



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Desarrollo de catalizadores de NiMoW soportados
sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado y su aplicación
en hidrodesulfuración de cortes ligeros.**

Tesis que presenta:

M.C. Alma Ileri Gochi Bautista

**A la División de Estudios de Posgrado de
la Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el grado de**

**DOCTORA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña
Co-Director de tesis: Dr. J. Noé Díaz de León Hernández**

Morelia, Michoacán de Ocampo. Febrero 2026.

Resumen

El presente trabajo se propone la síntesis de catalizadores trimetálicos soportados sobre óxidos mixtos como la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Estos óxidos mixtos se han sintetizado mediante el método hidrotermal. Posteriormente, se caracterizaron mediante fisisorción de N_2 , espectroscopía UV-Vis, DRX, XPS, SEM y TEM, para conocer las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurados evaluados como soportes catalíticos de catalizadores trimetálicos de NiMoW en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la molécula 3-metil tiofeno. Conocer las diferentes características morfológicas abre un panorama muy amplio en la investigación de la síntesis hidrotérmica. Por un lado, demostramos que esta síntesis permite la formación de nanoestructuras de un óxido mixto binario de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con densidad de defectos y distribución de Ti, característica que no se logra con métodos convencionales. Dichos óxidos mixtos son ricos en defectos que modulan la dispersión y la estructura electrónica de las fases de sulfuro de NiMoW, lo que revela una dependencia no lineal de la actividad respecto de la incorporación de W. Estos hallazgos ofrecen nuevas pautas para el diseño racional de soportes de óxidos mixtos para aplicaciones de hidrotreatment profundo.

Palabras Clave: Óxidos mixtos, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, síntesis hidrotermal, Hidrodesulfuración, Nanoestructuras.

Abstract

The present work aims to synthesize trimetallic catalysts supported on mixed oxides such as $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. These mixed oxides have been synthesized via the hydrothermal method. They were subsequently characterised by N_2 physisorption, UV-Vis spectroscopy, XRD, XPS, SEM and TEM to determine the textural and structural properties of the nanostructures $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxides evaluated as catalytic supports for NiMoW trimetallic catalysts in the hydrodesulphurization (HDS) reaction of the 3-methyl thiophene molecule. Understanding the different morphological characteristics opens up a very broad panorama in hydrothermal synthesis research. On the one hand, we demonstrate that this synthesis allows the formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanostructures with defect density and Ti distribution, a characteristic that cannot be achieved with conventional methods. These mixed oxides are rich in defects that modulate the dispersion and electronic structure of the NiMoW sulphide phases, revealing a non-linear dependence of activity with respect to the incorporation of W. These findings offer new guidelines for the rational desing of mixed oxide supports for Deep hydrotreatment applications.

Keywords: mixed oxides; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; hydrothermal synthesis; nanostructures; hydrodesulfurization

Glosario

EPA: Agencia de Protección al medio ambiente de Estados Unidos.

HDS: Hidrodesulfuración.

TritónTX-100: éter de polioxietileno de tert-octilo.

3MT: 3 metil tiofeno.

COP 21: 21^a Conferencia de las Partes.

DRX: Difracción de rayos X

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

INECC: Instituto Nacional de Ecología y cambio climático

API: American Petroleum Institute

CRE: Comisión Reguladora de Energía.

DOF: Diario Oficial de la Federación.

DUBA: Diesel Ultra Bajo Azufre.

PEMEX: Petróleos Mexicanos.

HDT: Hidrotratamiento.

DDS: Desulfuración directa.

HYD: Hidrogenación.

DBT: Dibenzotiofeno.

STM: Scanning-Tunneling Microscopy

LDO: Orbital de densidad local

PCC: Punto de carga cero

HRTEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

CUS: Coordinativamente Insaturado.

DFT: Teoría del funcional de la densidad (**Density functional theory**).

TC: Controlador de Temperatura.

FC: Controlador de flujo.

DRS: Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

UV-Vis: Ultravioleta-Visible.

Contenido

Contenido.....	v
Índice de Tablas	vi
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.	2
1.2. Planteamiento del Problema.....	3
1.3. Justificación.....	4
1.4. Hipótesis.....	4
1.5. Objetivos	4
2. Marco Teórico	7
2.1. Los combustibles fósiles y sus efectos en al ambiente.....	7
2.2. Regulaciones ambientales.	8
2.3. Dificultades en México para alcanzar diésel de ultra bajo azufre.....	10
2.4. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo y procesos de Hidrodesulfuración.	11
2.4.1 Compuestos azufrados refractarios del proceso de Hidrodesulfuración.	11
2.5. Catálisis.	12
2.5.1. Catalizadores.....	13
2.6. Sulfuros de metales de transición.	14
2.7.-Catalizadores bimetálicos.	17
2.7.1. Modelo de la Monocapa.	18
2.8. Catalizadores trimetálicos.	20
2.9. Soportes catalíticos.....	21
2.9.1. γ -Alúmina.	21
2.9.2. Dióxido de Titanio.	23
2.9.3.- Óxidos Mixtos.....	24
2.10. Efecto de las propiedades de los soportes sobre la actividad catalítica.....	25
2.11. Método de síntesis hidrotermal.	26
2.12. Método de Impregnación por humedad incipiente	27
2.13.-Estudios teóricos de los mecanismos de hidrotratamiento.	28
2.14.-Mecanismos de hidrodesulfuración.....	30
2.16. Mecanismo de HDS de 3 metil tiofeno.	33
2.16.1 Rutas que se favorecen durante el mecanismo de HDS de 3 metil tiofeno en presencia de Ni del catalizador.....	36
2.17. Técnicas de caracterización de materiales	37

3. Metodología.....	47
3.1. Síntesis de soporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.....	47
3.2. Preparación de NiMoW soportada sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado por el método de humedad incipiente.....	49
3.3. Caracterización de los catalizadores NiMoW soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.....	54
3.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS del 3MT.	55
4. Caracterización de los soportes catalíticos.....	57
4.1 Caracterización de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.	57
4.1.1.- Fisisorción de nitrógeno.....	57
4.1.2.- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	59
4.1.3.- Difracción de Rayos X (DRX).	62
4.1.4.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).	63
4.1.5.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	65
4.1.6.- Fotoespectroscopía de rayos X (XPS).....	66
5.- Caracterización de catalizadores.....	69
5.1.- Microscopio electrónico de barrido para los catalizadores con diferentes porcentajes de W.	69
5.2.- Difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes porcentajes de W.....	70
5.3.- Fisisorción de N_2 de los catalizadores con diferentes porcentajes de W.....	71
Referencias	87

Índice de Tablas

Tabla 1. Materiales para la síntesis de soporte catalítico.....	47
Tabla 2. Cálculos de oxisulfato de titanio para síntesis.....	48
Tabla 3. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 15% en peso de W respecto a Mo.	50
Tabla 4. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 10% en peso de W respecto a Mo.	51
Tabla 5. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 5% en peso de W respecto a Mo.	52

Tabla 6. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 0% en peso de W respecto a Mo.	53
Tabla 7.- Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro obtenidos del análisis de fisisorción.	57
Tabla 8.- Tabla de tamaño de cristal y parámetros de red para Soportes catalíticos.	63
Tabla 10.- área superficial volumen de poro y diámetro de poro obtenidos del análisis de fisisorción.	72
Tabla 11.- Análisis semecuantitativo raman para las especies Mo(W)O _x	75
Tabla 12.-Las energías de borde calculadas para los catalizadores a medida que disminuye el contenido de W el valor de E _g disminuye.	76
Tabla 13.- Análisis estadístico de la longitud media, número medio de apilamiento y el f _w de los sulfuros NiMoWS de los catalizadores.	80

Índice de Figuras

Figura 1. Representación gráfica del cambio de energía de activación de una reacción sin catalizador (derecha) y con catalizador (izquierda) ^{modificado de (Chang, 2002).}	12
Figura 2. Síntesis de etano ejemplo específico de catálisis heterogénea ^{modificado de (Chang, 2002).}	13
Figura 3. Imagen simulada de MoS ₂ a granel (Bollinger et al., 2003).	14
Figura 4. Imagen STM de la forma triangular de un nano-grupo de MoS ₂ muestra los bordes de Mo (esferas azules) y S (esferas amarillas)(Topsøe et al., 2005).	15
Figura 5. Imagen STM de las regiones de alta densidad de electrones (imagen izquierda) lugar de unión con el tiofeno (imagen derecha)(Topsøe et al., 2005).	16
Figura 6. Modelo “arista-borde” de una partícula catalítica de MoS ₂ (Topsøe et al., 2005).	17
Figura 7. Modelos que explican el efecto sinérgico del promotor: a) Modelo de la monocapa; b) modelo de pseudo-intercalación; c) modelo de contacto sinérgico, y d) modelo de decoración de bordes(Alberto et al., 2005).	20

Figura 8. Imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fase activa de Co (Ni)MoS soportados en γ -alúmina(izquierda). Modelo molecular de una monocapa de Co (Ni)MoS con una morfología bidimensional (centro). Estructura de MoS_2 a granel con apilamiento infinito de capas de MoS_2 (derecho)(Alberto et al., 2005).	22
Figura 9. Imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fase activa de Co (Ni)MoS soportados en γ -alúmina (izquierda). Modelo molecular de una monocapa de Co (Ni)MoS con una morfología bidimensional (centro). Estructura de MoS_2 a granel con apilamiento infinito de capas de MoS_2 (derecho)(Zepeda et al., 2017b).....	26
Figura 10. Esquema de equilibrio en la superficie en función del pH. El punto isoelectrico es donde existe equilibrio de cargas en la superficie del soporte(Influence of Titania Loading on Tungsten Adsorfhon, 1995).....	28
Figura 11. Diagrama de fases a $T=623$ K, en el borde M cerca de las condiciones relevantes de HDS delimitadas por las lineas discontinuas (presion total entre 1 y 200 bar y relación $p(\text{H}_2\text{S})/p(\text{H}_2)<0,1$). S: bolas amarillas; Mo: bolas veredes; H: bolar blancas(Raybaud, 2013).	29
Figura 12. Variación de la actividad de HDS de DBT en base a la posición periódica del metal(Pecoraro & Chianelli, 1981).	31
Figura 13. Volcán obtenido al trazar las actividades catalíticas experimentales en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (Pecoraro TA y col. 1981) en función del descriptor DFT “Yin-Yang” de la fuerza del enlace metal-azufre(Raybaud, 2013).....	32
Figura 14. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/ Al_2O_3 (Qian et al., 1999).	33
Figura 15. Modos de adsorción del metiltiofeno en el borde de M de un catalizador basado en MoS_2 (Para la cuantificación de las energías de adsorción)(Raybaud, 2013).	34
Figura 16. Mecanismo de HDS de 3-metil tiofeno(Sauer, 1986).	35
Figura 17. Perfil energetico simplificado para la hidrodesulfuración de tiofeno en butadieno en el borde M de MoS_2 y CoMoS para diversas coberturas de S y relación Co/Mo en el borde M (Raybaud, 2013).....	36
Figura 18. Esquema de fenómeno de dispersión entre planos cristalinos(Difracción de Rayos X., n.d.).....	38
Figura 19. Descripción de las transiciones de proceso Auger involucrando tres niveles centrales a) y dos niveles b)(Kolasinski, 2012).	40

Figura 20. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia(Sala, 1996).	41
Figura 21. Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET(Chungata, 2017).....	44
Figura 22. Región lineal en la isoterma de adsorción para determinar los valores de las constantes C y Vm(Chungata, 2017).....	45
Figura 23. Experimentación para la síntesis del soporte catalítico nanoestructurado.	49
Figura 24.- Síntesis de catalizadores NiMo con diferentes porcentajes de W por impregnación húmeda.	54
Figura 25. Sistema de reacción para HDS de 3- Metil-Tiofeno.	56
Figura 26. Isotermas de fisisorción de N ₂ para los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.	58
Figura 27.- Distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados de HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.	59
Figura 28.- Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis para los materiales HAl HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.	60
Figura 29.-Energías de los bordes de absorción determinados por intercepto de un ajuste lineal borde de absorción.....	61
Figura 30.- Difractogramas obtenidos por Difracción de rayos X para todas las muestras sintetizados por el método hidrotermal.	62
Figura 31.- Micrografías SEM a) HAl, b) HAlTi1.6, c) HAlTi2 y d) HAlTi2.4.....	64
Figura 32.- Mapeo elemental de EDS de HAlTi2.4.	64
Figura 33.-Micrografías TEM a)HAl, b)HAlTi1.6, c)HAlTi2 y d)HAlTi2.4.....	65
Figura 34.-Distancias interplanares medidas de las Micrograffas electrónicas de transmisión de los óxidos mixtos	65
Figura 35.- Espectros XPS en la región O1s, Al 2p y Ti 2p para las muestras HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.....	67
Figura 36.- Gráfico de % de conversión de los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4 en la reacción de deshidratación de alcoholes (2-propanol).....	68

Figura 37.- Selectividad de la reacción de deshidratación de alcoholes (2-propanol) de los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4).	69
Figura 38.- Micrografía electrónica de barrido para todos los catalizadores sintetizados NiMoW0-HAlTi2, NiMoW5-HAlTi2, NiMoW10-HAlTi2 y NiMoW15-HAlTi2.	70
Figura 40.- Isotermas de fisisorción de N ₂ y distribución de poro para los catalizadores soportados en HAlTi2.	72
Figura 41.- Micrografías electrónicas de transmisión de los catalizadores soportados en HAlTi2	73
Figura 42.- Deconvolución Gaussianadel espectro raman en la región 800-1000cm ⁻¹	74
Figura 43.- Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis para los catalizadores soportados en HAlTi2.	75
44.- Distribución de las longitudes de las fases sulfuro NiMoW _x S ₂ observadas en las micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores.....	79
Figura 45.- micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores NiMo/HAlTi2.	78
Figura 46.-Espectros correspondientes a la región de emisión de Mo3d para A) NiMo/HAlTi2, B) NiMoW5/HAlTi2,.....	82

1. Introducción.

En México la industria de la refinación del petróleo se enfrenta a varias dificultades, entre los que podemos mencionar; el aumento en la necesidad de artículos provenientes del petróleo vinculados al crecimiento económico del país; esto implica un incremento en la necesidad de proteger el medio ambiente la producción de combustibles ultra-limpios; y aumentar el valor del petróleo refinado al mejorar la eficiencia y la rentabilidad. Además, hay incertidumbre sobre la disponibilidad de crudos, ya que son cada vez más pesados y, por lo tanto, requerirán de procesos más complejos y costosos (Instituto Mexicano del Petróleo | Gobierno | gob.mx, n.d.). El azufre que se encuentra en los combustibles fósiles, como la gasolina, el gasóleo y el queroseno, es el principal desafío que enfrentan las refinerías hoy en día. El azufre se encuentra en la estructura de compuestos orgánicos como sulfuros, disulfuros y tiofenos, los cuales, tras la combustión, liberan compuestos tipo SO_x al ambiente. Estos compuestos SO_x envenenan los convertidores catalíticos, causan problemas de salud y de calidad del aire. Según la Agencia de Protección al medio ambiente de Estados Unidos (EPA), cada galón de gasolina quemada por un vehículo genera alrededor de 9 Kg de CO_2 sin mencionar los otros gases contaminantes como SO_x y NO_x . Por ello, los organismos reguladores imponen normas cada vez más estrictas respecto del nivel máximo de S en los combustibles destinados al sector del transporte. El método convencional para eliminar los compuestos de azufre consiste en reaccionarlos con hidrógeno a altas temperaturas, mediante catalizadores, sin modificar el peso molecular promedio del corte. Los compuestos de azufre refractarios presentes en los cortes pesados resultan especialmente difíciles de eliminar mediante este método. Para reducir aún más el contenido de azufre utilizado la hidrodesulfuración se requieren modificar condiciones como aumentar la presión de hidrógeno y la temperatura lo que supondría un incremento en los costos operativos y de explotación (Hassan y col., 2016). Sin embargo, hay múltiples factores que afectan el proceso de la desulfuración ultraprofunda por ejemplo los parámetros del proceso, la fuente y la calidad de la materia prima, las reactividades de los compuestos de azufre, los efectos de inhibición del proceso de HDS, los compuestos nitrogenados y aromáticos y los catalizadores utilizados (Stanislaus y col., 2010).

El problema más significativo del sistema de refinación mexicano es que la mayoría de la información y de los catalizadores involucrados se han obtenido centrándose en la desulfuración de fracciones de petróleo ligero. Y pensar en la renovación de las unidades de hidrotratamiento o la construcción de otras nuevas unidades, tiene un costo económico muy elevado, según una estimación de la Agencia de Protección al medio ambiente de Estados Unidos (EPA), instalar una nueva unidad de HDS para obtener diésel de ultra bajo azufre con menos de 15 ppm de azufre costaría el doble que una unidad de HDS para bajo contenido de azufre de hasta 500 ppm (Low y col., 2019). Por lo tanto, se realiza un intenso esfuerzo de investigación para encontrar un medio alternativo de desulfuración. De hecho, con base en un estudio del mercado de catalizadores de

refinería en mayo de 2020, se estima que el mercado crezca de 4.0 mil millones de dólares a 4.7 mil millones para el 2025 a una tasa compuesta anual de 2.9% para el periodo de pronóstico (“Market Research Reports, Marketing Research Company, Business Research by MarketsandMarkets,” n.d.).

La mayoría de los materiales catalíticos utilizados en los procesos de hidrotratamiento se basan en sulfuros de metales de transición, típicamente de molibdeno y tungsteno, promovidos por cobalto o níquel y soportados en materiales inertes. La alúmina es el material de soporte más común para las reacciones HDS por sus propiedades texturales y mecánicas, su bajo costo y su fácil regeneración. Sin embargo, este material tiene varias desventajas, principalmente relacionadas con la presencia de interacciones no deseadas entre el metal de transición y el soporte, lo que ha promovido la investigación de otros materiales alternativos con propiedades igualmente ventajosas (López-Mendoza y col., 2016). El efecto del soporte en los catalizadores es una cuestión importante y muy debatida, ya que se sabe que afecta a la fase activa en cuanto a tamaño, morfología, orientación o grado de sulfuración. Incluso las diferencias en el polimorfismo de la alúmina han demostrado ser factores decisivos. Estas diferencias se han explicado en términos de una mejor dispersión de la fase activa del MoS_2 y las interacciones más débiles entre el metal activo y la alúmina. Sin embargo, las correlaciones estructura-actividad aún no se han establecido claramente debido a la utilización de partículas de óxido policristalinas de alta área superficial que exponen una variedad de planos cristalográficos con numerosos defectos y una multiplicidad de grupos HO^- superficiales. Además, comprender a escala molecular la influencia del soporte es obviamente un prerrequisito para el diseño científico de catalizadores industriales de hidrotratamiento (Bara y col., 2016).

1.1. Antecedentes.

Estudios recientes han explorado el efecto intrínseco del soporte en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración de NiW mediante la construcción de correlaciones entre el rendimiento catalítico y los resultados de la caracterización superficial extensiva. Se observó que sustituir el soporte de los catalizadores de NiW proporciona parámetros morfológicos particulares para la fase activa del sulfuro. Los catalizadores con mayor rendimiento fueron los soportados sobre óxidos mixtos binarios como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (con relaciones atómicas de $\text{Al/Ti}=2$ y $\text{Zr/Ti}=1$ respectivamente). Estos catalizadores presentaron parámetros de grado de apilamiento y tamaño de lámina menores que los observados en soportes de óxidos como TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 . Esta diferencia se puede atribuir a que, con el crecimiento de laminilla, la cantidad de átomos de W en el borde es mayor, lo que implica una disminución en la promoción de la fase activa WS_2 , y, por tanto, la variación observada en la actividad catalítica. Estudios recientes han revelado que una mayor promoción de las laminillas de WS_2 se asocia con una mayor actividad y podría modificar la selectividad. Y aunque en el trabajo de Díaz y col., todos los materiales se prepararon

con la misma relación de promoción Ni/(Ni+W), la interacción con cada soporte derivó en una morfología diferente para la fase activa en cada material (Díaz de León y col., 2017).

Por otra parte, se ha observado que los precursores metálicos y la metodología para mezclar los catalizadores influyen en los resultados de la actividad catalítica (Zepeda y col., 2017). Es bien conocido que las propiedades estructurales y electrónicas de los óxidos metálicos reducibles pueden adaptarse mediante el dopaje con diversos elementos metálicos. Para mejorar el rendimiento del soporte este se ha dopado con iones de metales de transición como el Ti, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu y Zn, sobre la estructura de la alúmina. Existen trabajos en el que los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en alúmina presentan una mayor actividad en el proceso de hidrotratamiento en comparación con los catalizadores NiMo y NiW (Yu y col., 2010), trabajos como los de Soled y col. 2001, Plantenga y col., 2003 han sintetizado catalizadores trimetálicos NiMoW y se ha observado que al reemplazar parcialmente el Mo por W se genera una fase amorfa, cuya descomposición y sulfuración, producen materiales con una actividad catalíticamente superior (Nava Corrales y col., 2005).

En trabajos como el de Huang y col., que utilizaron el método hidrotermal asistido por el éter de polioxietileno de tert-octilo (mejor conocido como Tritón TX-100), para la síntesis de γ -alúmina nanoestructurada, la cual forma microesferas huecas, estas, en comparación con las partículas sólidas de tamaño similar, poseen un espacio vacío tanto exterior como interior, que puede ser utilizado para alojar una gran cantidad de moléculas o especies de diferentes tamaños. Además, el TX-100 es un tipo de tensoactivo no iónico que se caracteriza por ser económico y biodegradable, que posee un grupo hidrófilo de óxido de polietileno y un grupo hidrófobo de tert-octil- fenilo que da lugar a estructuras porosas (Huang y col., 2015).

1.2. Planteamiento del Problema.

Los catalizadores comerciales soportados en alúmina tienen interacciones metal-soporte altas que disminuyen su actividad catalítica en los procesos de remoción de azufre y que impiden cumplir con las legislaciones ambientales aplicables a nuestro país. Lo que nos lleva a la necesidad de proponer nuevos catalizadores con actividad catalítica alta para procesos de hidrodeshulfuración, aunado a ello, la falta de información clara sobre las correlaciones entre estructura del soporte y las propiedades finales de los materiales. Este trabajo de investigación doctoral pretende analizar la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales de NiMoW soportados en óxidos mixtos nanoestructurados de Al_2O_3 - TiO_2 preparados por método hidrotermal.

1.3. Justificación.

En trabajos como el de Yu H. y col., se ha demostrado que los catalizadores trimetálicos a base de NiMoW soportados en alúmina muestran mayor actividad en procesos de hidrotratamiento que los catalizadores bimetálicos NiMo, NiW y los catalizadores comerciales en los procesos de HDS de tiofeno en gasóleos (Yu y col., 2010). Se sabe que el soporte catalítico más utilizado en la industria de la refinación, en reacciones de HDS, es la alúmina, por sus propiedades texturales y mecánicas, su bajo costo y su fácil regeneración. Este material tiene desventajas, como la presencia de interacciones no deseadas entre el metal de transición y el soporte, lo que ha promovido la investigación de otros materiales alternativos con propiedades igualmente ventajosas (López-Mendoza y col., 2016). Los soportes a base de óxidos mixtos han demostrado actividades más altas a causa de la disminución en la formación de enlaces fuertes con el soporte W-O a causa de la presencia de TiO_2 en el cual según estudios el W apenas si se absorbe en TiO_2 (Vissenberg y col., 2001). Con base en las referencias anteriores, en este trabajo se modularán las interacciones metal-soporte mediante el uso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como soporte catalítico de la fase trimetálica NiMoWS activa, analizando los efectos de promoción proporcionados por Ni y la inclusión de pequeñas cantidades de W.

1.4. Hipótesis

Si modificamos el soporte catalítico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la adición de TiO_2 a diferentes relaciones molares 1.6, 2 y 2.4 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) por el método hidrotermal, se obtendrán materiales con diferentes propiedades fisicoquímicas, texturales y morfológicas que causarán cambios en la dispersión y estructura de las fases activas NiMoW, incrementando la remoción de azufre de la molécula 3-metil tiofeno.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Estudiar el efecto del método de síntesis en las propiedades fisicoquímicas del soporte nanoestructurado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en catalizadores de NiMoW y evaluar su desempeño en la remoción de azufre de hidrocarburos ligeros.

1.5.2. Objetivos Particulares

- Estudiar el efecto del uso de distintas relaciones molares (1.6, 2 y 2.4) en la síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurada mediante el método hidrotermal.
- Sintetizar catalizadores de $\text{NiMoW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y estudiar cómo afecta el uso de diferentes relaciones molares de NiMoW en la interacción de la fase activa y soporte en las propiedades del catalizador.
- Conocer las propiedades fisicoquímicas de los soportes y catalizadores mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 , microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de hidrocarburos ligeros (3-metiltiofeno) con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de azufre.
- Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas (conversión y selectividad) de los catalizadores, en base a los resultados obtenidos.

2. Marco Teórico

2.1. Los combustibles fósiles y sus efectos en el ambiente.

Desde hace varias décadas, la energía se obtiene principalmente mediante la combustión de biomasa, como la madera. Sin embargo, con la Revolución Industrial surge una nueva fuente de energía: los combustibles fósiles. Estos recursos han sido muy importantes para una gran cantidad de avances en distintos ámbitos como en áreas tecnológicas, sociales, económicas y de desarrollo. Los combustibles fósiles (incluyendo carbón, petróleo o gas) han tenido y continúan teniendo un papel preponderante en los sistemas energéticos a nivel mundial. Los productos petrolíferos suministran alrededor del 37% de las necesidades energéticas de México, siendo el sector transporte el que más consume. En el sector transporte los combustibles fósiles como el diésel y la gasolina al ser quemados por automóviles, camiones y barcos emiten óxidos como CO_2 , NO_x y SO_x contaminantes ambientales que producen el smog y enfermedades respiratorias (“Fossil Fuels - Our World in Data,” n.d.).

