

TUTOR

TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA



Ciudad Universitaria, CDMX

2023



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: Roquero Tejeda Pedro**

VOCAL: **Profesora: Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna**

SECRETARIO: **Profesor: Álvarez Maciel Carlos**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Aguayo Vallejo Juan Pablo**

2° SUPLENTE: **Profesora: Rodríguez Castañeda Ileana**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

SUSTENTANTE:

Cruces Lira Jessica

Agradecimientos

Agradecimientos institucionales por su participación y apoyo del presente trabajo:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la formación tanto científica como artística que me ha brindado y los maravillosos recuerdos que me llevaré toda la vida.

A la Facultad de Química por permitir mi desarrollo académico y profesional en sus instalaciones.

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

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

Agradecimientos personales:

A mi tutora, la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por su apoyo, dedicación y paciencia, por las nuevas oportunidades que me ha brindado y por compartir su experiencia y sabiduría para guiarme a lo largo de este camino.

A los miembros del jurado, Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, M en I. Carlos Álvarez Maciel, Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo y M. en I. Ileana Rodríguez Castañeda, por el tiempo dedicado a las acertadas observaciones de este trabajo de tesis.

A mi familia por brindarme el apoyo incondicional para poder cumplir mis sueños.

Agradecimientos por su asistencia técnica:

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

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

A Iván Molina (FQ-UNAM), Alejandro Suárez (FQ-UNAM) y Daniel Pérez (FQ-UNAM) por todas sus recomendaciones y apoyo pero especialmente por su paciencia infinita en la realización de este trabajo.

A la memoria de mi abuelita Leonila Garrido Luna y mi tía Judith Lira Garrido que siempre me acompañaron y consintieron, este triunfo también les pertenece.

Dedicatorias

A mi mamá Ruth Lira por quererme, amarme y apapacharme incondicionalmente, aunque a veces no lo merezca, por estar siempre a mi lado, apoyarme y darme todo por mí. Por aceptarme como soy y educarme para dar lo mejor de mí. Las palabras no me alcanzan para agradecerte mamá, este triunfo también es tuyo.

A mi papá Rubén Cruces por educarme con amor, cariño y disciplina, por guiarme hasta este punto de mi vida; de ahora en adelante, espero me sigas acompañando en las siguientes etapas de mi camino confiando en mí y en los valores que me has inculcado; este trabajo también es un reflejo de eso.

A mi hermano Rubén, por todo el apoyo y ejemplo; por los buenos momentos que hemos compartido y por patrocinar la música, sin la cual, esta tesis simplemente no habría podido ser concluida.

A mi maestra de piano, la maestra Sara Cedillo por enseñarme no solo acordes y piezas musicales sino constancia, disciplina y porque junto con mis padres, lograron inculcar en mí la fortaleza más importante que poseo, el no darme por vencida.

A mi tío Josué, tío Iván, tía Sandy, tío Felipe, tía Rosita y mi prima Thalía por siempre acompañarme y aconsejarme a lo largo de este camino y para mi primito Santi espero que algún día este sea un ejemplo de dedicación y esfuerzo.

A mis compis Vania, Gaby, Fernando, Carla, Noemi y Pepe por acompañarme en este camino, ser mis confidentes y regalarme todos los buenos momentos que pase durante la carrera, no sé a dónde nos lleve la vida ni que tan separados queden nuestros caminos pero sepan que en mí siempre encontraran una mano amiga.

A mis compañeros del laboratorio 222, Daniel, Alejandro, Iván, Héctor, Kalyd, Fernanda, Mónica, Carla, Marlene y Denisse gracias por todas las comidas y pláticas tan amenas en el laboratorio y en especial a Yousif por permitirme ser parte de tu camino en la investigación.

A todas las personas que estuvieron a lo largo de este camino, familiares, maestros, compañeros y amigos que por una u otra razón se fueron quedando en el camino.

Finalmente, a la música por siempre estar a mi lado, ayudarme a entenderme a mí misma y el mundo que me rodea. Yo también *vivo per lei*.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	6
2.1. Generalidades del petróleo	6
2.1.1. Composición elemental del petróleo	6
2.1.2. Composición molecular del petróleo	7
2.1.3. Clasificación del petróleo	9
2.2. Petróleo en México	10
2.2.1 Tipos de petróleo en México	11
2.3. Proceso de refinación	12
2.3.1. Hidrotratamiento	18
2.4. Hidrodesulfuración	19
2.4.1. El azufre en el petróleo	20
2.4.2. Mecanismo de hidrodesulfuración	25
2.5. Catalizadores para la HDS	28
2.5.1. Fases activas y promotores	30
2.5.2. Soportes	36
3. Objetivos	42
3.1. Objetivo general	42
3.2. Objetivos particulares	42
4. Procedimiento Experimental	43
4.1. Preparación de soportes	44
4.1.1. Preparación de nanotubos de titanía	44
4.1.2. Preparación de nanotubos de titanía adicionados con carbono	45
4.2. Preparación de los catalizadores sintetizados	46
4.3. Preparación del catalizador comercial	48

4.4. Caracterizaciones	49
4.4.1. Fisisorción de nitrógeno	49
4.4.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX-polvos).....	53
4.4.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	54
4.4.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	55
4.5. Evaluación catalítica	56
4.5.1 Activación de los catalizadores	56
4.5.2 Reacción de HDS de DBT.....	57
5. Resultados y discusión	59
5.1. Caracterización de soportes y catalizadores	59
5.1.1. Fisisorción de nitrógeno	59
5.1.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX-polvos).....	65
5.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	66
5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	69
5.2. Evaluación de la actividad catalítica.....	73
6. Conclusiones	79
7. Bibliografía.....	81
Anexo I. Método BET y BJH	89
Anexo II. Tarjetas cristalográficas	91
Anexo III. Cálculo de HRTEM	93
Anexo IV. Cálculos de la actividad catalítica	94

Índice de figuras

Figura 1. a) Fuentes de energía primaria a nivel mundial y b) consumo mundial de energía en Exajoules [4].	3
Figura 2. Ejemplos de hidrocarburos presentes en el petróleo.....	8
Figura 3. Ejemplos de no-hidrocarburos presentes en el petróleo.....	8
Figura 4. Consumo de energía primaria por combustible en México en 2019 [19].	11
Figura 5. Entradas y salidas de una refinería [23].	13
Figura 6. Esquema simplificado de una refinería [27].....	17
Figura 7. Compuestos azufrados presentes en el petróleo.	22
Figura 8. Relación del incremento en la dificultad para realizar HDS con respecto a la molécula [8].....	24
Figura 9. Esquema de reacción de la HDS de TF.....	26
Figura 10 Esquema de reacción de la HDS de BT.....	27
Figura 11.. Esquema de reacción de la HDS del DBT.....	27
Figura 12. Tendencia periódica de la actividad de sulfuros de metales de transición para la conversión de DBT de HDS [50].	31
Figura 13. Representación de los cristales de disulfuro de molibdeno (MoS_2) soportado en alúmina [51].....	32
Figura 14. Tipos de centros catalíticos a) desulfuración directa y b) hidrogenación [57] ..	34
Figura 15. Modelo Rim-Edge [58] y modelo Corner-Edge [59].....	35
Figura 16. Celda elemental de la anatasa, esferas azul átomos de Ti y esferas rojas átomos de O [62].....	38
Figura 17. Modelo esquemático de la formación de nanotubos de TiO_2 anatasa [68].	39
Figura 18. Diagrama general de los trabajos experimentales realizados.....	43
Figura 19. Autoclave montada durante la síntesis de los nanotubos de titania	44
Figura 20. Soportes calcinados.....	46
Figura 21. Catalizadores calcinados.	47

Figura 22. Catalizador comercial a) en presentación de pellets y b) catalizador dividido en tres tamaños de partículas.....	48
Figura 23. Tipo de poros [79].	50
Figura 24. Tipos de isothermas según la IUPAC [80].	51
Figura 25. Tipos de histéresis según la IUPAC [80].	52
Figura 26. Ilustración de la Ley de Bragg [84].	54
Figura 27. Reactor en forma de U con catalizador sulfurado.....	57
Figura 28. Montaje experimental para el sistema de reacción: A) Manómetro, B) Toma muestra, C) Manta de calentamiento, D) Recirculador de agua, E) Controlador de temperatura, F) Controlador del agitación.....	58
Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ correspondientes a los materiales sintetizados a) soportes y b) catalizadores.	60
Figura 30. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador comercial NM/A.....	60
Figura 31. Distribución de tamaño de poro de soportes de titanía a) adsorción y b) desorción.....	61
Figura 32. Distribución de tamaño de poro de catalizadores de titanía a) adsorción y b) desorción.....	62
Figura 33. Distribución de tamaño de poro del catalizador comercial a) adsorción y b) desorción.....	63
Figura 34. Patrones de difracción de rayos X de a) soportes y b) catalizadores.	65
Figura 35. Patrón de difracción de rayos X de polvos de NM/A.	66
Figura 36. Mapeos de SEM-EDX de los catalizadores.....	67
Figura 37. Micrografías de HRTEM de a) NM/NT, b) NM/T-C(1), c) NM/T-C(2), d) NM/T-C(4) y e) NM/A.....	70
Figura 38. Distribución del apilamiento de los cristales de MoS ₂	71
Figura 39. Distribución de la longitud de los cristales de MoS ₂	72
Figura 40. Mecanismo de reacción de HDS de DBT. DBT=dibenzotiofeno, BF=bifenilo, CHB=ciclohexilbenceno y DCH=diciclohexilo.....	74

Figura 41. Comparación de la conversión de DBT a) catalizadores soportados en titania y b) catalizador comercial con diferente tamaño de partícula.....	75
Figura 42. Composición de productos y reactivos obtenidos para NM/NT, NM/T-C(2) y NM/A-G.....	76

Índice de tablas

Tabla 1. Proporción de elementos en el crudo [1].	6
Tabla 2. Clasificación de petróleo crudo [15].	9
Tabla 3. Clasificación y características de crudos extraídos en México [20-22].	12
Tabla 4. Productos principales del petróleo crudo [1,24,25].	14
Tabla 5. Principales operaciones de una refinería [25].	15
Tabla 6. Condiciones de operación típicas para HDS [30].	21
Tabla 7. Distribución de compuestos azufrados en fracciones del petróleo [33].	23
Tabla 8. Metales más comúnmente utilizados en catalizadores para la reacción de HDS [52].	33
Tabla 9. Propiedades texturales típicas de catalizadores para HDS soportados en alúmina [61].	37
Tabla 10. Volumen de impregnación obtenido por catalizador.	47
Tabla 11. Nomenclatura utilizada para cada catalizador.	49
Tabla 12. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.....	64
Tabla 13. Composición química de los catalizadores.....	68
Tabla 14. Valores promedio de apilamiento y longitud de partículas de MoS ₂ en los catalizadores.	73
Tabla 15. Desempeño de los catalizadores de titana en la reacción de HDS de DBT... ..	77
Tabla 16. Desempeño del catalizador comercial en la reacción de HDS de DBT.....	78

Nomenclatura

API	American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DBT	Dimetildibenzotiofeno
D_{des}	Diámetro de poro de desorción
DCH	Diciclohexilo
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Desulfuración directa o hidrogenólisis
f_{Mo}	Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Ruta de hidrogenación
HID/DSD	Relación entre las rutas de desulfuración

HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés: High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
S_{BET}	Área superficial calculada por el método BET (m ² /g)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S_g	Gravedad específica
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TiO₂	Dióxido de titanio
V_P	Volumen total de poro (cm ³ /g)
γ-Al₂O₃	Gama alúmina
ρ	Densidad
Φ	Tamaño de poro

1.Introducción

El término petróleo proviene de las palabras en latín *petra* (piedra, roca) y *óleum* (aceite), por lo que significa “aceite de roca”, y se utiliza para referirse a los hidrocarburos que se encuentran en rocas sedimentarias, los cuales pueden encontrarse en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos [1].

El también llamado “oro negro” es una de las principales fuentes de energía a nivel mundial y ha adquirido un papel crucial tanto en la economía como en la sociedad. Su uso intensivo en la industria, transporte y electricidad (ya sea como energía o materia prima) ha permitido avances industriales y generación de nuevos empleos hasta modificar nuestro modo de vida a lo que conocemos hoy en día.

La teoría más aceptada del origen de la formación del petróleo es la denominada “teoría orgánica”, la cual supone que este combustible es creado a partir de materia orgánica, ya sea de origen vegetal o animal, que fue sepultada en una cuenca sedimentaria en medios acuáticos. Posteriormente la materia orgánica sufre transformaciones debido a la acción de microorganismos anaerobios y el efecto de las altas temperaturas que conducen a reacciones de ruptura cuyos productos finales son los hidrocarburos.

El petróleo y sus derivados han sido utilizados desde la antigüedad. Diferentes culturas como los egipcios, sumerios y romanos usaron esta materia prima como material de construcción de carreteras, impermeabilizante o como pintura. Inclusive, los griegos lo utilizaron como arma en lo que fue conocido como “fuego griego” [2]. La explotación del material en esos tiempos fue en su mayor parte oportunista y sujeta a filtraciones superficiales naturales.

Fue hasta el siglo XIX que la industria petrolera moderna nació con avances tecnológicos desarrollados en diferentes partes del mundo como Estados Unidos, Rusia, Rumania y Canadá. Sin embargo, el primer pozo de petróleo moderno fue

creado en 1859 por Edwin Drake cerca de Titusville, Pensilvania. El interés por el petróleo de ese momento era su uso como alternativa al aceite de ballenas en las lámparas [3].

La producción del petróleo en grandes cantidades fue impulsada por la invención y posterior producción en masa del automóvil en el siglo XX. En 1900 había 8000 automóviles en circulación en Estados Unidos, en 1940 había 36 millones de automóviles en todo el mundo y para 2013 ya había 1200 millones de automóviles [3]. Como es de anticiparse, el uso principal de gasolina y otros combustibles se centró principalmente en el transporte.

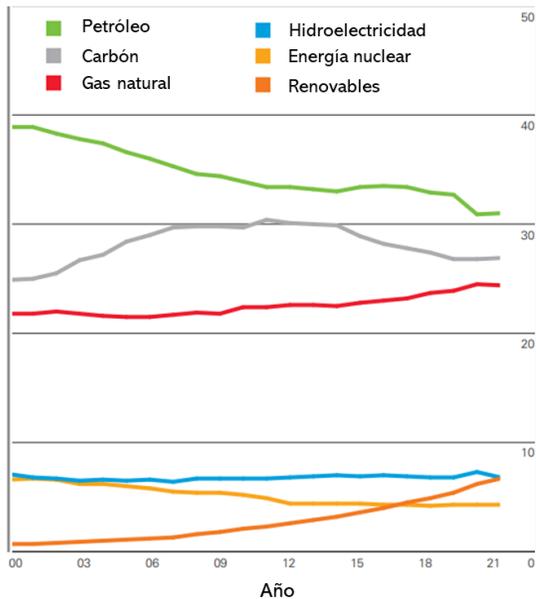
Actualmente, el petróleo es la principal fuente de energía primaria; a pesar de los enormes esfuerzos en la creación de tecnologías para la producción de energías más amigables con el medio ambiente como lo son la eólica, solar e hidráulica.

La distribución de fuentes de energía primaria en el periodo comprendido entre 2000-2021 se muestra en la figura 1.a donde se observa que, a pesar del incremento constante de las energías de fuente renovable, es el petróleo, el carbón y el gas natural los que sostienen la demanda mundial de energía.

En la figura 1.b se muestra el consumo mundial de energía, siendo notorio que en el 2020 hubo un pico a la baja debido a la pandemia de COVID-19 mientras que en el 2021 el sistema energético se recuperaba a medida que la economía mundial también lo hacía [4].

En vista de que el consumo del petróleo como energético no desaparecerá inmediatamente aunado a la creciente disminución de los yacimientos de crudos medianos, se ha encontrado un amplio interés por aprovechar las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados existentes en México. El petróleo mexicano contiene grandes cantidades de metales que son difíciles de remover, por lo tanto, es importante buscar alternativas para disminuir su impacto ambiental pero al mismo tiempo pueda cumplir su demanda mundial.

a) Contribución de energía primaria a nivel mundial



b) Consumo mundial de energía

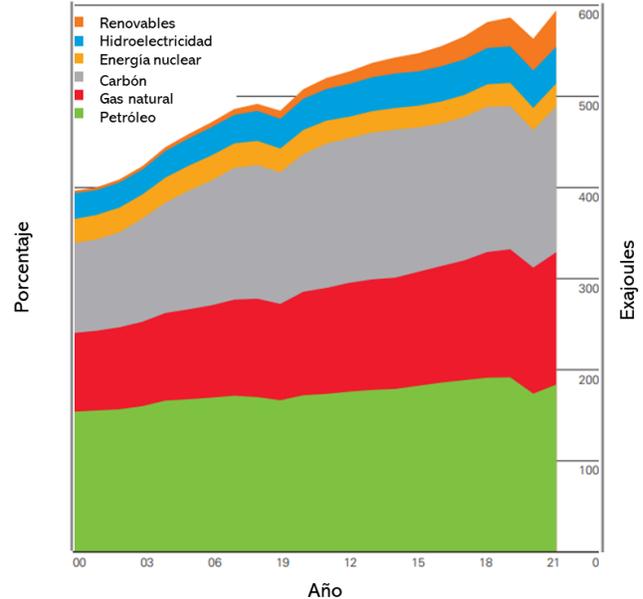
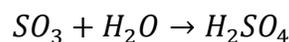
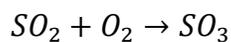


Figura 1. a) Fuentes de energía primaria a nivel mundial y b) consumo mundial de energía en Exajoules [4].

No obstante, la industria del petróleo está íntimamente asociada con riesgos ambientales. Una de las mayores preocupaciones ambientales mundiales con las que nos encontramos cuando utilizamos combustibles fósiles están relacionadas con las emisiones de óxidos de azufre SO_x y nitrógeno NO_x ($x=2,3$) que son liberadas a la atmósfera por la combustión de éstas en los motores de los vehículos cuyos combustibles son derivados del petróleo.

El SO_2 que se libera a la atmósfera es fotocatalizado a SO_3 ; posteriormente reacciona con el agua atmosférica y forma H_2SO_4 que cuando se combina con HNO_3 , procedente de los óxidos de nitrógeno, causan una precipitación ácida también conocida como “lluvia ácida” la cual tiene impactos devastadores sobre el medio ambiente como dañar la calidad del aire, contribuir con la acidificación del suelo y cuerpos de agua, además del efecto sobre la salud humana, animal y vegetal [5].



La industria también se ve afectada por la presencia de compuestos azufrados en el crudo, ya que éstos reaccionan con las superficies metálicas provocando la corrosión de tuberías, tanques de almacenamiento y bombas que no sólo logra disminuir su tiempo de vida promedio, sino que también aumenta el costo de mantenimiento y reparación de estos equipos.

Aunado a lo anterior, el azufre presente en los combustibles envenena los catalizadores utilizados en varios procesos de refinación; así como los convertidores catalíticos de los vehículos, los cuales tienden a ser caros debido a que contienen metales nobles (Pt, Pd, Rh) [6].

Debido a todas estas implicaciones, a nivel internacional se implementaron nuevas regulaciones para la gasolina y el diesel. En México se implementó la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece las especificaciones que deben cumplir los combustibles fósiles que se comercializan en el país y que limita el contenido de azufre a 15 ppm [7].

Para lograr obtener combustibles que cumplan con la norma, se analizaron diversas alternativas para realizar una hidrosulfuración (HDS) más profunda, es decir mejorar la eficiencia del proceso mediante el cual se remueve azufre del crudo en una refinería.

- i. Aumentar la temperatura es una opción que se puede adaptar a las instalaciones originales de las refinerías dado que no requiere de inversión de capital, sin embargo, reduce la vida útil del catalizador por lo que se aumentarían los costos de operación de la planta.
- ii. Aumentar la presión de H_2 es otra alternativa en la cual no se modifica el esquema de procesamiento, pero su efecto resulta ser pobre en comparación con el aumento de temperatura y no se puede sobrepasar la presión máxima a la que el reactor fue diseñado.
- iii. Implementar en el proceso un segundo reactor que permita aumentar el tiempo de residencia. El problema fundamental de esta alternativa es debido a una inversión de capital no sólo por las instalaciones del nuevo reactor sino también por la modificación de las líneas de proceso.

- iv. Diseñar nuevos esquemas de procesamiento en los cuales, desde que se diseña la planta se tenga la seguridad de cumplir con las normas actuales, sin embargo se requeriría de un capital de inversión inicial, terreno, permisos, gasoductos, entre muchos otros requisitos.

- v. Formular nuevos catalizadores más activos que los convencionalmente utilizados. Esta solución permitiría el uso de las refinerías tal y como se usan normalmente, pero al mismo tiempo se cumplirían las normas oficiales del contenido de azufre en los combustibles fósiles.
Mejorar la actividad de los catalizadores se puede lograr de diferentes maneras [8]:
 - a) Modificar la fase activa (Mo, W, etc.) o el promotor (Ni, Co, etc.)
 - b) Usar aditivos o promotores adicionales a los catalizadores convencionales (P, B, etc.)
 - c) Incorporando un metal noble (Pt, Pd, etc)
 - d) Modificar el procedimiento experimental usando un precursor diferente o cambiando la secuencia del procedimiento
 - e) El uso de nuevos soportes como titania y carbono

Después de analizar las alternativas, se determinó que la mejor opción era el estudio de nuevos catalizadores por lo que se crearon nuevas líneas de investigación que buscan encontrar nuevos materiales catalíticos.

Recientemente, se han acumulado estudios relacionados con el estudio de nuevos soportes más activos que el convencionalmente utilizado que es la γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), estos nuevos soportes son la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones, etc [9-13].

En este trabajo de tesis se propuso estudiar nuevos catalizadores de NiMo soportados en materiales de titania modificados con diferentes cargas de carbono. Para medir el desempeño de los catalizadores sintetizados, éstos fueron comparados con un catalizador comercial de NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

2. Marco Teórico

2.1. Generalidades del petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos con diferente relación entre átomos de carbono e hidrógeno que puede contener compuestos con heteroátomos como azufre, oxígeno, nitrógeno y algunos metales pesados; la composición y concentración del crudo depende del yacimiento del cual se esté extrayendo.

2.1.1. Composición elemental del petróleo

Respecto a su composición, se puede decir que el contenido de carbono se mantiene razonablemente constante ya que es el contenido de hidrógeno y de los heteroátomos los responsables de las diferencias entre el petróleo de diferentes procedencias.

Con algunas excepciones, las proporciones de los elementos que forman al crudo varían entre límites bastante cerrados como se muestra en la *tabla 1*. Estos rangos se mantienen sin importar la procedencia del crudo lo cual denota una cualidad muy interesante debido a que las propiedades físicas varían drásticamente dependiendo de si son crudos livianos o pesados [1].

Tabla 1. Proporción de elementos en el crudo [1].

Elementos	% Peso
Carbono	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.05-6.0
Metales (Ni y V)	<1000 ppm

2.1.2. Composición molecular del petróleo

Los compuestos presentes en el petróleo pueden ser divididos en dos grandes grupos: los hidrocarburos y los no-hidrocarburos, estos últimos son aquellos que tienen algún heteroátomo en su estructura.

Primeramente, los hidrocarburos se pueden dividir en dos grandes clases: alifáticos y aromáticos; los alifáticos están divididos a su vez en alcanos, isoalcanos y cicloalcanos también llamados en términos de la industria del petróleo como parafinas, isoparafinas y naftenos respectivamente [1]. La clasificación esquemática se muestra en la figura 2.

Los alcanos son cadenas lineales de hidrocarburos completamente saturados que cumplen con la regla de (C_nH_{2n+2}) , ej. propano y n-pentano; los isoalcanos son alcanos que tienen ramificaciones, ej. isobutano y 2,3-dimetilbutano. Por último, los cicloalcanos son alcanos cíclicos saturados que pueden tener uno o varios anillos, ej. ciclopentano y ciclohexano.

Los aromáticos son compuestos cíclicos cuya molécula es plana y comúnmente contiene 6 átomos de carbono que están unidos por enlaces π conjugados; suelen ser menos comunes que los alifáticos pero son los componentes más tóxicos del crudo [14], ej. benceno y antraceno.

Por su parte, a los no-hidrocarburos podemos dividirlos en cuatro grandes grupos: los compuestos azufrados, oxigenados, nitrogenados y metaloporfirinas [14]. Estos compuestos son considerados como impurezas y son retirados en los procesos de refinación. En la figura 3 se observan algunos ejemplos de estos compuestos.

Los compuestos azufrados son los más importantes debido a su gran efecto negativo en la salud humana, su impacto ambiental, y en el proceso de refinación; estos compuestos se tratarán a mayor profundidad más adelante.

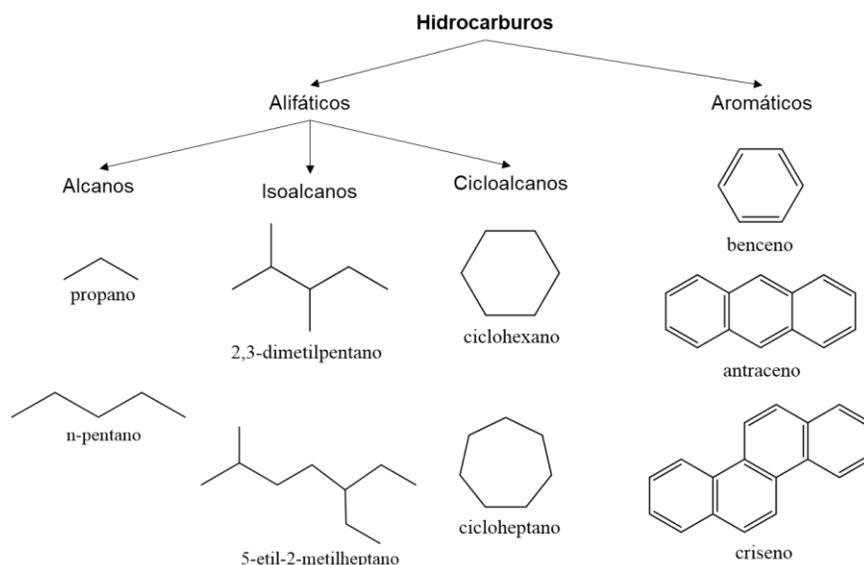


Figura 2. Ejemplos de hidrocarburos presentes en el petróleo

Los compuestos que contienen nitrógeno pueden aparecer como piridinas, acridinas, pirroles y sus derivados; los oxigenados suelen estar presentes en formas más polares como fenoles y ácidos carboxílicos, mientras que las metaloporfirinas son compuestos que contienen las trazas de los metales (Ni y V) [1,14].