Los compuestos de tipo óxido, como el SO_2 en estado gaseoso, al estar en contacto con el aire, pueden interactuar con las partículas suspendidas y provocar reacciones fotoquímicas o catalíticas que pueden dar lugar a la lluvia ácida. Además, se han estudiado gases contaminantes como el SO_2 que reaccionan en el ambiente y forman aerosoles inorgánicos dañinos para la salud humana, ya que son partículas muy finas suspendidas en el aire. (“NORMA Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010, Salud ambiental,” n.d.). Diversa información científica demuestra que las emisiones de SO_2 provenientes de fuentes industriales y vehiculares, que se encuentran en mayor medida en áreas urbanas, son la causa de muerte en adultos mayores con problemas cardiovasculares y respiratorios (aproximadamente entre 10 y 18 casos), también es la causa del incremento de casos de emergencia por crisis respiratorias y enfermedades de obstrucción crónica pulmonar (Spix y col., 1993).

La quema de combustibles fósiles no solo satisface nuestras necesidades energéticas, ya que además de los problemas de salud que acarrea las emisiones generadas, también contribuye al calentamiento global. De hecho, la quema de combustibles fósiles genera gran cantidad de dióxido de carbono mismos que capturan el calor en la atmósfera y provocan el cambio climático. Por tal motivo, en países como EE. UU. se prevé que el consumo de petrolíferos disminuya, al menos hasta 2035, ya que las normas de eficiencia de combustible conducen a vehículos de funcionamiento más limpio (“Electric, Hybrid, Fuel Efficient, Eco Friendly Cars | NRDC,” n.d.).

2.2. Regulaciones ambientales.

El desarrollo sostenible es necesario para contrarrestar de manera global la amenaza del cambio climático, este es uno de los motivos por lo que surge el Acuerdo de París, es un tratado internacional aceptado por 196 países y entidades que fueron parte de la 21ª Conferencia de las Partes (COP 21), en diciembre de 2015, dicho acuerdo entró en vigor en noviembre de 2016. Su objetivo primordial es restringir el incremento de la temperatura del planeta a menos de 2 grados centígrados, preferentemente a menos de 1.5 grados, respecto de las temperaturas preindustriales. La implementación del Acuerdo de París está diseñada para lograr una transformación económica y social, fundamentada en investigaciones y evidencia científica. Este acuerdo ha impulsado mejoras en actividades orientadas a lograr bajas emisiones de carbono y ha propiciado la creación de nuevos mercados. Cada vez más ciudades y empresas están estableciendo metas para alcanzar la neutralidad de carbono. Las soluciones que generan cero emisiones están volviéndose cada vez más competitivas en sectores económicos responsables del 25% de las emisiones totales. Esta tendencia es particularmente evidente en los sectores energéticos y del transporte, generando oportunidades comerciales para quienes actúan rápidamente ("The Paris Agreement | UNFCCC," n.d.). La ejecución del Acuerdo de París es esencial para cumplir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible, pues actúa como un marco para acciones climáticas que reducirán las emisiones y promoverán la resiliencia frente al cambio climático. Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) constituyen un plan integral para un futuro sostenible para toda la humanidad. En septiembre del 2015, varios países establecieron un conjunto de metas globales destinadas a erradicar la pobreza, cuidar el ambiente y asegurar el bienestar para todos, bajo el esquema conocido como Agenda 2030, que abarca 17 ODS redactados por la Organización de las Naciones Unidas y deben ser alcanzados en los años posteriores a su publicación ("Objetivos y metas de desarrollo sostenible – Desarrollo Sostenible," n.d.).

Por otro lado, México sigue produciendo la mayor parte de su energía mediante la quema de combustibles fósiles, que contribuyen al cambio climático. Actualmente la producción de energía primaria en México proviene en un 62.5% de combustibles fósiles. México dentro del objetivo 7.2 para 2030, pretende aumentar la inversión tecnologías limpias ("Objetivo de Desarrollo Sostenible 7: Energía Asequible y No Contaminante | Agenda 2030 | Gobierno | gob.mx," n.d.). México fue el primer país en desarrollo que presentó su Contribución Nacionalmente Determinada (NDC, por sus siglas en inglés), que establece metas específicas para lograr una reducción del 22% en sus emisiones de gases de efecto invernadero a 2030, sin condiciones previas. No obstante, según datos del Inventario Nacional de Emisiones de Gases y compuestos de efecto invernadero 2013 (INEGI), elaborado por el Instituto Nacional de Ecología y cambio climático (INECC), las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) generadas por el uso y consumo de combustibles fósiles en México representaron el 1.37% del total global en 2012,

situando al país en la posición 13 a nivel mundial en términos de volumen de emisiones. A nivel nacional, la batalla contra el cambio climático y la conservación del medio ambiente están establecidos en el Plan Nacional de Desarrollo como parte fundamental para lograr una economía competitiva, sostenible, resiliente y con bajas emisiones de carbono. Las áreas de trabajo dentro de esta estrategia contemplan “acelerar el tránsito hacia un desarrollo bajo en carbono” dentro de los sectores industriales, de construcción, en los servicios urbanos, turísticos y de transporte. Además, se propone “mejorar la calidad del aire y reducir emisiones de compuestos que contribuyen al efecto invernadero mediante el uso de combustibles más eficientes y programas enfocados en la movilidad sustentable”.

Dentro de las estrategias para lograr este objetivo, se destacan las siguientes:

- Mejora en la eficiencia en el uso de combustibles fósiles y adopción de alternativas energéticas.
- Avances tecnológicos destinados a reducir el peso de los vehículos.
- Uso de neumáticos diseñados para disminuir la fricción en comparación con los modelos tradicionales.

Según datos del INEGI correspondientes a 2013, los gases de efecto invernadero en el país incrementaron 665 megatoneladas de CO₂ equivalente. El sector transporte fue responsable del 26% de estas emisiones, mientras que la generación eléctrica representó el 19%. En cuanto al carbono negro, considerado el segundo mayor contaminante atmosférico, se emitieron alrededor de 125 mil toneladas, siendo el sector del transporte responsable del 38% de esta cantidad.

El 29 de agosto de 2016, la Comisión Reguladora de Energía (CRE) publicó en el Diario Oficial de la Federación (DOF) la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016. Esta norma establece especificaciones sobre la calidad de los combustibles aplicables a gasolinas, turbosina y diésel a nivel nacional, abarcando toda su cadena productiva e importación. En relación con el uso de combustibles por vehículos destinados al transporte de carga y autotransporte, se determina que el Diesel Ultra Bajo Azufre (DUBA), con una concentración máxima permitida de azufre fijada en 15 mg/Kg, sea distribuido en áreas específicas donde Petróleos Mexicanos (PEMEX) cuenta con infraestructura relacionada con su producción e importación. A partir del 31 de diciembre de 2018, todo el país debió cumplir con esta normativa sobre la concentración máxima permitida de diésel automotriz. Es importante mencionar que esta norma reemplaza la regulación anterior sobre calidad establecida por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (“Senado de la República,” n.d.).

2.3. Dificultades en México para alcanzar diésel de ultra bajo azufre.

México enfrenta una problemática seria para el cumplimiento futuro de su Norma, dado que los cortes de crudo procesado mediante hidrodeshulfuración son cada vez más pesados y presentan altos contenidos de compuestos azufrados. Es bien conocido que el contenido de azufre en el petróleo varía dependiendo de su origen, podemos encontrar yacimientos con intervalos de 0.03% en peso hasta valores superiores a 30% en peso (Gómez Orozco y col., 2014).

En México más del 50% de la producción total de crudo es del tipo Maya (López y col., 2000). Las características de este crudo son alta viscosidad, y contenidos altos de azufre, metales, asfaltenos, así como bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación.

No obstante es importante mencionar que en [Haga clic o pulse aquí para escribir texto](#). nuestro país se cuenta con varios crudos para exportación clasificados con respecto a su densidad API y su contenido de azufre como sigue:

- Crudo Olmeca. Con una densidad de 39.3° API y 0.8% en peso de azufre, características clasificadas para un crudo súper ligero.
- Crudo Istmo. Con una densidad de 33.74° API y 1.3% en peso de azufre, características clasificadas para un crudo ligero.
- Crudo Maya. Con una densidad de 22.6° API y 3.3% en peso de azufre, características clasificadas para un crudo pesado.
- Panuco. Con una densidad de 10° API y 3% en peso de azufre, características clasificadas para un crudo pesado. (Murali Dhar y col., 2003).

Con base en el hecho de que nuestras reservas de petróleo en su mayoría corresponden a crudos con alto contenido de azufre y el incremento en las restricciones ambientales hace que la hidrodeshulfuración del petróleo se convierta en un proceso importante para la industria de la refinación. La necesidad de consumir productos y combustibles derivados del petróleo es uno de los factores de la reducción de esta materia prima y por lo tanto, exige la extracción de crudos pesados, ricos en azufre, nitrógeno y metales pesados. Esta situación se agrava, ya que procesar estos crudos requiere de condiciones más severas de presión y temperatura, por lo que esto incrementa los costos, mientras que la calidad de los destilados es más cuestionada para el cumplimiento de los límites ambientales. De tal forma, se pretende que la tecnología en la industria de la refinación optimice sus procesos para obtener un máximo de ahorro económico y beneficios para el ambiente.

2.4. Hidrotratamiento (HDT) del petróleo y procesos de Hidrodesulfuración.

El Hidrotratamiento es una de las etapas más relevantes en el proceso de refinación del petróleo. Este proceso ha ganado importancia en tiempos recientes, ya que permite obtener cortes de crudo con niveles mínimos de impurezas, tales como azufre (S , S_2 , S_8), Nitrógeno (N_2) y ciertos metales que pueden afectar negativamente a los catalizadores utilizados en otros procesos. Durante este procedimiento se producen reacciones adicionales que ayudan a completar el tratamiento al eliminar compuestos nitrogenados, transformar olefinas en compuestos saturados y reducir la cantidad de compuestos aromáticos. El hidrotratamiento (HDT) se realiza a altas temperaturas (300-400 °C) y presiones (35 -120 atm). Este proceso se clasifica según diferentes reacciones utilizadas para eliminar los componentes no deseados:

- Hidrodemetalización (HDM): Eliminación de metales.
- Hidrogenación de aromáticos (HDA): Saturación del anillo aromático
- Hidrodeoxigenación (HDO): Eliminación de oxígeno
- Hidrodenitrógenación (HDN): Eliminación de nitrógeno
- Hidrodesulfuración (HDS): Eliminación de azufre

La hidrodesulfuración es un proceso que utiliza hidrógeno para desulfurar cortes petroleros mediante catalizadores. En dicho proceso se espera lograr buena calidad en términos de olor, color y estabilidad, entre otros. Durante esta etapa, con la desulfuración de varios compuestos se logran formar sulfuros de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

2.4.1 Compuestos azufrados refractarios del proceso de Hidrodesulfuración.

En el petróleo, el azufre se presenta en una amplia variedad de compuestos. Análisis detallados han identificado hasta 43 compuestos orgánicos azufrados en el petróleo, siendo los mercaptanos y tiofenos los más abundantes (Nava Corrales y col., 2005) Los compuestos de azufre predominantes en el petróleo incluyen tiofenos, Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4,6, Dimetil dibenzotiofeno, Mercaptano y Disulfuros. Entre ellos se estima que el tamaño molecular del tiofeno y del DBT es aproximadamente de 0.5 nm (Dumeignil y col. 2006).

El grado de hidrodesulfuración está influenciado por diversos factores, tales como la naturaleza del crudo a procesar (incluyendo los compuestos azufrados en su estructura), así como la selectividad y actividad del catalizador utilizado (que depende de la concentración de sitios activos y las propiedades del soporte). Las condiciones de reacción utilizadas en la reacción de hidrodesulfuración, como la presión, la temperatura y la relación hidrocarburo/hidrógeno, son

determinantes en el diseño del proceso. Actualmente, las unidades de Hidrotratamiento realizan hidrodesulfuración profunda bajo condiciones operativas rigurosas, con temperaturas entre 230 y 400 °C y presiones entre 45 y 120 atmosferas. Para garantizar el cumplimiento continuo de los niveles requeridos en el futuro, las refinerías están considerando varias alternativas, destacando las modificaciones a los catalizadores utilizados.

2.5. Catálisis.

La catálisis es un fenómeno que modifica la velocidad de una reacción química, mediante la inclusión de una sustancia conocida como catalizador. Este puede tener un impacto positivo o negativo; en el segundo caso, la inhibición del proceso. Es relevante señalar que, independientemente de su función en la reacción, el catalizador suele recuperarse en su estado original al finalizarla. Además, es fundamental entender que un catalizador no afecta el equilibrio final de la reacción, su función radica en modificar la rapidez con la que se alcanza ese equilibrio a través de la disminución de la energía de activación (ver figura 1). Además, puede seguir una ruta de reacción alternativa debido a la interacción entre los reactivos y la superficie del catalizador.

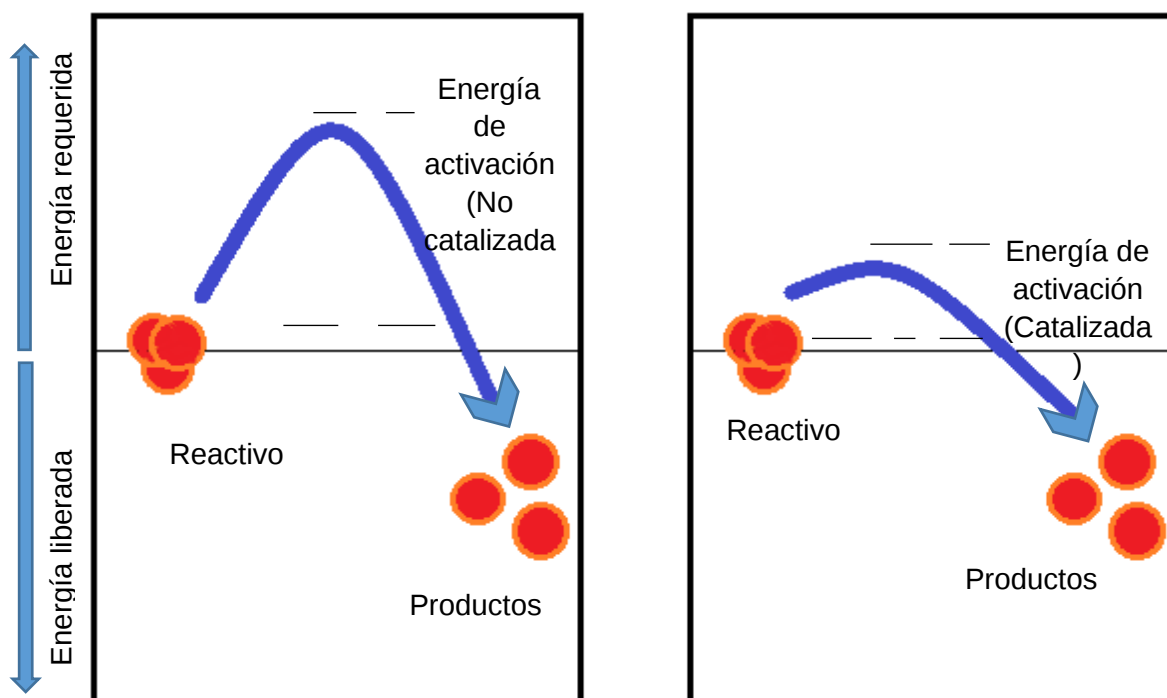


Figura 1. Representación gráfica del cambio de energía de activación de una reacción sin catalizador (derecha) y con catalizador (izquierda) modificado de (Chang, 2002).

En la catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador están en distintas fases. Generalmente, el catalizador es sólido, mientras que los reactivos pueden ser líquidos o gaseosos. Este tipo de catálisis es, sin duda, el más significativo en la industria química, especialmente en la producción de diferentes compuestos químicos. Un ejemplo de este proceso se puede observar en la síntesis de etanol (Chang y col., 2017) (Figura 2).

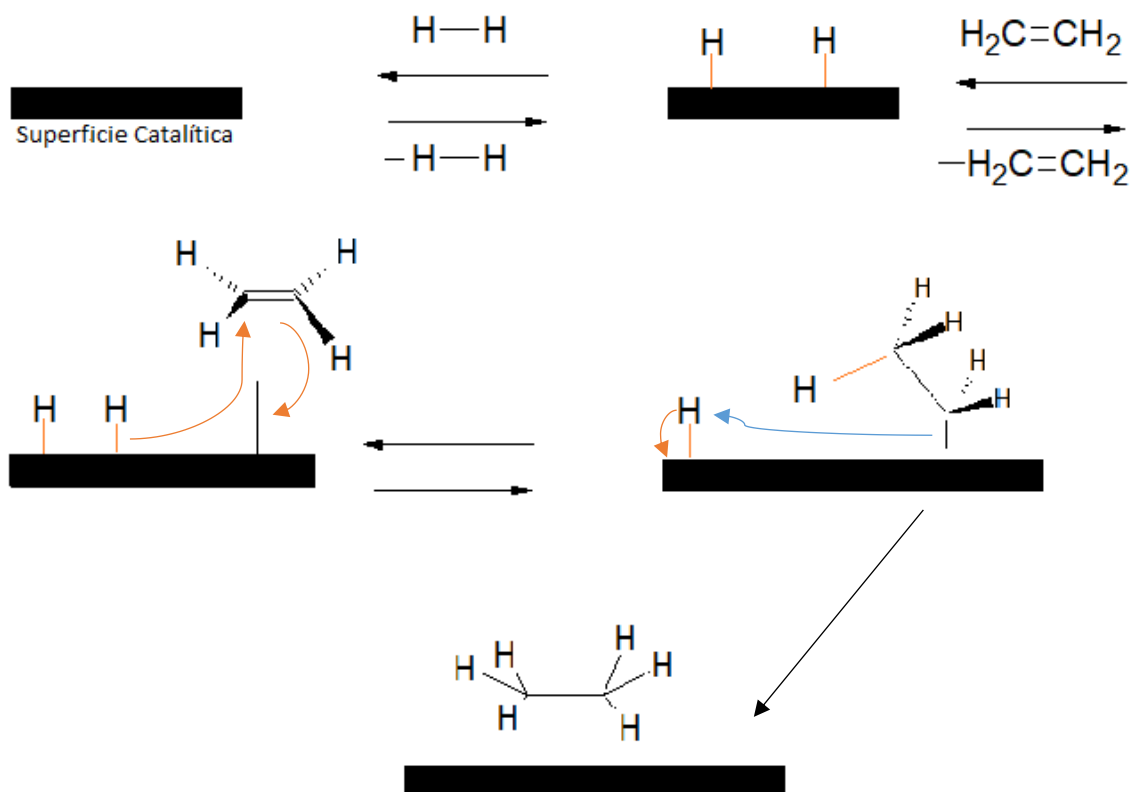


Figura 2. Síntesis de etano ejemplo específico de catálisis heterogénea *modificado de* (Chang, 2002).

2.5.1. Catalizadores.

Existen diferentes tipos de catalizadores, entre los que se pueden encontrar los catalizadores soportados y los no soportados: un catalizador no soportado o másico está constituido exclusivamente de sustancias activas, y uno soportado consiste en las especies activas dispersadas en un soporte previamente preparado, a fin de conferir a la fase activa, su textura, morfología, resistencia mecánica y térmica. Un catalizador presenta distintos componentes básicos, como el promotor, que es una sustancia adicional para incrementar las funciones físicas

y químicas del catalizador, el soporte, que puede ser un sólido poroso con área superficial específica alta, y el agente activo, que es el constituyente responsable de la función catalítica, puede ser un metal.

2.6. Sulfuros de metales de transición.

Estudios tanto físicos como químicos sobre los cristales de MoS_2 han sido realizados con el fin de comprender la conexión entre la morfología de estos cristales y sus propiedades catalíticas. Según Bollinger y colaboradores, el MoS_2 se caracteriza como un material en capas, donde una sola capa está compuesta por un sándwich de S-Mo-S. En cada capa, los átomos de Mo están organizados en una red hexagonal y presentan una coordinación prismática trigonal con respecto a las dos capas de azufre. Una única capa de MoS_2 puede ser representada mediante dos aristas diferentes con bajo índice de Miller: el borde terminado en azufre (010) y el borde terminado en molibdeno (100) (Bollinger y col., 2003) (Figura 3). Estos bordes se denominarán como borde de S y borde de Mo, respectivamente.

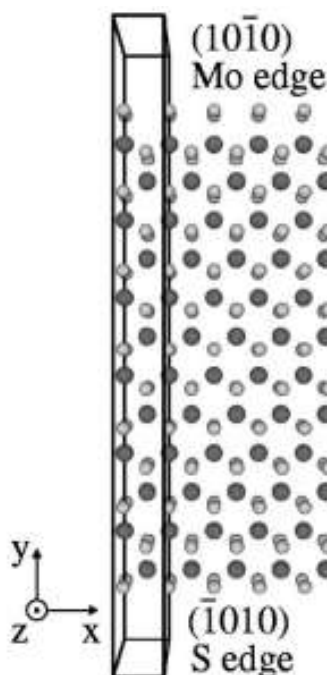


Figura 3. Imagen simulada de MoS_2 a granel (Bollinger et al., 2003).

Recientemente se han introducido herramientas de simulación molecular de superficies en la investigación de la catálisis de hidrotratamiento, que han permitido obtener imágenes de átomos con resolución temporal de los nanoclusters-MoS₂ como activos y con ello un seguimiento directo de su morfología. Para su estudio las nanopartículas de MoS₂ han sido sintetizadas sobre una superficie reconstruida de Au [111] (oro inerte), y estudiadas a través de STM (Scanning-Tunneling Microscopy) mostrando una forma triangular de una capa de MoS₂ (Figura 4).

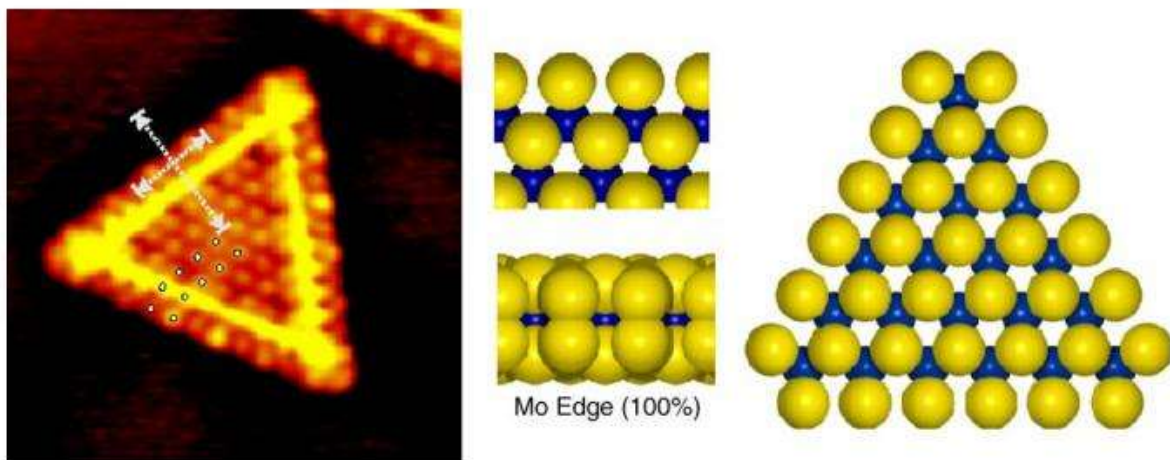


Figura 4. Imagen STM de la forma triangular de un nano-grupo de MoS₂ muestra los bordes de Mo (esferas azules) y S (esferas amarillas)(Topsøe et al., 2005).

Cabe mencionar que la imagen STM registrada en el modo de corriente constante, puede ser considerada como contornos de densidad local de los estados electrónicos (LDO) en el nivel de Fermi. Por lo tanto, el borde brillante observado con STM (Figura 5) refleja las regiones de alta densidad de electrones, las cuales muestran la formación de uniones estables con el tiofeno. Desde el punto de vista catalítico, el tipo de propiedades de unión asociado con el borde es muy interesante. En contraste los sitios del plano basal interiores no se unen con el tiofeno(Topsøe y col., 2005).

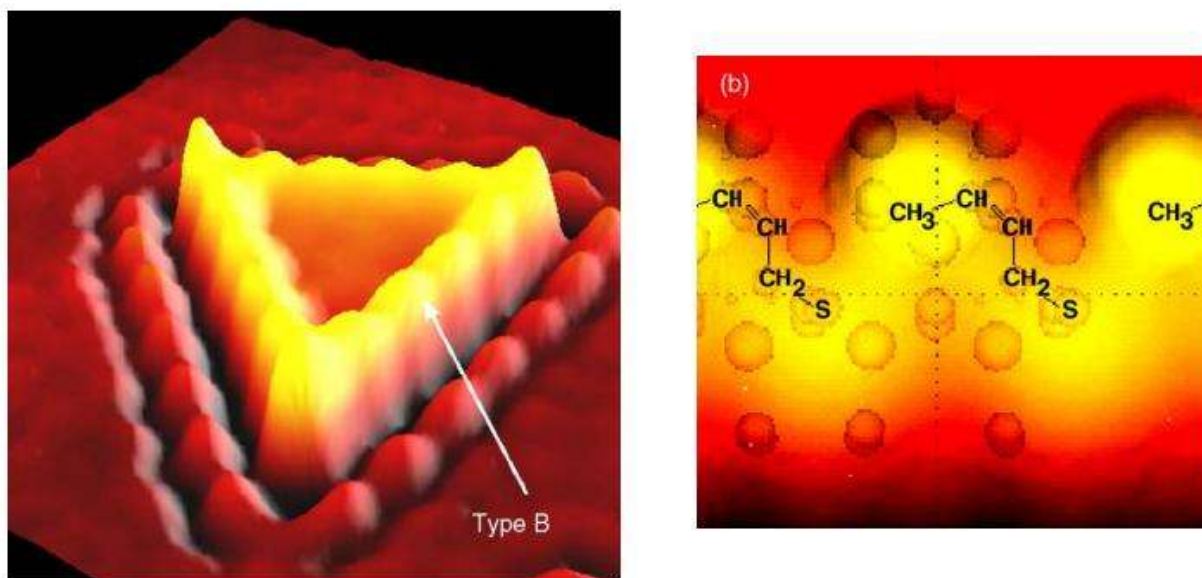


Figura 5. Imagen STM de las regiones de alta densidad de electrones (imagen izquierda) lugar de unión con el tiofeno (imagen derecha)(Topsøe et al., 2005).