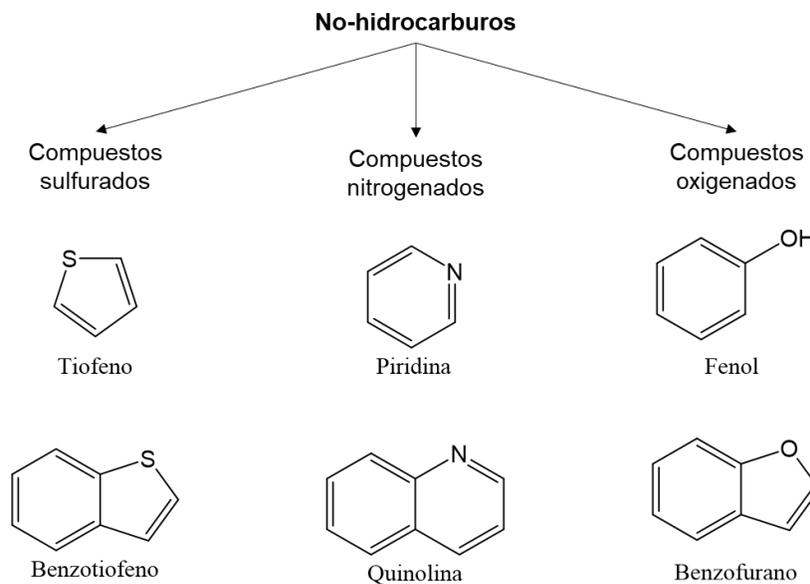


Figura 3. Ejemplos de no-hidrocarburos presentes en el petróleo.

De manera simple podemos definir al petróleo como una mezcla compleja de hidrocarburos, compuestos nitrogenados, oxigenados y azufrados con una menor proporción de compuestos metálicos. Sin embargo, esta definición resulta ser insuficiente para describir correctamente el comportamiento, y lo que es aún más importante, el tratamiento y proceso de refinado que requiere cada alimentación de petróleo.

2.1.3. Clasificación del petróleo

El petróleo se puede clasificar según su densidad o su punto de ebullición; si el petróleo tiene una mayor proporción de compuestos con bajo punto de ebullición se les considera crudos ligeros, por su parte, si se tiene una mayor proporción de compuestos con altos puntos de ebullición son crudos pesados.

Sin embargo, la clasificación más detallada es la del American Petroleum Institute, mejor conocido por las siglas API, la cual divide el petróleo en 4 clases dependiendo de sus grados API, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de petróleo crudo [15].

Tipo de crudo	° API
Ligero	>31.1
Mediano	22.3-31.1
Pesado	10.0-22.3
Extrapesado	<10.0

Los grados API o la gravedad API es una expresión de la densidad de un crudo en una escala expandida e inversa a la gravedad específica, indica qué tan liviano o pesado será el petróleo con respecto al agua [16]. Su relación con la gravedad específica (Sg) se expresa en la ecuación 1:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Sg} - 131.5 \quad (\text{Ecuación 1})$$

La gravedad específica es la razón entre la densidad de una sustancia y la de una sustancia de referencia, que en el caso de líquidos se ocupa el agua, cuidando que ambas densidades deben de estar a la misma temperatura; usualmente se toma a 60 °F (15.6 °C). La gravedad se calcula como se muestra en la ecuación 2:

$$Sg = \frac{\rho_{sustancia}^{60\text{ }^{\circ}F}}{\rho_{agua}^{60\text{ }^{\circ}F}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Otra clasificación sumamente utilizada es clasificar al petróleo con base en su contenido de azufre, se le conoce como crudos dulces si su concentración en porcentaje masa de sulfuro es menor del 1.0%; a los que superan estos porcentajes se les conoce como crudos amargos.

Es bien conocido que el precio otorgado al petróleo depende de su concentración de sulfuro y sus grados API, mientras que los crudos ligeros y medianos dulces se encuentran mayormente en Europa, Asia y África; en países como Canadá, Venezuela y México se encuentran crudos pesados y extrapesados [15].

2.2. Petróleo en México

La producción a gran escala de petróleo en México comenzó en 1911, sin embargo, tomó mayor relevancia en el periodo comprendido durante la Primera Guerra Mundial (1914-1918) debido a la localización del yacimiento conocido como Faja de Oro en la Huasteca Veracruzana [17]. La gran producción continuó durante las siguientes décadas por parte de compañías extranjeras hasta la expropiación petrolera en 1938. En manos de Petróleos Mexicanos (Pemex), se encontraron nuevas reservas en Tabasco, Chiapas y Campeche con lo que México se convirtió en un importante exportador mundial.

Sin embargo, a partir del siglo XXI, las reservas de Campeche disminuyeron y al no tener la experiencia técnica para perforar nuevas reservas en aguas profundas del Golfo de México, la producción de barriles disminuyó drásticamente hasta convertir a Pemex en una empresa petrolera no rentable [18]. A pesar de todo,

en 2019 México era el cuarto productor más grande de petróleo en América después de Estados Unidos, Canadá y Brasil.

A nivel nacional, el petróleo tiene un papel crucial ya que representa el 43% del total de las fuentes de energía primaria (figura 4), por no mencionar su gran papel en la economía mexicana [19]. Es importante destacar el pequeño papel que tienen la energía de fuente renovable, nuclear e hidroeléctrica en su aportación como energía primaria en el país que llega a ser apenas del 8%. A modo de resumen, México depende del petróleo y del gas natural para abastecer su demanda de energía.

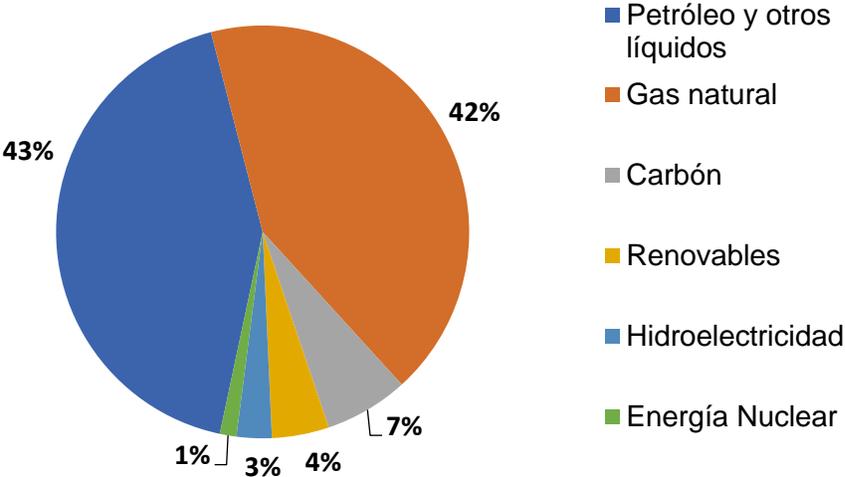


Figura 4. Consumo de energía primaria por combustible en México en 2019 [19].

2.2.1 Tipos de petróleo en México

En México, se extraen principalmente 3 diferentes tipos de crudo comercial: el Maya, Olmeca e Istmo; los cuales a su vez se clasifican, como ya se mencionó anteriormente, por sus características y por sus grados API, los cuales se condensan en la tabla 3:

- **Crudo Maya:** es considerado como crudo pesado y amargo, debido a ello otorga menores rendimientos al diesel y la gasolina en los procesos de refinación.

- **Crudo Istmo:** es un crudo ligero aunque amargo, a pesar de ello se puede obtener buenos rendimientos de gasolina y destilados intermedios como diesel y keroseno.
- **Crudo Olmeca:** es el crudo más ligero que podemos encontrar en México aunque sea amargo, sin embargo es un buen productor de petroquímicos.

Existen otros tipos de crudo, como el Altamira, pero usualmente se les mezcla con los anteriormente mencionados para su comercialización.

En cuestión de cantidad, el crudo Maya representa más de la mitad de la producción de crudo en el país. Debido a las características previamente mencionadas, nos enfrentamos al hecho de trabajar con crudos sumamente amargos y en su mayoría pesados; por lo tanto, deben ser tratados mediante un proceso de refinación para generar un producto final que sea de alto valor agregado.

Tabla 3. Clasificación y características de crudos extraídos en México [20-22].

Crudo	Clasificación	° API	Azufre (% peso)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
Maya	Pesado	21-22	3.4-3.8	304.99	60.88
Istmo	Ligero	32-33	1.8	102.16	18.77
Olmeca	Ligero	38-39	0.73-0.95	4.35	0.72

2.3. Proceso de refinación

El proceso de refinación es sumamente necesario debido a que el petróleo crudo extraído de un pozo petrolero no tiene valor comercial significativo, por lo que debe pasar por un acondicionamiento que lo transforme en productos de alto valor agregado que puedan ser consumidos por los nacionales o en su defecto, que se vendan al extranjero.

Una refinería es una planta industrial que produce combustibles y productos químicos, su materia prima es el petróleo crudo que es transformado en gasolina, nafta, combustóleos, gas licuado de petróleo, entre otros; además produce subproductos con valor comercial como el azufre. Para realizar las operaciones

necesarias se requiere de comprar o generar servicios auxiliares (electricidad, agua, aire), sustancias (hidrógeno y nitrógeno), y materiales (catalizadores); véase la figura 5. Como en la mayoría de las industrias, se generan residuos los cuales deben estar tratados para no causar problemas ambientales.

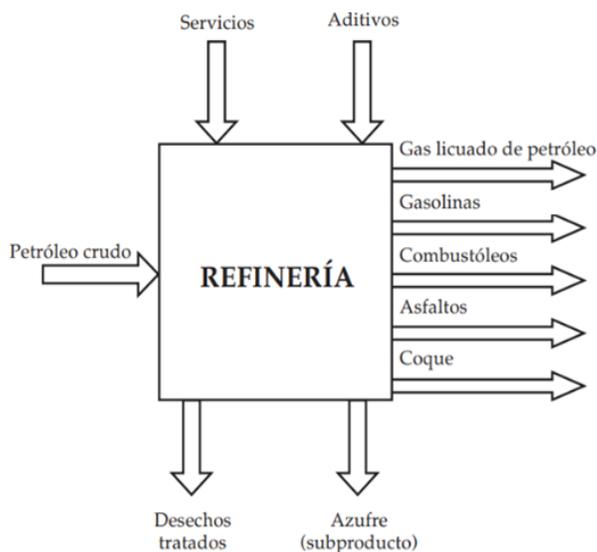


Figura 5. Entradas y salidas de una refinería [23].

Hoy en día, sabemos que el petróleo crudo es una materia prima sumamente versátil, a partir de éste se pueden hacer no sólo combustibles, que es el producto más reconocido, sino que también se generan productos químicos, lubricantes y asfaltos; la información del rango en el número de carbonos que componen los hidrocarburos de esos productos, así como sus usos principales se observa a continuación en la tabla 4.

La gasolina es el producto más importante de las refinerías debido a su uso previamente mencionado; el número de octano suele ser un factor importante ya que hace referencia a la capacidad antidetonante de la gasolina. A mayor proporción de moléculas ramificadas, mayor será el octanaje y se tendrá un mejor control sobre la combustión dentro de un motor, logrando el aprovechamiento máximo de la energía liberada [26]. Sin embargo existen moléculas que pueden aumentar el octanaje a las que se les llama aditivos.

Tabla 4. Productos principales del petróleo crudo [1,24,25].

Producto	Límite inferior de carbonos	Límite superior de carbonos	Usos principales
Gas natural	C_1	C_4	Combustible de uso doméstico
Gas licuado de petróleo	C_3	C_4	Combustible de uso doméstico
Nafta	C_5	C_{17}	Disolventes y diluyentes, materias primas para la industria química
Gasolina	C_4	C_{12}	Combustible para motores de combustión interna con ignición de chispa eléctrica
Queroseno	C_8	C_{18}	Alumbrado, calefacción, combustible para cohetes espaciales
Diesel	C_8	C_{18}	Combustible de camiones de carga, autobuses, maquinaria
Combustible de turbina de aviación	C_8	C_{16}	Combustible especial para aeronaves
Fuel residual	C_{12}	$> C_{20}$	Combustible industrial
Aceite lubricante	$> C_{20}$		Lubricantes para motores, máquinas y turbinas
Ceras	C_{17}	$> C_{20}$	Velas, industria farmacéutica, alimenticia y del caucho
Asfalto	$> C_{20}$		Pavimentación de carreteras e impermeabilizantes
Coque	$> C_{50}$		Electrodos y combustible

Inicialmente, se utilizaban aditivos con plomo para mejorar el octanaje, sin embargo, estos ya no se utilizan; actualmente se usan compuestos oxigenados

como el metil-terbutiléter (MTBE), etil-terbutiléter (ETBE), y el teramil-metiléter (TAME).

En sus inicios, la refinación del petróleo era de un solo proceso, ya que sólo se utilizaba para producir queroseno, por lo que sólo era requerida una destilación simple. Conforme se encontraron usos para el resto de los diferentes productos derivados del petróleo, las operaciones necesarias también fueron evolucionando hasta formar un complejo paisaje de equipos, sistemas y operaciones unitarias que en conjunto conocemos como refinería. Las principales operaciones se describen de manera puntual en la tabla 5.

Tabla 5. Principales operaciones de una refinería [25].

Proceso	Acción	Método	Finalidad
Procesos de fraccionamiento			
Destilación atmosférica	Separación	Térmico	Separar fracciones
Destilación al vacío	Separación	Térmico	Separar sin craqueo
Proceso de conversión-Descomposición			
Craqueo catalítico	Alteración	Catalítico	Mejorar gasolina
Coquización	Polimerización	Térmico	Convertir residuos de vacío
Ruptura de viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir la viscosidad
Proceso de conversión-Unificación			
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir olefinas e isoparafinas
Proceso de conversión-Alteración/rectificación			
Reformado catalítico	Alteración/deshidrogenación	Catalítico	Mejorar nafta de bajo índice de octano
Isomerización	Rectificación	Catalítico	Convertir cadena recta en ramificada
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Eliminar impurezas/saturar hidrocarburos

El petróleo puede presentarse en fase líquida o gaseosa y es posible separarlas en diferentes fracciones debido a la diferencia en su punto de ebullición en una columna de destilación; si el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica se le denomina destilación atmosférica.

Los productos de esta primera separación se dividen en tres: las fracciones más ligeras (gases y naftas), las intermedias (nafta pesada y gasóleos) y las pesadas (residuo). Estas últimas pasan por una segunda separación con una torre de destilación al vacío con las cuales se extrae más gasóleo (conocido por esta razón como “gasóleo de vacío”).

Después de la destilación, las corrientes pasan por distintos procesos de conversión (descomposición, unificación o alteración) dependiendo de las características y propiedades que deba de tener el producto final de alto valor agregado. El esquema de una refinería se presenta en la figura 6; la cual representa la planta de manera profundamente simplificada haciendo mención sólo de las operaciones principales excluyendo servicios auxiliares, lazos de control, racks de tuberías, tanques de almacenamiento entre muchos otros componentes que conforman a una refinería.

Es preciso destacar que entre más pesado es el crudo se requiere de mayores procesos de refinado; dicha relación se ve reflejada directamente en el costo de producción del petróleo. Asimismo, los impactos negativos en el ambiente y en la salud humana provocados por los contaminantes presentes en el crudo pesado ha conducido a la implementación de nuevas normas que limiten el contenido de contaminantes.

Por mucho tiempo, se buscó explotar los yacimientos de crudos ligeros, sin embargo, con la disminución de éstos nos encontramos en la necesidad de afrontar los retos que conlleva explotar los crudos pesados.

Como respuesta a estos nuevos retos, resulta natural la investigación de soluciones que permitan alcanzar una mayor eficiencia en los procesos de refinado poniendo énfasis en el hidrotreamiento; ya que se busca dirigir los esfuerzos a los

problemas de los crudos nacionales, los cuales destacan por ser crudos pesados y amargos.

En México contamos con 6 refinерías: Minatitlán, Cadereyta, Madero, Salamanca, Salina Cruz y Tula además de la refinерía Olmeca que se encuentra en Dos Bocas, Tabasco que aún no está en funcionamiento. Estas refinерías disponibles cuentan con los procesos de destilación atmosférica, destilación al vacío, reformación de naftas, hidrotratamiento de residuales, alquilación e isomerización, pero sólo Cadereyta, Madero y Minatitlán cuentan con las instalaciones para el proceso de coquización [28].

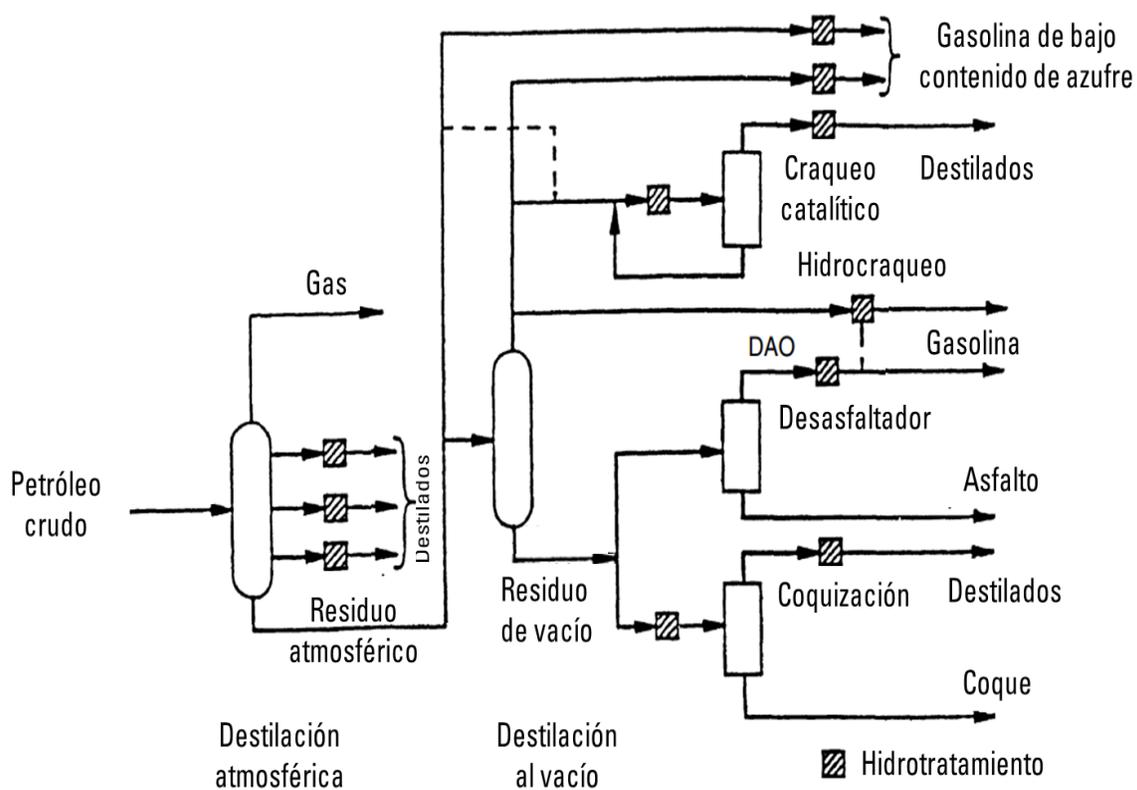


Figura 6. Esquema simplificado de una refinera [27].

2.3.1. Hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento han sido usados en la industria del petróleo desde hace más de 60 años, pertenecen a la clasificación de los hidroprocesos no-destructivos debido a que estos se llevan a cabo sin que el crudo tenga una alteración perceptible en su punto de ebullición.

Como su nombre lo indica, el hidrotratamiento (HDT) se refiere a procesos en los que se llevan a cabo reacciones de hidrogenación en condiciones de temperatura y presión específicas en presencia de un catalizador.

Las principales finalidades del HDT se enumeran a continuación:

1. Remover heteroátomos (S, O, N, V, Ni, etc.) de las moléculas orgánicas que los contienen.
2. Mejorar la calidad del producto incrementando el contenido de hidrógeno en la materia prima.
3. Preparar las corrientes de alimentación para procesos posteriores.

Existen múltiples razones para eliminar estas impurezas de las fracciones del petróleo como la protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores, cumplimiento de especificaciones y olores de los productos finales, disminución o eliminación de daños causados por la corrosión en los procesos de refinado e incremento en la estabilidad de la gasolina.

La aparición de estas impurezas varía con respecto al peso molecular de las fracciones del crudo; mientras que las fracciones con bajo peso molecular como nafta, gasolina y destilados medios, contienen compuestos con azufre, nitrógeno y oxígeno; las fracciones con alto peso molecular (residuos atmosféricos y de vacío) tienen estas mismas impurezas en mayor concentración y compuestos con metales [29]. Como consecuencia a esta tendencia, es lógico que los parámetros de

operación (temperatura y presión) sean más agresivos entre mayor sea el rango de ebullición de la materia prima.

Las operaciones de HDT están divididas según el heteroátomo que se quiera remover:

- Hidrodesulfuración (HDS): operación cuyo objetivo es la remoción de compuestos de azufre.
- Hidrodesnitrogenación (HDN): eliminación de nitrógeno motivado por los efectos negativos sobre la estabilidad del petróleo durante su almacenaje.
- Hidrodesoxigenación (HDO): busca retirar compuestos con presencia de oxígeno ya que pueden causar problemas de corrosión en las tuberías de transporte o tanques de almacenamiento.
- Hidrodesmetalización (HDM): eliminación de los metales vanadio y níquel, los cuales son venenos muy potentes para los demás catalizadores.
- Hidrogenación de aromáticos (HDA): proceso que busca reducir el contenido de compuestos aromáticos.

En general, la dificultad de las operaciones sigue la tendencia: HDO>HDN>HDS>HDM.

2.4. Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es un proceso que se ha llevado a cabo en las plantas de tratamiento de petróleo desde hace más de 80 años y es el único tratamiento en las refinerías usado para desulfurar los crudos. La HDS es una de las operaciones industriales más importantes para reducir y regular el contenido de azufre en combustibles fósiles.

De forma breve, el proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: la corriente de proceso a desulfurar entra a un reactor con hidrógeno en condiciones de alta temperatura y presión parcial; aunado a estas condiciones, el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador activo. Como resultado de la reacción, el azufre contenido en las moléculas orgánicas se convierte en H_2S , para su posterior separación en la corriente de gases de combustión.

Los procesos de HDS convencionales suelen operar a temperaturas entre $300-450^{\circ}C$ y presiones en un intervalo entre 30-300 psia, sin embargo, son las propiedades de la alimentación, su contenido de azufre y el grado de desulfuración requerido los puntos a tomar en cuenta para determinar la temperatura y presión de operación. Los catalizadores comúnmente utilizados son de NiMo ó CoMo soportados en alúmina (Al_2O_3). En la tabla 6 se resumen las condiciones de operación clasificadas por las fracciones de petróleo que se estén desulfurando; se puede observar claramente que entre más pesada es la fracción las condiciones de operación son más agresivas.

2.4.1. El azufre en el petróleo

Además de su impacto ambiental y en la salud humana el mayor problema con el azufre a nivel industrial es que es un excelente veneno para la gran mayoría de los catalizadores metálicos. El azufre se une a la superficie del metal mediante quimisorción, que suele ser irreversible y la regeneración imposible o poco práctica [31].

Como ya se mencionó previamente, el azufre está presente en el petróleo en diferentes cantidades dependiendo de la fuente de extracción. La concentración de azufre en los yacimientos puede variar desde trazas hasta un 8% en peso, como los crudos mexicanos que ya se han estudiado previamente. Por lo general, la proporción y complejidad de compuestos con presencia de azufre suele ser mayor en los crudos pesados que en los livianos causando que las condiciones de operación de la HDS se vuelvan más agresivas (véase tabla 6).

Tabla 6. Condiciones de operación típicas para HDS [30].

Fracción	Nafta	Gasóleo	Gasóleo de vacío	Residuo atmosférico
Rango de ebullición (°C)	66-200	240-380	350-560	>560
Velocidad líquida espacial (h ⁻¹)	6-10	2-4	1-2	0.2-0.5
Relación hidrógeno/aceite	60	240	350	7500
Temperatura (°C)	280-320	340-360	360-400	400-420
Presión (atm)	10-25	30-40	30-60	90-100
Intervalo de regeneración (años)	1-3	1-2	1	0.5-1
Contenido de azufre a la entrada (%)	0.05-0.15	1-2	2-3	4-5
Contenido de azufre a la salida (%)	<1 ppm	0.1-0.3	0.2-0.4	0.6-0.8
Remoción de nitrógeno (%)	99	45	40-45	45

Los compuestos de azufre pueden ser clasificados por su naturaleza ya sea orgánica o inorgánica. En su forma inorgánica, encontramos al azufre como H₂S, azufre elemental y piritas (FeS₂), mientras que los compuestos azufrados orgánicos presentes en el petróleo se encuentran divididos en dos clasificaciones principales: compuestos alifáticos (mercaptanos, sulfuros y disulfuros) y aromáticos (tiofenos [TF], benzotiofenos [BT], dibenzotiofenos [DBT] y sus derivados alquilados) [32] (véase figura 7).