Basado en investigaciones previas, se ha sugerido un modelo “arista-borde” para MoS_2 , que explora cómo la estructura del MoS_2 influye en su reactividad. Es importante señalar que este modelo se limita a un catalizador no soportado. En él se establece una relación directa entre el grado de apilamiento de las capas de MoS_2 y la selectividad en la hidrogenación del DBT. Esta selectividad ocurre específicamente en dos tipos de sitios, que dependen en gran medida de la concentración de apilamiento de las capas de MoS_2 . Una representación gráfica de este modelo (Figura 6) sugiere que la hidrogenación del DBT tiene lugar en el sitio arista, mientras que la HDS puede ocurrir tanto en el sitio arista como en el sitio borde; por otro lado, se considera que el plano basal es inerte (Topsøe y col., 2005).

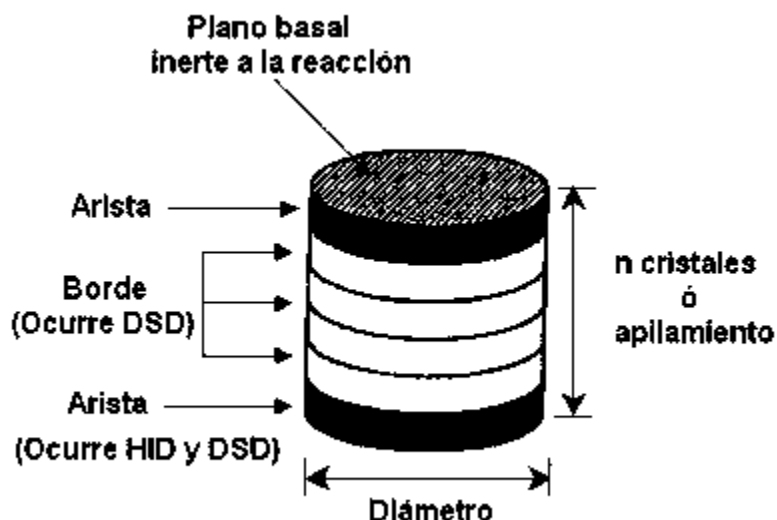


Figura 6. Modelo “arista-borde” de una partícula catalítica de MoS_2 (Topsøe et al., 2005).

Considerando que la actividad catalítica está estrechamente asociada con los bordes de las capas y que son los sitios anteriormente descritos, las vacancias de azufre, son críticas para la absorción de una molécula orgánica, ya estas se presentan sobre los bordes debido a que los átomos de azufre están enlazados ya sea a uno o dos iones de molibdeno, y tal estructura es más reducible que los átomos de azufre que están enlazados a tres iones de molibdeno como se da en el plano basal, motivo por el cual el plano basal es inerte (Alonso Pérez y col., 2014)

2.7.-Catalizadores bimetálicos.

Se ha estudiado que la incorporación de un segundo átomo de metal en la estructura de los catalizadores incrementa la actividad catalítica. Dentro de la familia de catalizadores utilizada en HDT podemos encontrar elementos activos combinados como CoMo, NiMo y NiW, donde las proporciones del promotor Co (Ni)/[Co(Ni)+Mo(W)] son 0.3 para Co y 0.5 para Ni (Nava corrales y col., 2005). El uso de promotor supera la actividad catalítica que proporcionan los sulfuros individuales en los catalizadores, incluso más allá de la suma de las actividades catalíticas individuales, lo cual se define como sinergia catalítica. La sinergia implica un estudio detallado

sobre cómo una fase activa adicional altera la estructura superficial de otra fase activa y cómo los sulfuros influyen mutuamente en la coordinación metálica en dicha superficie, entre otros factores. Se ha evidenciado cooperación entre diferentes fases sulfuradas, incluyendo sulfuros Mo (W), Co, Ni y Fe. Hablando sobre el efecto sinérgico, es esencial diferenciar entre dos tipos: el sinergismo: el sinergismo textural y el químico. El sinergismo textural se caracteriza por un aumento en la cantidad de sitios activos que supera lo que se obtendría al mezclar sulfuros individuales; un catalizador mixto presenta sitios con características y fuerza equivalentes a los sulfuros individuales, resultando en reacciones que son catalizadas paralela e independientemente en ambos sitios. Por otro lado, el sinergismo químico indica que el catalizador mixto incluye sitios novedosos, los cuales no se forman con metales individuales o bien que los sitios originales interactúan y contribuyen especialmente durante etapas específicas del ciclo catalítico total (Nava corrales y col., 2005). Se han propuesto diversos modelos para explicar el efecto sinérgico en los catalizadores promovidos.

2.7.1. Modelo de la Monocapa.

En el trabajo de Schuit y colaboradores, se describe por primera vez un modelo de la estructura de una “monocapa” del catalizador CoMo/Al₂O₃. En el catalizador, en su estado calcinado, se detalla que las especies de molibdeno están unidas a la alúmina en su superficie formando una única capa. Se creyó que la interacción entre el molibdeno y la alúmina ocurría a través de puentes de oxígeno, derivada de reacciones con grupos superficiales como los hidroxilos (HO⁻). Se propuso que la presencia de especies de Mo⁶⁺ se compensa con una capa superficial de iones O²⁻ en la parte superior de esta monocapa. Al promover el catalizador con Co²⁺, se asume que este se sitúa en posiciones tetraédricas en la superficie, reemplazando iones Al³⁺ de la alúmina. Además, se consideró que en consecuencia a la incorporación del promotor de Co incrementaba la estabilidad de las monocapas de molibdeno debido a la sustitución de cationes de Al (aluminio) en la capa superficial contigua a dicha monocapa (Schuit y col., 1973), como ilustra la figura 7.

Según este modelo, los iones S²⁻ reemplazan a los iones O²⁻ en la parte superior del catalizador hasta completar la sulfuración. Dado que los S²⁻ son más voluminosos que los iones O²⁻, solo puede ser incorporado un ión azufre por cada ión de oxígeno en la monocapa. Realizar la reacción en presencia de hidrógeno provoca el desplazamiento parcial de algunos iones S²⁻, lo que se traduce en una reducción adyacente de iones Mo³⁺. Esta eliminación de iones de azufre ha sido considerada como sitios catalíticamente activos para HDS. Además, se consideró que el “modelo monocapa” detalla las etapas iniciales del proceso de HDS en el catalizador, así como las posibles interacciones estructurales involucradas.

2.7.2. Modelo de pseudo-intercalación.

Este modelo de pseudo-intercalación se fundamenta en los sulfuros MoS_2 (WS_2) y su estructura, que presentan un arreglo prismático de átomos de S (azufre) que rodean a cada átomo de Mo [W] (Molibdeno o tungsteno). Este tipo de estructura, se postula que los iones Co (Ni) están intercalados entre las capas de MoS_2 (WS_2) y en los bordes del cristal (Nava corrales y col., 2005).

2.7.3. Modelo de contacto sinérgico.

El modelo de contacto sinérgico que desarrollaron Delmon y colaboradores está fundamentado en MoS_2 . Ante las dificultades para caracterizar catalizadores soportados, decidieron investigar catalizadores bimetálicos como CoMo sin soporte catalítico, estos mostraron efectos de promoción similares a los catalizadores que sí están soportados. Estos catalizadores no soportados identificaron la existencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 , por lo tanto, se sugirió que las fases también están en los catalizadores soportados y como sulfuros estables termodinámicamente en condiciones de reacción. Se atribuyó el efecto promotor del Co a la interacción que tiene lugar las fases de Co_9S_8 y MoS_2 , donde ocurre una transferencia electrónica en la interfase. Delmon y col. describen un modelo modificado en el que el contacto se establece entre las fases CoMoS y Co_9S_8 , omitiendo la interacción entre Co_9S_8 y MoS_2 . Se sugirió que, bajo condiciones reactivas, el hidrógeno disociado proveniente de Co_9S_8 , puede activar las especies CoMoS (Delmon y col., 1989).

2.7.4. Modelo de decoración o Modelo "Co-Mo-S".

Con base en la observación de la fase Co-Mo-S en catalizadores de CoMo determinada mediante espectroscopía Mössbauer, espectroscopía de adsorción de rayos X y estudios de espectroscopía de infrarrojo principalmente realizados por Topsoe y col., se sugiere que los catalizadores con soportes catalíticos y la fase CoMoS se presentan en una capa de S-Mo-S, donde el Co ocupa sitios relacionados con el Mo. Por otro lado, en los catalizadores no soportados, la fase Co-Mo-S parece estar compuesta por múltiples capas que contienen estructuras de MoS_2 en su interior (Topsøe y col., 1981).

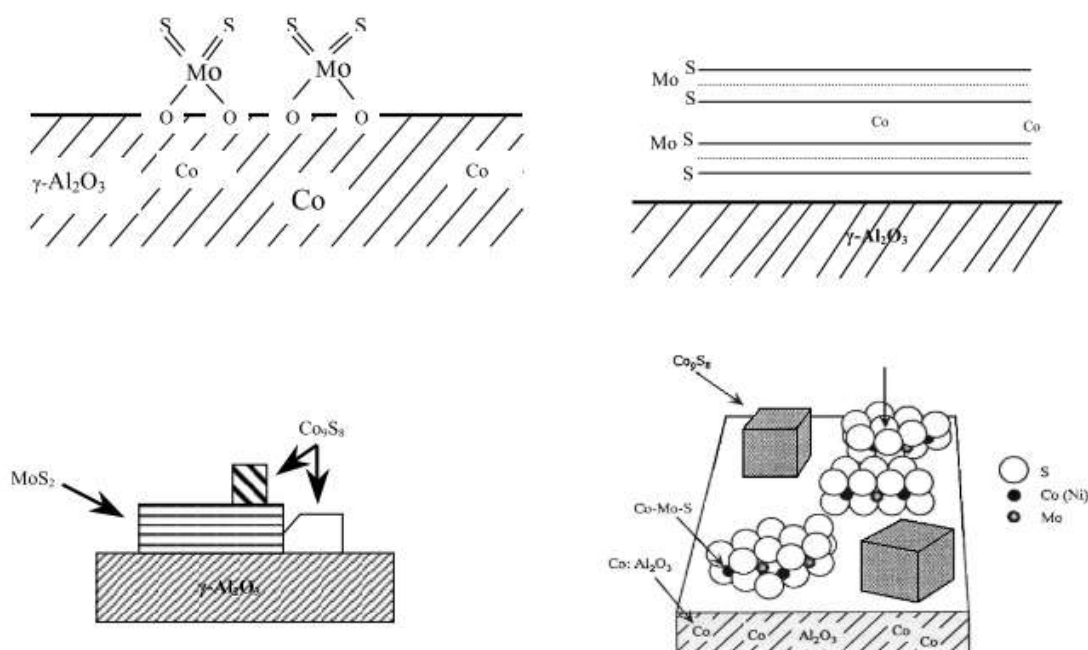


Figura 7. Modelos que explican el efecto sinérgico del promotor: a) Modelo de la monocapa; b) modelo de pseudo-intercalación; c) modelo de contacto sinérgico, y d) modelo de decoración de bordes (Hugo Alberto Nava corrales, 2005).

2.8. Catalizadores trimetálicos.

Existen catalizadores trimetálicos evaluados en procesos de HDS que han mostrado una actividad catalítica superior a la de los bimetálicos. En investigaciones como la de Soled y col, se ha demostrado que los catalizadores basados en níquel (Ni), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) son altamente efectivos para procesar crudos con elevado contenido de azufre (Soled y col., 2001). En otros trabajos, como el de Mendoza Nieto y col., realizaron una comparación entre los catalizadores bimetálicos NiMo y NiW soportados en SBA-15 y los trimetálicos obtenidos por co-impregnación NiMoW y mezclado mecánico NiMo-NiW, encontrando que los catalizadores NiMoW/SBA-15 preparados mediante co-impregnación exhibieron una notable actividad en el proceso de HDS a diferencia de otros compuestos modelo (Mendoza-Nieto y col., 2013). Este comportamiento puede atribuirse a las diferencias en las características de los espacios de Mo y W presentes en estos catalizadores.

Recientemente, se han publicado resultados experimentales alentadores sobre la síntesis y caracterización de trimetálicos soportados para HDS profunda, se demostró que el catalizador trimetálico NiMoW depositados en SBA-15 es eficiente para la HDS simultánea del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) superando al catalizador bimetálico NiMo/SBA-15 y al

NiW/SBA-15. Esto se atribuye a la formación de la fase activa sulfurada trimetálica NiMoWS (Raybaud y col., 2013). Además, se observó que los catalizadores trimetálicos de NiMoW/ γ -alúmina tienen una actividad mayor en comparación con NiMo/ γ -alúmina o NiW/ γ -alúmina para procesos de hidrotratamiento del gasóleo o hidrosulfuración de tiofeno (Ratnasamy y col., 2013). En estudios comparativos entre catalizadores de NiMoW sobre SBA-15 y γ -alúmina, se encontró que aquellos soportados en SBA-15 presentan características texturales inferiores, como un menor volumen de poro y área de superficial. Las interacciones fuertes entre el soporte y la fase activa conducen a la formación de especies tetraédricas de óxidos de Mo y W, difíciles de activar; por lo tanto, elegir adecuadamente el material usado como soporte es crucial para lograr una HDS eficiente.

2.9. Soportes catalíticos.

Cuando se sintetizan catalizadores se busca que sean con dimensiones pequeñas y lo más activo posibles, esto se logra generalmente mediante el aumento de la superficie, utilizando nanopartículas o el uso de materiales porosos como soportes catalíticos. Haga clic o pulse aquí para escribir texto. Durante las últimas décadas, la γ -alúmina ha sido el soporte más comúnmente utilizado en procesos de HDT debido a su estabilidad, presencia de sitios ácidos y básicos, relativa alta área superficial y posibles características mesoporosas; además, es económica y puede ser sintetizada por diferentes métodos. Sin embargo, interacciones excesivamente fuertes entre el metal y la alúmina pueden alterar las propiedades de la fase activa mediante reacciones en estado sólido, lo que resulta en especies catalíticamente menos activas. Por lo tanto, modificar la naturaleza del soporte emerge como una estrategia clave para desarrollar nuevos catalizadores como funcionalidades mejoradas (Tavizón Pozos y col., 2011).

Los materiales óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, se han utilizado como soportes nuevos y se ha observado variaciones en las actividades catalíticas, buscando mejorar tanto las propiedades de la alúmina como del óxido adicional incorporado (Stanislaus y col., 2010). Las diferencias observadas en las actividades catalíticas asociadas a los cambios en el soporte se atribuyen a interacciones entre el metal y dicho soporte que influyen en la dispersión y la morfología de los sulfuros activos. En términos generales, el contacto entre el soporte y los iones depositados tiende a retrasar su sulfuración y dan lugar a fases con menor actividad (Vissenberg y col., 2001).

2.9.1. γ -Alúmina.

La alúmina se usa de manera exitosa como soporte catalítico en procesos de hidrotratamiento, gracias a sus propiedades mecánicas y texturales junto con su costo relativamente bajo. Sin embargo, puede interactuar con la fase metálica, lo que impacta la actividad del catalizador. Tal como se ha señalado, la alúmina es considerada un soporte sobresaliente debido a sus características beneficiosas en procesos de HDT. Por lo general, las alúminas con altas áreas superficiales específicas entre 200 m²/g y 400 m²/g se obtienen mediante la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio, y su estructura depende del compuesto precursor de aluminio utilizado.

Las fases γ y η de alúmina son empleadas como soporte catalítico, ambas presentan una estructura de espinela que consiste en un arreglo con defectos ligeros o arreglos poco distorsionados. El número de coordinaciones tetraédricas del catión Al³⁺ tiende a ser más grande en η -alúmina, lo que le otorga un carácter más ácido. En contraste, γ -alúmina muestra una disposición cristalina más ordenada comparada con la η -alúmina, y son frecuentes los defectos en el arreglo. Mientras que γ -alúmina cuenta con un patrón cristalino que resulta ser de corto alcance, considerándola así amorfa. Durante su empleo, estas fases se encuentran en mezclas; las formas que aparecen dependerán del método de síntesis y de los precursores utilizados. No obstante, γ -alúmina es el soporte que durante varias generaciones de catalizadores ha sido utilizado como soporte de óxidos metálicos como Mo(W), CoMo o NiMo en aplicaciones de hidrotratamiento.

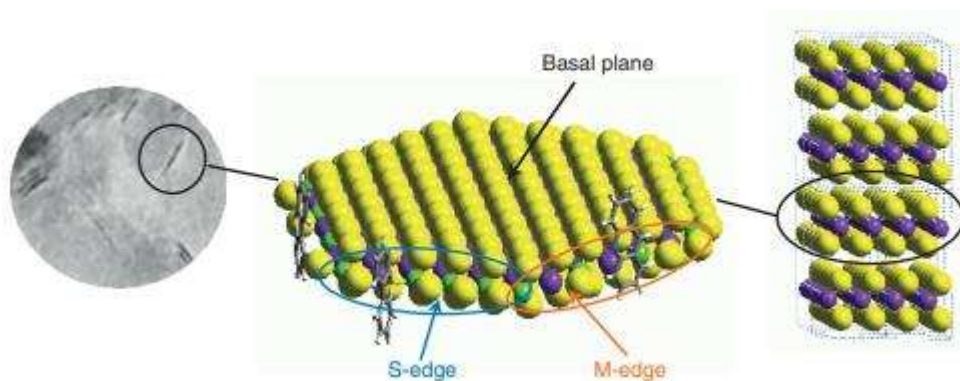


Figura 8. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una fase activa de Co(Ni)MoS soportados en γ -alúmina(izquierda). Modelo molecular de una monocapa de Co(Ni)MoS con una morfología bidimensional (centro). Estructura de MoS₂ a granel con apilamiento infinito de capas de MoS₂ (derecho)(Hugo Alberto Nava Corrales, 2005).

Diversas técnicas experimentales han demostrado de manera concluyente que la fase activa de los catalizadores en el proceso de HDT está compuesta por nanocapas de MoS₂ (figura 8). Estas monocapas de MoS₂ pueden considerarse como una única lámina de tamaño finito, aproximadamente entre 30 y 40 Ångströms, dispersa sobre la superficie de γ -alúmina. La caracterización detallada de la nanocapa de MoS₂ no promovida plantea interrogantes significativos y ha sido objeto de numerosos estudios destinados a realizar comparaciones con sistemas promovidos. Al intentar desarrollar un modelo molecular simple para la lámina única de

MoS₂ a partir del MoS₂ a granel, surge la cuestión sobre la naturaleza de los bordes atómicos que delimitan la hoja de MoS₂ y que son estables bajo condiciones de HDT. De acuerdo con las reglas cristalográficas, existen infinitas orientaciones posibles para estos bordes. Sin embargo, en términos prácticos, hay dos bordes que compiten energéticamente y resultan ser estables: el borde de molibdeno (10 $\bar{1}$ 0) “conocido como borde de M” y el borde de azufre ($\bar{1}$ 010) “denominado borde de S”. Esto implica que la morfología bidimensional puede variar entre formas triangulares, hexagonales o hexagonales deformados, dependiendo de la energía relativa entre ambos bordes. A su vez, el plano basal (001), que abarca las estructuras bidimensionales, también se estabiliza. Este plano se origina a partir de interacciones de van der Waals “cortantes” que aseguran la cohesión en las capas apiladas dentro de la estructura masiva. Es relevante mencionar que el primer estudio teórico sobre el impacto de la morfología 2D en catalizadores basados en MoS₂ fue realizado por S. Kasztelan y col. 1984 a mediados de los años 80. Este trabajo produjo lo que se conoce como el “modelo geométrico”, evidenciando claramente que la proporción de sitios en los bordes respecto al total de átomos de Mo está directamente relacionada con la morfología observada en las nanopartículas MoS₂ (Raybaud y col., 2013).

2.9.2. Dióxido de Titanio.

Existen tres formas de titania cristalina: anatasa, rutilo y brookita. Tanto la anatasa como el rutilo presentan un arreglo tetragonal, mientras que la brookita adopta una estructura ortorrómbica. Las diversas fases de TiO₂ se obtienen al calentar a diferentes temperaturas; la anatasa aparece entre 300 °C – 600 °C, mientras que el rutilo se forma a temperaturas superiores a 600 °C. La coordinación octaédrica TiO₆ se presenta en las tres fases y las variaciones en sus estructuras cristalinas se deben a la disposición de estos octaedros. Sus propiedades superficiales, influenciadas por los cationes (3⁺ y 4⁺), las convierten en materiales dieléctricos. Los electrones “d” del catión Ti⁴⁺ confieren a la titania una alta capacidad reductora y un comportamiento semiconductor.

Los óxidos de titanio y aluminio presentan concentraciones similares de grupos hidroxilo en su superficie, siendo la principal diferencia la distribución de dichos grupos. En el caso de la titania, los cationes Ti⁴⁺ están coordinados tetraédricamente con grupos HO⁻ distribuidos uniformemente, lo que genera una superficie homogénea. Por otro lado, en la alúmina, los cationes Al³⁺ pueden estar coordinados ya sea tetraédrica u octaédricamente, y los grupos hidroxilo se organizan en filas paralelas. La coordinación octaédrica necesita una configuración específica de los aniones metálicos durante el proceso de impregnación para lograr óxido metálico (Mo o W) en forma cristalina durante la calcinación, incluso cuando las cantidades metálicas son equivalentes a una monocapa. En contraste, en la Titania no se observa formación

de trióxido hasta que se establece una monocapa definida (Ratnasamy y col., 2013). Se ha reportado un aumento en la actividad de desulfuración de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT que son refractarias en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) (Ramírez y col., 1993). Comparado con catalizadores tradicionales soportados en alúmina. Sin embargo, la sinergia observada en los catalizadores NiMo es menor cuando son soportados sobre TiO_2 que sobre Al_2O_3 .

2.9.3.- Óxidos Mixtos.

Para la síntesis de óxidos mixtos de alúmina con Ti incorporado en la matriz de Al_2O_3 , se generan compuestos que presentan propiedades estructurales y superficiales modificadas en comparación con sus óxidos puros. Además, al utilizar estos sistemas como soportes para fases catalíticas en hidrodesulfuración (HDT), se ha puesto énfasis en las interacciones entre el metal y el soporte, analizando como estas afectan la actividad y selectividad del catalizador. Dichas variaciones pueden manifestarse como un aumento o una disminución de la actividad, que, a su vez, puede verse influenciada por las condiciones de pretratamiento o de activación, tales como la temperatura durante los procesos de calcinación y sulfuración. La caracterización electrónica de los sistemas Al_2O_3 - TiO_2 es crucial, dado que el equilibrio de cargas entre metal y soporte depende significativamente del TiO_2 y sus propiedades semiconductoras (Tavizón pozos y col., 2011).

Al igual que ocurre en los catalizadores soportados en titania pura, los óxidos mixtos a base de Al_2O_3 - TiO_2 , que se sintetizan mediante diversos métodos han evidenciado que al añadir otro metal como Ni o W surgen diferentes interacciones metal-soporte, siendo esta interacción menos intensa a medida que aumenta el contenido de TiO_2 . En catalizadores obtenidos por coprecipitación se han observado modificaciones en las propiedades electrónicas durante la sulfuración de TiO_2 - Al_2O_3 en comparación con aquellos soportados únicamente en Al_2O_3 . Específicamente, se ha evidenciado una reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} , permitiendo que estos electrones sean transferidos a la fase activa (Ramírez y col., 1997). Es importante señalar también que, aunque la interacción entre alúmina y WO_3 es más fuerte que con MoO_3 , los catalizadores a base de NiW con un contenido considerablemente alto de Titania se ha reportado un incremento significativo en la actividad intrínseca a medida que aumenta la cantidad de titanio (Gutiérrez-Alejandre y col., 2005). Este mismo estudio concluyó que el método empleado para incorporar Ti durante la preparación del soporte afecta de manera notable su actividad catalítica.

Con la finalidad de reducir las interacciones metal-soporte para lograr una mejor sulfuración y dispersión tanto del tungsteno como del níquel y facilitar la formación de la fase NiWS, se han empleado óxidos mixtos. La Al_2O_3 - TiO_2 y TiO_2 - Al_2O_3 han despertado interés debido a su superioridad en actividad frente a la alúmina pura; investigaciones han indicado que estos sistemas mejoran tanto la reproducibilidad como la sulfurabilidad de las fases activas. Así, el efecto positivo del TiO_2 en la actividad catalítica de reacciones como HDS se hace más evidente

en los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ comparados con aquellos basados en Mo. Esto se atribuye a que las interacciones laterales entre especies oxidadas de W en TiO_2 contribuyen a un aumento en los niveles de politungstato presentes en la superficie (Prada y col., 1995). Se ha documentado además que incluir Titania dentro del soporte favorece tanto la reducción como la sulfuración de las fases Ni-W, mientras reduce las interacciones entre los precursores oxidantes de tungsteno y el soporte catalítico. Asimismo, la incorporación de la fase Titania propicia una mayor formación de especies WS_2 , lo cual apoya las rutas de hidrogenación-hidrodesulfuración en la HDS de 4,6-DMDBT. Este compuesto requiere previamente hidrogenarse uno de sus anillos aromáticos antes de llevarse a cabo su hidrodesulfuración.

2.10. Efecto de las propiedades de los soportes sobre la actividad catalítica.

En el estudio realizado en 2017, se analizó el impacto del soporte en los catalizadores de hidrodesulfuración basados en NiW, estableciendo correlaciones entre el rendimiento catalítico y los resultados obtenidos de la caracterización superficial. Los catalizadores fueron sintetizados utilizando diferentes soportes, gamma alúmina pura, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , así como soportes mixtos como Alúmina-Titania y Circonia-Titania. Se observó que las áreas superficiales más elevadas se lograron con los soportes de Silicio, alúmina-Titania y Circonia-Titania con áreas de 342, 428 y 332 m^2/g respectivamente (Díaz de León y col., 2017).