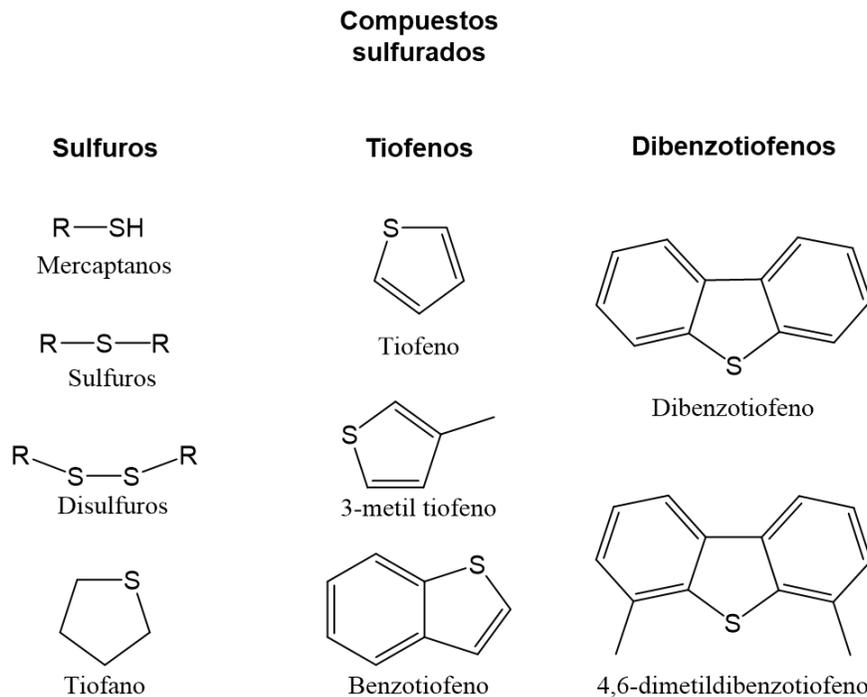


Figura 7. Compuestos azufrados presentes en el petróleo.

Con respecto a la distribución de los compuestos que contienen azufre dentro de las diferentes fracciones del petróleo, se puede decir que la concentración y naturaleza de éstos cambian con el rango de ebullición de la fracción (tabla 7); además, la cantidad de azufre aumenta conforme aumenta el punto de ebullición. Mientras que los compuestos alifáticos suelen encontrarse en mayor proporción en fracciones ligeras como naftas o la gasolina, los compuestos aromáticos se encuentran principalmente en fracciones más pesadas como el gasóleo o residuos.

Con base en su reactividad, se puede tener una segunda clasificación de los compuestos de azufre: compuestos azufrados activos e inactivos. Los primeros reaccionan fuertemente con los metales causando problemas de corrosión en los que encontramos H_2S , azufre elemental, sulfuros y mercaptanos; la única ventaja de estos compuestos es que por su misma alta reactividad son fáciles de remover del petróleo. Los compuestos azufrados inactivos son del tipo aromático como el tiofeno, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados sustituidos con alquilo los

cuales no reaccionan con los metales; debido a esta baja reactividad son difíciles de remover en condiciones de HDS convencionales.

Tabla 7. Distribución de compuestos azufrados en fracciones del petróleo [33].

Fracción destilada	Rango de destilación (°C)	Contenido de azufre (% peso)	Distribución de compuestos de azufre (% peso)			
			Mercaptanos	Sulfuros	Tiofenos	Tiofenos superiores ^a
Nafta	70-180	0.02	50	50	Traza	-
Queroseno	160-240	0.2	25	25	35	15
Diesel	230-350	0.9	15	15	35	35
Gasóleo de vacío	350-550	1.8	5	5	30	60
Residuos de vacío	>550	2.9	Traza	Traza	10	90

a. Benzotiofenos, dibenzotiofenos y sulfuros pesados.

En la figura 8 se observa gráficamente la tendencia general de los compuestos alifáticos, y los de bajo peso molecular se desulfuran más fácilmente que los aromáticos y los compuestos de alto peso molecular. Los compuestos DBTs son los más difíciles de desulfurar debido a que la resonancia de los compuestos aromáticos brinda una gran estabilidad a las moléculas, mientras que los derivados alquilados generan una mayor disminución de la reactividad, esto se atribuye a un fuerte impedimento estérico, que surge de los sustituyentes metilo en las posiciones 4 y/o 6 [34].

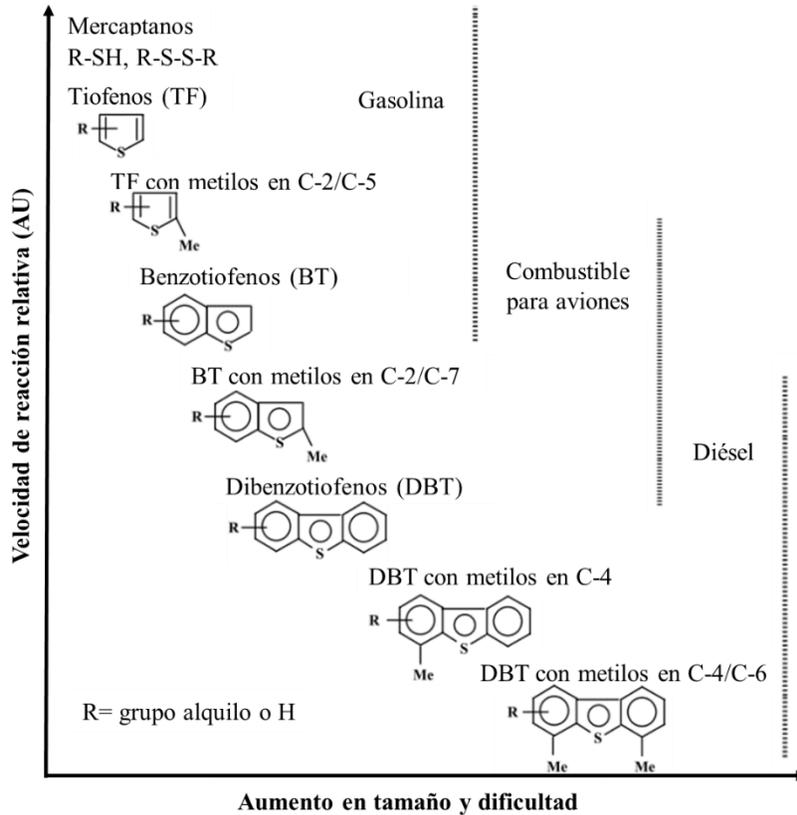


Figura 8. Relación del incremento en la dificultad para realizar HDS con respecto a la molécula [8]

Estos compuestos azufrados deben de ser tratados en una refinería mediante una hidrodesulfuración profunda que dé como resultado fracciones de petróleo con cantidad de azufre por debajo de límite máximo permisible. Para cumplir con este objetivo se tienen diferentes alternativas:

1. Usar condiciones de operación más agresivas (T, P) en el reactor (cuyo diseño no las contemplaba).
2. Añadir un segundo reactor que aumente el tiempo de residencia
3. Crear nuevos procesos cuyo diseño contemple estas nuevas especificaciones.

4. Formular nuevos y mejores catalizadores que sean más activos que los convencionales.

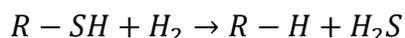
Debido a las limitaciones del diseño del reactor, la opción 1 resulta ser insuficiente, por su parte, es el elevado costo de capital la desventaja principal de las opciones 2 y 3; la formulación de nuevos y mejores catalizadores es la opción más factible.

2.4.2. Mecanismo de hidrodesulfuración

La desulfuración de los compuestos orgánicos presentes en el petróleo se logra separando al azufre de la fase líquida cuando se convierte en sulfuro de hidrógeno (H_2S) en estado gaseoso en presencia de un catalizador.

En el caso de los mercaptanos, sulfuros y disulfuros, la reacción procede rompiendo el enlace S-C y la subsecuente formación de los enlaces S-H y C-H. Estos compuestos son muy reactivos por lo que pueden ser retirados con relativa facilidad [35]. Las reacciones de HDS de estos compuestos se muestran a continuación:

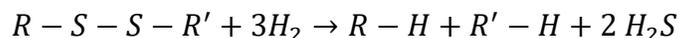
Mercaptanos



Sulfuros



Disulfuros



Con respecto a los compuestos aromáticos; se tienen notoriamente mayores dificultades para remover el azufre. En los tiofenos el par de electrones libres del azufre participa en la formación de la estructura conjugada junto con los enlaces

dobles C=C de la molécula. La estabilización de la resonancia de esta molécula está alrededor de 120-130 kJ/mol que es menor a la del benceno (160-170 kJ/mol), pero sigue siendo suficiente para que la HDS sea energéticamente demandante [33].

A partir de los tiofenos y para el resto de las moléculas más complejas las reacciones son más complicadas, por lo cual, se propusieron dos rutas:

- i. Desulfuración directa (DSD) o hidrogenólisis: en la cual, como dice su nombre, procede a remover el azufre de la molécula de manera directa mediante el rompimiento simultáneo del enlace C-S y la formación de los enlaces S-H y C-H.
- ii. Hidrogenación (HID): en esta ruta se requiere saturar el anillo aromático con hidrógeno antes de que se pueda retirar el azufre, esto debido a la estabilidad causada por la resonancia de la estructura aromática previamente mencionada.

En la literatura se ha encontrado que las rutas de HID y DSD se definen por el tipo de adsorción que tienen las moléculas azufradas en la superficie del catalizador; para la HID la adsorción que se lleva a cabo es la adsorción π , mientras que para la DSD se requiere de la adsorción σ [36]. Las dos rutas de HDS tanto del tiofeno (TF) como del benzotiofeno (BT) se muestran a continuación en las figuras 9 y 10.

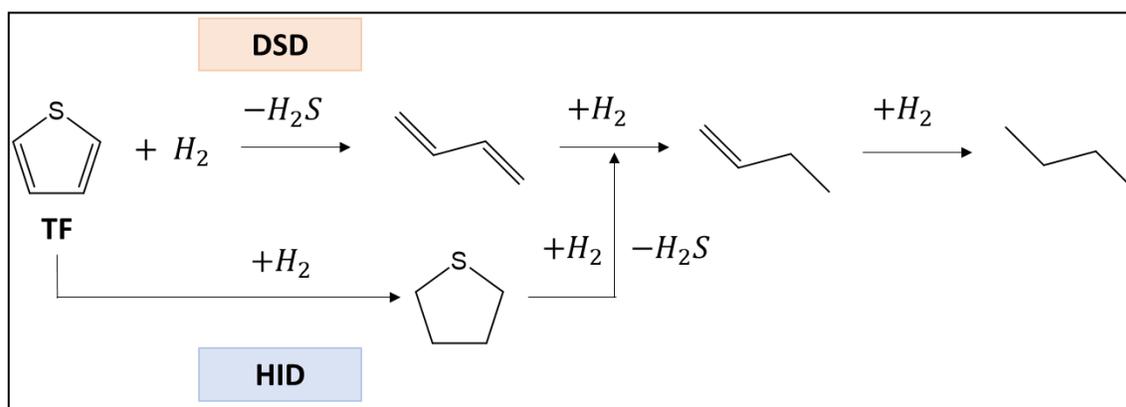


Figura 9. Esquema de reacción de la HDS de TF.

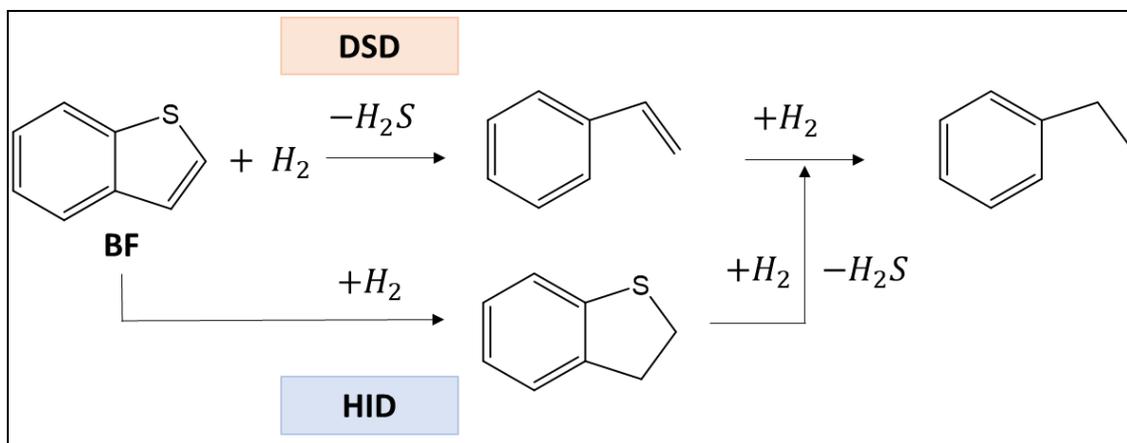


Figura 10. Esquema de reacción de la HDS de BT.

El dibenzotiofeno (DBT) es un compuesto que contiene dos anillos aromáticos unidos entre sí por un anillo de tiofeno; la ruta de hidrogenación conduce al tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) el cual se desulfura para llegar al ciclohexilbenceno (CHB) y luego en dicitclohexilo (DCH) también conocido como ciclohexilciclohexano según la IUPAC, mientras que la desulfuración directa de este compuesto conduce al bifenilo (BF) molécula que puede seguir hidrogenándose para convertirse en CHB y posteriormente a DCH (véase en la figura 11).

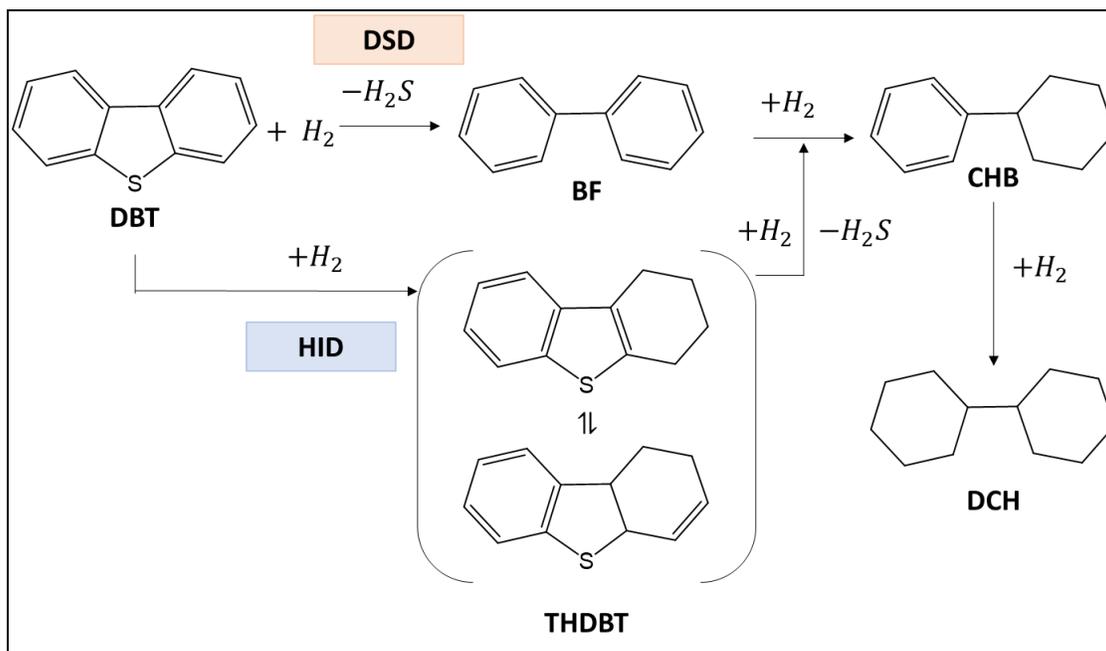


Figura 11. Esquema de reacción de la HDS del DBT.

El DBT puede desulfurarse mediante las dos rutas antes mencionadas y, aunque suelen ejecutarse en paralelo, es de conocimiento común que los compuestos DBTs tienen una mejor reactividad cuando su ruta preferencial es HID ya que aumenta la tasa de desulfuración; sin uno o ambos anillos aromáticos es mucho más fácil que el átomo de azufre se acerque a la superficie del catalizador [37].

En la práctica, la preferencia que se pueda dar entre una ruta o la otra depende de varios factores como la temperatura de reacción, presión parcial de hidrógeno, catalizador usado, preparación del catalizador, promotor y composición del soporte [38].

2.5. Catalizadores para la HDS

La catálisis es fundamental para la vida, sin ella simplemente no existiríamos. Todos los organismos vivos existimos debido a las enzimas que son biocatalizadores que dirigen las reacciones químicas necesarias para el funcionamiento de los organismos.

Claramente, el uso de catálisis por humanos es mucho más reciente pero ha permitido el desarrollo actual de la humanidad. Las enzimas en la biocatálisis se han utilizado para producir productos como vino, cerveza y pan mientras que el proceso heterogéneo de Haber-Bosch de la síntesis de amoníaco para la producción de fertilizante de nitrógeno es el responsable del tamaño actual de la población [39].

Actualmente, la catálisis juega un papel crucial en nuestra sociedad y se estima que alrededor de 85-90% de los productos de la industria química están hechos mediante procesos catalíticos, pero su alcance no termina en la industria química, sino que también es utilizada como alternativa a las problemáticas ambientales actuales.

Un catalizador es una sustancia que permite la transformación de reactivos a productos, lo realiza a través de un ciclo de reacciones elementales en el que el catalizador participa pero se regenera a su forma original al final de cada ciclo [40].

La catálisis es un fenómeno puramente cinético, no termodinámico, pues modifica la velocidad de las reacciones reduciendo la energía de activación, pero nunca modifica el equilibrio de la reacción. Los catalizadores disminuyen (o en algunos casos aumentan) la energía de activación generando un mecanismo de reacción complejo.

Los catalizadores participan en la reacción sin consumirse o generarse; aunque este no es un proceso infinito. Si los procesos se llevan a cabo a temperatura y presiones altas, a la larga presentan una disminución importante de la actividad del catalizador. También se puede presentar el fenómeno del envenenamiento en el cual una molécula se une fuertemente al catalizador, pero no lo libera, logrando así la disminución de los sitios activos del catalizador y por ende una reducción en su acción catalítica.

Se puede dividir los catalizadores en tres principales clasificaciones:

- a) Catálisis homogénea: los reactivos y catalizadores están en la misma fase.
- b) Catálisis heterogénea: presenta los catalizadores en diferente fase que los reactivos
- c) Catálisis enzimática los catalizadores son proteínas catalíticamente activas llamadas enzimas que tienen un sitio activo dentro de su estructura.

Para la HDS, se han encontrado catalizadores que funcionan mediante catálisis enzimática [41,42], homogénea [43,44] y heterogénea [45,46]. El problema principal de la catálisis enzimática en la HDS es debido a que es difícil estabilizar y controlar las condiciones óptimas para la operación de las enzimas aunado a un alto costo de éstas [47]. Con respecto a la catálisis homogénea es muy eficiente y selectiva pero limitada en su estabilidad térmica y la dificultad de separar el catalizador de los reactivos y productos. Finalmente, la catálisis heterogénea es atractiva porque permite la fácil separación del catalizador, el uso de altas temperaturas y la posibilidad de reciclar los catalizadores varias veces conservando una eficiencia alta [48], por estas razones la HDS se lleva a cabo mediante catálisis heterogénea.

Los pasos elementales que se llevan a cabo en la catálisis heterogénea se enumeran a continuación:

1. Difusión externa de los reactivos a través de una capa límite que rodea al catalizador.
2. Difusión interna o intrapartícula de reactivos a través de los poros del catalizador hasta los sitios activos; depende del tamaño de poro del catalizador utilizado.
3. Adsorción de reactivos en los sitios activos del catalizador.
4. Reacciones de transformación a productos intermedios y finales dados en la superficie del catalizador.
5. Desorción de productos de los sitios activos.
6. Difusión intrapartícula de productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión externa de productos a través de las capas límites que rodean al catalizador.

Un catalizador usado en HDS consiste en un metal de transición y un soporte sólido. El desempeño del catalizador en términos de actividad y selectividad depende de las propiedades del catalizador (concentración de los metales de las fases activas, propiedades de soporte y ruta de síntesis), condiciones de reacción (método de desulfuración, temperatura y presión parcial de hidrógeno y H_2S), diseño del reactor y del proceso [49]. Es por estas razones que la selección del catalizador se realiza con base en las propiedades de la mezcla a desulfurar.

2.5.1. Fases activas y promotores

La fase activa de un catalizador es aquella a la que se le debe la actividad catalítica a condiciones previamente establecidas; usualmente tienen orbitales “d” parcialmente ocupados los cuales actúan en la formación de enlaces con la especie quimiadsorbida haciéndolas más reactivas, favoreciendo así, la reacción con otras especies químicas. La quimiadsorción o adsorción química se caracteriza por la formación de un enlace químico entre el adsorbato (sustancia que se adsorbe) y el

adsorbente (material sobre el cual se adsorbe), el enlace químico cambia la densidad de electrones alrededor de las moléculas del reactivo de tal manera que permite reacciones poco favorecidas.

Algunas de las desventajas de la fase activa es que tiene alta sensibilidad a la temperatura o el alto costo de metales nobles (Ru, Os, Ir, Rh) lo cual, lleva a buscar elementos adicionales que permitan estabilizarla y dispersarla.

Es al sulfuro del metal de transición al que se le atribuye la actividad del catalizador para la HDS, sin embargo, la intensidad de ésta también depende de la posición del metal en la tabla periódica.

En la figura 12 se presenta una gráfica conocida como “curva volcán” debido a la enorme diferencia de 3 órdenes de magnitud entre la actividad catalítica entre los sulfuros de los grupos IVB y VIIB. Se observa claramente la tendencia de la fuerza del enlace del azufre con los metales de transición que disminuye continuamente a lo largo de la tabla periódica [50].

Los sulfuros metálicos que tienen una máxima actividad son el rutenio (Ru) y el osmio (Os), sin embargo el uso de estos metales preciosos en catalizadores no es rentable, por lo que regularmente se usan el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W).

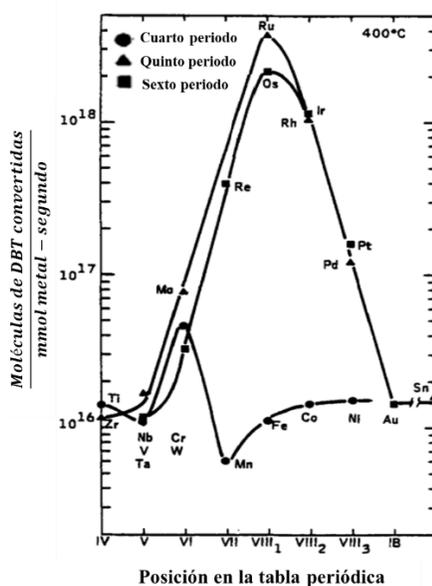


Figura 12. Tendencia periódica de la actividad de sulfuros de metales de transición para la conversión de DBT de HDS [50].

El disulfuro del molibdeno (MoS_2) es una molécula con una estructura hexagonal donde el molibdeno (IV) está unido a seis iones de azufre (S^{2-}) y que suele estar en capas sobre la superficie de algún soporte (figura 13).

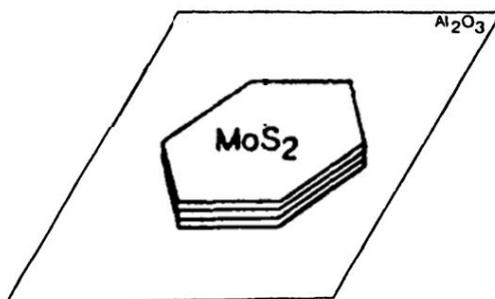


Figura 13. Representación de los cristales de disulfuro de molibdeno (MoS_2) soportado en alúmina [51].

Los promotores, que suelen estar en cantidades menores que las fases activas, son aquellos que permiten incrementar la actividad catalítica. En el caso de la HDS, los promotores más usados son el Co y Ni creando una fase mixta Co-Mo-S ó Ni-Mo-S formada por la adición de estos metales en los bordes de los cristales de disulfuro de molibdeno [51]; la adición de estos elementos altera la interacción de la fase activa (Mo-S) y mejora la dispersión en la fase activa.

Mientras que los catalizadores de CoMo (soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) muestra una actividad superior en mezclas con componentes sulfurados de bajos pesos moleculares; los catalizadores de NiMo son útiles para fracciones pesadas que requieren de hidrogenación debido a que tienen una gran actividad de hidrogenación [52,53].

De esto se infiere una clara selectividad de los catalizadores NiMo por la hidrogenación o hidrogénesis (HID), mientras que los catalizadores CoMo favorecen la desulfuración directa (DSD) ya que se reduce la fuerza del enlace Mo-S al mismo tiempo que se incrementa la densidad de electrones en el azufre y la basicidad de las especies S de la superficie, facilitando la ruptura del enlace C-S [54].

Los metales más comúnmente utilizados en HDS se muestran en la tabla 8 junto con el rango de concentración con el que se utilizan, debido a que el tungsteno es un material escaso y caro sólo se utiliza en condiciones duras; por su parte, el molibdeno presenta alta estabilidad, buena actividad y bajo costo.

Tabla 8. Metales más comúnmente utilizados en catalizadores para la reacción de HDS [52]

Fase activa	Concentración (% peso)	Promotor	Concentración (% peso)
Molibdeno (Mo)	8-16	Níquel (Ni)	1-4
Tungsteno (W)	12-25	Cobalto (Co)	1-4

2.5.1.1. Teoría de las fases activas

Como ya se mencionó previamente, los sulfuros metálicos son los responsables de catalizar la reacción, siendo la especie activa más usada la de disulfuro de molibdeno. Esta especie activa ha sido fuertemente estudiada a lo largo del último siglo, sin embargo, hasta el día de hoy el mecanismo de reacción a escala atómica sigue siendo un centro de debate.

Es bien sabido que el MoS_2 es un compuesto en forma de capas simples o en pilas de sándwiches S-Mo-S unidos por fuerzas de van der Waals. La estructura de cada sándwich está formada por dos planos hexagonales de átomos de azufre y un plano intermedio hexagonal de átomos de molibdeno [55].

Shafiq *et al.* [56] menciona que las especies activas MoS_2 se encuentran en estructuras tipo láminas (“slabs”) y que la actividad catalítica depende de la orientación, forma y tamaño de las especies MoS_2 en el sitio catalítico de un catalizador soportado. Además, menciona que las fases activas pueden ser de dos tipos:

En el tipo I están dispersas en el soporte dispuestas en monocapas, debido a esta gran dispersión las moléculas interactúan con el soporte de alúmina con

enlaces M-O-Al por lo cual no están completamente sulfuradas. Estas interacciones pueden ser eliminadas con un soporte inerte o un agente quelante.

En el tipo II están organizadas en multicapas; dado que tienen interacciones débiles con el soporte, se asume que sólo están presentes fuerzas de van der Waals generando una fase activa completamente sulfurada. Debido a la ausencia de la interacción del soporte con las multicapas que sobresalen del soporte de alúmina, las especies sulfuradas tienen una mayor probabilidad de reaccionar en este tipo de fase, lo cual se refleja en una actividad mayor que la presentada en la fase activa del tipo I.