Los análisis de HRTEM realizados sobre los diversos soportes mostraron que estos generaban características distintas en la fase WS_2 . Se calculó el promedio de átomos que componen cada lámina de WS_2 a partir de su longitud; siguiendo el modelo propuesto por Kastelan, se identificó que un incremento en los átomos de W en el borde asociado al aumento en la longitud de la lámina resultaba en una menor promoción de la fase activa WS_2 . Además, se observó que la actividad catalítica durante la hidrodesulfuración del 3-metil-tiofeno guardaba una buena correlación con las intensidades normalizadas del NO adsorbido en los sitios activos de Ni, proporcionando información acerca de la dispersión de la fase activa WS_2 . Se destacó que dicha actividad catalítica estaba relacionada con el número de átomos de borde de tungsteno en las láminas de WS_2 . La caracterización llevada a cabo sobre los catalizadores de NiW demostró que es factible ajustar la interacción metal-soporte mediante la elección del soporte; aunque todos los materiales fueron preparados con una misma relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$, la interacción específica con cada soporte dio lugar a morfologías distintas para la fase activa. Esta interacción particular resultó en parámetros morfológicos específicos para el sulfuro activo. Se sugirieron valores óptimos tanto para la longitud como para el apilamiento de las láminas de WS_2 . En este trabajo también se evidenció un aumento en el número de átomos de W conforme crecía la longitud lateral del material, lo cual conducía a una reducción en su promoción; así, se observó que los catalizadores formados por láminas más pequeñas eran aquellos soportados sobre alúmina-

titanio y circonita-titania, destacándose estos últimos por su mejor actividad catalítica (ver figura 9)(Díaz de León y col., 2017).

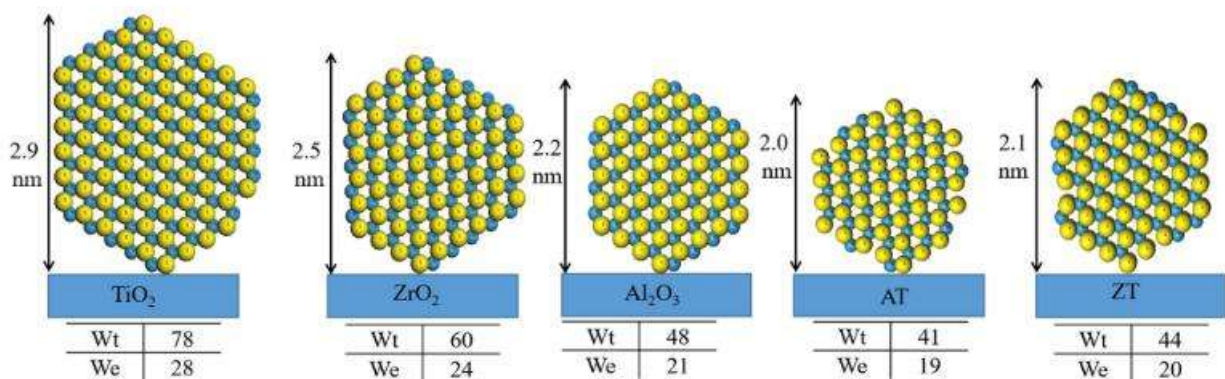


Figura 9. Imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fase activa de Co(Ni)MoS soportados en γ -alúmina (izquierda). Modelo molecular de una monocapa de Co(Ni)MoS con una morfología bidimensional (centro). Estructura de MoS₂ con apilamiento infinito de capas de MoS₂ (derecho)(Díaz de León y col., 2017b).

2.11. Método de síntesis hidrotermal.

La cristalización de materiales y compuestos químicos puede lograrse mediante varios métodos en los que destaca la síntesis hidrotérmica a partir de una solución, cuidando de manera precisa variables termodinámicas (como temperatura, presión, y composición química) y no termodinámicas (por ejemplo, agitación). Las condiciones extremas de la síntesis hidrotérmica pueden alcanzar 1000 °C y 500 MPa, aunque, en términos de producción masiva de materiales, las condiciones típicas son alrededor de 350 °C y 100 MPa; estas condiciones de reacción se consideran moderadas, mientras que las superiores se consideran severas. Los reactivos en este tipo de síntesis se denominan comúnmente precursores y suelen presentarse en forma de soluciones, geles o suspensiones (Suchanek y col., 2004).

Las temperaturas moderadas empleadas en la reacción ayudan a mitigar problemas asociados con procesos a altas temperaturas, tales como defectos inducidos como el agrietamiento, reacciones indeseadas entre el sustrato y su recubrimiento, así como la descomposición del material sustrato. En contraposición, la síntesis hidrotérmica permite la

cristalización directa de láminas sobre superficies sustrato a estas temperaturas moderadas, facilitando así la obtención de nuevos materiales.

2.12. Método de Impregnación por humedad incipiente

El método de impregnación consiste en poner en contacto un volumen específico de una solución que contiene el precursor de la fase activa con el soporte donde se espera dispersar la fase activa, seguido de un proceso de secado destinado a eliminar el solvente residual. Este método es comúnmente utilizado en la industria para generar la fase activa en la superficie del soporte. La integración de los precursores sobre el soporte ocurre mediante procesos de precipitación o cristalización de una disolución con una sal metálica, evaporando el disolvente hasta secar el material. Se pueden identificar dos métodos de contacto basados en el volumen de solución empleado: impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente. En la impregnación húmeda se emplea un exceso de solución, tras un periodo determinado, se separa el sólido y se evapora el solvente excedente mediante secado. En contraste, durante la impregnación húmeda incipiente, la cantidad de solución utilizada es aproximadamente igual o ligeramente mayor al volumen total de los poros del soporte. En este enfoque, se utiliza un soporte seco y se le incorpora una cantidad de disolución del componente activo cercana a su volumen poroso. El método incipiente resulta particularmente aplicable cuando se busca obtener catalizadores con altas cargas. Es fundamental que el control del proceso sea preciso y pueda requerir aplicaciones repetidas de solución. El valor máximo de la carga es restringido por la solubilidad del precursor; no obstante, el método tiende a resultar en una distribución de gran amplitud en cuanto al tamaño de las partículas metálicas (Fay y col., 1967).

En ambos enfoques, la temperatura juega un papel crucial, ya que afecta tanto la solubilidad y la viscosidad de la solución donde se encuentra el precursor. La distribución de las partículas impregnadas está determinada por la transferencia de masa que se produce en los poros del soporte durante el proceso de impregnación y secado. El secado constituye otra fase esencial en la elaboración de un catalizador. Este debe realizarse de manera gradual para prevenir la rápida evaporación del agua, lo que podría provocar la sinterización de la fase activa y dar lugar a una dispersión deficiente. Durante la etapa de calcinación, el objetivo es convertir las especies precursoras depositadas sobre el soporte en óxidos. (Fay y col., 1967).

En la síntesis de catalizadores, el punto de carga cero (PCC) del soporte tiene una importante relevancia, ya que define las cargas ya sean positivas o negativas y en qué cantidad se encuentran en la superficie del soporte catalítico, es decir, entonces en función del pH empleado durante la impregnación las fases activas como las de tungsteno se distribuirán sobre la superficie del soporte.



Figura 10. Esquema de equilibrio en la superficie en función del pH. El punto isoeléctrico es donde existe equilibrio de cargas en la superficie del soporte ("Influence of Titania Loading on Tungsten Adsorption," 1995).

En el estudio realizado por Prada Silvy y colaboradores en 1995, evaluaron la influencia de la Titania en soportes de alúmina, y su impacto en la dispersión y sus propiedades del punto de carga cero de catalizadores con tungsteno (ver figura 10) (R. Prada Silvy, 1995). Mediante diferentes técnicas de caracterización, como XPS y la determinación del punto de carga cero, se determinó que el tungsteno se adsorbe preferentemente sobre la superficie de alúmina. Con esto, ellos concluyeron que la absorción de los tungstatos dependerá del punto de carga cero de las superficies de la alúmina y la fase mixta $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y el pH de la solución de tungstenos a impregnar.

2.13.-Estudios teóricos de los mecanismos de hidrotratamiento.

El rol del dihidrógeno y su disociación, que da lugar a especies superficiales activas, representa la cuestión crucial inicial para las reacciones de hidrotratamiento, como la hidrodesulfuración, la Hidrodenitrógenación y la Hidrodeoxigenación. Por lo tanto, la determinación del estado de adsorción (ya sea molecular o disociado) de la molécula de dihidrógeno en la fase activa basada en MoS_2 es el núcleo de los mecanismos de hidrogenación e hidrogenólisis que implican la transferencia de átomos de hidrógeno, como hidruros o protones, desde la superficie catalítica a las moléculas reactivas o a los intermediarios de la reacción e inducen la ruptura de los enlaces químicos C-S, C-N o C-O. Debido al entorno local específico de los bordes M y S de los nanocristales de MoS_2 , la estabilidad del hidrógeno y su posterior activación dependen estrechamente del tipo de borde, pero también de la presión parcial de H_2S y H_2 . En particular,

siguiendo un mecanismo homolítico o heterolítico para la disociación del dihidrógeno, se pueden formar especies M-HS (protón) o M-H (hidruro) (Raybaud y col., 2013).

En estudios como los de Prodhomme y col. 2011, informan sobre la formación de especies Mo-SH y M-H en los bordes en función de la temperatura y las presiones parciales de H_2S y H_2 . El estudio más reciente de Prodhomme y col. incluye las correcciones térmicas y entrópicas de la energía superficial, muestra que, dependiendo de las condiciones de sulfuración en el borde M, se puede estabilizar el Mo-SH (con un 50% de S que incluye un 50% de especies SH), el Mo-S (borde Mo con un 50% de S) o el Sitio Coordinativamente Insaturado (CUS). En particular, a $T = 623 \text{ K}$ y para $p(\text{H}_2)$ cercana a 10 bar, las especies CUS (con una cobertura de S de alrededor del 37%) y Mo-SH pueden coexistir para $p(\text{H}_2\text{S})/p(\text{H}_2)$ en torno a 10^{-3} , lo que puede ser una configuración adecuada para los mecanismos de hidrodesulfuración (Raybaud y col., 2013).

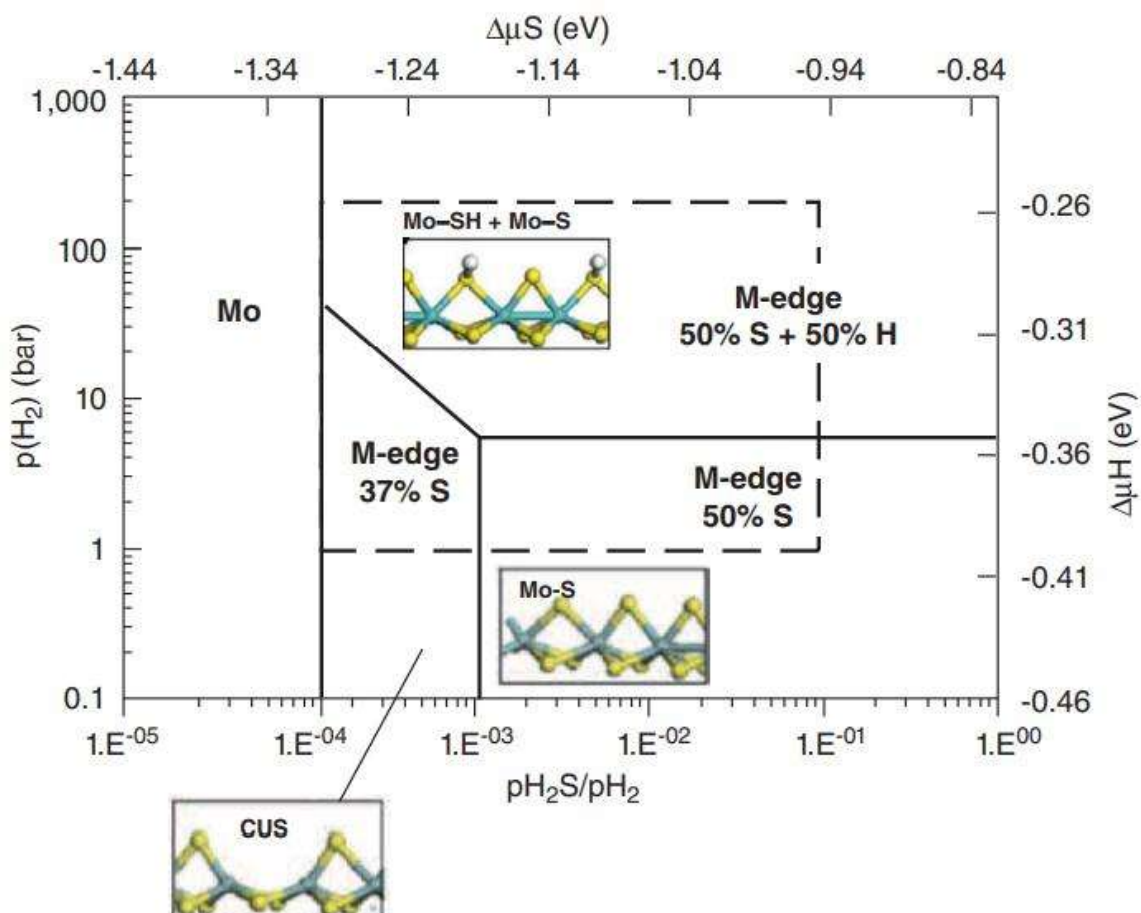


Figura 11. Diagrama de fases a $T=623 \text{ K}$, en el borde M cerca de las condiciones relevantes de HDS delimitadas por las líneas discontinuas (presión total entre 1 y 200 bar y relación $p(\text{H}_2\text{S})/p(\text{H}_2) < 0,1$). S: esferas amarillas; Mo: esferas verdes; H: esferas blancas (Raybaud, 2013).

Además de los aspectos termodinámicos, varios estudios han investigado el mecanismo de activación del H_2 y la formación de vacancias de azufre para identificar los pasos cinéticos. La

figura 11 muestra un ejemplo relevante de los estados de transición determinados mediante el método teórico Nudged-Elastic-Band a nivel DFT, aplicado a la activación del dihidrógeno y a la creación de la vacante de azufre en el borde de Mo. Una investigación bastante exhaustiva sobre las distintas vías mostró que el proceso químico depende del borde. Para el borde M, los valores de energía para la creación de vacantes de azufre son bastante similares en ambas coberturas S investigadas (energía de activación en torno a 0,7 eV). Para el borde de S, existe una dependencia directa con la cobertura: cuanto menor sea la cobertura de S, mayor será la barrera cinética. Además, en todos los casos, la energía de activación para la creación de vacantes de S también sigue siendo bastante competitiva con respecto a la barrera de energía de activación del H_2 y a la difusión superficial de átomos de H. En la figura 11 se puede destacar que las contribuciones térmicas y entrópicas también influyen en esta tendencia, además de que la pérdida entrópica debida a la adsorción de H_2 representa una gran parte de la barrera cinética expresada como energía libre de activación de Gibbs (1,4-1,5 eV)(Raybaud y col., 2013).

En cuanto a los catalizadores de Co(Ni)MoS, varios trabajos han estudiado la activación del hidrógeno en los bordes previamente definidos. Hasta la fecha, no existe un diagrama termodinámico exhaustivo de la estabilidad del hidrógeno en CoMoS o NiMoS, que puede ser muy útil para futuras investigaciones teóricas. Los resultados obtenidos por Travert y col., son bastante informativos. Combinaron experimentos de intercambio H_2 -D $_2$ en MoS $_2$, CoMoS y NiMoS y simulaciones DFT, y mostraron que la energía de activación para disociar la molécula de dihidrógeno es menor para CoMoS o NiMoS (entre 0,34 y 0,54 eV) que para el MoS $_2$. Esta tendencia se debe al mecanismo heterolítico favorecido por la contribución simultánea de los sitios de Co y S que conduce a la formación de un hidruro de Co-H y una especie Co-SH o (Mo, Co)-SH. En otros trabajos, como el de Travert y col., se encontró una energía de disociación exotérmica para un menor grado de sustitución de Ni en el borde. Esto significa claramente que la relación Ni/Mo en el borde influye directamente en el proceso de activación del dihidrógeno en el borde y que debe utilizarse una relación óptima entre el promotor y el borde de molibdeno.

2.14.-Mecanismos de hidrodesulfuración.

Los sulfuros de metales de transición (SMT) han sido estudiados con base en la posición del metal en la tabla periódica, la cual proporciona una tendencia para la HDS, tal como lo muestran Russell y col., donde se observó que los SMT del grupo VIII de la tabla periódica, entre ellos el Ru, Rh, Os e Ir, son los más activos. Estas tendencias son de fundamental importancia porque enfatizan tanto la fuerza de enlace del metal-azufre en el catalizador y la importancia de los orbitales electrónicos 4d y 5d (Chianelli y col., 2009). De este estudio se obtuvo una curva tipo volcán (Figura 12) bajo condiciones de 40-50 bares y temperatura 673 K (Pecoraro y col., 1981).

Actualmente el precio de metales como el Ru y el Os oscila entre \$5361 y \$5981 el gramo (“Os (Osmio) Sigma-Aldrich,”), por lo cual estos metales se intentan sustituir por otros menos costosos, como el molibdeno.

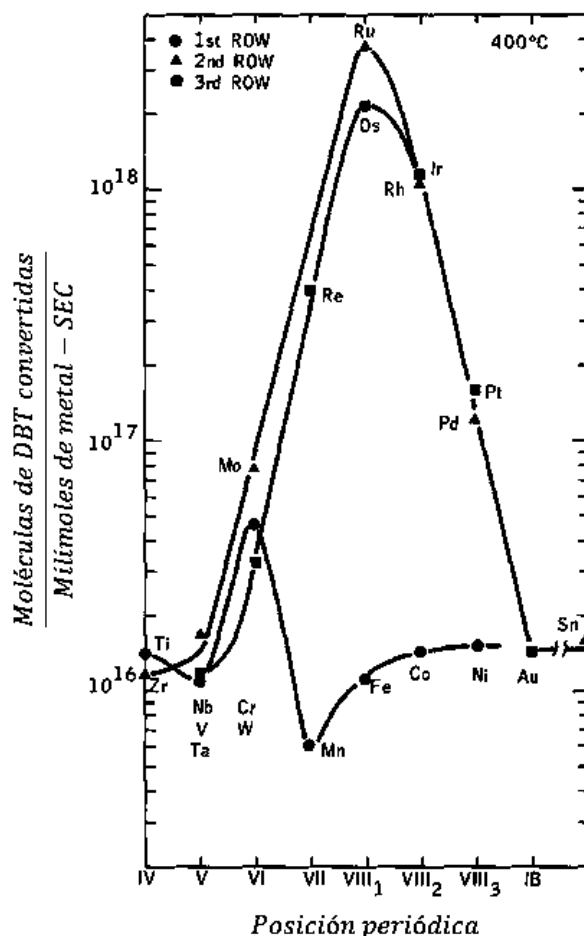


Figura 12. Variación de la actividad de HDS de DBT en base a la posición periódica del metal (Pecoraro & Chianelli, 1981).

En la figura 13, con referencia al trabajo de Pecoraro y col. 1981 se muestran las llamadas fases mixtas de $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ y NiWS . Mismas que resultaron ser las más activas o al menos tan eficientes como el Ru o el Rh en los estados sulfurados, considerando los costos más razonables de los elementos metálicos constitutivos. Industrialmente, estas fases activas se incorporan en un soporte de γ -alúmina con el fin de aumentar su dispersión y el número de sitios expuestos (Raybaud y col., 2013).

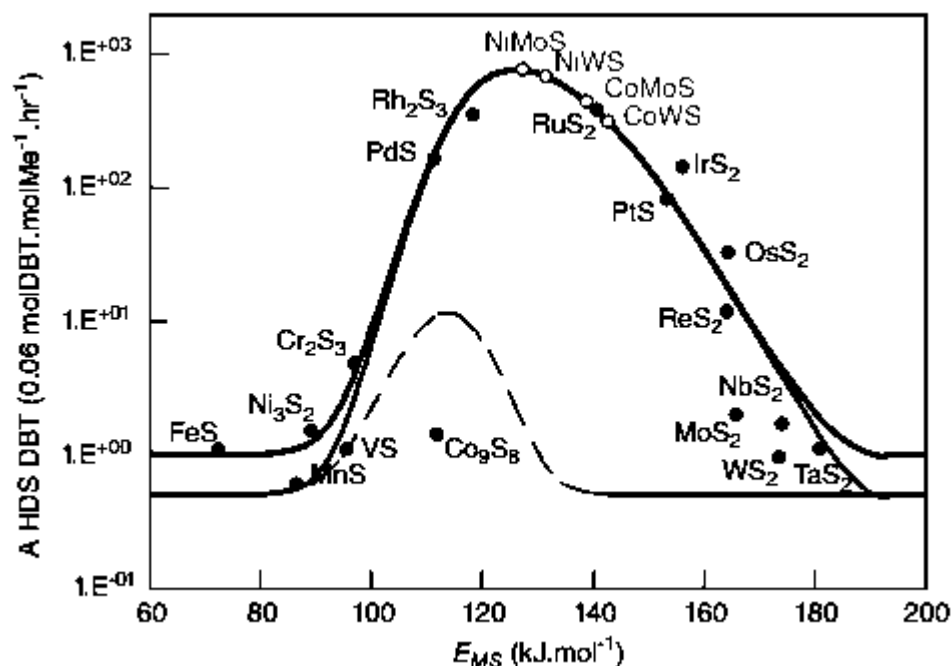


Figura 13. Curva-Volcán obtenida al trazar las actividades catalíticas experimentales en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (Pecoraro TA y col. 1981) en función del descriptor DFT "Yin-Yang" de la fuerza del enlace metal-azufre (Raybaud, 2013).

Por otro lado, la denominada hidrodesulfuración ultra profunda es necesaria para alcanzar los límites del contenido de azufre (Low y col., 2019). Por lo tanto, los catalizadores altamente activos parecen ser el factor crítico para lidiar con los compuestos de azufre a granel y eliminarlos selectivamente de las moléculas refractarias de dibenzotiofeno sustituido con radicales alquilo como 4, 6 dimetil DBT (4,6-DM-DBT), 4 metil 6 etil DBT (4M, 6E-DBT) o 4,6 dipropil DBT (4,6-DB-DBT). La remoción de azufre de los compuestos estéricamente impedidos presenta un fuerte efecto inhibitor de compuestos poliaromáticos y que contienen nitrógeno, que deben resolverse al mismo tiempo para superar estos problemas. Las unidades HDS necesitan aumentar sus condiciones de presión y temperatura de trabajo; sin embargo, esto conlleva otra serie de problemas. La deposición de coque y la segregación gradual de fases activas pueden observarse a largo plazo si el catalizador de trabajo pierde estabilidad.

El mecanismo de HDS fue discutido en trabajos como el de Kabe y col. Este mecanismo contempla dos rutas de reacción, ya que el azufre se encuentra en forma de sulfuros y esta especie es muy inestable. En la ruta I, inicia en presencia de una molécula refractaria adsorbida en una vacancia del catalizador, lo que provoca la ruptura del enlace C-S y la incorporación del azufre al catalizador. De manera simultánea, otro átomo de azufre inestable reacciona con H_2S y se libera, generando así un nuevo sitio activo. En la ruta II ocurre un proceso de intercambio de azufre proveniente de H_2S generado en la hidrodesulfuración y una vacancia (sitio activo) del catalizador, mientras tanto en otro sitio un azufre inestable en la superficie del catalizador en presencia de hidrógeno forma H_2S y es liberado generando otra vacancia (Qian y col., 1999) (Figura 14).

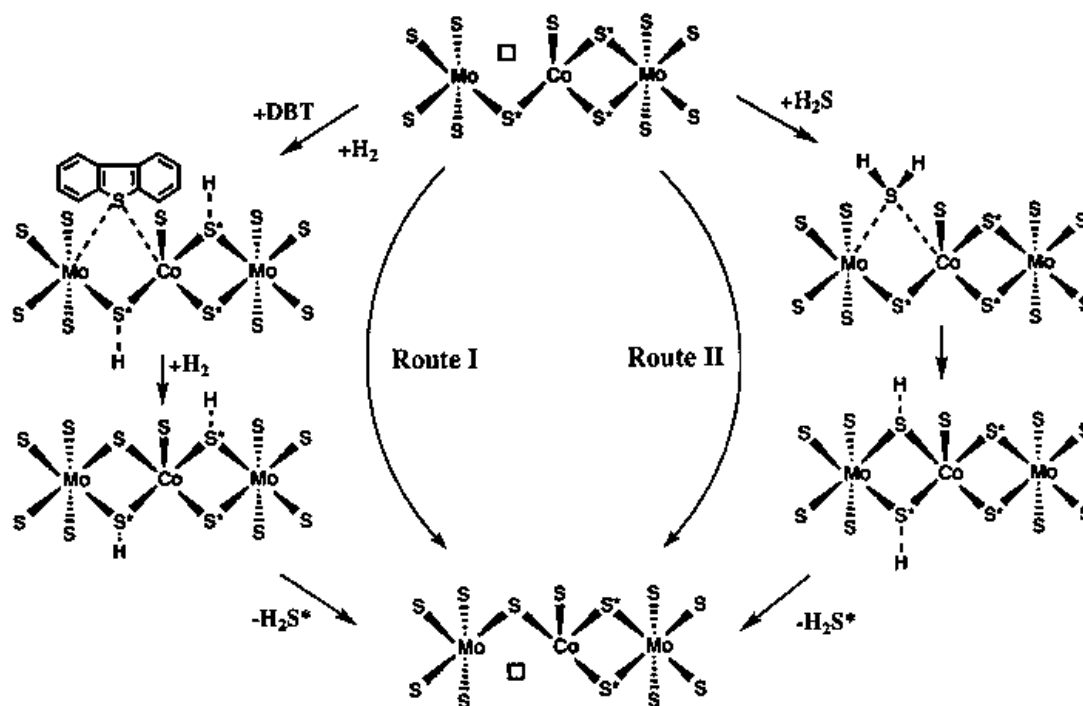


Figura 14. Mecanismo de HDS del DBT sobre catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Qian et al., 1999).