Bataille *et al.* [57] propusieron que los centros catalíticos se pueden dividir por el tipo de paso en el que intervienen:

- i. adición de H_2
- ii. rompimiento del enlace C-S

Asimismo, el estudio llegó a la conclusión de que se pueden considerar dos tipos de centros catalíticos:

- Para la ruta de desulfuración directa o en la escisión del enlace C-S se requiere de dos vacancias asociadas con un anión de azufre (figura 14.a).
- Los sitios relacionados a las etapas de hidrogenación deben de estar compuestos por un átomo de hidrógeno adsorbido en un átomo de molibdeno y por una vacancia asociada a un grupo SH (figura 14.b).

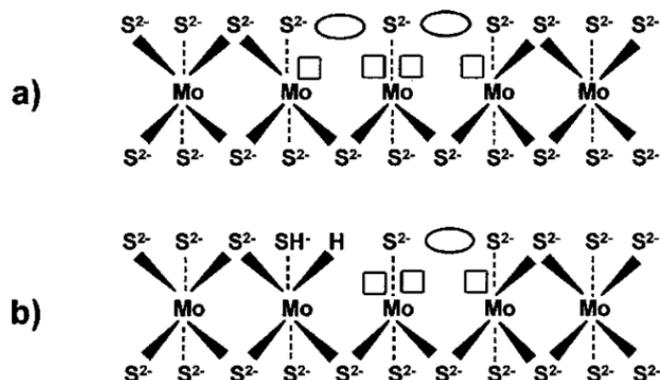


Figura 14. Tipos de centros catalíticos a) desulfuración directa y b) hidrogenación [57]

Una vacancia se define como un sitio de coordinación insaturado cuyos orbitales no están ocupados por algún ligando; esto lo hace disponible para la interacción de otras especies.

Por su parte, Daage and Chianelli [58] desarrollaron el modelo “Rim-Edge” (en español “orilla-borde”) para explicar la relación entre actividad catalítica de los cristales de MoS₂ no soportados y la existencia de dos tipos de sitios activos: los sitios “rim” están en los extremos superior e inferior de las capas apiladas y catalizan tanto la hidrogenólisis (DSD) e hidrogenación (HID), por su parte los sitios “edge” que se presentan en los bordes exteriores de cada capa de sulfuros metálicos sólo pueden catalizar la hidrogenólisis (DSD) (véase en la figura 15.a).

Estudios más recientes como los de Zhang *et al.* [59] propusieron un nuevo modelo “Corner-Edge” (en español “esquina-borde”) el cual nuevamente separa en dos tipos de sitios activos a las láminas de MoS₂. Acorde a este modelo, los sitios “corner” (esquinas) pueden catalizar tanto la hidrogenólisis como la reacción de hidrogenación, mientras que los sitios “edge” (bordes) son aquellos en los que sólo se pueden realizar la hidrogenólisis (figura 15.b). Entre mayor sea la longitud de la lámina, es decir, entre mayor se tenga la proporción de borde/esquina, se tiene una mayor selectividad para la HDS.

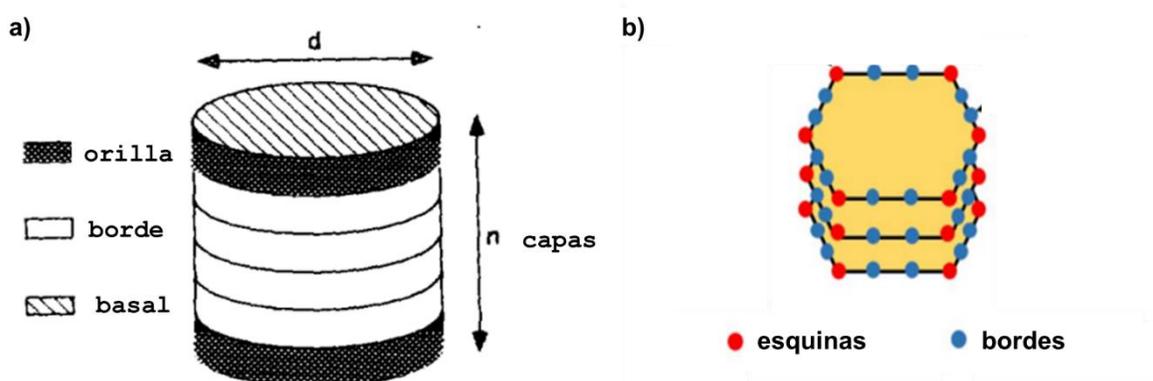


Figura 15. Modelo Rim-Edge [58] y modelo Corner-Edge [59]

2.5.2. Soportes

Los soportes proporcionan el área de superficie requerida para la dispersión de metales tanto de la fase activa como de los promotores, logrando obtener catalizadores con alta actividad y que son estables a largo plazo; esto se logra mediante la alteración en la interacción metal-soporte.

Entre las características más importantes que debe tener un soporte se encuentran las siguientes:

- i. Estabilidad térmica, mecánica y química a las condiciones de reacción necesarias.
- ii. Sitios de anclaje que permitan la interacción con el metal activo.
- iii. Una gran área de superficie combinada con porosidad abierta que proporciona accesibilidad a los sitios activos y minimiza las limitaciones de difusión.

Entre los soportes más utilizados para la HDS se encuentra la alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), magnesia (MgO), zirconia (ZrO_2), titania (TiO_2), óxidos mixtos y zeolitas [52].

2.5.2.1. Gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Entre las distintas alúminas de transición que se conocen, la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la que tiene mayor presencia como catalizador o soporte en la industria petrolera y automotriz. La preferencia al uso de este material en los distintos campos se debe a la combinación de sus propiedades texturales, el volumen de poro, distribución de tamaño de poro y características ácido/base [60].

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también denominada alúmina, es el soporte más utilizado para HDS, esto se debe a su alta pureza, excelente dispersión, alta porosidad, gran área superficial, buena resistencia mecánica y relativo bajo costo.

Los metales de la fase activa y promotores se encuentran dispersos dentro de los poros de la alúmina en una capa delgada. Es debido a estos poros que la

alúmina cuenta con la gran área superficial que va desde los 200-300 m²/g [61]. Las propiedades típicas de los catalizadores soportados en alúmina se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Propiedades texturales típicas de catalizadores para HDS soportados en alúmina [61].

Propiedad	Rango	Unidades
Área de superficie	150-500	m ² /g
Volumen de poro	0.2-0.8	cm ³ /g
Diámetro de poro		
Mesoporos	3.0-50.0	nm
Macroporos	100-5000	nm

Sin embargo, como ya se mencionó previamente, la γ -Al₂O₃ no juega un papel inerte en el catalizador, sino que presenta fuertes interacciones con las fases activas y los promotores que produce un decaimiento en la actividad y baja dispersión de metales [52,53,56].

En un esfuerzo por aumentar la actividad catalítica, investigaciones recientes se han enfocado en el estudio de nuevos soportes que puedan reemplazar a la γ -Al₂O₃.

2.5.2.2. Nanotubos de titanía

El dióxido de titanio (TiO₂) puede existir en tres polimorfos: rutilo, anatasa y brookita; cada una ellas tienen sus características y estructuras particulares, sin embargo son las primeras dos las que tienen aplicaciones industriales. El rutilo se usa como material de recubrimiento óptico mientras que la anatasa se usa en las industrias de la catálisis y electrónica.

El TiO₂ se presenta naturalmente en forma de rutilo, sin embargo, el rutilo se transforma en anatasa a temperaturas entre 400-600 °C [62]. En la figura 16 se observa la estructura geométrica de la celda elemental de la anatasa TiO₂.

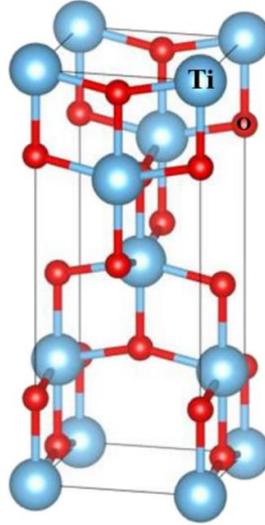


Figura 16. Celda elemental de la anatasa, esferas azul átomos de Ti y esferas rojas átomos de O [62].

Ramirez *et al.* [63] en 1989 realizaron estudios en la reacción de HDS de tiofeno y encontraron que la actividad intrínseca de catalizadores de Mo soportados en TiO₂ era 4.4 veces mayor que la encontrada en catalizadores soportados en alúmina.

Este estudio posicionó al TiO₂ como un buen soporte para la reacción de HDS, sin embargo, fue la baja área superficial (menor a 10 m²/g) lo que impidió su uso a nivel industrial.

Fue hasta el pionero trabajo de Kasuga *et al.* [64] con el método hidrotérmico alcalino que se descubrió que a 110 °C y en condiciones fuertemente básicas (solución acuosa de NaOH 5-10 M) los polvos de TiO₂ pueden convertirse a materiales nanoestructurados en forma nanotubular; con longitud entre 50-200 nm y diámetro entre 8-10 nm [65].

En un inicio, Kasuga *et al.* [66] concluyeron que los nanotubos se formaban en el proceso de lavado con la solución acuosa de HCl. Sin embargo, Du *et al.* [67] demostraron que no era necesario el lavado con HCl para formar los nanotubos de titania.

Wang *et al.* [68] propusieron el mecanismo de formación de los nanotubos de TiO_2 . En este mecanismo, la anatasa que se encuentra en forma cristalina en tres dimensiones reacciona con la solución acuosa de NaOH perturbando su estructura cristalina formando hojas cristalinas laminares, los cuales se encuentran en dos dimensiones. Posteriormente, las láminas de TiO_2 se enrollan para disminuir la energía total saturando enlaces, formando así, los nanotubos de anatasa TiO_2 en una dimensión (véase en la figura 17).

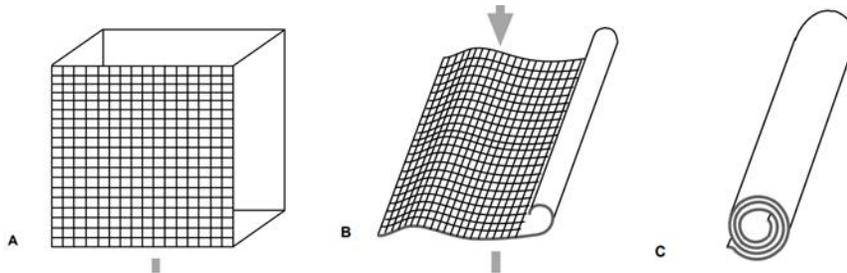


Figura 17. Modelo esquemático de la formación de nanotubos de TiO_2 anatasa [68].

Debido al innovador trabajo de Kasuga *et al.* la obtención de nanotubos de TiO_2 modificados ha llamado la atención debido a su gran simplicidad de la síntesis, uniformidad y la posibilidad de obtener nanotubos con diámetro externo de 10 nm. [69,70].

Entre otras características importantes, se encuentran sus propiedades ácidas moderadas y la interacción relativamente débil con los metales activos, esto es capaz de mejorar la dispersión, sin embargo, es su baja área superficial y estabilidad térmica pobre la que aún limita sus aplicaciones [71].

Además, en una simulación de dinámica molecular, Wei *et al.* [72] reportaron que el H_2S (molécula polar) era propenso a ser adsorbido en la superficie del catalizador lo que influyó directamente en la eficiencia del catalizador de NiMo/TiO_2 .

Hoy en día, los materiales nanoestructurados de TiO_2 siguen siendo investigados a profundidad debido a sus potenciales aplicaciones entre las que se encuentran electrodos para baterías de litio, aplicaciones en dispositivos

semiconductores, fotocatalizadores y soportes de catalizadores, en estos últimos, la fase cristalina, el área superficial, la distribución del tamaño de poro y morfología siendo las propiedades importantes más estudiadas [69].

Con el objetivo de contrarrestar las desventajas del TiO_2 previamente mencionadas, se han realizado combinaciones de TiO_2 con alúmina [73], ZrO_2 [74] y carbono.

2.5.2.3. Soportes modificados con carbono

El carbono, por sí solo, ha sido considerado como un soporte prometedor debido a su área superficial alta, estructura de poros y grupos funcionales superficiales. Los catalizadores soportados en carbono pueden proporcionar una mayor actividad que los soportados en alúmina. Sin embargo, es su débil resistencia mecánica la que limita sus aplicaciones [29].

Debido a estas propiedades, en los años recientes, se han estudiado con más detenimiento los soportes como alúmina o titania modificados con carbono en la preparación y mejora de catalizadores para el tratamiento de crudos pesados.

En la investigación de nuevos soportes modificados, se menciona la modificación del soporte de TiO_2 con grafeno para mejorar la actividad HDS de los catalizadores de NiMo/TiO_2 ; esta modificación fue implementada debido a la propiedad hidrofóbica del grafeno [75].

Li *et al.* [76] reportaron que el rendimiento de la HDS del catalizador NiMo/TiO_2 modificado con carbono mejoró significativamente con respecto al de TiO_2 sin modificación.

Concluyeron que la modificación de los catalizadores con carbono generó un efecto hidrofóbico acelerando la desorción de la molécula polar de H_2S (el cual es un producto de la reacción de HDS) y al mismo tiempo minimiza la desactivación del catalizador.

El estudio demostró que la modificación de la superficie de los catalizadores que impacte en la desorción de los productos de la HDS también es una alternativa eficaz para el desarrollo de nuevos catalizadores más activos. Estos resultados son destacables ya que hasta la fecha los métodos comunes para mejorar los catalizadores se basaban en el aumento de la dispersión de las fases activas, aumento del área superficial e implementación de nuevos promotores.

Sin embargo, en la revisión bibliográfica realizada para este trabajo no se encontraron artículos que trataran el efecto de la adición de carbono en catalizadores de NiMo soportados en titania modificados con carbono (NiMo/T-C) para la HDS.

A continuación, en esta tesis se buscará esclarecer la relación entre la adición de carbono en soportes de nanotubos de titania sobre su desempeño catalítico comparándolos con catalizadores soportados en nanotubos de titania y γ -alúmina comercial. Asimismo, se buscará aclarar el efecto del tamaño de partícula de catalizadores de γ -alúmina comercial analizando su desempeño catalítico en reacciones de HDS de DBT.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos catalizadores de NiMo soportados en nanotubos de titania modificados con diferentes cargas de carbono para evaluar su actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT.

3.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar soportes de nanotubos de titania modificados con diferentes cargas de carbono T-C(x) y nanotubos de titania sin modificar.
2. Desarrollar catalizadores de NiMo soportados en los materiales previamente sintetizados.
3. Esclarecer el efecto de la adición de carbono de los soportes y catalizadores sintetizados sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales mediante diferentes técnicas de caracterización.
4. Evaluar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores NiMo sintetizados comparándolos con un catalizador comercial de NiMo soportado en γ -alúmina en la reacción de HDS de DBT.
5. Determinar el efecto del tamaño de partícula de un catalizador comercial de γ -alúmina en la reacción de HDS de DBT.
6. Explicar la relación entre la adición de carbono de los catalizadores sintetizados con el desempeño catalítico en la reacción de HDS.
7. Identificar el catalizador sintetizado que presente la mejor alternativa a los catalizadores convencionales en la reacción de HDS de DBT.

4. Procedimiento Experimental

A continuación, se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis del soporte de nanotubos de titania y otros tres soportes más modificados con diferentes cargas de carbono, posteriormente se describen las actividades realizadas para la preparación de los catalizadores de NiMo; finalmente se especifican las caracterizaciones realizadas para el estudio detallado de los materiales. En la figura 18 se muestra un resumen de la metodología de trabajo realizada.

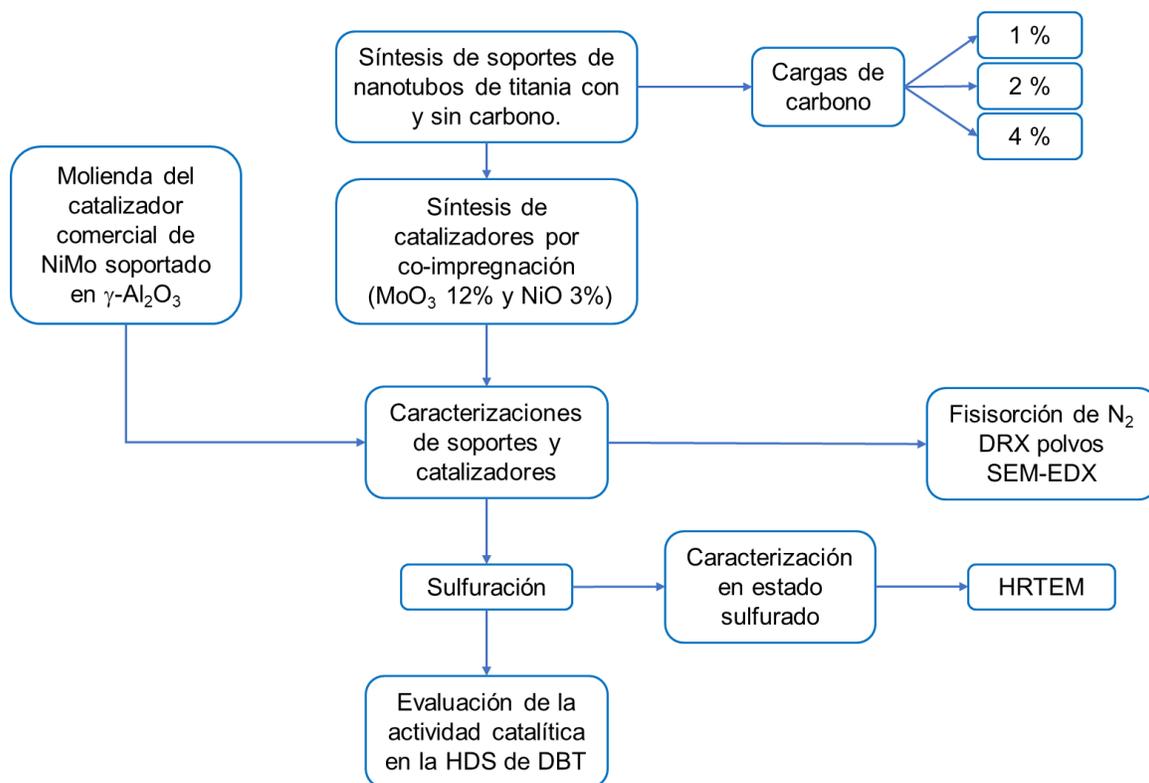


Figura 18. Diagrama general de los trabajos experimentales realizados.

4.1. Preparación de soportes

4.1.1. Preparación de nanotubos de titanía

Se sintetizaron los nanotubos de titanía (NT) siguiendo el método hidrotérmico alcalino reportado por Kasuga *et al.* [64,66,77]. Se utilizó dióxido de titanía (IV) comercial (TiO_2 anatasa, Sigma-Aldrich pureza 99.7 %) para ser mezclada con 300 mL de una solución de hidróxido de sodio NaOH (A.C.S. Reagent Sigma-Aldrich 97.0% pureza) 10 M; se transfirió a un vaso de teflón en una autoclave por 20 h a 140 °C con agitación constante a 300 rpm (figura 19).



Figura 19. Autoclave montada durante la síntesis de los nanotubos de titanía

Posteriormente, se dejó enfriar para realizar lavados con agua desionizada buscando eliminar el exceso de NaOH en la mezcla, seguido de la filtración al vacío y su consecuente secado por toda una noche siendo finalizado en una mufla a 120°C por 6 h con una rampa de 1°C/min.

Una vez que se secaron, los nanotubos de trititanato sódico fueron pesados a temperatura ambiente y usando la siguiente relación se añadieron 100 mL de HCl 0.1 M (J.T. Baker 35.8 % pureza) por cada 2 g de soporte buscando un intercambio catiónico entre Na^+ y H^+ .

El sólido se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada para dejarlo secar a temperatura ambiente y posteriormente someterlo al secado final en la mufla con la misma rampa previamente mencionada.

4.1.2. Preparación de nanotubos de titania adicionados con carbono

Se sintetizaron tres soportes de titania con las cargas de carbono de 1%, 2% y 4% (T-C(1), T-C(2) y T-C(4)) en peso para los cuales se diluyó la cantidad requerida del precursor de carbono con agua destilada hasta obtener una disolución con volumen final de 120 mL; una vez mezclados, se sonicó la solución por 1 h.

Después se vertió la solución en un vaso de teflón en una autoclave a la cual se le añadió lentamente 3 g de dióxido de titania (IV) comercial (TiO_2 anatasa, Sigma-Aldrich 99.7 % pureza); con el objetivo de homogenizar la solución se agitó vigorosamente (600 rpm) por 60 min. Completado este tiempo, se agregó NaOH hasta tener una solución 10 M con agitación a 300 rpm durante 20 min, se cerró la autoclave y se mantuvo la temperatura a 120°C por 24 h.

Una vez enfriada la autoclave, se lavó el producto 3 veces, cada lavado con una duración de 25 min con 400 mL de agua destilada para eliminar el residuo de sosa que quedó sin reaccionar. El material se dejó secar a temperatura ambiente por 12 h.

Una vez seco el material se lavó dos veces más con 150 mL de HCl (0.1 M) (50 mL por cada gramo de material obtenido) con agitación suave; el primer lavado con una duración de 12 h mientras que el segundo duró 1 h esto con el fin de disminuir el contenido de Na^+ realizando un intercambio entre el Na^+ y el H^+ .

Al finalizar estos lavados, el sólido se lavó nuevamente dos veces más con 400 mL de agua destilada y agitación suave durante 15 min cada uno para finalmente filtrar y secar el producto en la mufla con una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta llegar a 80°C durante 12 h seguido de la calcinación del producto al volver a subir con la misma rampa de calentamiento a 300°C durante 1 h. Los materiales calcinados se muestran en la figura 20.

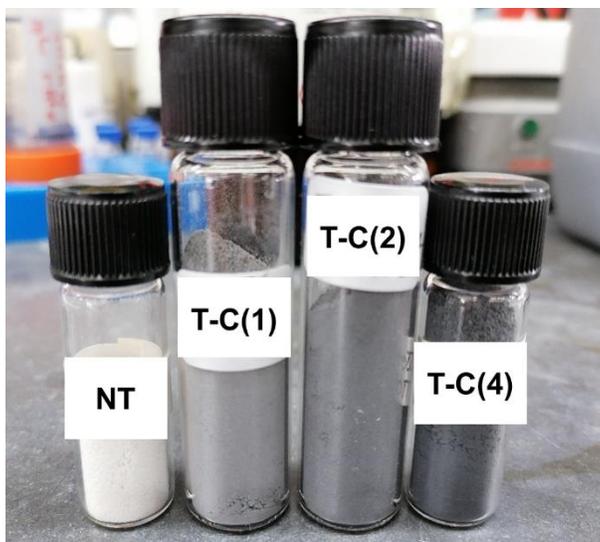


Figura 20. Soportes calcinados.

4.2. Preparación de los catalizadores sintetizados

Los catalizadores fueron preparados mediante la técnica de co-impregnación incipiente húmeda para obtener catalizadores de NiMo con carga metálica nominal de 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO₃.

Para obtener los catalizadores, se añadieron los precursores de los óxidos metálicos mediante el método de impregnación incipiente húmeda la cual consiste en impregnar el sólido con agua para llenar los poros del sólido y debe detenerse en el momento en el que el sólido se vuelve pegajoso. Es en este punto en el que el volumen del líquido adsorbido por el sólido es el mismo que el volumen del poro [78].

Se preparó 1 g de cada catalizador. Con el dato del volumen de impregnación de cada soporte (véase la tabla 10) se determinó la concentración de la disolución con los precursores de los óxidos metálicos.

Primeramente, se añadió el precursor del óxido de molibdeno, el heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), el cual se disolvió en 10 mL de agua destilada para posteriormente añadir el precursor del óxido de níquel, el nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O). Una vez mezclados

y de manera rápida se añadió el volumen de impregnación gota a gota al soporte hasta llegar a la cantidad de líquido equivalente a su volumen de impregnación.

Tabla 10. Volumen de impregnación obtenido por catalizador.

Catalizador	Volumen de impregnación (mL/g)
NM/NT	0.7
NM/T-C(1)	2.0
NM/T-C(2)	2.2
NM/T-C(4)	1.8

Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a temperatura ambiente durante 12 h para posteriormente terminar de secarse en la mufla a 100°C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 3°C/min para que, inmediatamente después, fueran calcinados en la mufla a 300°C por 3 h con la misma rampa de calentamiento. Los cuatro catalizadores sintetizados se muestran en la figura 21. Finalmente, los catalizadores pasaron por unas mallas para determinar el tamaño de partícula promedio que tienen y la mayor parte del catalizador resultó ser entre (105 – 149] μm .

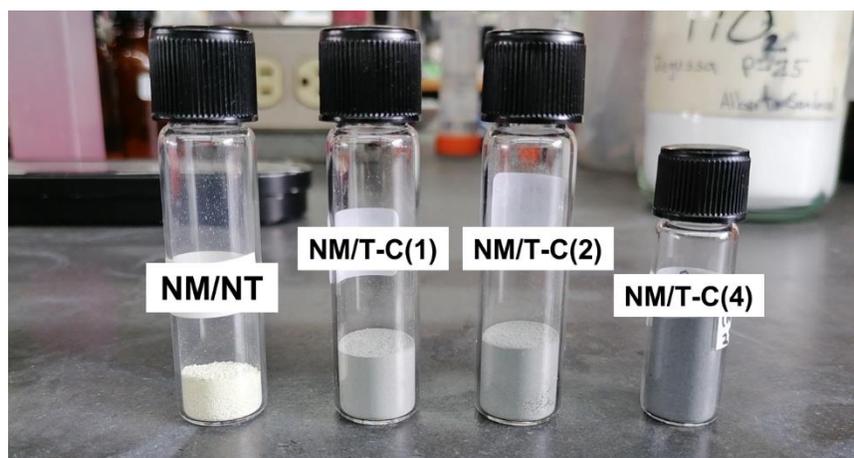


Figura 21. Catalizadores calcinados.

4.3. Preparación del catalizador comercial

El desempeño de los catalizadores sintetizados se comparó con el de un catalizador comercial de NiMo soportado en gama-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este catalizador se sometió a todas las pruebas de caracterización para las cuales no se distinguió en tamaño de partícula debido a que es el mismo material por lo que se denominó NM/A, sin embargo, para la prueba de evaluación catalítica el catalizador se molió y se tamizó para dividirlo en tres tamaños de partículas (figura 22). El tamizado es la operación de separación de partículas por diferencias de su tamaño empleando mallas o tamices. La nomenclatura utilizada para cada catalizador se muestra en la tabla 11.

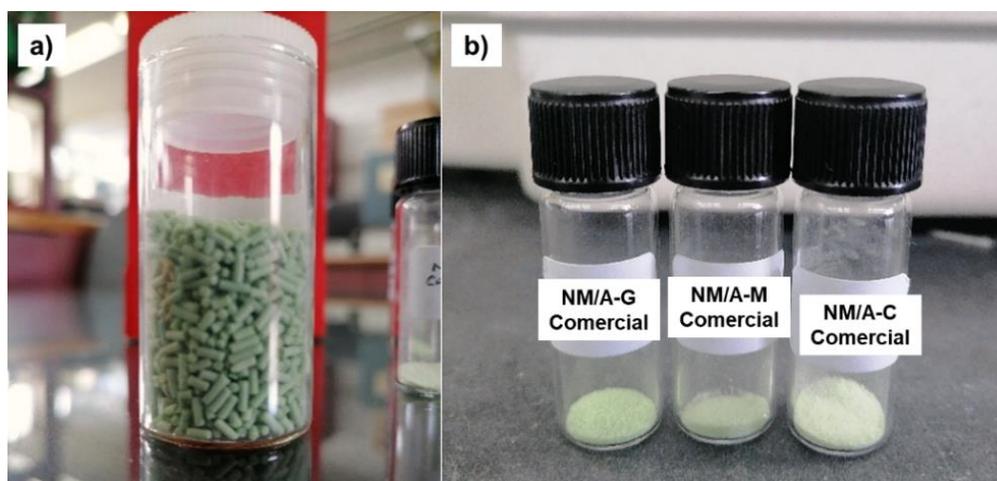


Figura 22. Catalizador comercial a) en presentación de pellets y b) catalizador dividido en tres tamaños de partículas.

Tabla 11. Nomenclatura utilizada para cada catalizador.

Catalizador	Descripción
NM/NT	NiMo soportado en nanotubos de titania.
NM/T-C(1)	NiMo soportado en titania con la carga de carbono al 1% en peso.
NM/T-C(2)	NiMo soportado en titania con la carga de carbono al 2% en peso.
NM/T-C(4)	NiMo soportado en titania con la carga de carbono al 4% en peso.
NM/A-C	NiMo soportado en γ -alúmina comercial con tamaño de partícula $\leq 105 \mu m$.
NM/A-M	NiMo soportado en γ -alúmina comercial con tamaño de partícula (105 – 149) μm .
NM/A-G	NiMo soportado en γ -alúmina comercial con tamaño de partícula (149 – 250) μm .

4.4. Caracterizaciones

4.4.1. Fisisorción de nitrógeno

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos porosos cuyo tamaño y volumen depende del método de preparación y soporte utilizado. Es debido a la estructura porosa que los sólidos tienen un área superficial total mucho mayor que la de su superficie exterior [78]. Conocer los parámetros morfológicos permite comprender la evolución del catalizador a lo largo de su preparación.

Como ya se mencionó previamente, el proceso catalítico se lleva a cabo en la superficie del catalizador; para lo cual, los reactivos deben difundirse a través del sistema poroso y los productos deben salir de este mismo. Esta transferencia de masa depende del tamaño de poro (Φ), los cuales pueden clasificarse como [78]:

- i. Microporos ($\Phi < 2 \text{ nm}$)
- ii. Mesoporos ($2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$)
- iii. Macroporos ($\Phi > 50 \text{ nm}$)

Los poros pueden tener una forma regular o irregular; la primera se representa como cilindros, rendijas o huecos entre esferas sólidas interconectadas, mientras que la segunda, y más común, son los poros de forma de tintero (el cuerpo del poro es mucho más grande que el orificio de entrada) o aquellos que tienen

forma de embudo (lo contrario a los de forma de tintero). Los poros pueden ser poros cerrados (es decir que no tienen accesibilidad desde el exterior), ciegos (sólo tienen abierto un extremo) o abiertos (por ambos extremos). También pueden estar aislados o se pueden conectar entre sí para formar una red porosa, cabe destacar que esta última es la más común (véase en la figura 23).

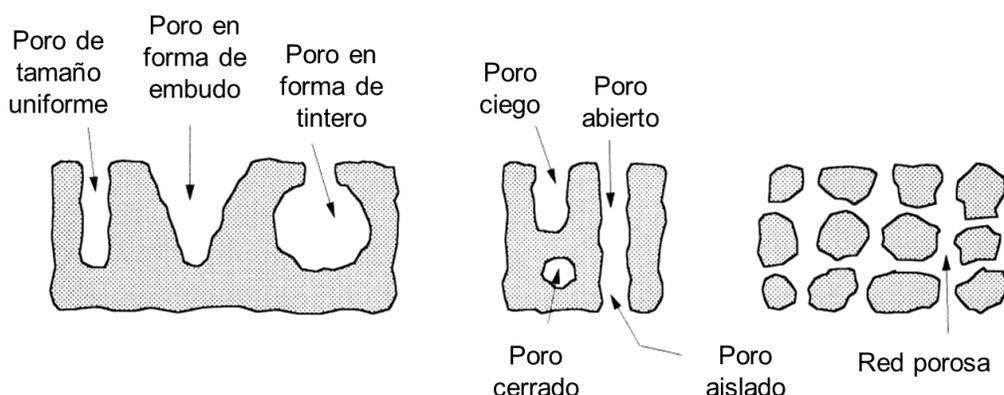


Figura 23. Tipo de poros [79].

La técnica de fisisorción de nitrógeno es la técnica más utilizada para determinar el área superficial a través de la isoterma de adsorción, la cual se define como el volumen de nitrógeno adsorbido en función de su presión relativa [79]. La forma de la isoterma depende de la morfología del sólido. Según la IUPAC, se pueden distinguir seis tipos de isotermas (figura 24):

- **Isoterma tipo I:** es característica de sólidos microporosos, reconocida fácilmente por el rápido ascenso inicial de la zona de baja presión debido al llenado de microporos y la larga plataforma casi horizontal que denota la falta de adsorción multicapa en el sólido.
- **Isoterma tipo II:** suele ser característica de sólidos macroporosos o no porosos; a baja presión relativa se observa el fenómeno de la formación de una monocapa, mientras que a altas presiones relativas tiene lugar la adsorción en multicapas.
- **Isoterma tipo III:** común en sólidos no porosos que ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, es poco frecuente y no es posible identificar la formación de monocapa.

- **Isoterma tipo IV:** típica de sólidos mesoporosos, a bajas presiones relativas se parece a la isoterma tipo II; sin embargo, a presiones relativas altas se presenta la formación de multicapas hasta la condensación capilar de nitrógeno líquido en los mesoporos. Se presenta el fenómeno de histéresis.
- **Isoterma tipo V:** es característica de sólidos mesoporosos aunque al igual que la isoterma tipo III, presenta interacciones adsorbato-adsorbente débiles; no es muy común.
- **Isoterma tipo VI:** puede ser atribuida a varias posibilidades entre las cuales se encuentra la adsorción de capa a capa sobre una superficie altamente uniforme ultra microporosa o a la existencia de múltiples tamaños de poros.

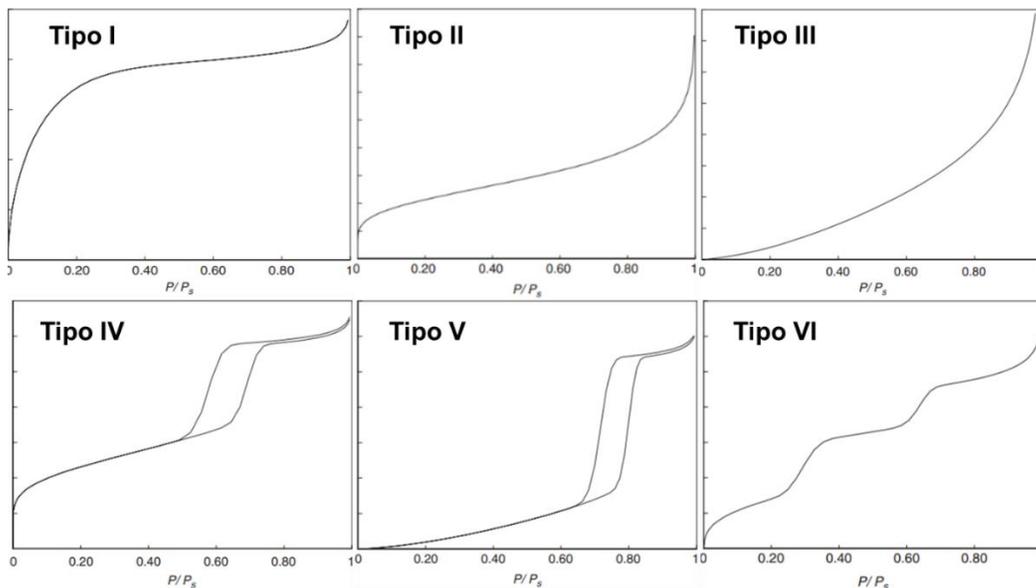


Figura 24. Tipos de isothermas según la IUPAC [80].

Además, la histéresis se observa cuando las curvas de desorción y adsorción no coinciden, debido a que la condensación capilar se presenta a una presión diferente que la presión de evaporación del poro [81]. El fenómeno es causado por la forma de los poros, la IUPAC reconoce cuatro tipos diferentes de histéresis que se muestran en la figura 25 [79-81]:

- **Tipo I:** característica de materiales mesoporosos con una adsorción casi vertical y paralela, la distribución de tamaño de poro es estrecha y las partículas son de forma cilíndrica y tamaño uniforme.

- **Tipo II:** con una curva de desorción mucho más vertical que la de adsorción, es típica para materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida y con posibles canales de interconexión.
- **Tipo III:** con las curvas tanto de adsorción como de desorción inclinadas, son características de poros en forma de hendidura con tamaño y forma no uniformes.
- **Tipo IV:** como la histéresis tipo III, no presenta meseta a altas presiones relativas; característica en sólidos agregados o aglomerados de partículas que tienen tamaño y forma uniforme.

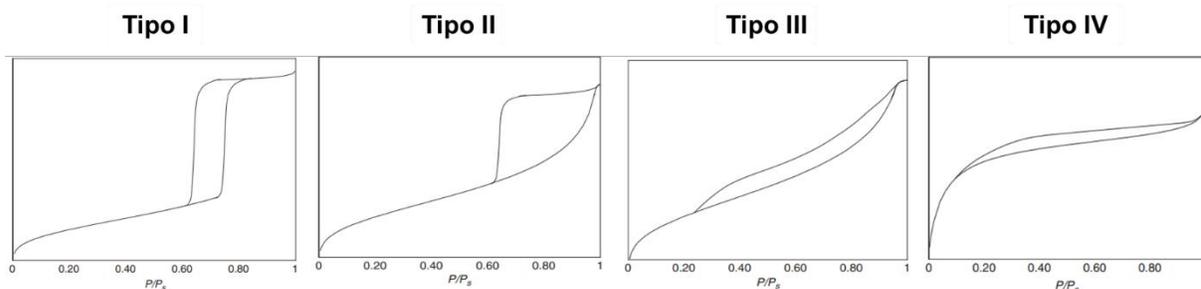


Figura 25. Tipos de histéresis según la IUPAC [80].

Debido a la información que se puede obtener de esta técnica, ésta se empleó para encontrar las características texturales de los soportes y catalizadores. Para ello, las muestras se desgasificaron previamente en un equipo separado a una temperatura de 270°C por 10 h, con el fin de eliminar el agua y gases adsorbidos en los sólidos.

La técnica de fisisorción de nitrógeno se realizó en un analizador automático Micromeritics 3FLEX a temperatura de N₂ líquido (-197.5 °C). Para determinar el efecto del aumento de la carga de carbono en los soportes y catalizadores se compararon las siguientes propiedades texturales: área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poro (V_P), distribución de diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}).

El área superficial específica de los materiales se calculó por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller), el volumen total de poro fue determinado a una presión relativa de 0.98 y las distribuciones de diámetro de poro se obtuvieron de las isothermas de adsorción y desorción mediante el método BJH; en el Anexo I se detalla con mayor precisión este método.

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

Mediante esta técnica de caracterización es posible identificar el tamaño promedio de cristal de una muestra, la estructura y las fases cristalinas (si es sólo una fase o contiene también otras fases cristalinas) mediante el patrón de difracción característico de cada compuesto, cuya finalidad es funcionar como una huella digital con la cual se compara el difractograma del sólido a estudiar, permitiendo asociar la estructura del sólido con sus propiedades [82].

Los patrones de difracción característicos se pueden encontrar en la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), en cada uno de los perfiles se encuentran reportadas las condiciones del análisis, el patrón de difracción, distancias interplanares, intensidades relativas y los índices de Miller correspondientes.

Los rayos X se pueden definir como ondas electromagnéticas de longitud de onda corta entre 0.1-10 nm. Durante un análisis de DRX, un haz de rayos X pasa sobre la muestra a analizar, con el conocimiento de que estos rayos son difractados de manera diferente para cada elemento, dependiendo de la posición atómica y el tipo de átomos [83].

El haz de rayos X es difractado en un ángulo θ cuando interacciona con los planos atómicos generando una dispersión parcial del haz, y el resto es absorbido y difractado por la muestra hasta una segunda capa de átomos en la cual se repite el proceso hasta una profundidad de 1000 nm (figura 26). El principio de esta técnica se expresa matemáticamente con la ecuación de Bragg (ecuación 3), la cual se

utiliza para medir el ángulo de difracción θ , en donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de rayos X y d es la distancia interplanar del cristal.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ecuación 3})$$

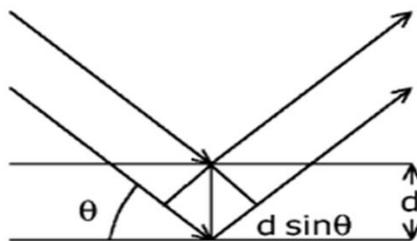


Figura 26. Ilustración de la Ley de Bragg [84].

La caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000. Los patrones de difracción fueron grabados en el intervalo de 3° a 80° (2θ) con una velocidad de 1° (2θ) por minuto.

4.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica muy versátil para el análisis de micro y nanoestructuras a la cual se le atribuye una amplia gama de aplicaciones. La técnica proporciona información sobre la topografía, morfología de superficies, además de la composición atómica [85].

En un estudio de SEM, se escanea la muestra disparando un haz de electrones altamente concentrado hasta la superficie de la muestra. A diferencia de otros estudios donde se utiliza un haz de luz para crear una imagen ampliada, cuando el haz de electrones golpea la superficie de la muestra, ésta interactúa con la superficie [83].

Cuando el haz de electrones golpea la muestra se emiten rayos X y tres tipos de electrones: electrones retrodispersados (primarios), secundarios y Auger. La técnica utiliza los electrones primarios y secundarios para generar las imágenes de alta resolución con detalles que pueden ir entre 1 a 5 nm.

Respecto al análisis elemental, se realiza mediante otra técnica llamada espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) con la cual se identifica la composición elemental de la muestra. Esta técnica de caracterización permite además de la observación topológica, realizar un análisis de la composición química e imágenes de distribución de los elementos presentes en una muestra, en este caso, se buscaron los metales tanto de la fase activa (Mo) como el promotor (Ni) de los catalizadores sintetizados. Este estudio fue realizado con un microscopio JEOL 5900LV equipado con aditamento OXFORD ISIS.

4.4.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se considera la técnica más popular para caracterizar nanomateriales; proporciona el tamaño de la partícula además de información sobre morfología, composición y cristalografía.

El principio de la técnica es la transmisión de un haz de electrones a través de la muestra, en donde interactúan con la muestra y se difractan; dependiendo de la orientación del plano con respecto al haz de electrones, la intensidad de difracción varía. Posteriormente, los electrones transmitidos se usan para formar una imagen amplificándolos y enfocándolos con un lente objetivo [83].

A pesar de que tanto TEM como SEM muestran el tamaño, grado de agregación y dispersión de los materiales, TEM tiene más ventajas al proporcionar resolución espacial en mediciones analíticas y de buena calidad, aunque su desventaja incluye mantenimiento especial y un mayor costo [85].

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permite obtener imágenes de la estructura cristalina de la muestra a nivel atómico; éstas sólo se obtienen con un microscopio de alta resolución.

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å. La información que se recopiló de cada

imagen fue la longitud y apilamiento de los cristales de la fase activa MoS₂ de cada catalizador.

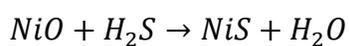
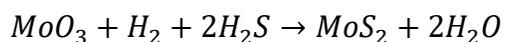
4.5. Evaluación catalítica

4.5.1 Activación de los catalizadores

Para poder realizar la reacción de HDS de DBT se requiere de la activación de los catalizadores la cual se consiguió mediante un tratamiento previo.

Los catalizadores fueron previamente secados en un horno a 100°C para posteriormente ser sulfurados añadiendo 0.2 g en un reactor de vidrio en forma de “U” con un plato poroso (figura 27). Una vez que fue montado el reactor, se pasó un flujo de nitrógeno (40 mL/min) con el fin de secar completamente el material hasta llegar a 150°C, punto donde el flujo se cambió a una corriente de 15% vol. H₂S/H₂ con un flujo de 20 mL/min hasta 400°C por 4 h, con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Las reacciones llevadas a cabo mediante este tratamiento previo se describen a continuación:



El proceso de sulfuración del catalizador es necesario para la hidrodesulfuración de los hidrocarburos debido a que la fase activa del catalizador es el disulfuro de molibdeno (MoS₂), el cual es posible distinguirlo debido al cambio en el color del catalizador, después de ser sulfurado toma un color negro (figura 27).

Para evitar que el catalizador sufra un proceso de oxidación, se conserva dentro del reactor en forma de “U” con una atmósfera inerte de N₂ hasta el momento de la reacción.



Figura 27. Reactor en forma de U con catalizador sulfurado.

4.5.2 Reacción de HDS de DBT

Posteriormente, se tomaron 0.15 g de cada catalizador activado y se les realizaron las pruebas de actividad catalítica en un reactor por lotes de acero inoxidable (Parr) (figura 28). Las condiciones de reacción fueron 300°C, 50 bar de presión manométrica inicial de H₂ y una agitación de 500 rpm durante 8 horas utilizando 50 mL de una solución de DBT (98%, Aldrich) en hexadecano (99%, Sigma-Aldrich) con una concentración de 1300 ppm de S.

La reacción fue monitoreada tomando alícuotas a los 15 minutos, 30 minutos y posteriormente cada hora hasta llegar a las 8 h, siendo un total de 10 alícuotas. Su análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890.

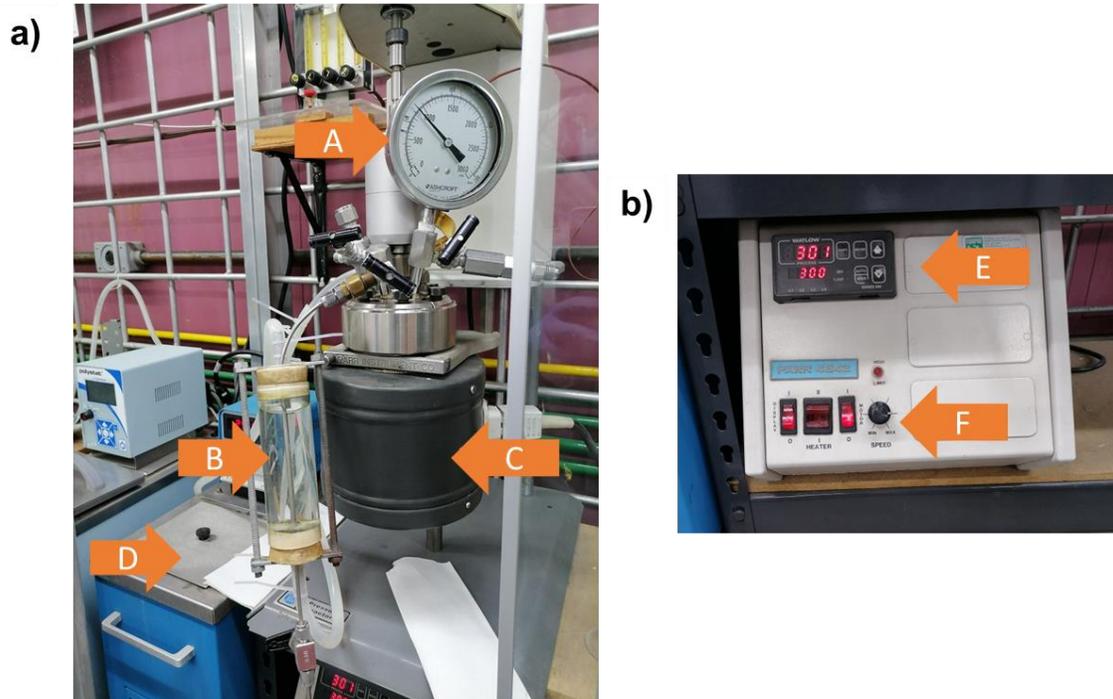


Figura 28. Montaje experimental para el sistema de reacción: A) Manómetro, B) Toma muestra, C) Manta de calentamiento, D) Recirculador de agua, E) Controlador de temperatura, F) Controlador del agitación.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de soportes y catalizadores

5.1.1. Fisorción de nitrógeno

La técnica de fisorción de nitrógeno permite determinar las propiedades texturales de los materiales. Los primeros resultados obtenidos son las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes sintetizados, las cuales se muestran en la figura 29.a. Se puede identificar que todos los soportes tienen una isoterma tipo IV, isoterma característica de los materiales mesoporosos según la IUPAC, y una histéresis tipo III perteneciente a partículas que forman poros en forma de rendija de tamaño no uniforme; aunque está ligeramente indefinida ya que no tiene un límite definido de adsorción cuando $P/P^{\circ} \rightarrow 1$ no se adsorbe y desorbe volumen en la misma cantidad y, aunque sea ligera la diferencia, esto indica un tamaño de poro grande entrando al límite de adsorción entre partículas.

Un dato destacable entre las isotermas se observa en el volumen adsorbido, los soportes con carbono adsorbieron más de tres veces lo que adsorbió el soporte NT y, aunque el volumen adsorbido aumenta conforme aumenta la carga de carbono, la diferencia entre los soportes T-C(1), T-C(2) y T-C(4) no es muy grande.

Por su parte, en la figura 29.b se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores. En esta figura se observa que los catalizadores tienen el mismo tipo de isoterma e histéresis que sus soportes; denotando así que la estructura de poro presentada en los soportes se mantiene en sus respectivos catalizadores.

Sin embargo, la adición de los óxidos de níquel y molibdeno a los soportes sí tuvo un efecto sobre los soportes que se aprecia en el volumen adsorbido, el cual disminuyó para todos los catalizadores. A pesar de que el catalizador sin carbono siguió siendo el de menor volumen adsorbido por una notable diferencia, la tendencia entre los soportes con carbono cambió a la siguiente: NM/T-C(2), NM/-

TC(4) y NM/T-C(1); siendo el catalizador NM/T-C(2) el de mayor volumen adsorbido y NM/T-C(1) el de menor volumen adsorbido, aunque la diferencia entre ellos sigue siendo muy pequeña.

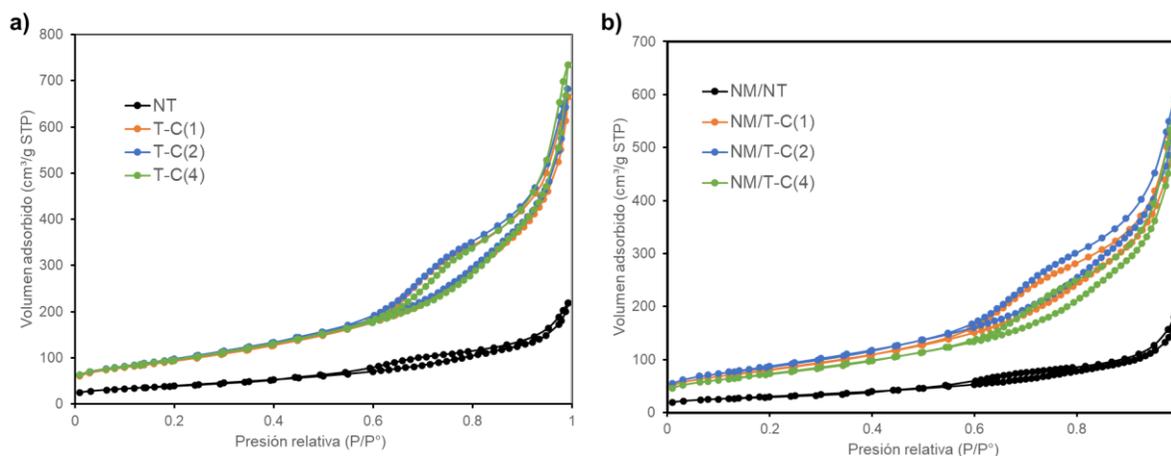


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a los materiales sintetizados a) soportes y b) catalizadores.

Por otro lado, la isoterma correspondiente al catalizador comercial de γ -alúmina se muestra en la figura 30. Al igual que los materiales soportados en titanía, la alúmina también presenta una isoterma tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos, sin embargo, no presenta el mismo tipo de histéresis, la cual es una histéresis tipo II claramente definida correspondiente a poros casi cilíndricos o formados por aglomerados de partículas esféricas con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida.

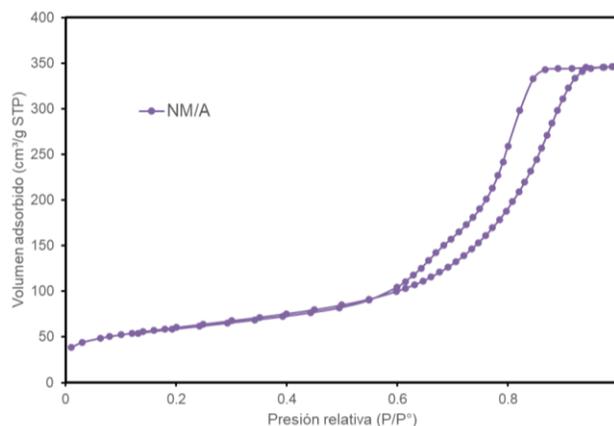


Figura 30. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del catalizador comercial NM/A.