2.16. Mecanismo de HDS de 3 metil tiofeno.

El tiofeno (así como el metiltiofeno) puede considerarse una molécula modelo para los procesos de hidrodesulfuración, aunque se sabe que se convierte más fácilmente que los derivados del dibenzotiofeno. Sin embargo, la comprensión de su transformación en una molécula

de butadieno o de butano es relevante no solo para fines fundamentales, sino también para procesos industriales específicos, como la hidrodesulfuración de la gasolina. Hasta cierto punto, también puede ayudar a arrojar luz sobre moléculas más complejas. Por ello, varios estudios teóricos se han centrado en esta molécula. Además, sigue siendo difícil para los estudios cinéticos experimentales investigar cómo la reactividad puede depender de efectos sutiles como (Raybaud y col., 2013):

- El modo de adsorción de la molécula: el modo η_1 a través del átomo S o los modos η_3 , η_4 , η_5 a través del anillo aromático, como se observa en la figura 15.
- El impacto de la naturaleza de los sitios activos del borde: ya sea el borde M o El borde S.
- El impacto del sitio coordinativamente insaturado CUS del borde y de las especies de azufre.
- El papel de las especies de hidrógeno, como los protones del sulfhidrilo o los hidruros.

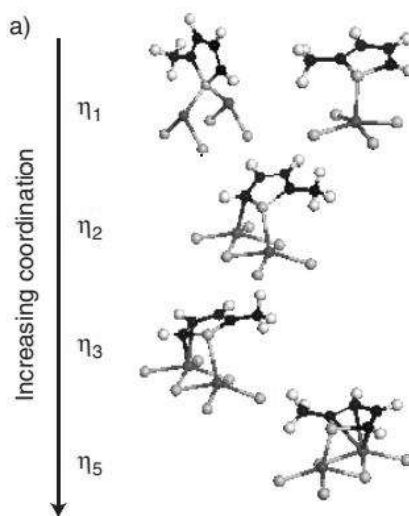


Figura 15. Modos de adsorción del metiltiofeno en el borde de M de un catalizador basado en MoS_2 (Para la cuantificación de las energías de adsorción)(Raybaud, 2013).

El principio en el que se basa la HDS es que los enlaces de C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, motivo por el que son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Las posibles rutas propuestas en literatura para la HDS de 3 metil tiofeno (Figura 16) son: 1) 3-metil tiofeno se desulfura para dar Isopreno que se hidrogena a 2-metil buteno; 2) El 3-metil tiofeno es hidrogenado antes de desulfuración para dar 2-metil butanotiol que se desulfura a 2-metil buteno. La primera ruta fue propuesta originalmente por Owens y Amberg(Sauer y col., 1986). Se han

propuesto otras rutas posibles: 3) El 2-metil dihidrotiofeno se desulfura a 2-metil 1-buteno que se hidrogena a 2-metil buteno; 4) El 3-metil tiofeno se desulfura directamente a 2-metil buteno.

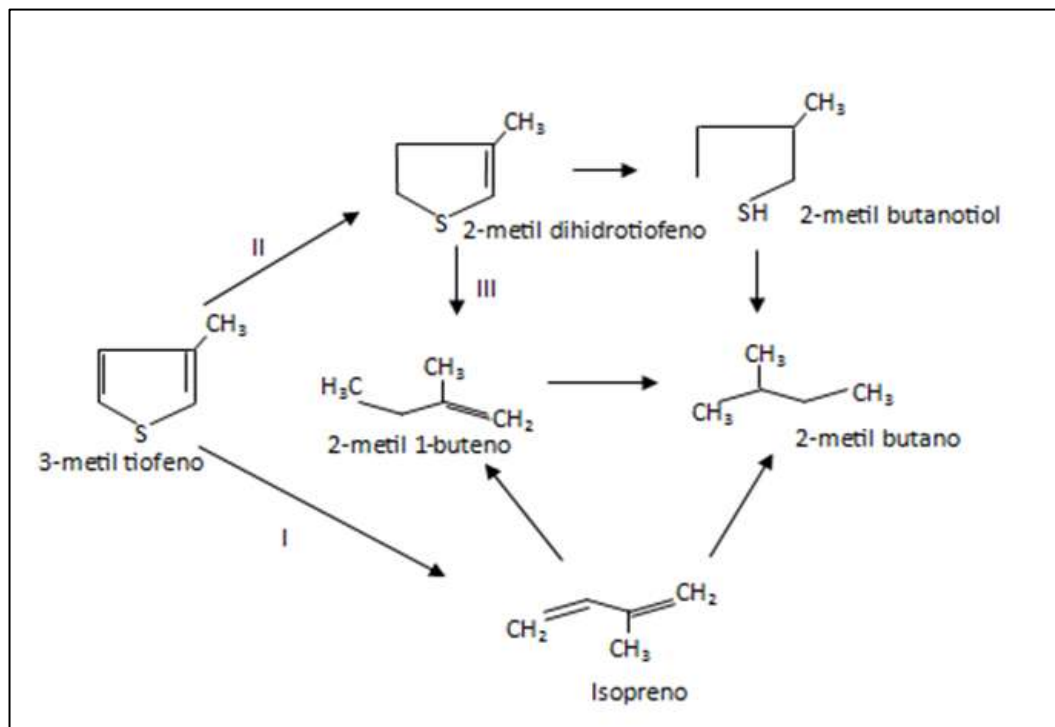


Figura 16. Mecanismo de HDS de 3-metil tiofeno (Sauer, 1986).

Al investigar más a fondo el efecto del promotor en el perfil de HDS del tiofeno, varios cálculos de DFT han mostrado inicialmente que la naturaleza del promotor (Co o Ni) y el contenido de promotor en el borde pueden influir directamente en la energía de adsorción de las moléculas de tiofeno. En trabajos como el de Raybaud y col., mencionan que se realizan cálculos sistemáticos de las energías de adsorción en función de la relación de borde Co (Ni)/Mo y del potencial químico del azufre para determinar los modos de adsorción más estables de esta molécula. Además, en contraste con el catalizador no promovido, la adsorción del reactivo tiofénico se produce en los bordes del sitio metálico CUS, donde el número de coordinación del azufre es inferior al del MoS₂.

A partir de este análisis, también podemos sospechar un escenario diferente para la selectividad de la HDS, siguiendo la vía de hidrogenación (HYD) o la vía de desulfuración directa (DDS), dependiendo de la naturaleza del sitio activo. La vía de hidrogenación del tiofeno conduciría preferentemente a intermedios de dihidrotiofeno o tetrahidrotiofeno (como se ilustra en el caso del MoS₂) antes de liberar el producto, el buteno o el butano. La vía de desulfuración

del tiofeno implicaría preferentemente la primera escisión del enlace S-C inmediatamente después de la primera monohidrogenación del tiofeno. La presencia del promotor suaviza las variaciones de energía reduciendo no sólo el coste energético del paso de eliminación del S, sino también la ganancia de energía para la adsorción de tiofeno (Figura 17) (Raybaud y col., 2013). Como resultado, el paso de ruptura del enlace S-C también depende de la presencia del promotor en el borde: este paso se convierte en el más endotérmico en presencia del promotor.

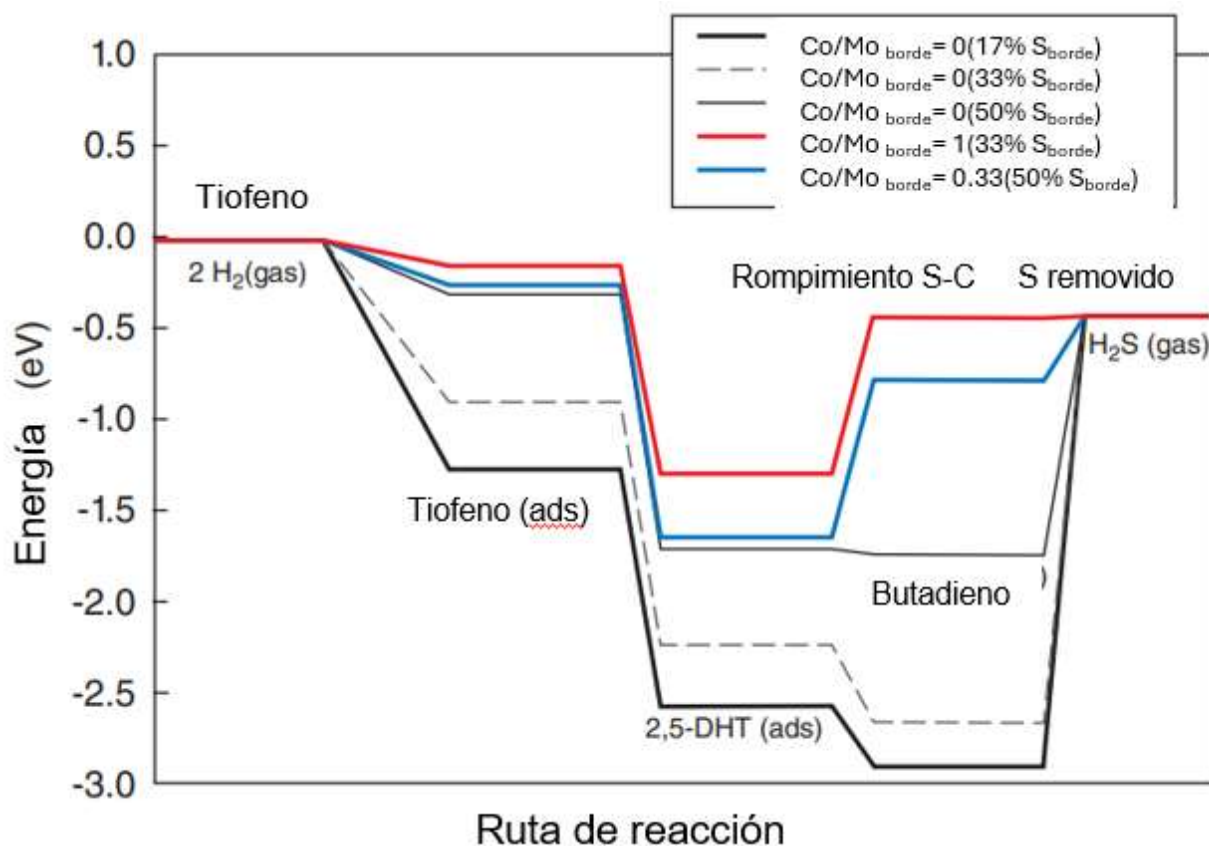


Figura 17. Perfil energético simplificado para la hidrodesulfuración de tiofeno en butadieno en el borde M de MoS_2 y CoMoS para diversas coberturas de S y relación Co/Mo en el borde M (Raybaud, 2013).

2.16.1 Rutas que se favorecen durante el mecanismo de HDS de 3 metil tiofeno en presencia de Ni del catalizador.

Luo y col. 2018 indican que los catalizadores promovidos con Ni favorecen la ruta de la hidrogenación. Esto repercute directamente en la calidad de la gasolina ya que además de cumplir con normativas de ultra bajo azufre también deben cumplir con estándares de calidad como el octanaje, por lo anterior también se han realizado estudios para conocer la relación que existe en la hidrogenación de las olefinas y la pérdida de octanaje de la gasolina y se ha identificado que el efecto negativo de ciertas olefinas sobre el índice de octanaje (este índice

representa la resistencia que tiene la gasolina para detonar de forma anticipada en el motor de los vehículos), tal es el caso de las olefinas C5 y C7 presentan efectos adversos sobre el índice de octano, motivo por el cual se realizan trabajos para identificar la relación entre la hidrogenación de olefinas y la pérdida de octanaje.

2.17. Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización de los materiales ha tenido un gran crecimiento a lo largo del tiempo, apoyada del desarrollo informático, introduciendo en el mercado versiones de técnicas conocidas, (FT-IR, FT-Raman, calorimetría, XPS, EXAFS, SIMS, ISS, EPMA, etc.). El desarrollo de estas técnicas analíticas de caracterización ha influenciado el desarrollo de catalizadores, determinando propiedades, cambios estructurales y fisicoquímicos de los materiales sintetizados.

Actualmente las técnicas de caracterización se han agrupado en base de:

1. Características físicas y morfológicas.
2. Características superficiales.
3. Características a granel.
4. Propiedades tecnológicas (distribución granulométrica y propiedades mecánicas).

El efecto de soporte intrínseco se exploró en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración de NiW mediante la construcción de correlaciones de rendimiento catalítico con resultados de caracterización de superficies extensas y la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 3, metil tiofeno se correlacionó con los datos de intensidades normalizadas de NO adsorbido en sitios activos de Ni. Además, se observó una correlación entre la actividad catalítica y el número de átomos del borde de tungsteno en las placas de WS₂. La caracterización de los catalizadores de NiW reveló que es posible modular la interacción metal-soporte sustituyendo o modificando el soporte. Esta interacción específica con cada soporte dio lugar a parámetros morfológicos particulares de la fase activa de sulfuro. Se propusieron valores óptimos para la longitud de la lámina/capa y el apilamiento de las láminas/capas de WS₂ (Díaz de León y col., 2017a).

2.17.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es un método fundamental de caracterización para determinar la estructura cristalina de los materiales. Este método implica dirigir los rayos X de longitud de onda conocida hacia una muestra, donde el haz se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente.

Un rayo difractado puede definirse como un conjunto de numerosos rayos dispersados que se refuerzan entre sí. Así, la difracción se presenta como un fenómeno de dispersión. La radiación incidente es dispersada por los átomos en diferentes planos y en ciertas direcciones los rayos dispersados estarán en fase, lo que permite que se refuercen mutuamente para generar rayos difractados.

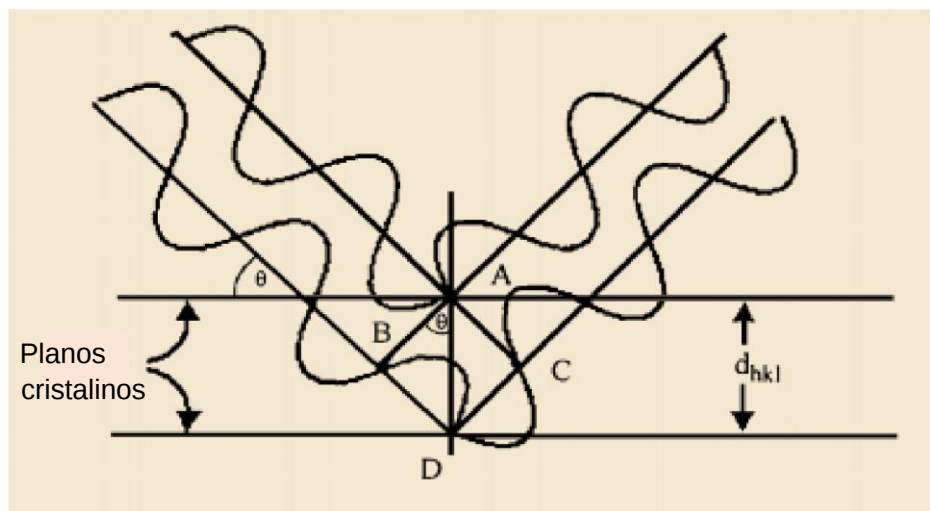


Figura 18. Esquema de fenómeno de dispersión entre planos cristalinos. Haga clic o pulse aquí para escribir texto..

Los rayos que se dispersan se encuentran en fase cuando la variación entre las longitudes de onda sea igual a un número entero (n), lo cual se expresa matemáticamente como $n\lambda = 2d\sin\theta$ (Figura 18): Esta relación recibe el nombre de Ley de Bragg y define la condición primordial necesaria para llevar a cabo la difracción. Aquí, (n) representa el orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual que 1. A pesar de que este fenómeno no se considera un proceso reflexivo en términos físicos, los términos planos de reflexión y rayo reflejado son comúnmente utilizados para describir los planos de difracción o rayos difractados respectivamente. En resumen, los patrones generados por la difracción permiten identificar las fases cristalinas presentes en cada material, así como el tamaño y orientación de los cristales.

Para calcular el tamaño de cristal de cada soporte se utilizó la ecuación de Scherrer: $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ donde D es el tamaño de cristal (nm), β es el ancho a la altura media del pico (en radianes)

comúnmente llamado FWHM por sus siglas en inglés, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (nm), θ corresponde a la posición del pico medida en radianes. Para estos cálculos se adoptó un valor de 0.9 para K la constante de Scherrer. Se emplearon los datos correspondientes a los picos más intensos observados para cada soporte. Por otro lado, los parámetros reticulares fueron determinados utilizando nuevamente la ley de Bragg aplicada a un sistema cristalino cubico para γ -alúmina, se basaron en las posiciones asociadas a cada uno de los picos más intensos registrados en el difractograma, calculando un promedio. La ecuación utilizada fue $a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$ donde a , es el parámetro de red en nm, (hkl) son los índices de Miller del plano correspondiente y θ la posición del pico medida en radianes (Cullity y col., 2014).

2.17.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El fundamento principal de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, es el efecto fotoeléctrico, donde se irradia la superficie a estudiar con fotones de rayos X blandos. Estas radiaciones comúnmente se generan a partir de Mg y Al K α , con energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón que tiene una energía de ligadura (Binding Energy o BE), toda la energía del fotón se transfiere al electrón, lo que resulta en la emisión de un fotoelectrón que posee una energía cinética KE (Kinetic Energy). La relación entre estas energías se expresa como: $KE = h\nu - BE - e\phi$ donde $e\phi$ representa la función de trabajo del dispositivo, cuyo valor es pequeño y casi constante.

Cuando un material es irradiado por fotones de energía definida, se puede generar un espectro que refleja las energías de ligadura electrónicas de los átomos presentes, al medir la energía cinética de los electrones emitidos. Dado que no hay dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, el análisis de las energías cinéticas permite realizar una identificación elemental. Además, esta ecuación sugiere que cualquier variación en las energías de ligadura estará relacionada con cambios en las energías cinéticas, permitiendo así estudiar alteraciones en el entorno químico mediante variaciones en las energías fotoelectrónicas.

El XPS es capaz de analizar todos los elementos del sistema periódico excepto el hidrógeno y el helio. Para identificar los picos correspondientes a los fotoelectrones, comúnmente se utiliza la notación asociada al acoplamiento espín-órbita; esto es relevante porque frecuentemente se observan los dobletes característicos derivados de este acoplamiento (2p $_{1/2}$, 2p $_{3/2}$, 3d $_{3/2}$, 3d $_{5/2}$...). Aunque el XPS está directamente vinculado a los fotoelectrones y sus respectivas energías cinéticas, también se produce la emisión electrónica por otros mecanismos. La emisión de un fotoelectrón deja un vacío interno en el átomo. La secuencia que sigue a la formación de un vacío interno esta ilustrada esquemáticamente en la Figura 19. En este ejemplo

específico, el vacío ha sido generado en la capa K, lo cual da lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser $(h\nu - E_K)$, ocupándose dicho vacío mediante una transición electrónica desde la capa L_2 . La diferencia energética $E_K - E_{L_2}$ asociada a esta transición puede disiparse ya sea como un fotón característico o mediante la pérdida de un electrón procedente de una tercera capa (en este caso es L_3). Este último proceso es conocido como proceso Auger en memoria al físico francés Pierre Auger. El electrón resultante emitido recibe el nombre de electrón Auger y su energía se determina por: $E_{K_{L_2L_3}} = E_K - E_{L_2} - E^*_{L_3}$

Aquí: $E^*_{L_3}$ lleva un asterisco porque representa la energía de ligadura del electrón en la capa L_3 en coexistencia con un hueco en la capa L_2 , lo cual difiere del valor E_{L_3} .

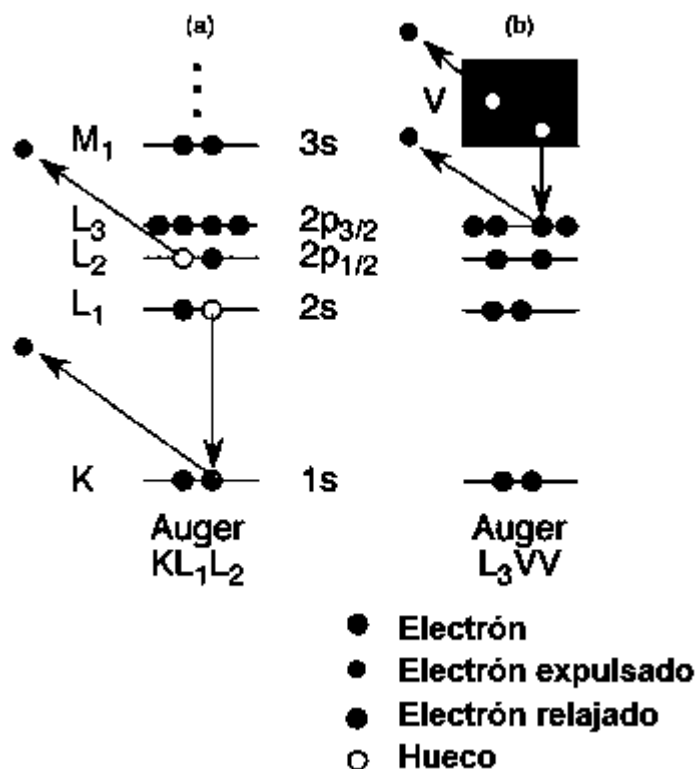


Figura 19. Descripción de las transiciones de proceso Auger involucrando (a) tres niveles centrales y (b) dos niveles (Kolasinski, 2012).

Así, en todos los espectros fotoelectrónicos obtenidos con rayos X se observan simultáneamente tanto las fotoemisiones como las emisiones Auger. En la espectroscopía de fotoelectrones (XPS), las señales Auger pueden resultar útiles, aunque no son fundamentales para el método; por otro lado, en la espectroscopía de electrones Auger (AES), estas emisiones son esenciales para la técnica. En lo que respecta a la nomenclatura empleada para los electrones Auger, se utiliza la notación correspondiente a los rayos X (Kolasinski y col., 2012).

2.17.3. Espectroscopía Raman.

El análisis a través de la espectroscopía Raman se fundamenta en irradiar un sustrato con un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 , con el objetivo de determinar sus características moleculares, y en la observación de la luz dispersada por dicho sustrato. La mayoría de esta luz dispersada conserva la frecuencia de la luz incidente; sin embargo, una pequeña fracción experimenta una variación de frecuencia debido al contacto con la materia. La luz que mantiene la frecuencia ν_0 , igual a la del haz incidente, se denomina dispersión de Rayleigh y no proporciona datos de la composición de la muestra analizada. Por otro lado, la luz dispersada que presenta frecuencias distintas de las de la radiación incidente es conocida como dispersión Raman y es precisamente esta luz la que ofrece datos sobre la composición molecular del material. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman tanto del estado físico como de la naturaleza química de la muestra, siendo independientes de la radiación utilizada.

Los cambios en las frecuencias registradas durante los fenómenos de dispersión Raman corresponden a cambios de energía. Los iones y átomos unidos químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sujetos a continuos movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones ocurren a frecuencias específicas determinadas por las masas de las partículas involucradas y por la tendencia dinámica de los enlaces químicos presentes. Cada uno de estos movimientos vibracionales y rotacionales tiene asociado un valor energético representado por una línea horizontal, como se ilustra en la figura 20.

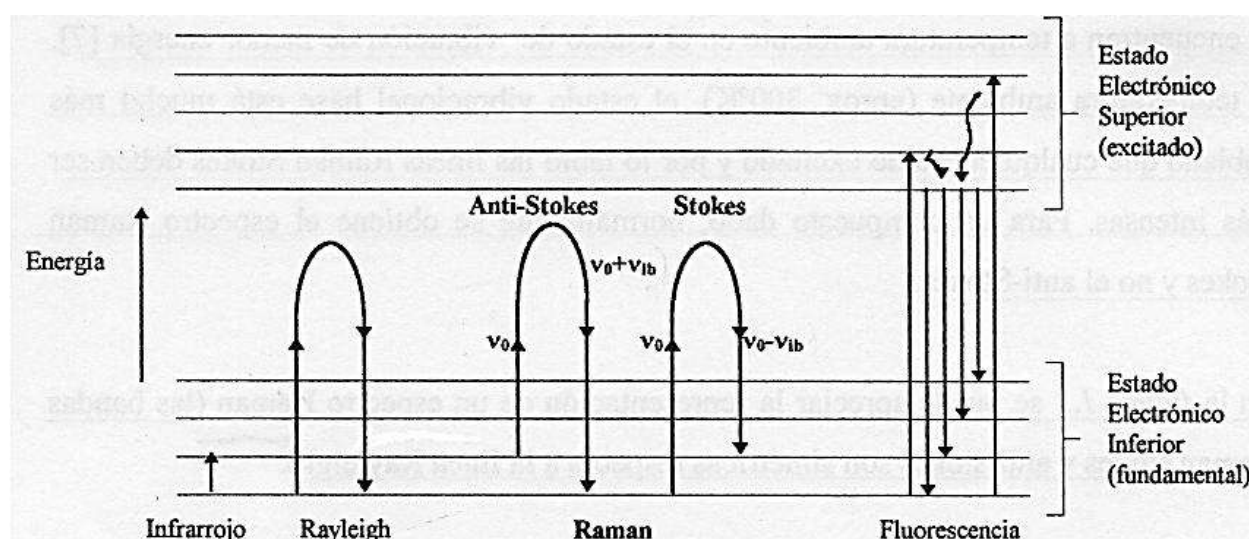


Figura 20. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia (Sala, 1996).

Los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) considerablemente superior al diferencial de energía entre dos niveles vibracionales o

rotacionales de una molécula, interactúan con esta, la mayoría atraviesa la molécula, aunque una pequeña fracción se dispersa (aproximadamente 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Este fenómeno puede entenderse como sigue: el fotón incidente temporalmente eleva a la molécula a un nivel energético vibracional o rotacional prohibido, del que retorna rápidamente a uno de los niveles aceptados al emitir un nuevo fotón; la frecuencia del fotón emitido dependerá del cambio energético experimentado por la molécula (Sala y col., 1996).

2.17.4 Microscopía electrónica de transmisión.

La interacción entre electrones y materia es un fenómeno intrincado que da lugar a múltiples efectos, los cuales pueden controlarse mediante técnicas adecuadas, lo que permite investigar la estructura interna de los materiales. La microscopía electrónica de transmisión se centra en la información proporcionada por aquellos electrones que atraviesan una muestra sólida expuesta a un haz electrónico coherente y de alta velocidad. La distribución heterogénea de la densidad electrónica en la muestra provoca imágenes de interferencia en la radiación transmitida, que, al interpretarse correctamente, revelan características morfológicas y estructurales. Este principio también rige la microscopía óptica, y el avance representado por la microscopía electrónica es una consecuencia directa de las diferencias en la naturaleza de la radiación utilizada. Debido al fenómeno de difracción inherente a cualquier interacción entre onda y materia, la resolución obtenida en el análisis microscópico se ve limitada por la longitud de onda de la radiación empleada. Para los fotones, esta limitación por la longitud se sitúa alrededor de los 200 nm mientras que, para los electrones, cuya longitud de onda es entre 10^{-1} - 10^{-5} veces menor, puede ser inferior a 0.2 nm. Gracias al desarrollo de instrumentos precisos, equipados con dispositivos correctores eficaces, este nivel de resolución se ha establecido como un estándar común en los microscopios electrónicos actuales. Así la microscopía electrónica se posiciona como una técnica capaz de resolver estructuras a nivel atómico; observaciones recientes han permitido identificar átomos y iones dentro de determinadas redes cristalinas.

Aunque la microscopía electrónica de transmisión ha alcanzado su máxima potencial en el estudio de materiales biológicos, su contribución al análisis estructural de materiales tecnológicos es notable y hoy se considera esencial para este propósito. Metales, cerámicos y polímeros son investigados mediante microscopía electrónica como única forma efectiva para conocer las relaciones entre morfología y estructura a nivel atómico o molecular. Por otro lado, la difracción electrónica se establece como una técnica insustituible para el análisis estructural en muestras microscópicas de estos materiales. El funcionamiento habitual del microscopio electrónico consiste en visualizar imágenes secundarias que representan proyecciones bidimensionales de la densidad electrónica de las muestras.

Solo cuando haya una fluctuación significativa en la densidad electrónica se logrará obtener imágenes lo suficientemente contrastadas como para extraer información sobre las

características del material analizado. Las sustancias orgánicas tienden a presentar distribuciones homogéneas de densidad electrónica, lo que suele resultar en imágenes poco informativas. Para superar esta limitación técnica, se recurre a agentes colorantes compuestos por átomos pesados (como uranio, plomo o tungsteno) que se fija selectivamente en ciertas áreas del material analizado reflejando así diferencias composicionales o estructurales.

Los parámetros que definen la calidad de una imagen de microscopía son muy diversos. Las razones que suelen hacer que la resolución sea inferior a lo teóricamente esperado son muy diversas: algunas están relacionadas con imperfecciones instrumentales, mientras que otras surgen debido a las propiedades intrínsecas del material estudiado. Para sustancias estables y equipos óptimamente calibrados, la resolución práctica está influenciada por aberraciones cromáticas ocasionadas por electrones inelásticos presentes durante el proceso. Dado que el número relativo de estos electrones aumenta exponencialmente con el volumen colisionado del material analizado, el grosor del mismo resulta ser un factor determinante para alcanzar una imagen clara y precisa. De hecho, para una muestra con un grosor aproximadamente de 100 nm, el límite práctico es cerca de 6 nm, un valor casi 40 veces superior al obtenido mediante instrumentos convencionales. Por tanto, utilizar muestras menores a 80 nm se convierte en un requisito fundamental dentro del ámbito microscópico electrónico y representa uno de los factores más restrictivos para su aplicación efectiva; solo muestras adecuadamente delgadas y contrastadas permitirán obtener resultados satisfactorios. En consecuencia, preparar correctamente las muestras es un paso esencial dentro del proceso metodológico empleado en microscopia electrónica una fase crítica cuya comprensión y dominio son necesarios para garantizar un correcto uso de la técnica.

2.17.5 Técnica de Fisorción de N₂.

El área superficial de un material constituye una característica esencial para regular la velocidad de las interacciones químicas entre sólidos y gases o líquidos. En el desarrollo de catalizadores, es una de las propiedades iniciales que se busca determinar. La superficie de un sólido, comúnmente expresada en metros cuadrados por gramo (m²/g), es uno de los parámetros clave que definen un polvo, especialmente en el caso de catalizadores y adsorbentes.

Para calcular el área superficial de materiales mesoporosos se emplea la técnica de adsorción física conocida como BET, la cual fue introducida por Brunauer Emmet y Teller, en 1938. Este método amplió la teoría cinética de Langmuir al considerar la adsorción en muchas capas (la teoría de Langmuir establece que una molécula se adhiere a un sitio disponible en la superficie y puede formarse una monocapa a partir de estas especies, manteniendo constante el calor el calor de adsorción ΔH_1). La ampliación sugiere que capas contiguas pueden ser

adsorbidas sobre la primera capa ya existente, con valores equivalentes de calores de adsorción y el calor latente de vaporización del gas (ΔH_L), tal como se ilustra en la figura 21 (estas capas subsecuentes también siguen el modelo propuesto por Langmuir). Generalmente, la formación de la segunda capa y las siguientes comienza antes de que se complete la primera (Chungata y col., 2017).

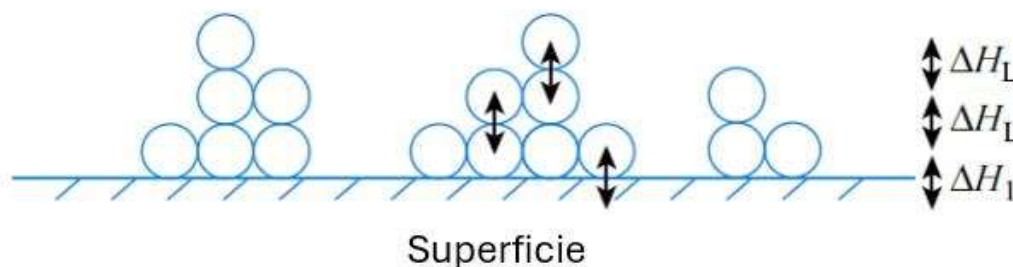


Figura 21. Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET (Chungata, 2017).

El sustrato a caracterizar se coloca en una bureta y se le realiza un pretratamiento en vacío y a una temperatura aproximada de 300 °C. Este procedimiento tiene como objetivo eliminar la humedad y cualquier otra impureza que pueda estar adsorbida en la superficie. Posteriormente, se procede a medir volúmenes sucesivos de un gas no polar, normalmente nitrógeno o gas noble, que se adsorben en la superficie del interior de los poros del material. Se evalúan tanto la adsorción física como la desorción del nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), mientras se calcula la presión de las moléculas adsorbidas hasta alcanzar la saturación de la superficie; estos datos se representan en una isoterma de adsorción. Las isotermas se obtienen mediante mediciones volumétricas de la adsorción y desorción del nitrógeno a 77 K, es decir, trazando las curvas V_{ADS} (volumen adsorbido) frente a P/P_0 (presión parcial). El número de moléculas adsorbidas y la presión, manteniendo constante la temperatura, pueden representarse en una isoterma de adsorción. Estas isotermas proporcionan información directa sobre el volumen adsorbido a una presión específica y también permiten calcular el área superficial del sólido, así como el tamaño y distribución de los poros.

Ecuación de BET

El modelo BET se desarrolló en un estado de equilibrio en el que las moléculas provenientes de la fase gaseosa se condensan en los sitios disponibles, donde la velocidad de condensación es igual a la velocidad con la que las moléculas se evaporan desde los sitios ocupados. Cuando se alcanza un equilibrio dinámico de la tasa de condensación del gas sobre

una capa ya adsorbida y su tasa de evaporación, considerando un número infinito de capas, resulta en una representación linealizada habitual de la isoterma BET conforme a la ecuación:

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

Aquí, V representa el volumen de gas que se adsorbe bajo condiciones estándar (760 mm Hg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 corresponde a la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m indica el volumen de gas necesario para generar una monocapa, y C es una constante vinculada a la energía de adsorción. El valor de C es:

$$C = A \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Siendo A una constante, E_1 representa el calor medio de adsorción en la primera capa, mientras que R y T tienen sus significados convencionales (Martínez y col., 1990), refiriéndose a la constante universal de los gases y a la temperatura absoluta. El parámetro C indica la intensidad de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, aunque no es adecuado para calcular cuantitativamente la entalpía de adsorción. Generalmente, su valor se sitúa entre 50 y 300, cuando se emplea nitrógeno a 77 K. Para determinar las constantes C y V_m , se utilizan los valores mediante el corte con la coordenada y la pendiente de la línea derivada de la linealización del modelo de BET, tal como se muestra en la Figura 23. Esta sección lineal se restringe al intervalo de presiones parciales de 0.05 a 0.35.

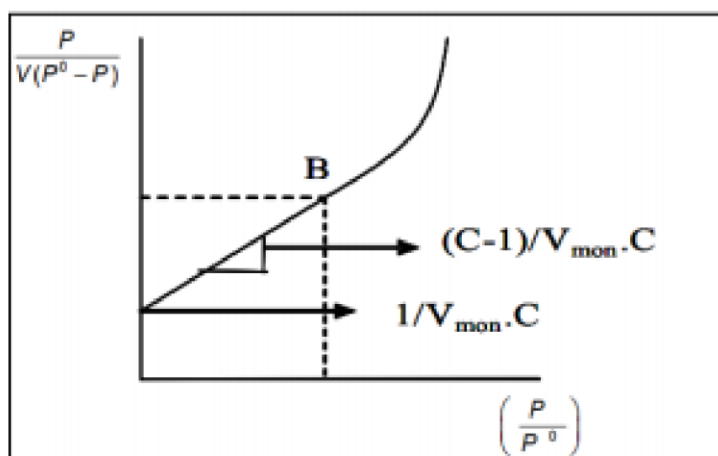


Figura 22. Región lineal en la isoterma de adsorción para determinar los valores de las constantes C y V_m (Chungata, 2017).

Una vez determinado el volumen de gas que se adhiere a la monocapa (V_m), se calcula el área de la superficie (S) de la muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m * A_n * N}{M}$$

Aquí, A_n representa el número de Avogadro, M denota el volumen molar del gas y N indica el área ocupa por cada molécula de N_2 que se adsorbe.

3. Metodología

3.1. Síntesis de soporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.

La síntesis del soporte a base de un óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado por el método de síntesis hidrotermal, utilizando como precursores sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), como fuente de aluminio y oxisulfato de titanio TiOSO_4 como fuente de titanio. El surfactante utilizado será éter de polioxietileno de tert-octilo (Tritón X-100). El método hidrotermal utiliza condiciones de presión superiores a la presión atmosférica y eleva la temperatura por encima de la de ebullición del agua. Este método implica calentar los reactivos en un recipiente cerrado, como una autoclave con agua. En base al trabajo de Huang y col., se propone que mediante este método se obtienen microesferas huecas “tipo erizo”, debido a la autoformación inducida químicamente. Antes de la reacción hidrotermal el valor del pH es de 3, y cuando la solución se calienta a $120\text{ }^\circ\text{C}$, la urea comienza a hidrolizarse y a sufrir una lenta formación de amoníaco. Luego se genera HO^- por la hidrólisis del amoníaco provocando un aumento gradual de pH, produciendo la precipitación del hidróxido de aluminio amorfo por una reacción de policondensación de Al^{3+} y HO^- en solución acuosa, generando micelas esféricas de Triton X-100, que interactúan con las partículas a través de enlaces de hidrógeno, atracciones electrostáticas y fuerzas de van der Waals, dando lugar a partículas esféricas (H. Huang et al., 2015). Para la síntesis del óxido mixto nanoestructurado se varió la relación molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en 2.4, 2, 1.6 y 0, para conocer los efectos en la Al_2O_3 con la adición de TiO_2 . Los precursores utilizados se enlistan en la tabla 1. Los materiales y cálculos utilizados para la síntesis de soporte catalítico serán los siguientes:

Tabla 1. Materiales para la síntesis de soporte catalítico.

Material	Marca	Peso Molecular	Pureza
Tritón X-100	Aldrich	250.38g/mol	—
Urea	Aldrich	60.02g/mol	—
Sulfato de aluminio	Aldrich	342.15g/mol	97%
Oxisulfato de titanio	Aldrich	159.93g/mol	99.9%

Considerando la referencia para la síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a partir de 5.05 g de sulfato de aluminio para un volumen de 200 mL de solución, se realizan los cálculos correspondientes para 80 mL de solución al 0.06 M de 100, y la relación de $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} = 2.4$, $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} = 2$, $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} = 1.6$ y $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}} = 0$ se concentra en la tabla 2:

Gramos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = (5.8835 \times 10^{-3} \text{ mol}) (342.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 2.013 \text{ g}$

Gramos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ al 97% = 2.073 g

$$\text{TiO}_2 = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2} = \frac{0.0058835 \text{ mol}}{2} = 0.002941 \text{ mol} = 0.470 \text{ g}$$

Tabla 2. Cálculos de oxisulfato de titanio para síntesis.

Relación (Al/Ti)	Oxisulfato de titanio	Oxisulfato de titanio
	(mol)	(g)
1.6	0.004	0.588
2	0.003	0.470
2.4	0.002	0.392

La metodología se ilustra en la figura 23 y se enuncia a continuación:

1. En un vaso de precipitados se disuelven 4.8 mL de Tritón-X100 en 75.2 mL de H_2O desionizada con agitación vigorosa durante 1 h.
2. Se añaden a la solución, 2.073 g de sulfato de aluminio y se mantiene la agitación vigorosa por 30 minutos más.
3. Posteriormente se agregará 0.392 g, 0.470 g y 0.588 g respectivamente de oxisulfato de titanio, para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en 2.4, 2 y 1.6 respectivamente y se agitará durante 30 minutos adicionales.
4. Finalmente se agrega 5.738 g de urea, y se mantiene la agitación durante una hora.
5. La solución resultante se coloca en una autoclave con revestimiento de Teflón y luego se lleva a tratamiento térmico por 24 h a 120 °C.
6. El precipitado que se obtiene es filtrado y lavado con agua desionizada y con etanol anhidro. Y se seca a 60 °C durante 12 h, finalmente se calcinó a 550 °C durante 6 h con la rampa de calentamiento de 1 °C/ min.

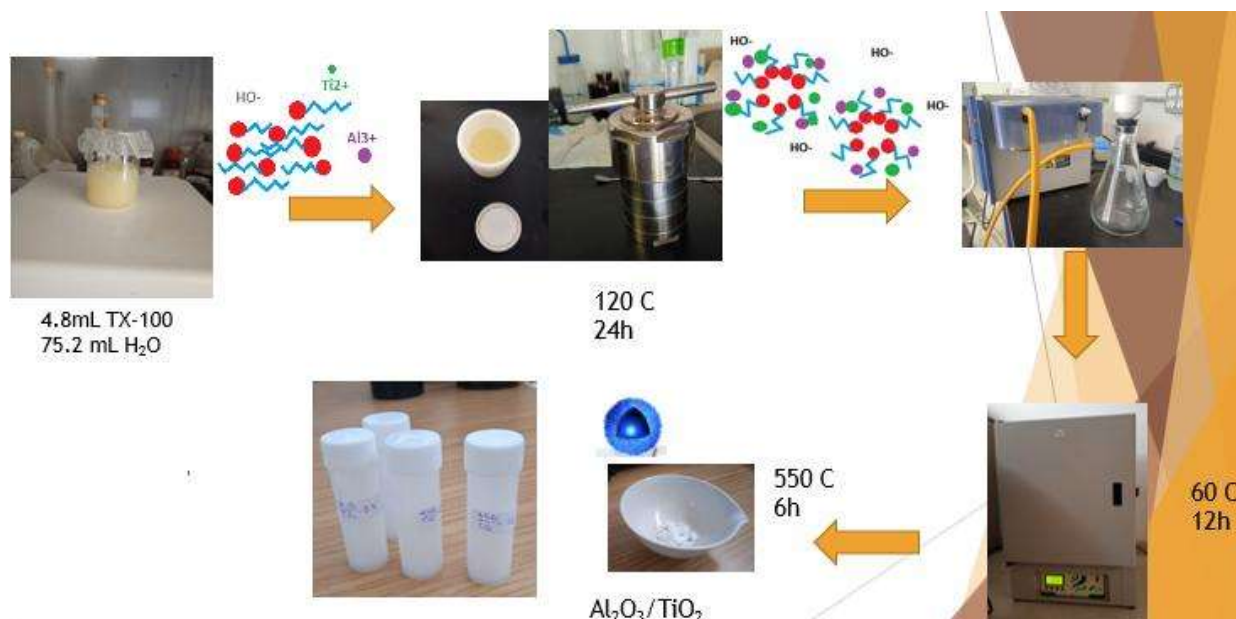


Figura 23. Experimentación para la síntesis del soporte catalítico nanoestructurado.

3.2. Preparación de NiMoW soportada sobre Al₂O₃-TiO₂ nanoestructurado por el método de humedad incipiente.

El método de impregnación simultánea por humedad incipiente se utilizará para la preparación de los catalizadores NiMoW/Al₂O₃-TiO₂. Se impregnarán los metales de transición en estado óxido de NiO, MoO₃ y WO₃ respectivamente, se utilizó una concentración nominal de 13% en peso de Mo y una densidad de impregnación de 2.8 átomos de Mo/nm², cumpliendo con la relación atómica de Ni/(Ni+Mo) = 0.31 (Ninh y col., 2011). Posteriormente se variará el porcentaje en peso de W respecto al Mo, en 5, 10 y 15%. Se realizaron varios experimentos cuyo fin fue conocer la combinación óptima de la relación molar de Al/Ti del óxido mixto y el porcentaje de WO₃.

Los precursores utilizados en las disoluciones acuosas son: nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₆·6H₂O, Aldrich 99.4%); heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₇Mo₇O₂₄·4H₂O, Aldrich 99%); metatungstanoato de amonio hidratado (H₂₆N₆O₄₀W₁₂·18H₂O, 99%)

La metodología de síntesis es la siguiente:

1. En tres vasos de precipitado con 1.1 mL de agua desionizada cada uno, se disuelven 0.18644802g de nitrato de níquel hexahidratado, en el primer vaso, en un segundo vaso se

disuelven 0.2529 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y en un tercero 0.0619 g de metatungstato de amonio hidratado, se agitarán hasta disolverlos y homogenizar.

2. Las sales disueltas se colocan en un matraz, y se determinará el pH de la solución necesario para la impregnación en nuestro soporte.
3. Se agrega la cantidad de soporte predeterminado (1.55 g).
4. Posteriormente se elimina el agua por evaporación a temperatura ambiente hasta quedar totalmente seco.
5. Se calcina el catalizador resultante a 450 °C por 2 h con una rampa de 5 °C por minuto.
6. Se repetirán los pasos 1-5, para impregnar los catalizadores de 10, 5 y 0% en peso de W respecto a Mo. Este último catalizador corresponde a nuestra referencia de catalizador sin WO₃.
7. La secuencia de pasos se 1-6 se repite usando los óxidos mixtos nanoestructurados.

Los cálculos utilizados se desarrollan considerando que el área superficial y el volumen de poro para la alúmina pura nanoestructurada son de 208 m²/g y 0.30 cm³/g respectivamente, mientras que las propiedades texturales del soporte Al₂O₃-TiO₂ son 0.32 cm³/g de volumen de poro y un área superficial de 187 m²/g. Considerando una concentración aproximada de 13% en peso de Mo y una densidad de 2.8 átomos de Mo/nm² y una relación atómica de Ni/(Ni+Mo) = 0.31(Ninh y col., 2011). La incorporación de los metales de transición en estado óxido se describen (los porcentajes en peso) en la Tabla 3, 4, 5 y 6.

Tabla 3. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 15% en peso de W respecto a Mo.

	PM g/mol	%	g	Mol
NiO	74.692	2.559	0.048	0.0006
MoO ₃	143.94	10.979	0.204	0.0014
WO ₃	231.84	3.120	0.058	0.0057
Soporte catalítico (Al ₂ O ₃ - TiO ₂)	----	83.341	1.55	----

En base a dichos datos se determinan las cantidades de sales precursoras a utilizar, calculadas con las siguientes relaciones:

Para la impregnación de Nitrato de Níquel hexahidratado

$$0.047604g \text{ NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.6928 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Nitrato de Níquel}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.79g \text{ Nitrato de Níquel}}{1 \text{ mol Nitrato de Níquel}} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) \\ = 0.18644802g \text{ Nitrato de Níquel}$$

Para la impregnación de Heptamolibdato de amonio

$$0.204192g \text{ MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Heptamolibdato}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86g \text{ Heptamolibdato}}{1 \text{ mol Heptamolibdato}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.252984g \text{ Heptamolibdato de amonio}$$

Para la impregnación de Metatungstato de Amonio

$$0.058038g \text{ WO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ g WO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Metantugstato}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{2938.41g \text{ Metantugstato}}{1 \text{ mol Metantugstato}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.061918 \text{ g Metantugstato de amonio}$$

Tabla 4. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 10% en peso de W respecto a Mo.

	PM g/mol	%	g	Mol
NiO	74.692	2.71	0.0504	0.0006
MoO ₃	143.94	11.65	0.2162	0.0015
WO ₃	231.84	2.08	0.0387	0.0002
Soporte catalítico (Al ₂ O ₃ - TiO ₂)	----	83.56	1.55	----

En base a dichos datos se determinan las cantidades de sales precursoras a utilizar, calculadas con las siguientes relaciones:

Para la impregnación de Nitrato de Níquel hexahidratado

$$0.0504g \text{ NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.692 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Nitrato de Níquel}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{290.79g \text{ Nitrato de Níquel}}{1 \text{ mol Nitrato de Níquel}} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) \\ = 0.1974g \text{ Nitrato de Níquel}$$

Para la impregnación de Heptamolibdato de amonio

$$0.2162g MoO_3 \left(\frac{1 mol MoO_3}{143.94 g MoO_3} \right) \left(\frac{1 mol Heptamolibdato}{7 mol MoO_3} \right) \left(\frac{1235.86g Heptamolibdato}{1 mol Heptamolibdato} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.26786146 g Heptamolibdato de amonio$$

Para la impregnación de Metatungstato de Amonio

$$0.0387g WO_3 \left(\frac{1 mol WO_3}{231.84 g WO_3} \right) \left(\frac{1 mol Metantugstato}{12 mol WO_3} \right) \left(\frac{2938.41g Metantugstato}{1 mol Metantugstato} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.04127682g Metantugstato de amonio$$

Tabla 5. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 5% en peso de W respecto a Mo.

	PM g/mol	%	g	Mol
NiO	74.692	2.87	0.053	0.0007
MoO ₃	143.94	12.33	0.228	0.0015
WO ₃	231.84	1.04	0.019	8.34E-05
Soporte catalítico (Al ₂ O ₃ - TiO ₂)	----	83.749	1.55	----

En base a dichos datos se determinan las cantidades de sales precursoras a utilizar, calculadas con las siguientes relaciones:

Para la impregnación de Nitrato de Níquel hexahidratado

$$0.053g NiO \left(\frac{1 mol NiO}{74.692 g NiO} \right) \left(\frac{1 mol Nitrato de Níquel}{1 mol NiO} \right) \left(\frac{290.79g Nitrato de Níquel}{1 mol Nitrato de Níquel} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) \\ = .2083g Nitrato de Níquel$$

Para la impregnación de Heptamolibdato de amonio

$$0.228g MoO_3 \left(\frac{1 mol MoO_3}{143.94 g MoO_3} \right) \left(\frac{1 mol Heptamolibdato}{7 mol MoO_3} \right) \left(\frac{1235.86g Heptamolibdato}{1 mol Heptamolibdato} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.2827g Heptamolibdato de amonio$$

Para la impregnación de Metatungstato de Amonio

$$0.019g WO_3 \left(\frac{1 mol WO_3}{231.84 g WO_3} \right) \left(\frac{1 mol Metantugstato}{12 mol WO_3} \right) \left(\frac{2938.41g Metantugstato}{1 mol Metantugstato} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.0206 g Metantugstato de amonio$$

Tabla 6. Porcentajes en peso de los metales de transición en estado óxido. Con 0% en peso de W respecto a Mo.

	PM g/mol	%	g	Mol
NiO	74.692	3.03	0.056	0.0007
MoO ₃	143.94	13.01	0.240	0.0016
WO ₃	231.84	0	----	----
Soporte catalítico (Al ₂ O ₃ - TiO ₂)	----	83.96	1.55	----

En base a dichos datos se determinan las cantidades de sales precursoras a utilizar, calculadas con las siguientes relaciones:

Para la impregnación de Nitrato de Níquel hexahidratado

$$0.056g NiO \left(\frac{1 mol NiO}{74.692 g NiO} \right) \left(\frac{1 mol Nitrato de Níquel}{1 mol NiO} \right) \left(\frac{290.79g Nitrato de Níquel}{1 mol Nitrato de Níquel} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) \\ = 0.2193 g Nitrato de Níquel$$

Para la impregnación de Heptamolibdato de amonio

$$0.240g MoO_3 \left(\frac{1 mol MoO_3}{143.94 g MoO_3} \right) \left(\frac{1 mol Heptamolibdato}{7 mol MoO_3} \right) \left(\frac{1235.86g Heptamolibdato}{1 mol Heptamolibdato} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) \\ = 0.3174g Heptamolibdato de amonio$$

Para la síntesis de los catalizadores se realizó mediante impregnación húmeda, en el que los soportes de alúmina nanoestructurada y la AlTi_2 se impregnaron con una densidad atómica de 2.8 Mo/nm^2 y 0.31 relación atómica de $\text{Ni/Ni} + \text{Mo}$ posteriormente se varió esta densidad atómica con 5, 10 y 15 % átomos de W respecto a los de Mo por el mismo método incipiente de impregnación húmeda.