Otro de los resultados obtenidos de esta caracterización fueron las gráficas de distribuciones de tamaño de poros por volumen de adsorción y desorción de los soportes de titania que se muestran en la figura 31. En el caso de la adsorción se observa la presencia de mesoporos y macroporos. La mayor cantidad de los poros se encuentran en un intervalo entre 50 y 150 Å en una distribución unimodal poco uniforme por la falta de simetría y amplio rango en el que se encuentra el pico observado.

Además, se presenta una gran diferencia en la intensidad del pico de los soportes modificados con carbono respecto a NT; en la figura se observa el aumento en la cantidad de poros de los soportes T-C(1), T-C(2) y T-C(4) los cuales tienen un comportamiento muy parecido entre sí. Posteriormente se observa poros con diámetro entre 180 y 900 Å, los cuales sugieren poros de tamaño irregular que son muy grandes para ser del interior de los nanotubos de Titania, y de lo cual se infiere que se trata de la adsorción entre partículas del material.

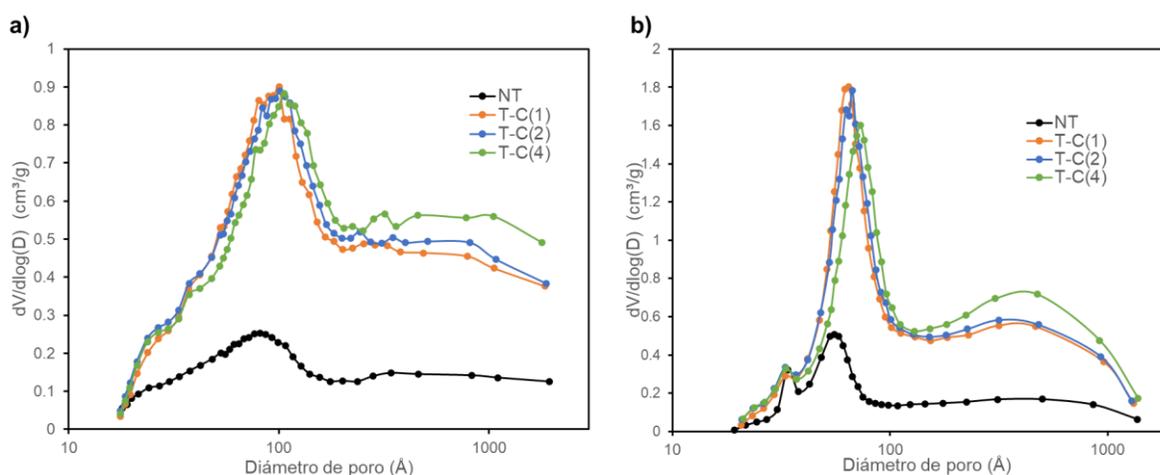


Figura 31. Distribución de tamaño de poro de soportes de titania a) adsorción y b) desorción.

Mientras que para la gráfica 31.b, los cuatro materiales presentaron una distribución de tamaño de poro bimodal con dos señales de máximos claramente definidos; el primero es el mismo para todos los soportes encontrándose entre 30-40 Å y para NT, el segundo pico está entre 50 y 70 Å, mientras que el resto de los soportes presentan el pico entre 50 y 110 Å. Cabe destacar que las señales

máximas se recorren ligeramente hacia la derecha conforme aumenta la carga de carbono, esto denota aumento en el tamaño de poro. Por último, los demás poros se encuentran entre 180 y 900 Å, lo cual sugiere una uniformidad muy pobre en la distribución de los poros en este rango de diámetro.

Asimismo, la distribución bimodal sugiere que el material está provisto de diferentes tipos de poro: los poros propios de los nanotubos de Titania y aquellos que se forman al quedar separadas las partículas de la fase titanita debido a la presencia de carbono, el cual actúa como espaciador.

Por parte de los catalizadores también se obtuvieron sus gráficas de distribución de diámetro de poro (figura 32). Para la adsorción se muestra una distribución bastante similar a la de sus soportes. La principal diferencia se encuentra en la intensidad del pico, la cual disminuye para todos los catalizadores; esto se debe a que durante la impregnación los óxidos de los metales ocuparon espacio dentro de los poros del soporte, aumentando así la densidad de los materiales.

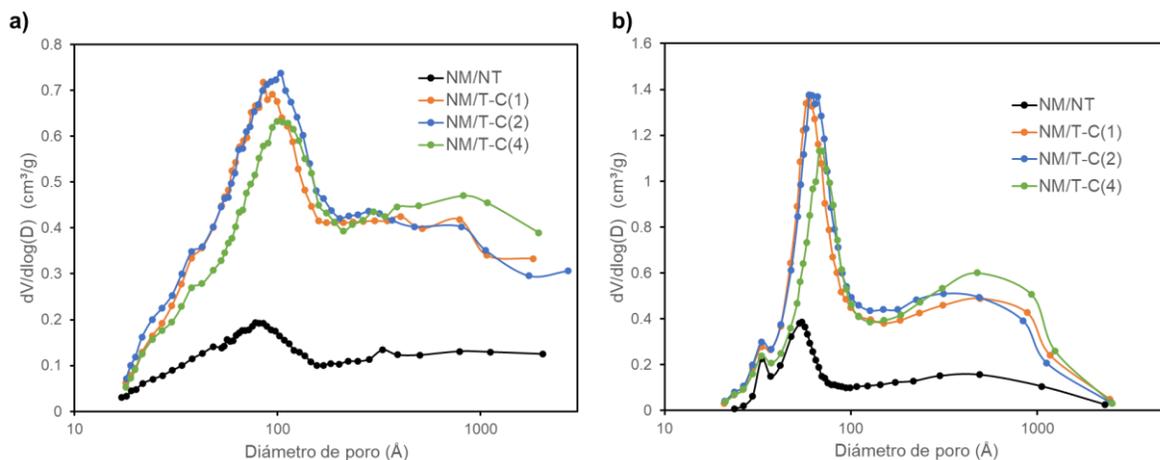


Figura 32. Distribución de tamaño de poro de catalizadores de titanita a) adsorción y b) desorción.

La distribución de tamaño de poro para el catalizador comercial se muestra en la figura 33. En la figura de adsorción (figura 33.a) se muestra una distribución unimodal asimétrica en un intervalo entre 50 y 280 Å, donde se engloban todos los

diámetros de poros del material sugiriendo un material de tamaño de poro no uniforme. En el caso de la figura 33.b se muestra una distribución bimodal con picos claramente definidos cuyo primer máximo se encuentran entre 50 y 65 Å y el segundo, de mayor intensidad, entre 70 y 130 Å, lo cual concuerda con la presencia de poros en forma de tintero propia de la alúmina.

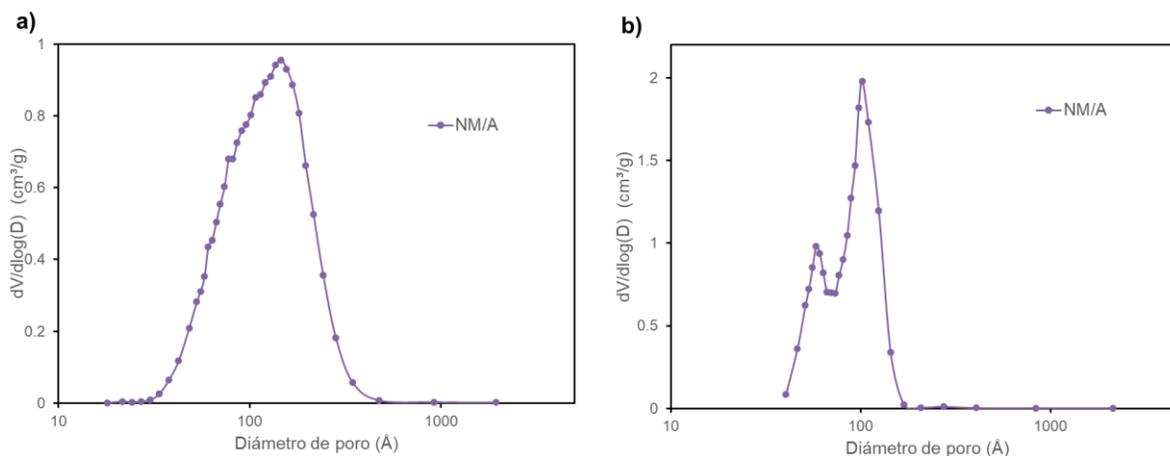


Figura 33. Distribución de tamaño de poro del catalizador comercial a) adsorción y b) desorción.

Las características texturales de soportes y catalizadores se presentan en la tabla 12. En el caso de los soportes, se observa un aumento significativo en más del doble de todas las propiedades texturales de los soportes modificados con carbono contra el soporte de nanotubos de Titania. Además, la modificación de los soportes con carbono causó que el volumen de poro y el diámetro de adsorción y desorción también aumentarían conforme a la carga, aunque el aumento entre ellos se registró en menor medida. En el área superficial, se observa que T-C(4) es menor que T-C(2), rompiendo así la tendencia entre la carga de carbono y el aumento de área superficial.

La adición de carbono en el soporte NT permitió un aumento en las propiedades texturales lo cual se relaciona con el método de preparación de los nanotubos; al agregar al precursor de la titanía a la fuente de carbono, y posteriormente el hidróxido de sodio, permite que los nanotubos se formen sobre la fuente de carbono con mayor separación y tamaño de poro. De manera macroscópica, se observó una diferencia entre las densidades de los soportes; los

modificados con carbono eran mucho más porosos que el soporte de titanía sin modificar.

En los catalizadores, nuevamente NM/NT resultó ser el de valores más bajos y las modificaciones con carbono en los catalizadores mejoraron notoriamente las características texturales. De nueva cuenta, NM/T-C(2) presentó la mayor área superficial por encima de todos los catalizadores siendo casi tres veces más alta que del catalizador NM/NT.

En general, se observó una disminución del área superficial de todos los catalizadores con respecto a sus soportes; esto se debe a que los óxidos de Ni y Mo se aglomeraron dentro de los poros del soporte, reduciendo así su área.

Respecto al catalizador comercial, su área superficial y su volumen de poro es casi el doble que el de NM/NT, aunque estos valores son menores que los reportados para los catalizadores modificados con carbono. La tendencia no se mantiene para los diámetros de poros de adsorción y desorción, para los cuales, en ambos casos son mayores que los materiales soportados en titanía.

Tabla 12. Propiedades texturales de soportes y catalizadores

Material	S_{BET} (m²/g)	V_P (cm³/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
NT	143	0.33	81	55
T-C(1)	342	1.01	100	64
T-C(2)	359	1.04	102	67
T-C(4)	350	1.11	106	73
NM/NT	108	0.28	78	55
NM/T-C(1)	296	0.87	85	60
NM/T-C(2)	321	0.91	104	60
NM/T-C(4)	266	0.90	99	68
NM/A	210	0.53	146	102

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

En la figura 34.a se muestran los patrones de difracción de soportes y catalizadores, en donde se identificaron las reflexiones correspondientes a las fases cristalinas observadas; en la parte superior de las líneas punteadas se encuentran los índices de Miller a los que corresponde cada una. Las tarjetas cristalográficas se muestran en el Anexo II.

Para poder analizar los picos que se muestran en los patrones de difracción de los soportes, se buscaron las tarjetas cristalográficas cuyos picos concordaran con los datos obtenidos, los cuales resultaron ser $H_2Ti_3O_7$ (tarjeta PDF: JCPDS-41-0292) y $Na_2Ti_3O_7$ (tarjeta PDF: JCPDS 31-1329) cuya aparición concuerda con lo esperado debido a que en el método hidrotérmico alcalino realizado de forma experimental, inicialmente se pone a reaccionar NaOH con la anatasa y el carbono, para posteriormente realizar lavados con HCl realizando así un intercambio catiónico entre el Na^+ y el H^+ , cuyos índices de Miller de las fases cristalinas se observan en la figura 34.a.

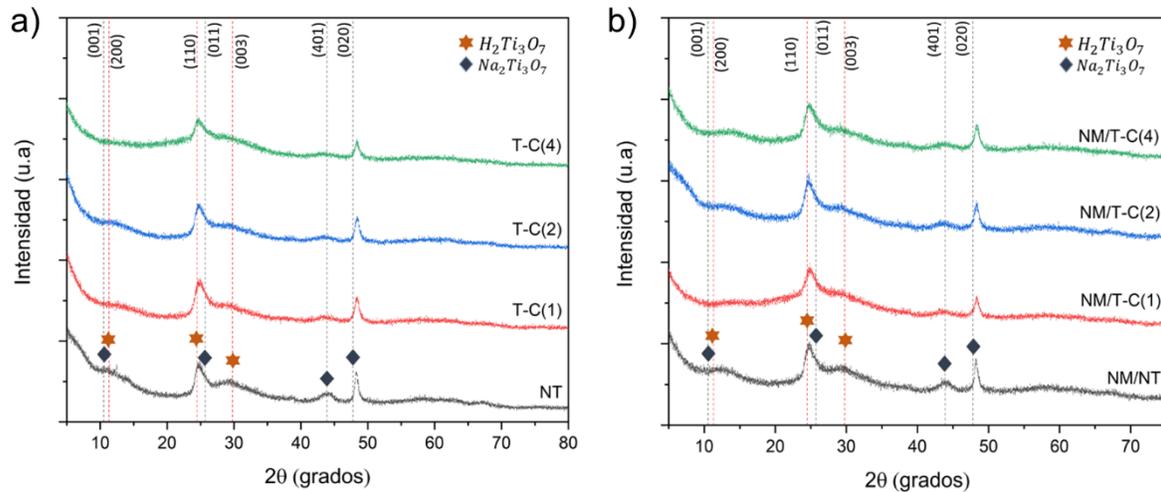


Figura 34. Patrones de difracción de rayos X de a) soportes y b) catalizadores.

En el caso de la figura 34.b, no se observa ninguna señal nueva que denotara la presencia de óxidos de Ni ó Mo, lo cual indica que ambos metales se dispersaron correctamente en la superficie del catalizador. Cabe mencionar que mediante la técnica de DRX sólo se observan fases cristalinas con tamaño mayor a 5 nm. Tanto

en la figura 34.a como en la figura 34.b se presentan los mismos picos correspondientes a los soportes. Sin embargo, se observa que a mayor porcentaje de carbono, menor intensidad de pico, y esta tendencia general se aplica para todas las señales.

El catalizador comercial también fue analizado mediante esta técnica y, al igual que en los catalizadores de Titania, no se encontró ninguna señal correspondiente a los óxidos de níquel o de molibdeno por lo que se puede asumir que estos óxidos están correctamente dispersos en el catalizador. El patrón de difracción obtenido concuerda con todas las señales correspondientes a la gama alúmina (tarjeta PDF: JCPDS 29-063) y no a otra fase cristalina como se observa en la figura 35.

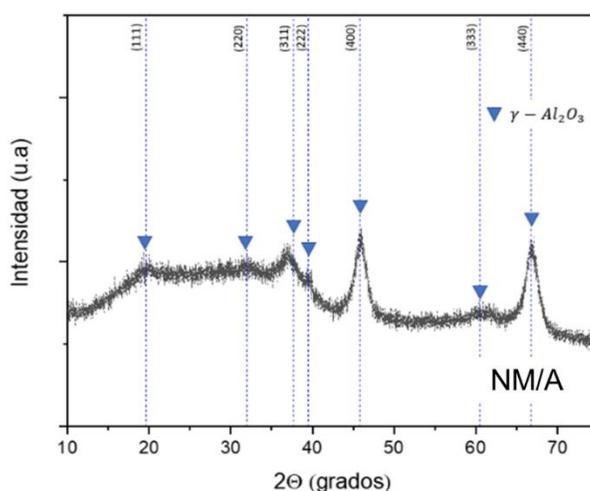


Figura 35. Patrón de difracción de rayos X de polvos de NM/A.

5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Con respecto a los resultados obtenidos del estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), en la figura 36 se presentan los mapeos de los catalizadores sintetizados. Para el catalizador NM/NT se observa que el Ni se dispersó correctamente sobre la muestra, mientras que para el Mo se pueden encontrar 6 aglomerados de mediano tamaño y un gran aglomerado en la parte superior derecha; en el resto de la muestra, el Mo se dispersó correctamente.

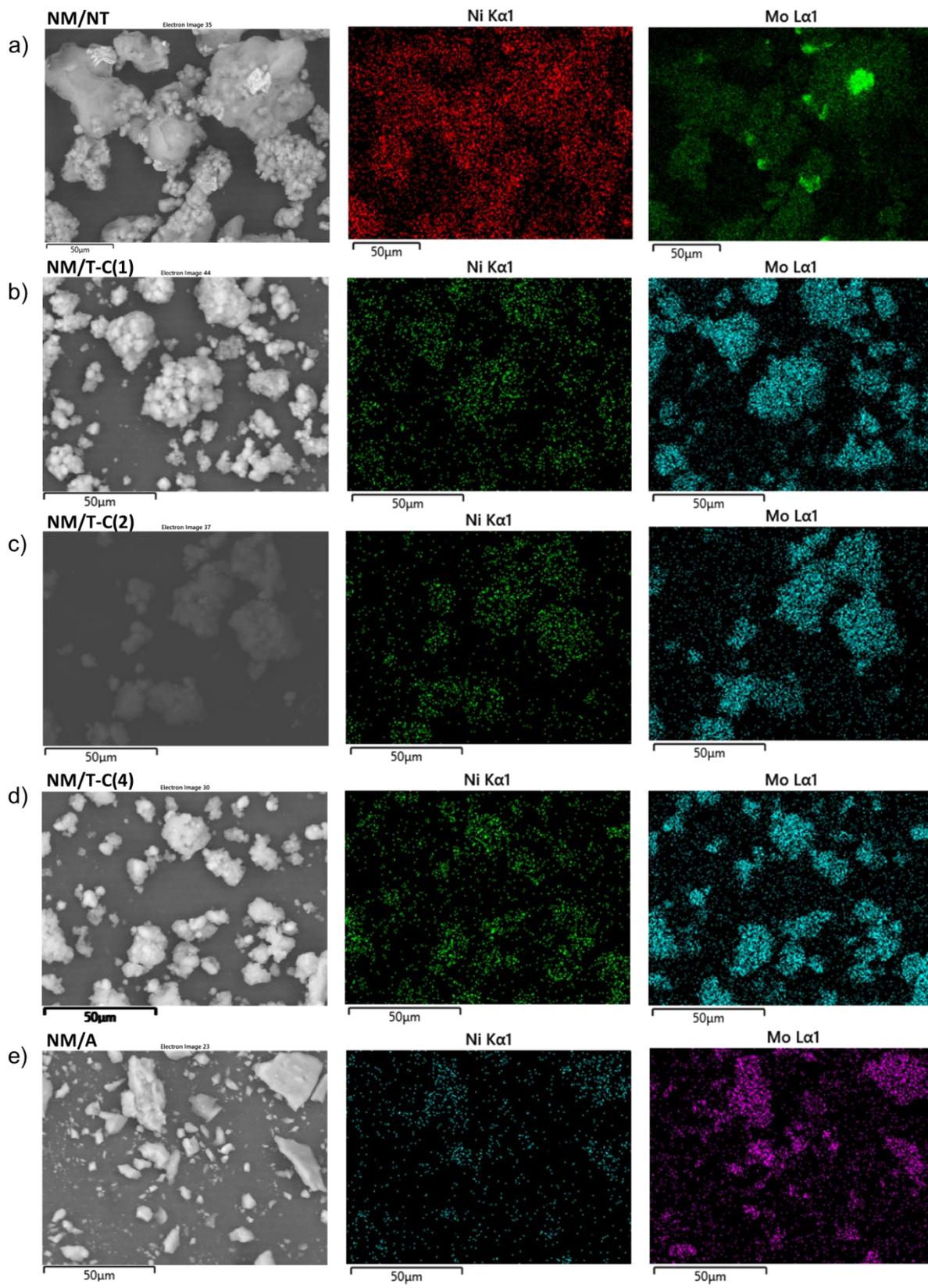


Figura 36. Mapeos de SEM-EDX de los catalizadores.

En el caso de los catalizadores modificados con carbono, se observa que tanto la fase activa como el promotor están bien dispersos sobre el catalizador, con el comentario de que entre estos catalizadores modificados con carbono, NM/T-C(4) es el que presenta una ligera mayor aglomeración en los dos metales pero bastante menor aglomeración que la observada en NM/NT.

En el caso de NM/A se observa una buena dispersión del Ni sobre la muestra, aunque en el caso del Mo, se observa una ligera aglomeración del metal sobre el soporte.

Asimismo, se puede observar en la tabla 13 que la composición química de los catalizadores está ligeramente baja para el Ni con respecto al valor teórico (3% en peso de NiO), con la observación que fue sólo para NM/T-C(1) donde se obtuvieron valores bajos (2.3%). Por otro lado, los resultados obtenidos para Mo fueron bastante parecidos al porcentaje del cálculo experimental con el que se impregnaron los catalizadores (12% en peso de MoO₃).

Respecto a NM/A, se observa que tiene un mayor porcentaje de ambos óxidos, especialmente de MoO₃ (13.1 %), que los catalizadores sintetizados lo cual es destacable debido a que entre mayor sea el porcentaje de la fase activa en un catalizador, mejor será su actividad.

Sin embargo, es importante no perder de vista que se trata de un estudio semicuantitativo, es decir que no se está analizando la totalidad de la muestra.

Tabla 13. Composición química de los catalizadores

Catalizador	NiO	MoO ₃	Carbono
	% peso		
NM/NT	2.7	11.7	0
NM/T-C(1)	2.3	11.7	1
NM/T-C(2)	2.6	11.4	2
NM/T-C(4)	2.6	11.8	4
NM/A	3.2	13.1	0

5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Mediante el estudio de HRTEM fue posible visualizar la fase activa del catalizador, es decir los cristales de disulfuro de molibdeno MoS_2 , los cuales se pueden identificar como líneas negras que pueden estar aisladas o en grupo de dos o más líneas (distancia interplanar $\approx 6 \text{ \AA}$), a los que se les denomina apilamientos.

Se tomaron varias micrografías de superficie por catalizador sulfurado de los cuales se analizaron al menos 400 partículas de la fase activa. Los datos extraídos de las micrografías fueron la longitud y apilamiento promedio de los cristales de MoS_2 .

En la figura 37 se muestran algunas de las imágenes tomadas de los catalizadores en donde se hace un ligero énfasis en las fases activas para facilitar su identificación. Para medir los cristales se utilizó el programa Gatan y fueron utilizadas herramientas de visualización como la función gamma; esto permitió modificar la cantidad de luz de la imagen para determinar con mayor precisión donde empezaba y terminaba cada cristal.

En la figura 38 se observan las distribuciones del número de apilamientos en los catalizadores, se observa que todos los catalizadores tienen más del 70% de sus cristales de MoS_2 en una sola losa, siendo NM/NT el de mayor porcentaje con un 95%. Para los soportes de titania modificados, esta distribución de losas únicas disminuye conforme la carga de carbono hasta el 74% que se mantiene para NM/T-C(2) y NM/T-C(4).

Asimismo, el apilamiento de dos y cuatro losas aumenta conforme aumenta la cantidad de carbono en el soporte, mientras que el de tres y cinco losas aumenta hasta el máximo de 6% y 2% respectivamente para NM/T-C(2) y disminuyen ligeramente para NM-TC(4). Fases activas con apilamientos iguales o mayores a 6 sólo se encontraron en NM/T-C(2) y NM-TC(4), y en ambas ocasiones representaron el 4% de sus distribuciones totales.

En general, se observa la tendencia del aumento en el número de losas conforme aumenta la carga de carbono lo cual es destacable debido a que, como

se mencionó anteriormente, la actividad y selectividad del catalizador están relacionadas con el grado de apilamiento presentado por el catalizador.

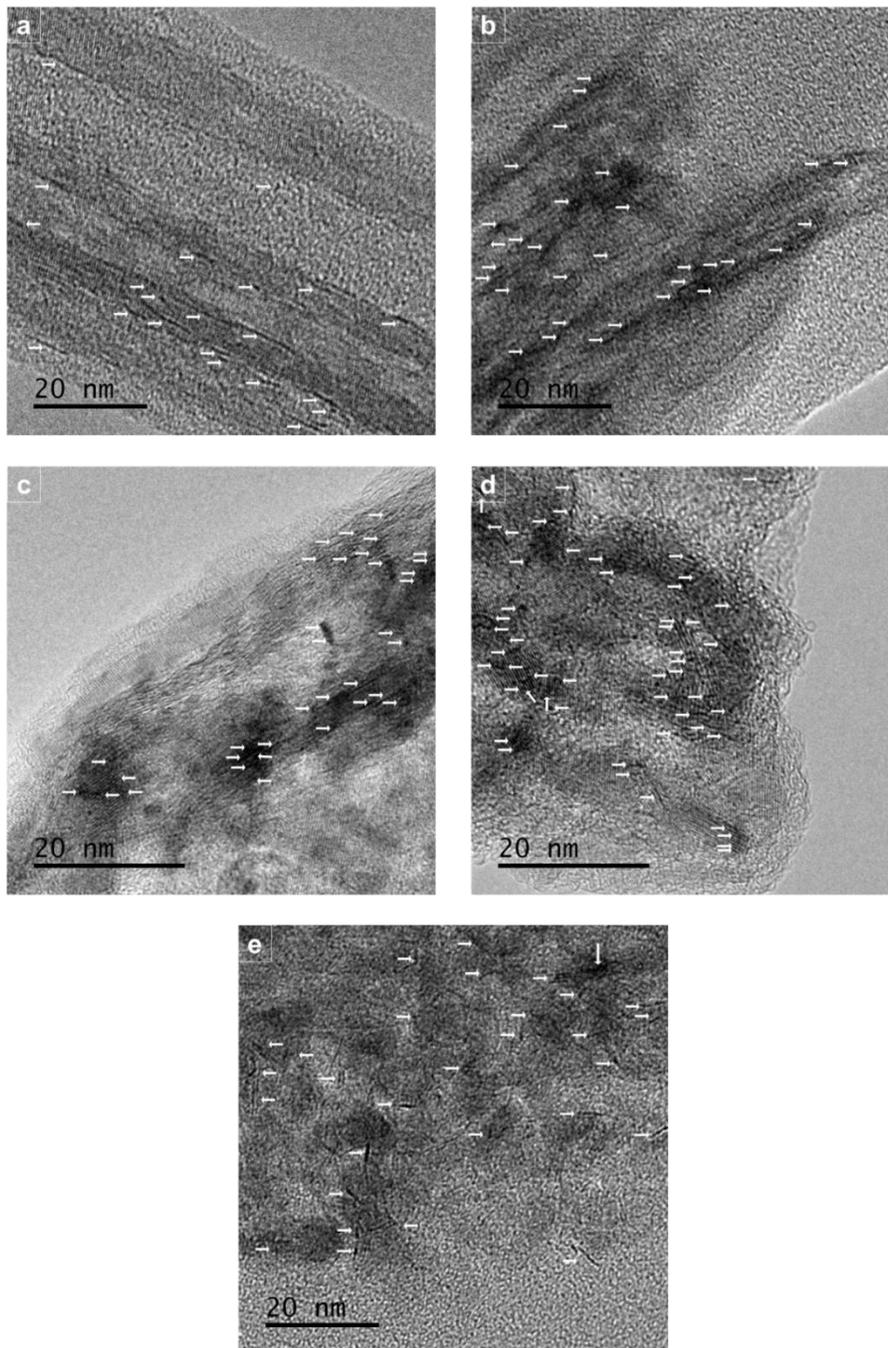


Figura 37. Micrografías de HRTEM de a) NM/NT, b) NM/T-C(1), c) NM/T-C(2), d) NM/T-C(4) y e) NM/A

Respecto al catalizador comercial, se observa que las losas aisladas representan el 77% de sus cristales de MoS₂ presentando un claro patrón en la disminución de cantidad de losas apiladas (figura 38).