La impregnación se realizó, como se aprecia en la figura 24, para todos los catalizadores obtenidos: NiMo/AlTi_2 , NiMoW (5) /AlTi_2 , $\text{NiMoW (10) /AlTi}_2$, $\text{NiMoW (15) /AlTi}_2$, NiMo/Al , NiMoW (5) /Al , NiMoW (10) /Al y NiMoW (15) /Al .

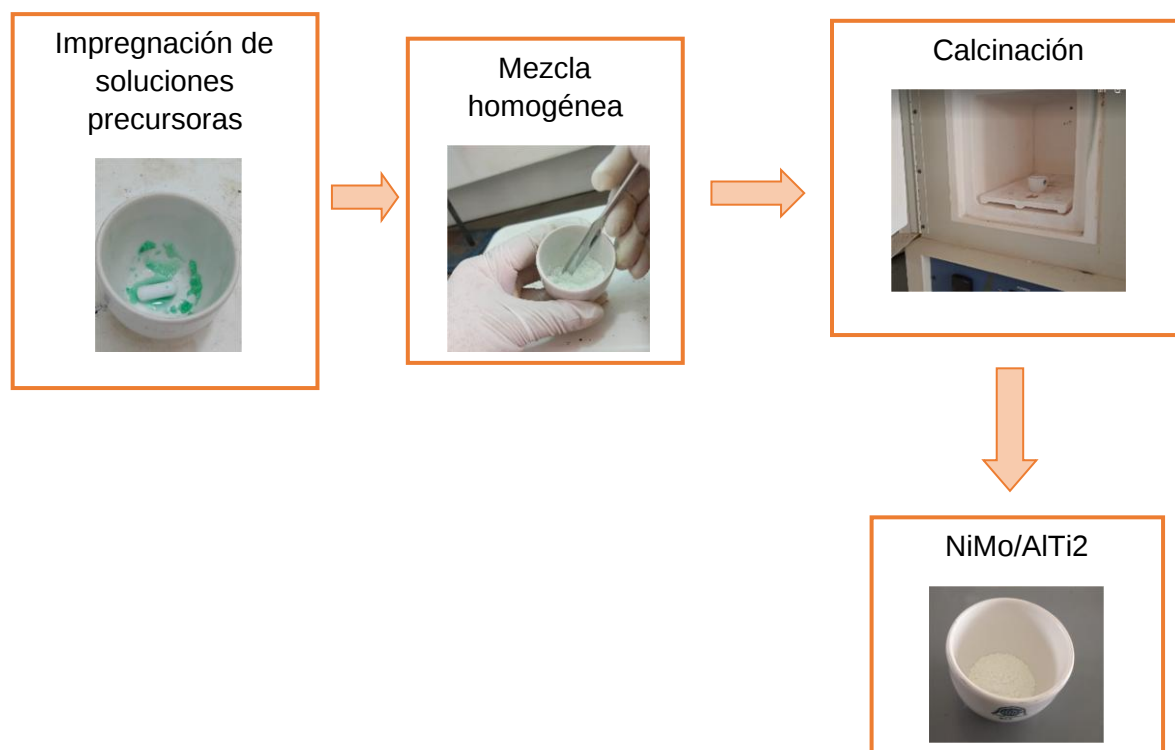


Figura 24.- Síntesis de catalizadores NiMo con diferentes porcentajes de W por impregnación húmeda.

3.3. Caracterización de los catalizadores NiMoW soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.

- La difracción de rayos X: es una técnica utilizada para identificar las fases cristalinas de los materiales, analizando las intensidades correspondientes a los planos característicos. A través de este método, se obtiene información sobre las fases cristalinas presentes en el catalizador.

- Espectroscopía Raman: Esta técnica permite la recolección de datos químicos y estructurales del material sintetizado.
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: Facilita la caracterización química y eléctrica de los materiales en su superficie, con un análisis hasta una profundidad máxima de 10 nm. Permite registrar tanto las energías cinéticas como la cantidad de fotoelectrones generados en la superficie del material, entre 0 a 10 nm del material analizado, lo que nos provee de datos sobre la distribución y población de niveles de energía electrónicos. Esto ayuda a identificar qué elementos están presentes en la muestra, sus estados químicos y las cantidades correspondientes.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Utilizando TEM se examina la dispersión de la fase activa sobre los soportes.
- La Fisisorción de Nitrógeno: Esta técnica se emplea para determinar el área superficial, el volumen y el diámetro de poro en los catalizadores sintetizados.

3.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS del 3MT.

Para la evaluación catalítica de los catalizadores se realizaron pruebas con la molécula 3-metil tiofeno (3MT) la cual está presente en los cortes tipo gasolina. Se conoce en la literatura que esta molécula puede ser desulfurada, obteniendo diferentes rutas de reacción y productos libres de azufre. Esta reacción modelo de 3MT se realizó en un reactor continuo (Figura 25), en donde 40 mg de los catalizadores fueron previamente sulfurados *in-situ* a 400° C por 2 h, siguiendo una rampa de 10° C/min para evitar oxidación superficial. Se utilizó H₂S puro con flujo de 60 cm³/min. Posteriormente la reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas: 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C, 300 °C y 320 °C; utilizando flujo de H₂ a 40 cm³/min, presión atmosférica, 20° C y 1.005x10⁻⁶ mol_{3MT} s⁻¹.

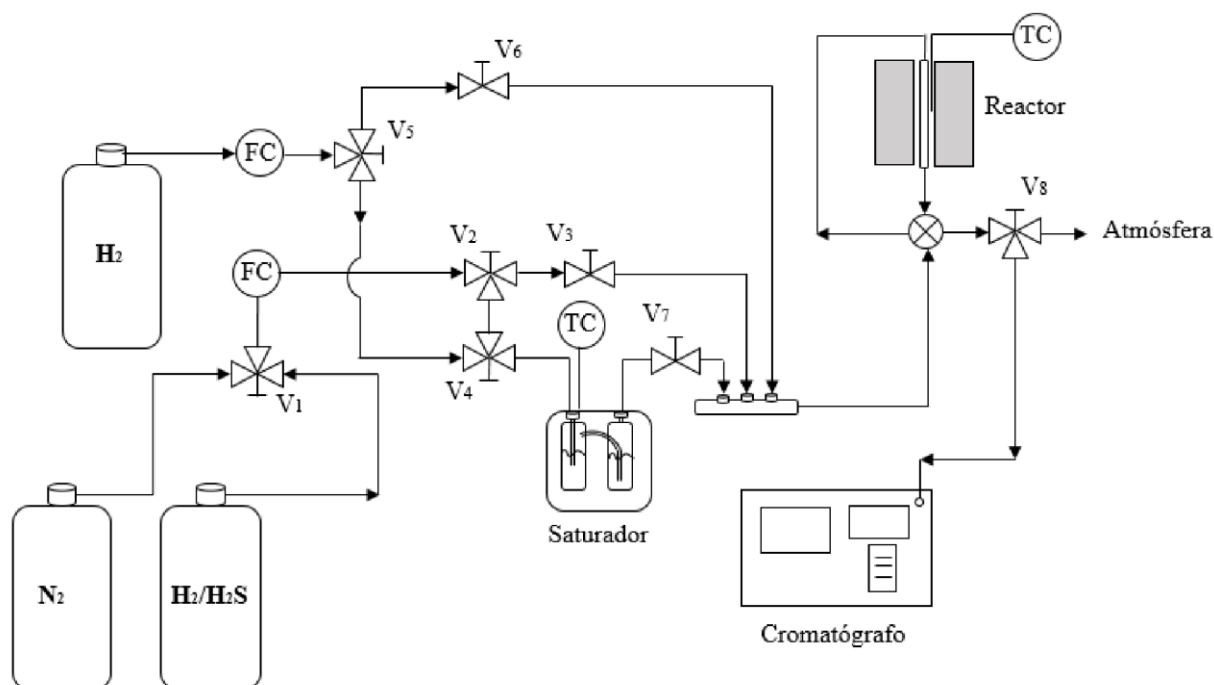


Figura 25. Sistema de reacción para HDS de 3- Metil-Tiofeno.

El sistema de reacción está compuesto, en primer lugar, por controladores de flujo (FC) que facilitan el contacto del gas acarreador (H_2) con el 3MT líquido dentro del saturador, ajustando el flujo según sea necesario. Este proceso se mantiene a una temperatura constante de $19^\circ C$ mediante un controlador de temperatura (TC) y la utilización de un sistema de enfriamiento. El reactor está diseñado como un tubo de acero inoxidable con un diámetro de 1.1 cm y una longitud de 23.5 cm, incorporando un lecho catalítico que puede variar y un horno eléctrico. En el lecho catalítico se añadirán 0.1 g de catalizador junto con un termopar para la monitorización. Los productos resultantes de la reacción fueron analizados utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820^a.

4. Caracterización de los soportes catalíticos.

4.1 Caracterización de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurado.

Para conocer las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoestructurados, fueron caracterizados por diferentes técnicas, una de ellas fue fisisorción de N_2 para determinar el área superficial específica, el diámetro y volumen de poro, así como la espectroscopía UV-Vis, DRX, SEM y TEM que nos proporcionaron información estructural de nuestros soportes catalíticos.

4.1.1.- Fisisorción de nitrógeno.

Los soportes sintetizados fueron analizados por adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. En la tabla 7 podemos observar que se obtuvieron áreas superficiales de $208 \text{ m}^2/\text{g}$ para la alúmina pura y que con la incorporación de la Titania el área superficial y el diámetro de poro fue disminuyendo.

Tabla 7.- Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro obtenidos del análisis de fisisorción.

Soporte	$A_s \text{ m}^2/\text{g}$	$V_p \text{ cm}^3/\text{g}$	Diámetro de poro Å
HAITi-0.0	208	0.30	65
HAITi-1.6	187	0.31	61
HAITi-2.0	193	0.32	55
HAITi-2.4	181	0.28	57

Las isothermas de adsorción de todos los soportes fueron de tipo IV característica para sólidos mesoporosos (referencia IUPAC 2015) (Thommes y col., 2015), en la figura 26 se aprecian las isothermas con una histéresis tipo H3 relacionada con agregados no rígidos de partículas tipo placa con poros en forma de hendidura. En la figura 27 podemos observar que cuando la relación de Al/Ti aumenta, la distribución de tamaño de poro se vuelve más uniforme,

de tal forma que con la muestra de relación molar de $\text{AlTi}_{2.4}$ se observa una distribución bimodal con poros entre 40 y 50 Å.

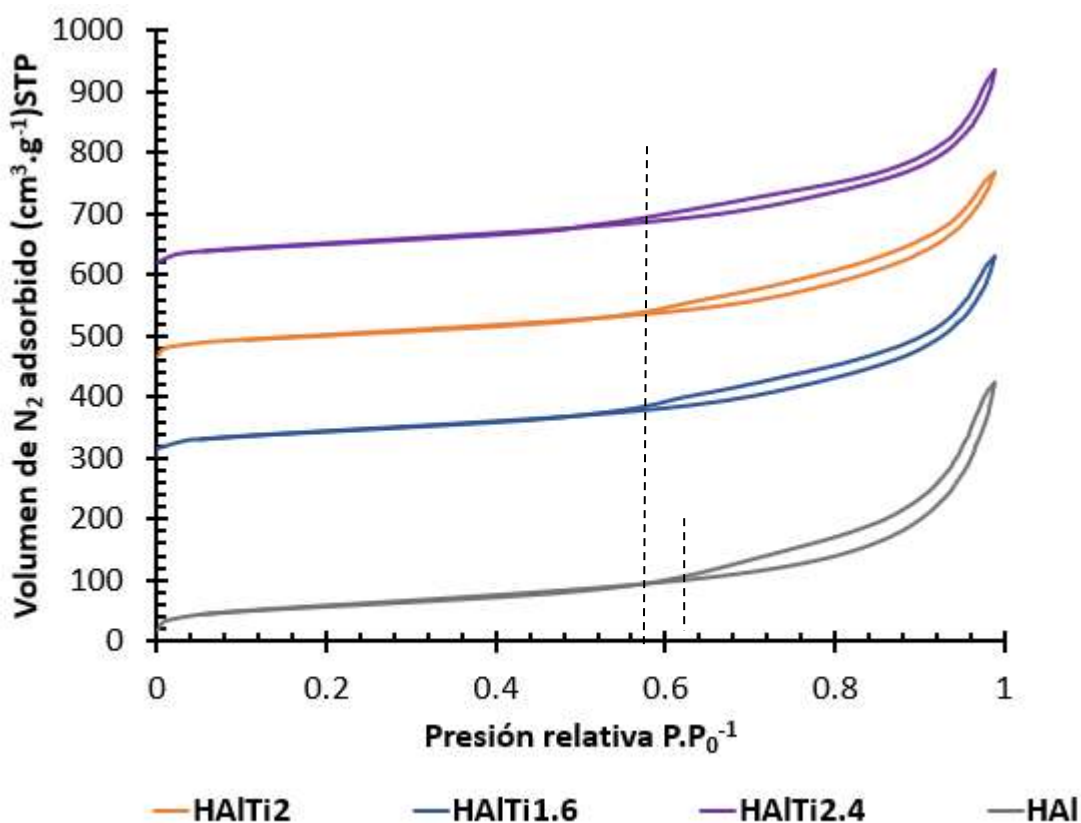


Figura 26. Isotermas de fisisorción de N_2 para los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.

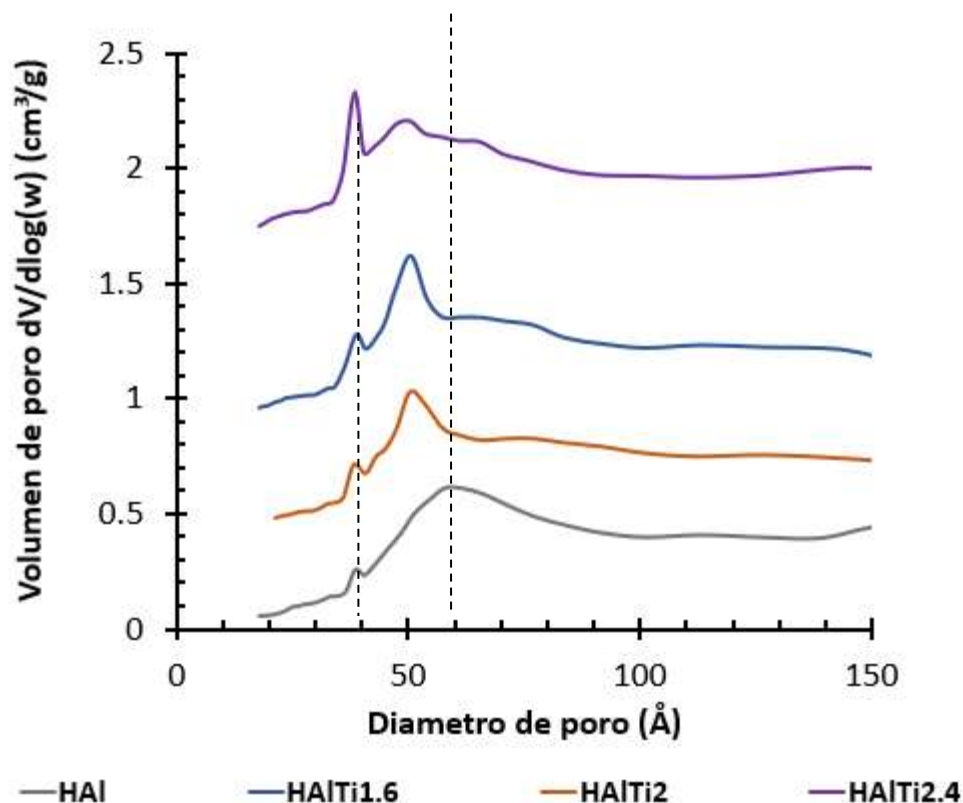


Figura 27.- Distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados de HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.

4.1.2.- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis de los soportes catalíticos se presentan en la Figura 28, donde se observan señales débiles a 250 y 300 nm. De acuerdo con lo mencionado por Mendoza-Nieto y colaboradores (Mendoza-Nieto y col., 2013) la banda con menor intensidad corresponde a las bandas relacionadas con la transición electrónica de O^{2-} a Ti^{2+} (TiO_4) relacionada con especies tetraédricas, mientras que la banda con mayor intensidad está asociada con transiciones electrónicas de la banda de valencia del oxígeno a la banda de conducción del titanio, correspondiente a una transición de O^{2-} a Ti^{4+} (TiO_6) presente en especies octaédricas. En contraste, la muestra de alúmina pura no presentó absorciones en la región analizada.

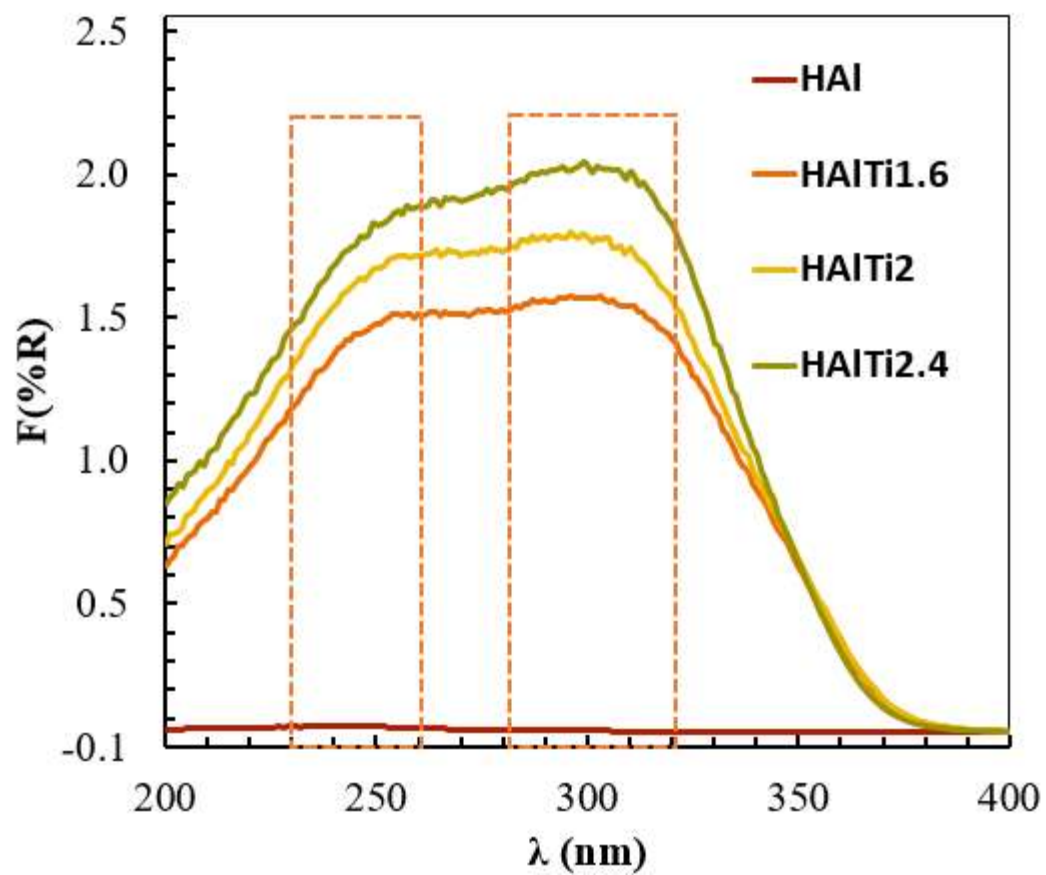


Figura 28.- Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis para los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4.

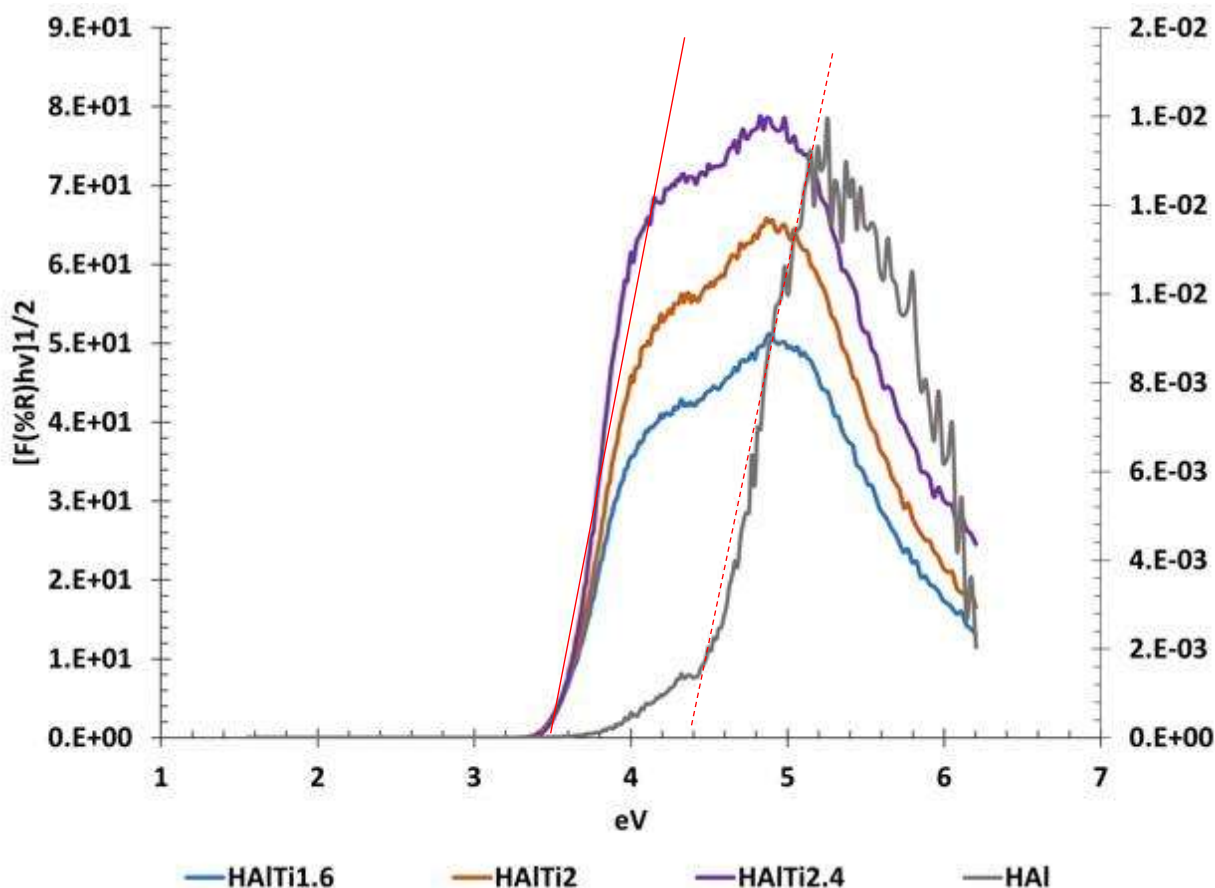


Figura 29.-Energías de los bordes de absorción determinados por intercepto de un ajuste lineal borde de absorción.

Mediante la gráfica de Tauc que se observa en la figura 29 se aprecian los valores de energía de bandgap (E_g) para las muestras con diferentes relaciones molares HAITi1.6, HAITi2 y HAITi2.4, los resultados fueron de 3.3eV aproximadamente, mientras que para la alúmina pura HAl se observó un band gap de 4.3 eV, 2.9 eV menos que lo que se ha reportado para γ -alúmina que presenta un carácter fuertemente aislante, lo que sugiere que las muestras presentan un carácter semiconductor de la alúmina pura y los óxidos mixtos que en base a trabajos como los de Díaz de León y col. (Díaz de León y col., 2014) sugieren que puede ser causado por una deficiencia de oxígeno en su estructura provocada por la interacción con los bloques poliméricos de surfactantes que interactúan con los átomos de oxígeno de las capas de la bohemita, incluso los estos bloques pueden coordinarse con el centro de la partícula, reforzando esta modificación en la estructura de la alúmina.

4.1.3.- Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis de DRX realizado a ángulos mayores de 10 a 80° para todas las muestras se concentran en la figura 30, el difractograma obtenido para alúmina sintetizada por el método hidrotermal presentó señales anchas y de baja intensidad en 37°, 45° y 66° grados, estas señales son difracciones típicas observadas para γ -alúmina en el sistema cristalino cúbico que aparecen en la hoja de datos cristalográficos JCPDS-01-077-0403 (Mendoza-Núñez y col., 2022) correspondientes a los planos (311), (400) y (440). Las muestras con titanio muestran señales en 25, 37.5, 47.5, 55, 63 y 75.5, correspondientes a los planos (101), (004), (200), (211), (204) y (301) de la fase titanio anatasa (PDF#21-1272). Además, se observó que el plano cristalino (101) atribuido a la fase anatasa de TiO_2 indica la presencia de aglomeración de TiO_2 en el óxido compuesto.