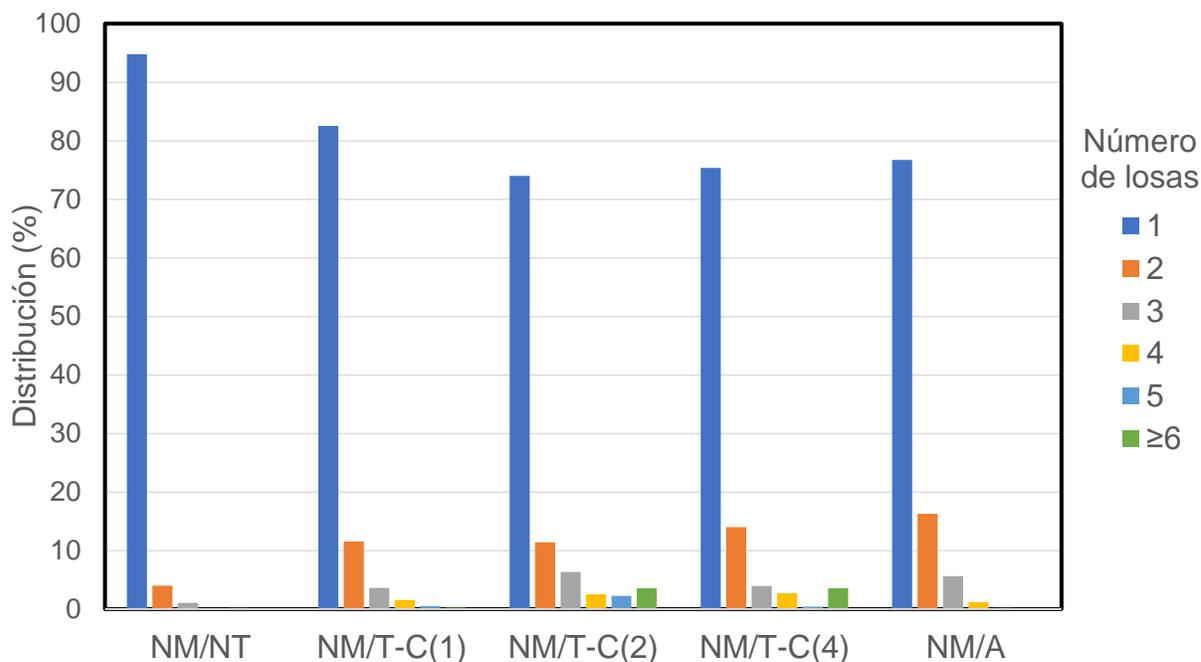


Figura 38. Distribución del apilamiento de los cristales de MoS₂.

Por su parte, la distribución de la longitud de los cristales se observa en la figura 39. Para los materiales de titania, se observa un aumento en la cantidad de cristales con longitud menor a 20 Å conforme se aumenta la carga de carbono y, al mismo tiempo, disminuye la cantidad de cristales entre 20 y 40 Å con la única excepción de NM/T-C(1) que tuvo un aumento en los cristales en este rango de longitud. Respecto al resto de los rangos de longitudes, se observa una disminución conforme aumenta la carga de carbono, por lo que podemos decir que el efecto del carbono en la fase activa es la reducción en la longitud del cristal de MoS₂.

El catalizador de alúmina tiene una distribución diferente a los materiales soportados en titania, más del 70% de sus cristales están entre 20 y 40 Å, y el resto se encuentra distribuido entre 40 y 60 Å, y también hay menores a 20 Å.

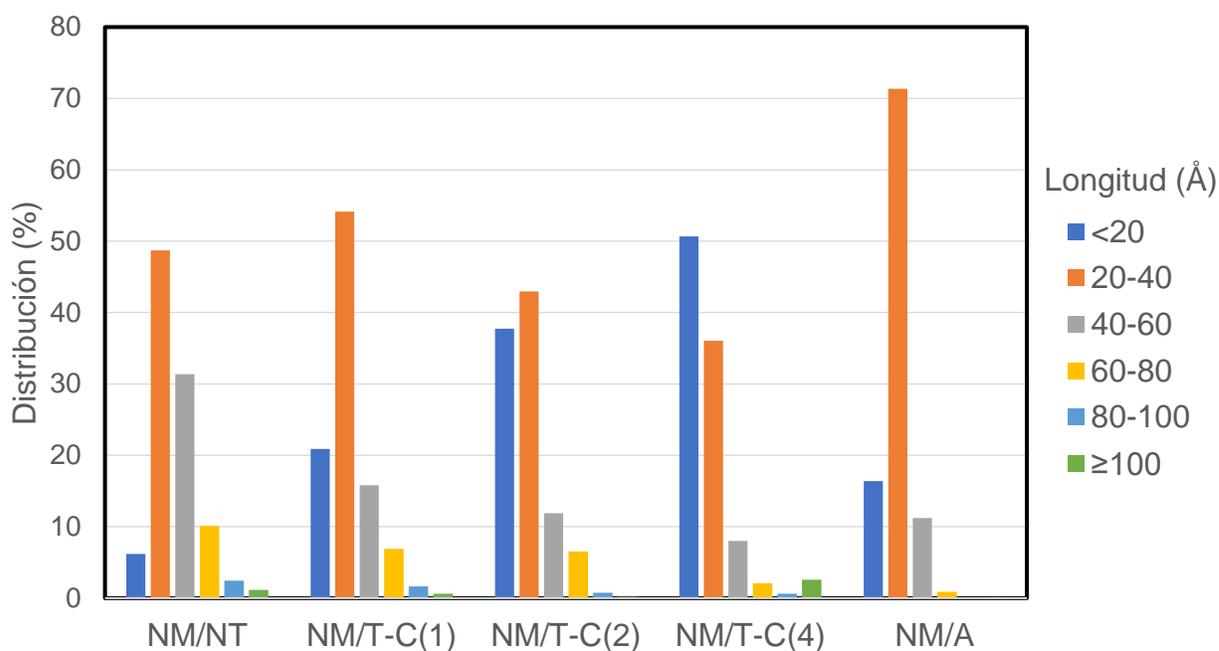


Figura 39. Distribución de la longitud de los cristales de MoS₂.

Finalmente, con los datos recabados anteriormente se presentan en la tabla 14 los valores promedio tanto de longitud como de apilamiento y, con la longitud promedio de cada catalizador se calculó la fracción de molibdenos catalíticamente activos (f_{Mo}); los cálculos realizados para los valores promedio y f_{Mo} se muestran con más detalle en el Anexo III.

Se observa que el apilamiento promedio aumenta con la adición de carbono hasta 1.7 repitiéndose para NM/T-C(2) y NM/T-C(4), mientras que la longitud del cristal promedio disminuye para todos los catalizadores. Esta última tendencia se ve reflejada en el aumento de molibdenos catalíticamente activos conforme aumenta la presencia de carbono en el soporte.

Aunque la diferencia de f_{Mo} entre los catalizadores NM/NT y NM/T-C(4) es muy grande, el aumento entre los catalizadores modificados disminuye conforme se aumenta el carbono.

El catalizador comercial presenta valores de apilamiento promedio iguales a los de NM/T-C(1) pero no la misma longitud promedio. En cambio, su longitud es ligeramente mayor que la de NM/T-C(2), lo cual hace que su fracción de Mo activos sea ligeramente menor.

Tabla 14. Valores promedio de apilamiento y longitud de partículas de MoS₂ en los catalizadores.

Catalizador	Apilamiento promedio	Longitud promedio (Å)	f _{Mo}
NM/NT	1.1	41	0.29
NM/T-C(1)	1.3	33	0.35
NM/T-C(2)	1.7	29	0.40
NM/T-C(4)	1.7	26	0.43
NM/A	1.3	29	0.39

5.2. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores fueron sometidos a la evaluación de su actividad catalítica en una reacción de HDS de DBT. Se tomaron alícuotas para seguir el progreso de la reacción y se estudiaron en un cromatógrafo de gases. Con estos resultados se calculó la conversión de DBT, se identificó el mecanismo de reacción (figura 40) a partir del cual se planteó y resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales para determinar los valores de las constantes de velocidad de diferentes etapas de la reacción. Finalmente, se determinó la relación entre las rutas de desulfuración HID/DSD, cuyos cálculos realizados se detallan en el Anexo IV.

En la figura 41.a se observa la comparación entre las conversiones de los catalizadores soportados en titanía. La tendencia general de los catalizadores es la siguiente: NM/NT < NM/T-C(1) < NM/T-C(2) = NM/T-C(4). Es notorio que NM/NT es el de menor conversión de DBT para todos los tiempos al no terminar de consumirse en el lapso de 8 h; por su parte, los catalizadores modificados con carbono

mostraron un comportamiento superior ya que el DBT se consumió por completo con los catalizadores NM/T-C(2) y NM/T-C(4); NM/T-C(1) se queda ligeramente debajo que estos catalizadores aunque sólo por un 5% de diferencia.

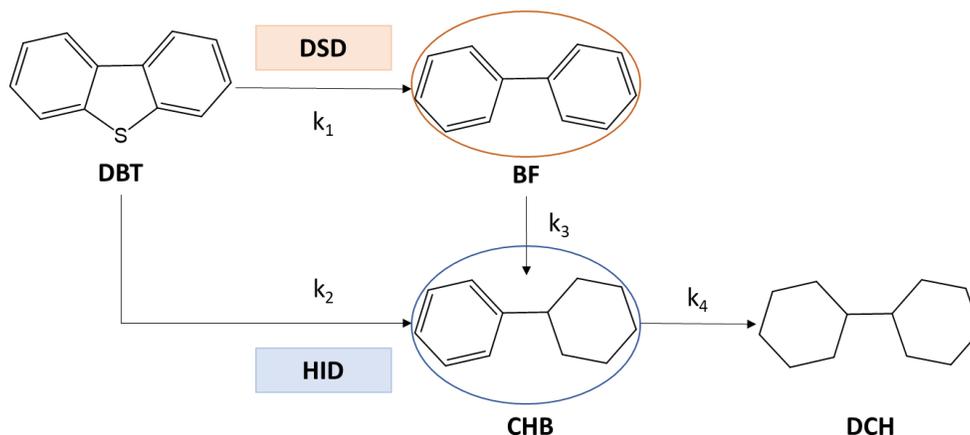


Figura 40. Mecanismo de reacción de HDS de DBT. DBT=dibenzotiofeno, BF=bifenilo, CHB=ciclohexilbenceno y DCH=díciclohexilo.

Se puede decir que la adición de carbono mejora significativamente la velocidad de la reacción. Por su parte, si se comparan entre las diferentes cargas de carbono, sí existe una mejoría respecto a la carga aunque ésta se detiene entre el catalizador de 2% y el de 4%, presentándose en ambos casos prácticamente las mismas conversiones a partir de la segunda hora de reacción.

En la figura 41.b se observan las conversiones obtenidas con el catalizador comercial de diferente tamaño de partícula; NM/A-C y NM/A-M no presentan una gran diferencia entre las conversiones alcanzadas aunque no logran una conversión completa. NM/A-G sí muestra resultados diferentes a las 2 h de reacción aunque a partir de la tercera hora sigue una tendencia similar a la de los otros dos catalizadores, y es el único que alcanza el 100% de conversión.

Es de conocimiento común que a menor tamaño de partícula la difusión interna o intrapartícula es más fácil, tanto de reactivos como de productos dentro del catalizador, por lo que estos resultados permiten determinar que el tamaño de

partícula no influye significativamente en el desempeño catalítico; incluso se demostró que un mayor tamaño de partícula de hasta 250 μm tuvo un mejor desempeño, aunque la diferencia no afectó más allá de un 8%.

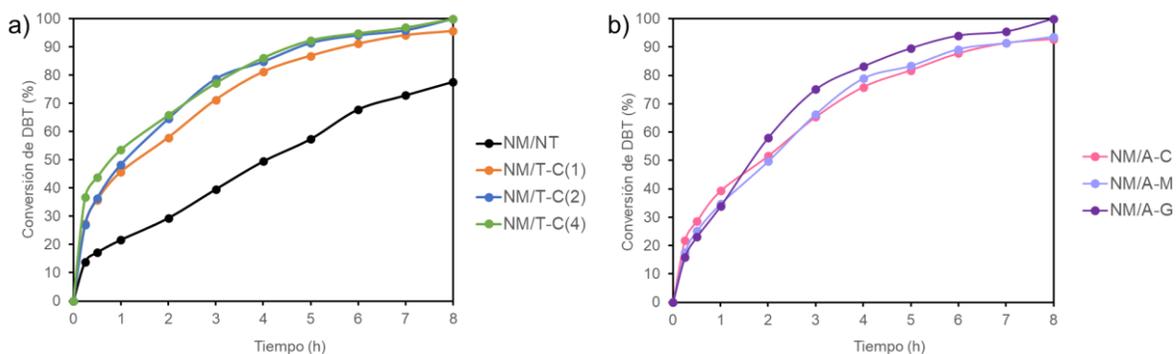


Figura 41. Comparación de la conversión de DBT a) catalizadores soportados en titania y b) catalizador comercial con diferente tamaño de partícula.

Si se comparan los catalizadores sintetizados con el comercial, se observa que el catalizador comercial supera ampliamente al de nanotubos de titania sin modificar, esto puede deberse a que a pesar de que el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueda llegar a interactuar con los metales de la fase activa y el promotor, lo cual afecta la dispersión de estos, tiene propiedades texturales y mecánicas que superan la característica de bajas interacciones con los metales Ni y Mo del soporte de nanotubos de titania, siendo su baja área superficial la mayor limitante del catalizador.

La adición de carbono al soporte de NT provocó un aumento significativo en el área superficial obtenida de los catalizadores, compensando así la principal desventaja de NM/NT, por lo que demostraron un desempeño competitivo comparándolo con el catalizador comercial.

En términos de la conversión alcanzada, se puede decir que tanto NM/T-(2), NM/T-C(4) y NM/A-G pueden alcanzar una hidrodesulfuración completa en 8 h, por lo que será su selectividad la que permita diferenciar al mejor catalizador.

Respecto a la distribución de productos obtenidos, en la figura 42 se presentan los productos obtenidos de NM/NT, NM/T-C(2) y NM/A-G. Cabe destacar que las tendencias de productos se mantienen constantes para los tres catalizadores modificados con carbono y para los tres tamaños de partículas del catalizador comercial. El producto mayoritario de NM/NT es el bifenilo (BF) mientras que los modificados con carbono tuvieron al ciclohexilbenceno (CHB) como el producto mayoritario. Y por último, los catalizadores de alúmina tuvieron relativamente la misma cantidad tanto de CHB como de BF al final de las 8 h.

Además, no hubo presencia del dicalohexilo (DCH) en la reacción de NM/NT; con el catalizador comercial sí alcanzó a formarse pero hasta la quinta hora y sólo se formó un 3%, lo cual difiere de la reacción de NM/T-C(2) cuya composición de DCH alcanzó hasta un 18%; infiriendo una mayor capacidad hidrogenante.

La aparición del DCH como producto en los catalizadores sintetizados es ventajoso debido a que este compuesto es una cicloparafina. Este dato es destacable ya que el diesel es una mezcla de hidrocarburos con una relación de 75% de hidrocarburos alifáticos (parafinas, isoparafinas y cicloparafinas) y 25% de hidrocarburos aromáticos (naftenos y alcanobencenos); si se obtiene el DCH en una mayor cantidad se tendrá como resultado una mezcla de hidrocarburos hidrodesulfurada de mayor calidad con respecto a aquellas que únicamente tengan presencia de BF ó CHB.

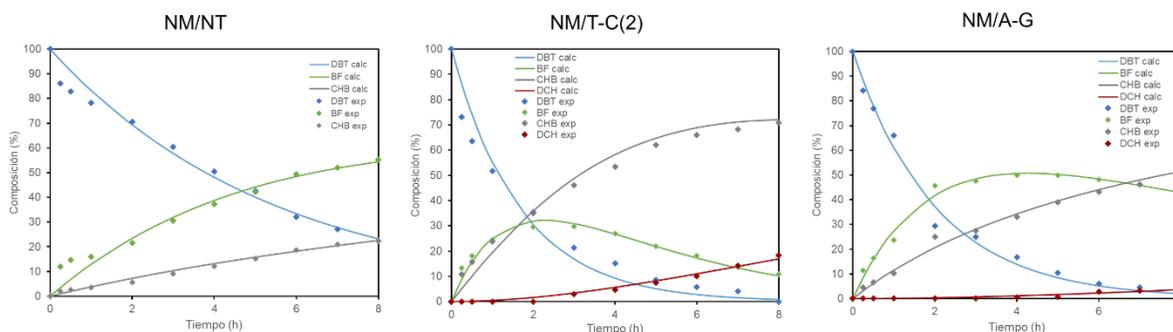


Figura 42. Composición de productos y reactivos obtenidos para NM/NT, NM/T-C(2) y NM/A-G.

El comportamiento de los productos puede ser cuantificado mediante la relación HID/DSD que se muestra en las tablas 15 y 16; en esta relación se compara la composición de DCH y BF, los cuales son los productos principales de las rutas de hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) respectivamente.

Retomando los datos de la relación HID/DSD al 80% de conversión de DBT de la tabla 15, se puede decir que NM/NT y NM/A favorecen la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los catalizadores NM/T-C(x) favorecen la ruta de hidrogenación (HID).

Las constantes de reacción calculadas se encuentran también en las tablas 15 y 16. Para NM/NT se observa que k_1 es la constante más grande, lo cual es una indicación de que es la etapa más rápida de la reacción, y concuerda con que el BF es el producto principal dado que no alcanzó a formarse el DCH, pues su constante de formación (k_4) es de cero.

En el caso de los catalizadores NM/T-C(x), la constante más grande es k_1 formándose bifenilo casi el doble de rápido respecto del CHB, favoreciendo así la desulfuración directa. Dicho resultado contrasta con lo que sugiere la relación HID/DSD obtenida, sin embargo, se puede explicar analizando el valor muy grande de k_3 , indicando que el BF se transforma muy rápidamente en CHB al cual se le suma la fracción proveniente de la HID; es por esta razón que CHB es el producto principal y no el BF como cabría de esperarse. Además, se observa que las constantes de reacción aumentan conforme aumenta la carga de carbono por lo que las reacciones se llevan a cabo más rápido.

Tabla 15. Desempeño de los catalizadores de titania en la reacción de HDS de DBT.

	Conversión de DBT (%)				k_1 h ⁻¹	k_2 h ⁻¹	k_3 h ⁻¹	k_4 h ⁻¹	Relación HID/DSD	
	2 h	4 h	6 h	8 h					50%	80%
NM/NT	29.4	49.5	67.9	77.7	0.143	0.040	0.020	0.000	0.34	0.43
NM/T-C(1)	57.9	81.2	91.1	95.6	0.289	0.196	0.306	0.033	1.10	1.93
NM/T-C(2)	64.6	84.8	94.2	100	0.391	0.202	0.315	0.042	0.83	1.44
NM/T-C(4)	65.8	86.2	94.9	100	0.458	0.233	0.404	0.048	0.86	1.54

En el caso de las constantes de NM/A (tabla 16) ocurre un fenómeno similar que para NM/T-C(x), k_1 es la constante más grande para todas las reacciones por lo que se tiene una fuerte presencia de BF en los productos, aunque la cantidad de CHB va aumentando debido a que su composición es la suma de la fracción proveniente tanto de la transformación del BF como del DBT. Es por esto mismo que la cantidad de BF disminuye al final de la reacción y la de CHB aumenta hasta casi tener la misma distribución o, en el caso de NM/A-G, ésta es mayor.

Tabla 16. Desempeño del catalizador comercial en la reacción de HDS de DBT.

	Conversión de DBT (%)				k_1	k_2	k_3	k_4	Relación HID/DSD	
	2 h	4 h	6 h	8 h	h^{-1}	h^{-1}	h^{-1}	h^{-1}	50%	80%
NM/A-C	51.6	75.9	87.8	92.8	0.319	0.063	0.126	0.050	0.34	0.59
NM/A-M	49.7	78.9	89.2	93.6	0.292	0.089	0.083	0.011	0.41	0.60
NM/A-G	58.0	83.2	94.1	100	0.364	0.131	0.086	0.015	0.45	0.60

6. Conclusiones

Se sintetizaron cuatro soportes de nanotubos de titania, tres de ellos modificados con carbono T-C(1), T-C(2) y T-C(4) al 1, 2 y 4 % en peso, respectivamente, y su contraparte, nanotubos de titania sin modificar (NT).

Posteriormente, se prepararon los catalizadores de NiMo con carga metálica nominal de 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO₃ mediante la técnica de co-impregnación incipiente húmeda, los cuales fueron sometidos a diferentes técnicas de caracterización. Con fines de comparación, se obtuvo una muestra de un catalizador comercial de NiMo soportado en γ -alúmina.

Las propiedades texturales obtenidas de los cuatro materiales sintetizados denotan que se tratan de materiales mesoporosos conformados por poros con forma no uniforme. La adición de carbono a los nanotubos aumenta significativamente el área superficial de los materiales; el volumen de poro y el diámetro de adsorción y desorción también aumentaron conforme a la carga tanto para los soportes como para los catalizadores.

Sin embargo, el aumento del área superficial no fue proporcional al aumento en la carga de carbono, siendo el soporte T-C(2) y su respectivo catalizador NM/T-C(2) los que obtuvieron la mayor área por encima del soporte T-C(4) y su catalizador NM/T-C(4).

La co-impregnación de los catalizadores con Ni y Mo fue exitosa debido a que la composición química observada tenía cargas reales metálicas similares a las teóricas. En los mapeos SEM-EDX de los catalizadores se observaron las especies relativamente dispersas, siendo el catalizador NM/NT el de mayores problemas de dispersión.

Asimismo, en los patrones de difracción de rayos X no se encontraron señales nuevas en los catalizadores respecto a las identificadas en los soportes, denotando así una buena dispersión de óxidos de ambos metales (Ni y Mo) sobre los soportes.

Con el estudio de HRTEM se observó que la adición de carbono aumenta el grado de apilamiento y disminuye la longitud del cristal de MoS₂; esta última tendencia se refleja en el aumento de f_{Mo} .

En las pruebas catalíticas, se observó que la adición de carbono mejoró significativamente el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT. Los resultados obtenidos señalan que este comportamiento está relacionado con el aumento en el área superficial, grado de apilamiento, longitud de fase activa y f_{Mo} que proporciona la modificación del soporte con carbono.

Por su parte, no se observó un cambio destacable entre el tamaño de partícula del catalizador comercial que pudiera afectar el desempeño catalítico, descartando así problemas de difusión interna en la reacción de HDS de DBT.

Asimismo, se obtuvo un desempeño competitivo por parte de los catalizadores NM/T-C(2) y NM/T-C(4) respecto al catalizador comercial (NM/A-G), los cuales pueden alcanzar una hidrodesulfuración completa.

La elección del catalizador a utilizar se toma con base en las propiedades de la fracción de petróleo a desulfurar, en este caso es el diesel y el producto que conviene tener es el DCH, pues al ser una cicloparafina su presencia aumenta la calidad de la mezcla de hidrocarburos resultante.

Los catalizadores modificados con carbono favorecen la ruta de hidrogenación lo que permite la formación de DCH en cantidades significativamente mayores que las alcanzadas por el catalizador comercial, debido a esto, resultan ser mejores que el catalizador comercial aunque alcancen la misma conversión final.

Entre los catalizadores modificados, tanto NM/T-C(2) como NM/T-C(4) alcanzan la misma conversión por lo que la adición del doble de carbono no resulta justificable. Por esta razón, NM/T-C(2) representa la alternativa más atractiva respecto a los catalizadores convencionales.

Finalmente, como continuación de este trabajo, se propone el estudio de estos catalizadores en la HDS de moléculas más refractarias a HDS como el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

7. Bibliografía

- [1] Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (Fifth edition). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [2] Forbes, R. J. (1965). *Studies in ancient technology*. 5 (Vol. 2). Brill Archive.
- [3] Vassiliou, M. S. (2018). *Historical dictionary of the petroleum industry* (Second edition). Rowman & Littlefield.
- [4] BP. (2022). *BP Statistical Review of World Energy 2022*. [online] Londres: BP Statistical Review of World Energy 2022. Consultado el 27 de enero del 2023. Sitio web: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
- [5] Martínez-González, A., Casas-Leuro, O. M., Acero-Reyes, J. R., & Castillo-Monroy, E. F. (2011). Comparison of potential environmental impacts on the production and use of high and low sulfur regular diesel by life cycle assessment. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 4 (4), 123-138.
- [6] Triantafyllidis, K. S., & Deliyanni, E. A. (2014). Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 236, 406–414.
- [7] DOF. (2006) NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Consultado: 27 de enero del 2023. Sitio web: https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2107972&fecha=30/01/2006#qsc.tab=0
- [8] Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1–4), 211–263.
- [9] Breyse, M., Portefaix, J. L., & Vrinat, M. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 10(4), 489–505. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80035-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80035-8)
- [10] Díaz de León, J. N., Castañeda-García, A. L., Soto-Arteaga, C. E., Torres-Otañez, G., Esqueda-Barrón, Y., Guzmán-Cruz, M. A., Alonso-Nuñez, G., & Fuentes-Moyado, S. (2021). Selective removal of sulfur from 3-methyl thiophene under mild conditions over NiW/Al₂O₃-TiO₂ modified by

- surfactants. *Catalysis Today*, 377, 59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.072>
- [11] Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1–2), 1–68.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [12] Naboulsi, I., Lebeau, B., Aponte, C. F. L., Brunet, S., Mallet, M., Michelin, L., Bonne, M., Carteret, C., & Blin, J.-L. (2018). Selective direct desulfurization way (DDS) with CoMoS supported over mesostructured titania for the deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 563, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.033>
- [13] Roy, T., Rousseau, J., Daudin, A., Pirngruber, G., Lebeau, B., Blin, J.-L., & Brunet, S. (2021). Deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over CoMoS/TiO₂ catalysts: Impact of the TiO₂ treatment. *Catalysis Today*, 377, 17–25.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.052>
- [14] Speight, J. G., & El-Gendy, N. S. (2018). Petroleum Composition and Properties. *Introduction to Petroleum Biotechnology* (pp. 1–39). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805151-1.00001-1>
- [15] Banerjee, D. K. (2020). *Thermal processing of hydrocarbons: Petroleum to petrochemicals* (First edition). PennWell.
- [16] Jones, D. S. J. S., & Pujadó, P. R. (Eds.). (2006). *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2820-2>
- [17] Uthhoff López, Luz María. (2010). La industria del petróleo en México, 1911-1938: del auge exportador al abastecimiento del mercado interno. Una aproximación a su estudio. *América Latina en la historia económica*, (33), 5-30. Recuperado en 11 de febrero de 2023, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-22532010000100001&lng=es&tlng=es.
- [18] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (mayo 28 del 2021). Petróleos Mexicanos. Enciclopedia Britanica.
<https://www.britannica.com/topic/Petroleos-Mexicanos>
- [19] U.S. Energy Information Administration (EIA). “Country Analysis Brief: Mexico”. Consultado el 11 de febrero del 2023. Recuperado de: <https://www.eia.gov/international/analysis/country/MEX>

- [20] *Crudo Maya*; HDS-PEMEX-PEP-SAC-3; PEMEX; México, Consultado: 12 de febrero del 2023.
- [21] *Crudo Istmo*; HDS-PEMEX-PEP-SAC-1; PEMEX; México, Consultado: 12 de febrero del 2023.
- [22] *Crudo Olmeca*; HDS-PEMEX-PEP-SAC-5; PEMEX; México, Consultado: 13 de febrero del 2023.
- [23] Torres Robles Rafael, & Castro Arellano, J. J. (2003). *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo* (1a ed). Alfaomega.
- [24] Secretaria de Energía. (2015). Conoce sobre el proceso de Refinación del Petróleo. Consultado 14 de febrero del 2023. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf
- [25] Kraus. R. (1998). Petróleo y gas natural. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Vol. 3. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. España. pp 78.3-78.11
- [26] CONUEE. Derivados del petróleo: La gasolina. Consultad el 16 de febrero del 2023 Recuperado de: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/241728/DieselFT.pdf>
- [27] Furimsky, E. (2007). *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*. Elsevier.
- [28] Secretaría de Energía. (2017). “Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2017-2031”, Sistema de Información Energética.
- [29] Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (Eds.). (2017). *Springer Handbook of Petroleum Technology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49347-3>
- [30] Lloyd, L. (2011). *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49962-8>
- [31] Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K., & Katzer, J. R. (1982). Sulfur Poisoning of Metals. *Advances in Catalysis* (Vol. 31, pp. 135–242). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60454-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60454-X)
- [32] Angelici, R. J. (1997). An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. *Polyhedron*, 16(18), 3073–3088. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(96\)00581-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(96)00581-5)
- [33] Javadli, R., & de Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1(1–4), 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>

- [34] Girgis, M. J., & Gates, B. C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(9), 2021–2058. <https://doi.org/10.1021/ie00057a001>
- [35] Saleh, T. A. (Ed.). (2016). *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*: IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9545-0>
- [36] Egorova, M. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.002>
- [37] Chandra Srivastava, V. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Adv.*, 2(3), 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- [38] Valencia, D., Peña, L., & García-Cruz, I. (2012). Reaction mechanism of hydrogenation and direct desulfurization routes of dibenzothiophene-like compounds: A density functional theory study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(22), 3599–3605. <https://doi.org/10.1002/qua.24242>
- [39] Hanefeld, U., & Lefferts, L. (2017). *Catalysis: An Integrated Textbook*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- [40] Dumesic, J. A., Huber, G. W., & Boudart, M. (2008). Principles of heterogeneous catalysis. *Handbook of heterogeneous catalysis: Online*. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0001>
- [41] Borzenkova, N. V., Veselova, I. A., & Shekhovtsova, T. N. (2013). Biochemical methods of crude hydrocarbon desulfurization. *Biology Bulletin Reviews*, 3, 296-311.
- [42] Juarez-Moreno, K., de León, J. N. D., Zepeda, T. A., Vazquez-Duhalt, R., & Fuentes, S. (2015). Oxidative transformation of dibenzothiophene by chloroperoxidase enzyme immobilized on (1D)- γ -Al₂O₃ nanorods. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 115, 90-95.
- [43] Jones, W. D., & Chin, R. M. (1994). Hydrodesulfurization of thiophene to butadiene and butane by a homogeneous iridium complex. *Journal of the American Chemical Society*, 116(1), 198–203. <https://doi.org/10.1021/ja00080a022>
- [44] Riaz, U., Curnow, O., & Curtis, M. D. (1991). Desulfurization of thiophene and thiophenol by a sulfido-cobalt-molybdenum cluster: Toward a

- homogeneous hydrodesulfurization catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 113(4), 1416–1417. <https://doi.org/10.1021/ja00004a055>
- [45] Wang, E., Li, Q., Song, M., Yang, F., Chen, Y., Wang, G. & Han, D. (2023). Melamine foam-supported CoMo catalysts with three-dimensional porous structure for effective hydrodesulfurization of thiophene. *Fuel*, 337, 127225.
- [46] Ali, I., & Saleh, T. A. (2020). Zeolite-graphene composite as support for molybdenum-based catalysts and their hydrodesulfurization performance. *Applied Catalysis A: General*, 598, 117542.
- [47] Lateef, S. A., Ajumobi, O. O., & Onaizi, S. A. (2019). Enzymatic desulfurization of crude oil and its fractions: A mini review on the recent progresses and challenges. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5181-5193. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03800-2>
- [48] Astruc, D. (Ed.). (2008). *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons.
- [49] Babich, I. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82(6), 607–631.
- [50] Chianelli, R. R. (1984). Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts. *Catalysis Reviews*, 26(3-4), 361–393. doi:10.1080/01614948408064718
- [51] Prins, R., De Beer, V. H. J., & Somorjai, G. A. (1989). Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catalysis Reviews*, 31(1-2), 1–41. doi:10.1080/01614948909351347
- [52] Kanca, A., & Caglar, B. (2017). Hydrodesulfurization Catalysis Fundamentals. In *Advances in Refining Catalysis* (pp. 113-146). CRC Press.
- [53] Valavarasu, G., & Ramachandrarao, B. (2021). Recent Advances in Hydrotreating/Hydrodesulfurization Catalysts: Part I: Nature of Active Phase and Support. *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability: Petrochemicals and Refining Processes-Volume 2*, 1-33.
- [54] Molina, R.I. “Aplicación de algunos materiales nanoestructurados en hidrodeshulfuración.”, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México, 2023.
- [55] Helveg, S., Lauritsen, J. V., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., ... & Besenbacher, F. (2000). Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters. *Physical review letters*, 84(5), 951.
- [56] Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W., & Hussain, M. (2022). Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the

production of sulfur-free refinery products: A technical review. *Catalysis Reviews*, 64(1), 1-86.

- [57] Bataille, F., Lemberton, J.-L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., ...& Kasztelan, S. (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, 191(2), 409–422. doi:10.1006/jcat.1999.2790
- [58] Daage, M. (1994). Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414–427.
- [59] Zhang, C., Li, P., Liu, X., Liu, T., Jiang, Z., & Li, C. (2018). Morphology-performance relation of (Co) MoS₂ catalysts in the hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 556, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.026>
- [60] Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2005). γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*, 2005(17), 3393-3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
- [61] Speight, J. G. (2010). Hydrotreating and Desulfurization. *The Refinery of the Future*, 237–273. doi:10.1016/b978-0-8155-2041-2.10008-6
- [62] Jia, J., Yamamoto, H., Okajima, T., & Shigesato, Y. (2016). On the crystal structural control of sputtered TiO₂ thin films. *Nanoscale research letters*, 11, 1-9.
- [63] Ramirez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breysse, M., & Lacroix, M. (1989). Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts comparison of alumina-, silica—alumina-and titania-supported catalysts. *Applied Catalysis*, 52(3), 211-223.
- [64] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160-3163.
- [65] Palcheva, R., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Spojakina, A., & Jiratova, K. (2013). TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: characterization and activity. *Applied Surface Science*, 265, 309-316.
- [66] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced materials*, 11(15), 1307-1311.
- [67] Du, G. H., Chen, Q., Che, R. C., Yuan, Z. Y., & Peng, L.-M. (2001). Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(22), 3702–3704. doi:10.1063/1.1423403

- [68] Wang, Y. Q., Hu, G. Q., Duan, X. F., Sun, H. L., & Xue, Q. K. (2002). Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 365(5-6), 427-431.
- [69] Morgado, E., de Abreu, M. A., Moure, G. T., Marinkovic, B. A., Jardim, P. M., & Araujo, A. S. (2007). Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. *Chemistry of materials*, 19(4), 665-676.
- [70] Idakiev, V., Yuan, Z. Y., Tabakova, T., & Su, B. L. (2005). Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 281(1-2), 149-155.
- [71] Wang, H., Xiao, B., Cheng, X., Wang, C., Zhao, L., Zhu, Y., ... & Lu, X. (2015). NiMo catalysts supported on graphene-modified mesoporous TiO₂ toward highly efficient hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 502, 157-165.
- [72] Wei, M. J., Zhou, J., Lu, X., Zhu, Y., Liu, W., Lu, L., & Zhang, L. (2011). Diffusion of water molecules confined in slits of rutile TiO₂ (1 1 0) and graphite (0 0 0 1). *Fluid Phase Equilibria*, 302(1-2), 316-320.
- [73] Vázquez-Garrido, I., López-Benítez, A., Berhault, G., & Guevara-Lara, A. (2019). Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions. *Fuel*, 236, 55-64.
- [74] Pozos, J. A. T., Esquivel, G. C., Arista, I. C., de los Reyes Heredia, J. A., & Toriello, V. A. S. (2022). Co-processing of hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization of phenol and dibenzothiophene with NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ and NiMo/TiO₂-ZrO₂ catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 20(1), 47-60.
- [75] Tanimu, A., & Alhooshani, K. (2019). Advanced hydrodesulfurization catalysts: a review of design and synthesis. *Energy & Fuels*, 33(4), 2810-2838.
- [76] Li, L., Zhu, Y., Lu, X., Wei, M., Zhuang, W., Yang, Z., & Feng, X. (2012). Carbon heterogeneous surface modification on a mesoporous TiO₂-supported catalyst and its enhanced hydrodesulfurization performance. *Chemical Communications*, 48(94), 11525-11527.
- [77] Kasuga, T. (2006). Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin solid films*, 496(1), 141-145.

- [78] Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., & Zecchina, A. (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*, 34(3-4), 307–327. doi:10.1016/s0920-5861(96)00056-9
- [79] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207–219. doi:10.1016/s0920-5861(98)00050-9
- [80] Condon, J. B. (2006). Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. The Netherlands: Elsevier.
- [81] De Santiago, C. (2012). La fisisorción de nitrógeno. *Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Centro de Estudios y Experimentos de Obras Públicas. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marin, Madrid, España.
- [82] A. Ceja, M. Eloisa. G. Guadalupe. Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2),62-72.
- [83] Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, (pp. 303–319). Elsevier. doi:10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5
- [84] Scott, S. L. (2008). *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, Third, Completely Revised and Enlarged*. Edition By JW Niemantsverdriet (Eindhoven University of Technology, The Netherlands). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. <https://doi.org/10.1021/ja0770072>
- [85] Kumar, P. S., Pavithra, K. G., & Naushad, M. (2019). Characterization techniques for nanomaterials. *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, (pp. 97–124). doi:10.1016/b978-0-12-813337-8.00004-7
- [86] Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi:10.1002/cjce.23632
- [87] Hensen, E. J. M., Kooyman, P. V., Van der Meer, Y., Van der Kraan, A. M., De Beer, V. H. J., Van Veen, J. A. R., & Van Santen, R. A. (2001). The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles. *Journal of Catalysis*, 199(2), 224-235.

Anexo I. Método BET y BJH

El método de BET es el más usado para calcular el área de superficie de un adsorbato de monocapa a partir de su isoterma. En este planteamiento se asume que la adsorción de las moléculas se puede dar tanto en la superficie del sólido (adsorbente) como en una molécula previamente adsorbida, por lo tanto, es posible la formación de multicapas de moléculas adsorbidas (adsorbato) mediante fuerzas de van der Waals. Es importante mencionar que la ecuación 4 está restringida a un rango entre 0.05-0.35 P/P° y a una temperatura fija [80]. La ecuación propuesta por Brunauer-Emmett-Teller (BET) en su forma lineal se presenta a continuación:

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ y & = & m & x & + & & b \end{array}$$

V= volumen de gas adsorbido

V_m= volumen de la monocapa

P=presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas

P°= presión saturación de adsorbato

C= constante BET que relaciona el calor de adsorción de la primera capa adsorbida con el calor de adsorción de las multicapas equivalente al calor de licuefacción.

Expresar la ecuación de BET (ecuación 5) en su forma lineal es muy conveniente ya que se puede conocer el volumen generado por la formación de la monocapa (V_m). Con este dato, se calcula el área superficial específica (S_{BET}) del material.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ecuación 5})$$

S_{BET}= Área específica del sólido [m²/g]

N_A= número de Avogadro (6.022x10²³ mol⁻¹)

σ=área transversal de la molécula de nitrógeno (16.2x10⁻²⁹ m² /molécula)

El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) permite estimar la distribución del tamaño de poro con base en las isothermas de equilibrio de fisisorción. La teoría BJH supone que la forma del poro es cilíndrica y que la cantidad adsorbida resulta ser tanto de la adsorción física en las paredes del poro como de la condensación capilar en los mesoporos [86].

La suma del radio de Kelvin (r_K) y el espesor de la capa adsorbida en las paredes de los poros (δ) representa el radio verdadero de poro (r_v) como se muestra en la ecuación 6:

$$r_v = \delta + r_K = \delta + \frac{-2\tau\omega \cos(\alpha)}{RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)} \quad (\text{Ecuación 6})$$

r_v =radio de los poros cilíndricos [\AA]

δ = espesor de la capa de gas adsorbido sobre el poro [\AA]

τ = tensión superficial del adsorbato del nitrógeno (8.85 erg cm^2)

ω = volumen molar del nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

α =ángulo de contacto

R= constante universal de los gases (8.314 erg/mol K)

T= temperatura absoluta (77.2 K)

Para calcular δ se requiere de emplear la ecuación de espesor de Halsey (ecuación 7) :

$$\delta = 3.54 \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)} \right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 7})$$

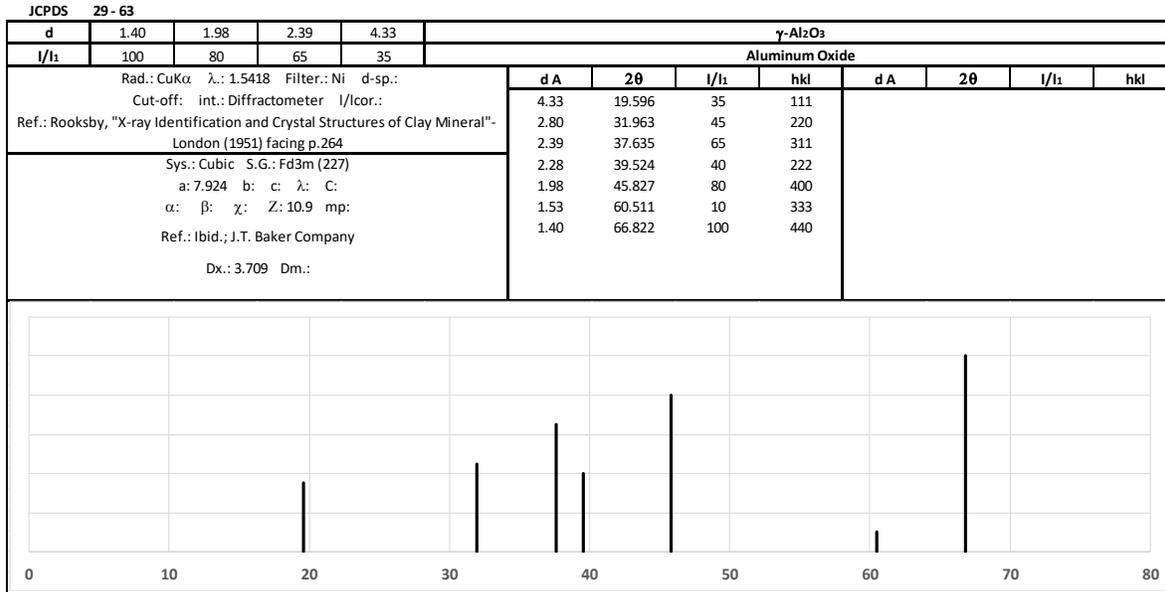
Finalmente, el diámetro de poro multiplicando el doble del radio (ecuación 8):

$$D_p = 2r_v \quad (\text{Ecuación 8})$$

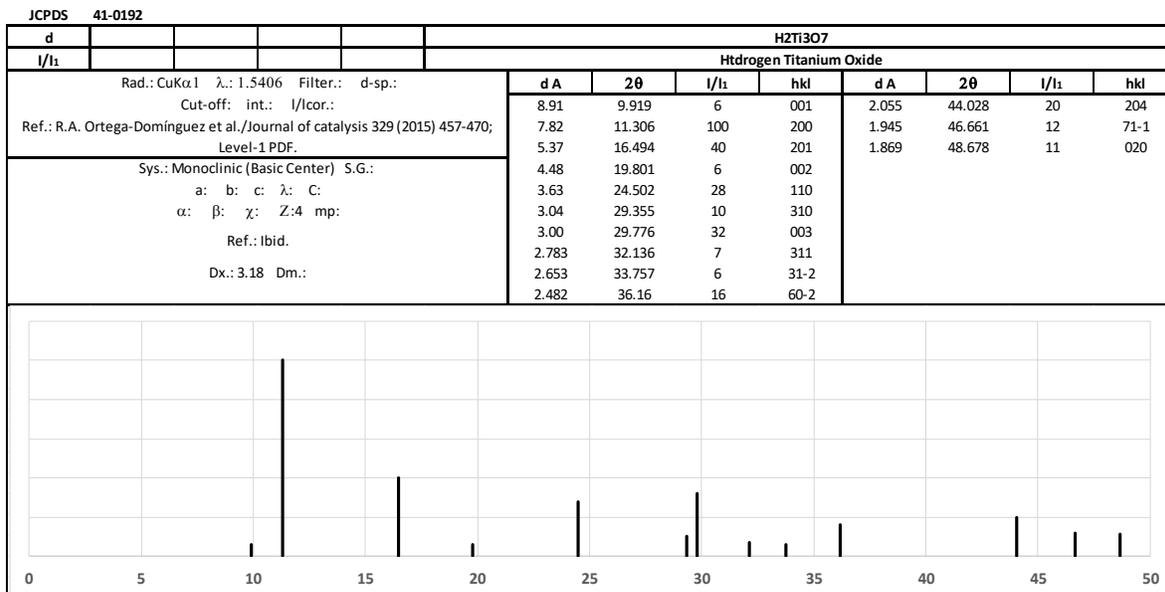
Las gráficas de distribución del volumen de poro mostradas en las figuras 30, 31 y 32 se obtuvieron graficando el diferencial de $dV/d\text{Log}(D_p)$ en función del diámetro de poro en la adsorción y desorción.

Anexo II. Tarjetas cristalográficas

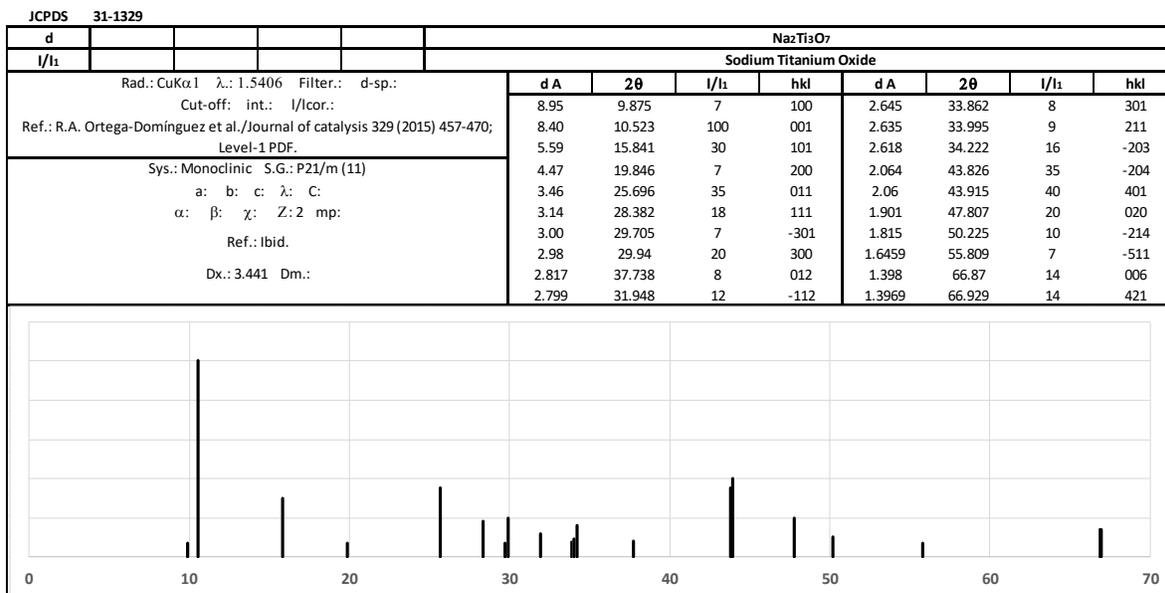
Tarjeta cristalográfica JCPDS 29-63 correspondiente a la γ -alúmina.



Tarjeta cristalográfica JCPDS 41-0192 correspondiente al óxido de titanio ácido.



Tarjeta cristalográfica JCPDS 31-1329 correspondiente al óxido de titanio sódico.



Anexo III. Cálculo de HRTEM

Los cálculos realizados para presentar los datos de la tabla 14 se muestran a continuación en la ecuación 9, comenzando con la longitud promedio (L_{prom}):

$$L_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^t L_i}{t} \quad (\text{Ecuación 9})$$

L_{prom} = longitud promedio de cada catalizador [Å]

L_i = longitud de cada cristal de disulfuro de molibdeno MoS₂ [Å]

t = número de cristales totales visualizados en las micrografías

Para el cálculo del apilamiento promedio (N) se utilizó la ecuación 10:

$$N = \frac{\sum_{i=1}^t m_i N_i}{\sum_{i=1}^t m_i} \quad (\text{Ecuación 10})$$

m_i = número de cristales observados que tienen N_i capas

N_i = apilamientos encontrados en las micrografías (1, 2, 3, ..., n)

Como medida de la dispersión de los cristales de MoS₂, se calculó la fracción promedio de átomos de molibdeno denominada como f_{Mo} (ecuación 11); se asume que las losas de MoS₂ están presentes como hexágonos perfectos. La fracción de molibdenos catalíticamente activos (f_{Mo}) se evalúa estadísticamente dividiendo el número total de átomos de Mo en la superficie del borde por el número total de átomos de Mo (véase en la ecuación 12) [87].

$$n_i = \frac{L_{prom}}{6.4} + 0.5 \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$f_{Mo} = \frac{\sum_{i=1}^t 6n_i - 6}{\sum_{i=1}^t 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad (\text{Ecuación 12})$$

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

Anexo IV. Cálculos de la actividad catalítica

Como se mencionó en la sección 5.2, la reacción de HDS de DBT se siguió en un cromatógrafo, a partir del cual se calculó la conversión de DBT (X_{DBT}) de cada alícuota con la ecuación 13:

$$X_{DBT}(\%) = \frac{[DBT]_0 - [DBT]_t}{[DBT]_0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 13})$$

$[DBT]_0$ = concentración inicial de DBT

$[DBT]_t$ = concentración de DBT en el tiempo de reacción t

t = tiempo a la cual se tomó la alícuota

Posteriormente, se identificó el mecanismo de reacción (figura 40) a partir del cual se planteó el sistema de ecuaciones diferenciales que se muestra a continuación:

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -k_1[DBT] - k_2[DBT] = -(k_1 + k_2)[DBT]$$

$$\frac{d[BF]}{dt} = k_1[DBT] - k_3[BF]$$

$$\frac{d[CHB]}{dt} = k_2[DBT] + k_3[BF] - k_4[CHB]$$

$$\frac{d[DCH]}{dt} = k_4[CHB]$$

Este sistema de ecuaciones se resolvió por un método no lineal y se obtuvieron los datos de las constantes de velocidad mostradas en las tablas 15 y 16.

Con los datos de la cinética se determinó la relación entre las rutas de desulfuración HID/DSD al 50 y 80% de conversión de DBT (ecuación 14).

$$\text{Relación} \frac{HID}{DSD} = \frac{[CHB]_{X_{DBT}=50,80\%}}{[BF]_{X_{DBT}=50,80\%}} \quad (\text{Ecuación 14})$$