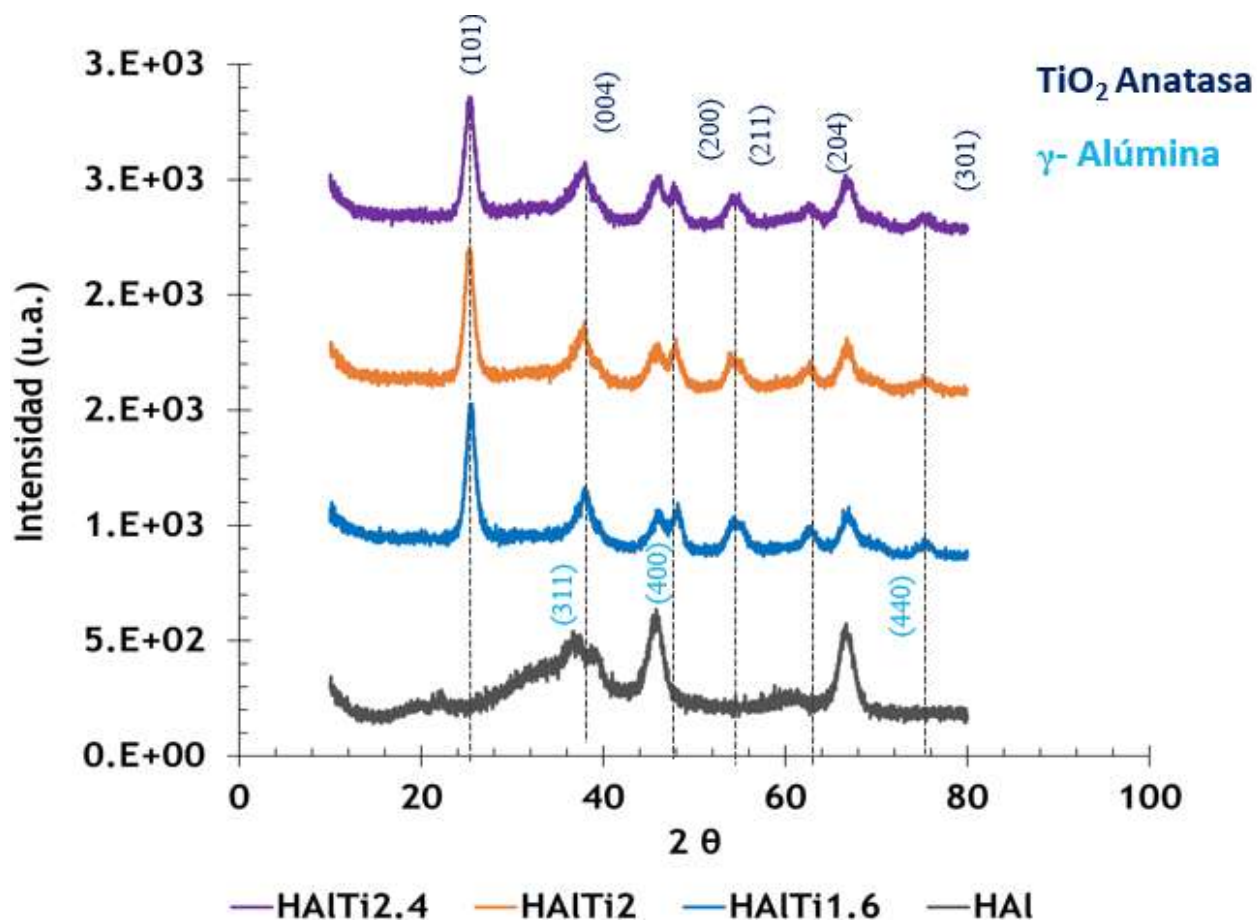


Figura 30.- Difractogramas obtenidos por difracción de rayos X para todas las muestras sintetizadas por el método hidrotermal.

Para los cálculos del tamaño de cristal de cada soporte, resumidos en la tabla 5 mediante la ecuación de Scherrer, se utilizaron los datos de los picos más intensos de cada soporte. Los tamaños de cristal que se observaron para HAl fueron de 4.34 nm, cuando se adiciona el precursor de Ti el tamaño de cristal incremento ligeramente a 4.36 nm y conforme se incrementa el contenido de Ti en HAlTi2 y HAlTi2.4 el tamaño de cristal disminuyó a 4.75 y 4.59 nm respectivamente, mientras que los parámetros de red permanecieron cercanos a los reportados en la ficha cristalográfica (7.93). Sin embargo, este ligero cambio puede atribuirse a las dislocaciones inducidas por la presencia de Ti en los materiales HAlTi-1.6, HAlTi-2.0 y HAlTi-2.4.

Tabla 8.- Tabla de tamaño de cristal y parámetros de red para soportes catalíticos.

Soporte	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)
HAlTi0.0	4.34	7.92
HAlTi1.6	4.36	7.86
HAlTi2.0	4.75	7.90
HAlTi2.4	4.59	7.89

Con los resultados anteriores observamos que todos los picos de difracción atribuidos a γ -alúmina disminuyen de intensidad relativa con la adición de TiO_2 . Este comportamiento refleja el carácter a nanoescala de los óxidos mixtos y la superposición parcial con reflexiones de anatasa, confirmando la presencia de nanodominios de anatasa.

4.1.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

De las micrografías obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JOEL JIB-4500 a 15 eV y ampliaciones empleadas para la adquisición de micrografías con escalas de micrómetros y nanómetros, pudimos apreciar la formación de microesferas huecas como lo referenciado en el trabajo de Huang y col. (Mendoza-Núñez y col., 2022) para las muestras de alúmina pura (figura 31A), mientras que en los óxidos mixtos (figura 31B-D), podemos observar una ligera deformación en las microesferas, así como la confirmación de esferas no huecas segregadas presuntamente con mayor contenido de TiO_2 . También observamos que los tamaños de las microesferas en la alúmina pura son de 2-3 μm aproximadamente, mientras que con el incremento de contenido de TiO_2 en los óxidos mixtos las microesferas de alúmina se deformaron y disminuyeron su tamaño a 1.3 μm , 1.1 μm y 0.67 μm , para HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4, respectivamente.

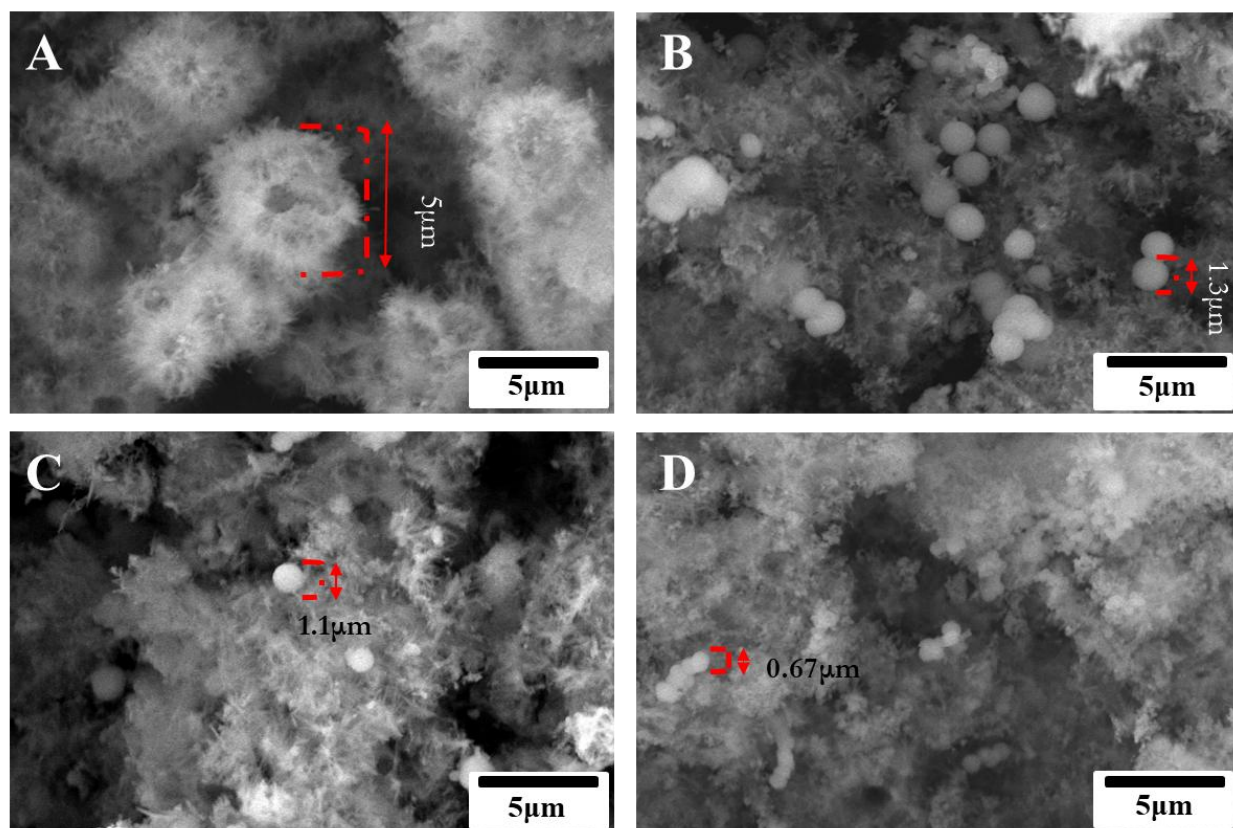


Figura 31.- Micrografías SEM a) HAl, b) HAlTi1.6, c) HAlTi2 y d) HAlTi2.4.

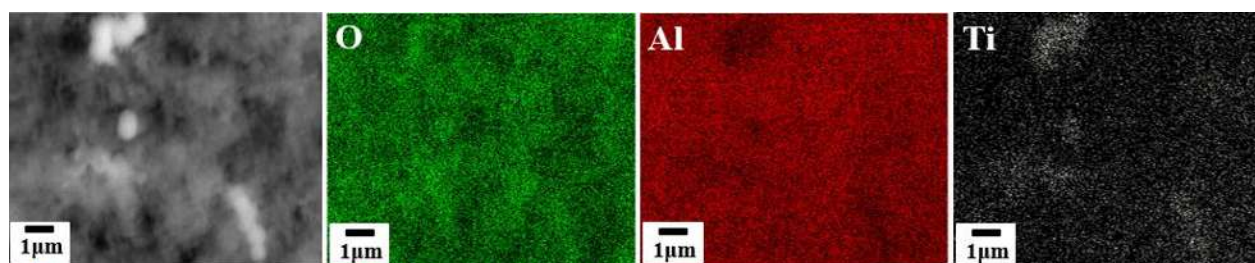


Figura 32.- Mapeo elemental de EDS de HAlTi2.4.

Con el mapeo elemental de electrones se puede apreciar una dispersión homogénea de Ti y de Al, mientras que las esferas observadas están ligeramente más concentradas de titanio (ver figura 32).

4.1.5.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

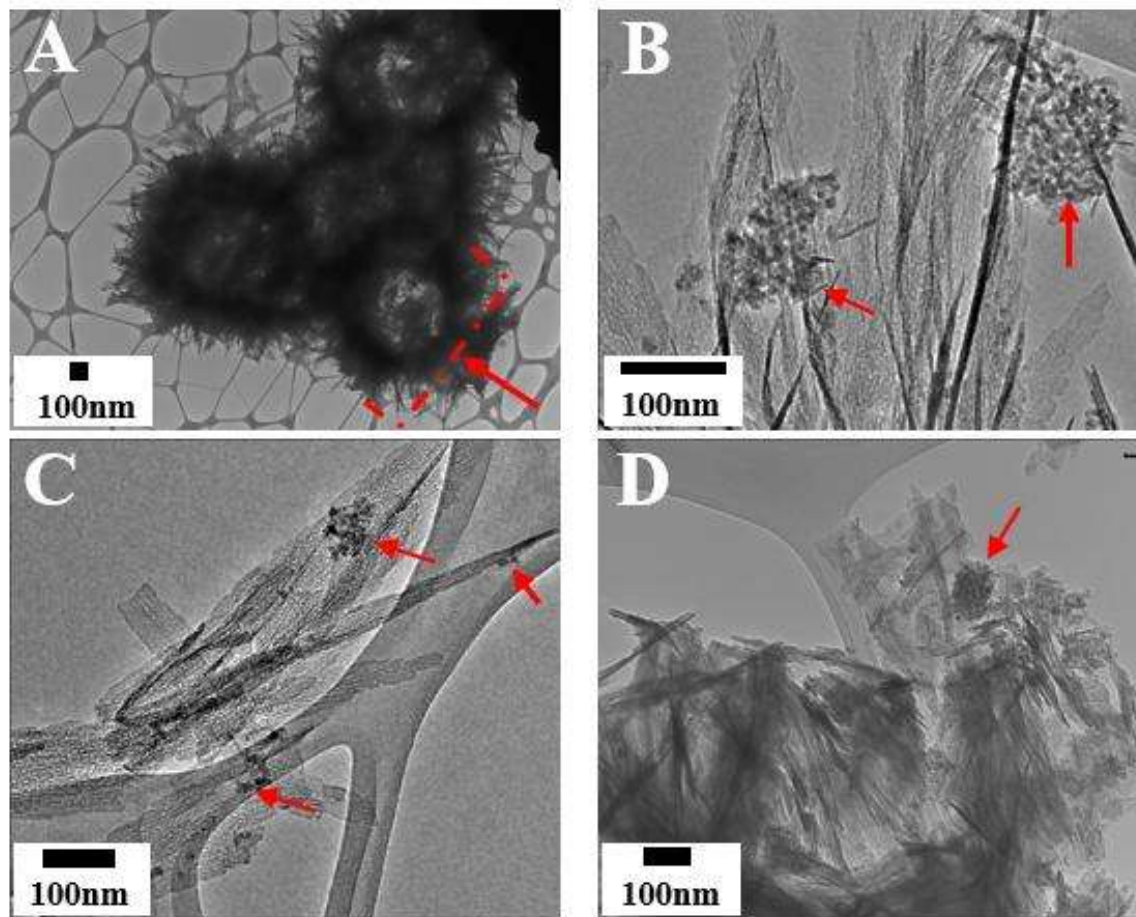


Figura 33.-Micrografías TEM a) HAl, b) HAlTi1.6, c) HAlTi2 y d) HAlTi2.4.

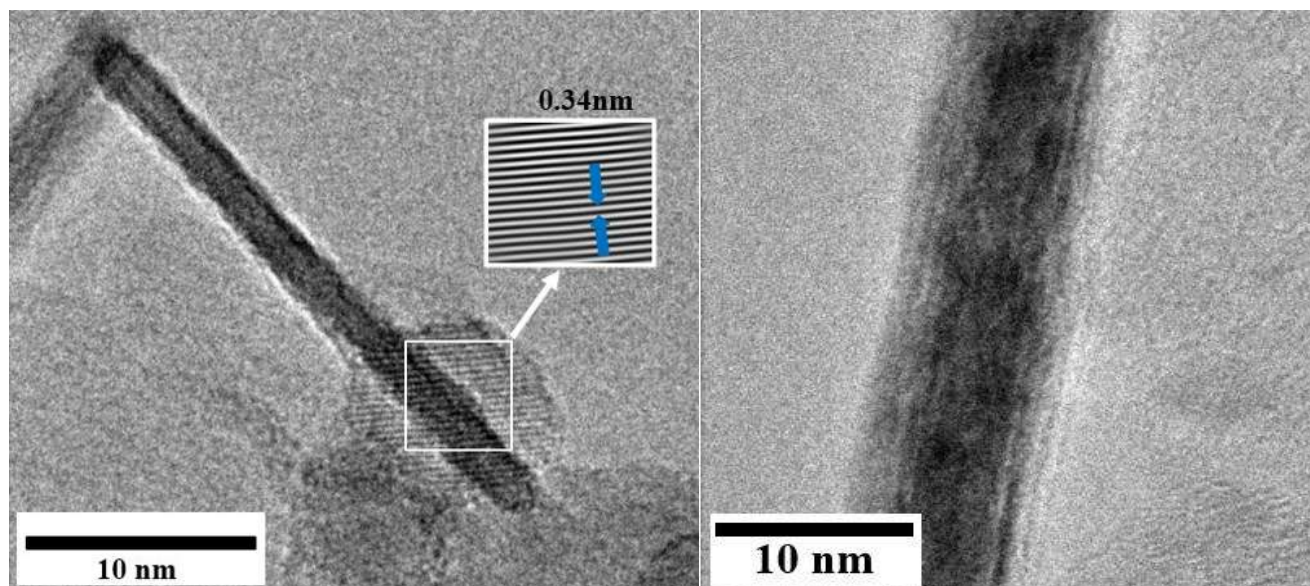


Figura 34.-Distancias interplanares de los óxidos mixtos

En las micrografías TEM (ver figura 33) podemos confirmar la existencia de las microesferas huecas de entre 2.5 μm y 5 μm en las muestras de alúmina pura, estas microesferas a su vez están formadas por una especie de láminas de alúmina que recubren la esfera hueca, como se aprecia en la figura 34 de las cuales es difícil determinar las distancias interplanares de la γ -alúmina (figura 33 Derecha muestra HALTi2), y la muestra HALTi2.4 (figura 33 Izquierda) presentó esferas ó agregados que se encuentran dispersos y expusieron las distancias interplanares 3.33~3.35 Å correspondientes al plano cristalino (101) correspondiente a TiO_2 -anatasa, estas esferas midieron entre 7-8 nm, mientras que para HALTi1.6 midió 9 nm aproximadamente.

4.1.6.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los resultados de XPS mostrados en la figura 35 confirman la presencia de Al y O en HALTi-0.0, mientras que en HALTi-1.6, HALTi-2.0 y HALTi-2.4 se confirma la presencia adicional de Ti. En la región de la línea de emisión del núcleo de O 1s, para todos los materiales se aprecia un pico centrado aproximadamente en 531.6 eV correspondiente a la energía de amarre del O en Al_2O_3 , en los espectros de HALTi-1.6, HALTi-2.0 y HALTi-2.4 se observa un aparente desplazamiento hacia 529.4 eV, debido a un ensanchamiento de la banda, la cual pertenece a la energía de amarre del O en TiO_2 en fase anatasa (Temperton y col., 2019). Con base en los resultados generados por XPS se obtienen los datos de la composición atómica de cada muestra y los porcentajes nominales de los óxidos mixtos sintetizados son presentados en la Tabla 9. En estos datos podemos apreciar una diferencia de los datos experimentales generados por XPS y los datos nominales, lo anterior se puede atribuir al nivel de penetración en la muestra ya que esta última es una técnica de composición superficial a diferencia de los datos experimentales obtenidos por EDS cuyo análisis además de ser puntual tiene una mayor penetración en la muestra analizada, y aunque esta técnica no es una técnica para determinación atómica, si nos puede dar un panorama semicuantitativo de los óxidos mixtos. De manera general se puede observar que cuando la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ aumenta la relación atómica aumenta.

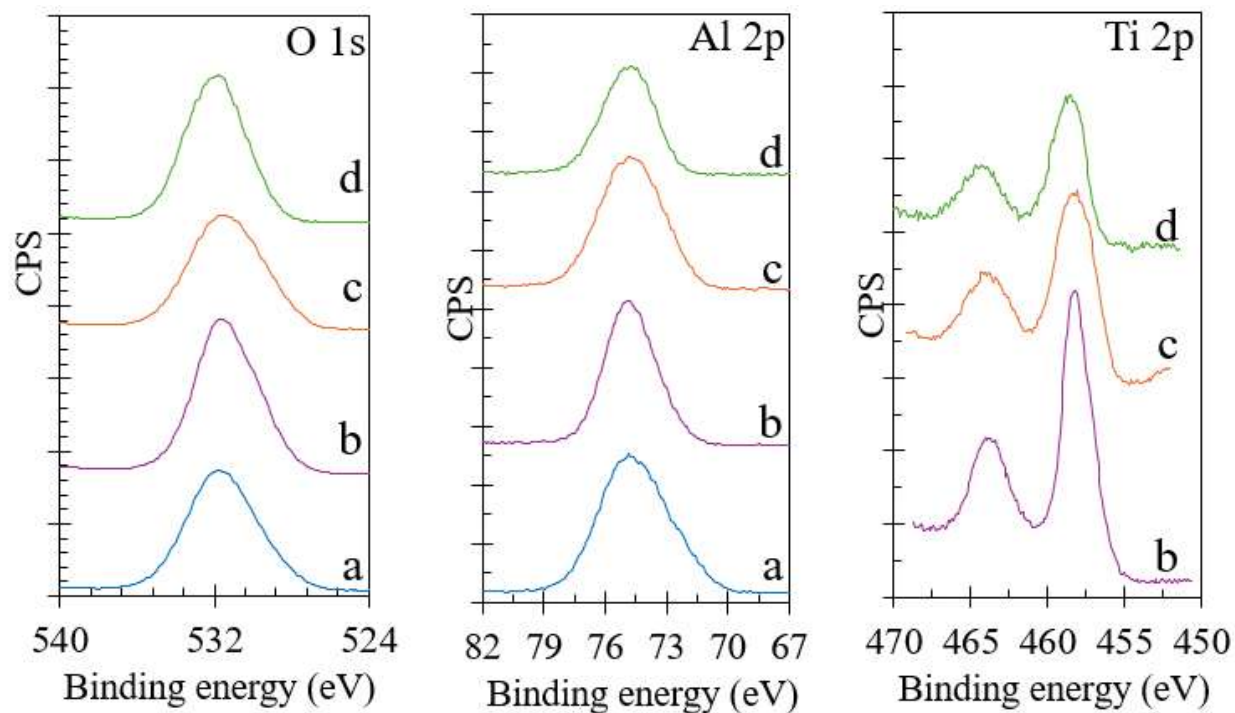


Figura 35.- Espectros XPS en la región O1s, Al 2p y Ti 2p para las muestras (a)HAITi-0.0, (b)HAITi-1.6, (c)HAITi-2.0 y (d) HAITi-2.4.

Tabla 9.- Análisis semicuantitativo por XPS de los materiales.

Material	% Atómico nominal			% Atómico experimental EDS			% Atómico experimental XPS			Al/Ti nominal	Al/Ti EDS	Al/Ti XPS
	O	Al	Ti	O	Al	Ti	O	Al	Ti	(%at/%at)	(%at/%at)	(%at/%at)
HAITi0.0	60	40	-	60	40	-	55.3	44.7	-	0	0	0
HAITi1.6	61.8	29.1	9.1	61.5	30.7	7.8	57.0	39.7	3.3	3.2	3.9	12.0
HAITi2.0	61.5	30.8	7.7	61.6	30.5	7.9	57.2	40.0	2.8	4.0	3.8	14.3
HAITi2.4	61.3	32	6.7	61.3	32	6.7	63.1	34.6	2.3	4.8	4.7	15.0

Se realizó la reacción de deshidratación/deshidrogenación catalítica de 2-propanol, ya que con estos resultados la acidez/basicidad de los soportes fueron determinadas, esta reacción tiene el propileno, acetona y diisopropil éter (DIPE) como productos que dependen de los sitios activos

ácidos o básicos presentes en los soportes (Ninh y col., 2011). Para un sistema con alto contenido de sitios ácidos, la selectividad hacia propileno será mayor debido a la deshidratación de 2-propanol, sin embargo, mientras que, si predominan los sitios básicos en el catalizador, la selectividad tiende hacia acetona debido a la deshidrogenación del 2-propanol, y si la producción de DIPE predomina, significa que el material tiene sitios ácidos y básicos. En la figura 36 pudimos apreciar que el material etiquetado como HAlTi2 obtuvo 22% de conversión de 2-propanol a 220 °C, superior al resto de los materiales, adicionalmente en la figura 37 se observa que la selectividad calculada a 200 °C para obtener valores bajo un régimen diferencial y en estado estacionario, todos los materiales tiende a la producción de propeno, lo que indica que los soportes sintetizados HAlTi-0.0, HAlTi-1.6, HAlTi-2.0 y HAlTi-2.4 tienen carácter mayormente ácido, ya que la selectividad hacia acetona fue casi nula, con porcentajes cercanos a cero. El HAlTi-2.0 tuvo mayor selectividad a propileno aproximadamente 98% que se atribuye a materiales con sitios ácidos, del mismo modo con porcentajes de 88% y 90% para HAlTi-1.6 y HAlTi-2.4 respectivamente, confirman que la acidez domina sobre las vías básicas o redox. Ya que la producción de DIPE requiere un sitio ácido contiguo a uno básico (Díaz de León y Col., 2022) y este producto, al igual que la acetona, fue casi nulo, se presume carácter ácido para todos los casos.

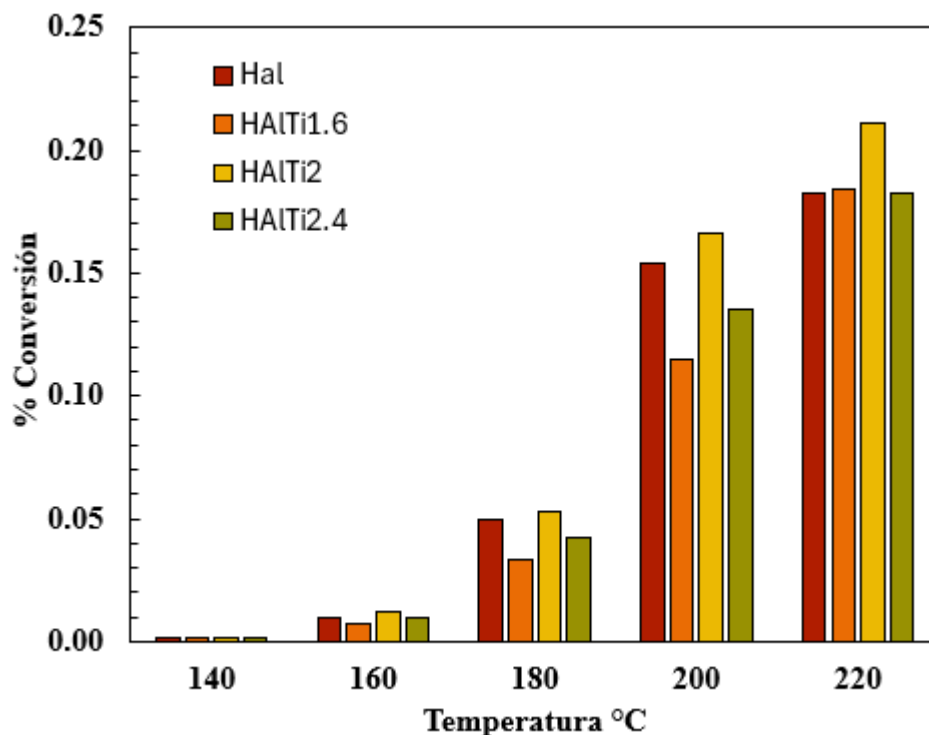


Figura 36.- Gráfico del % de conversión de los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4 en la reacción de deshidratación de alcoholes (2-propanol).

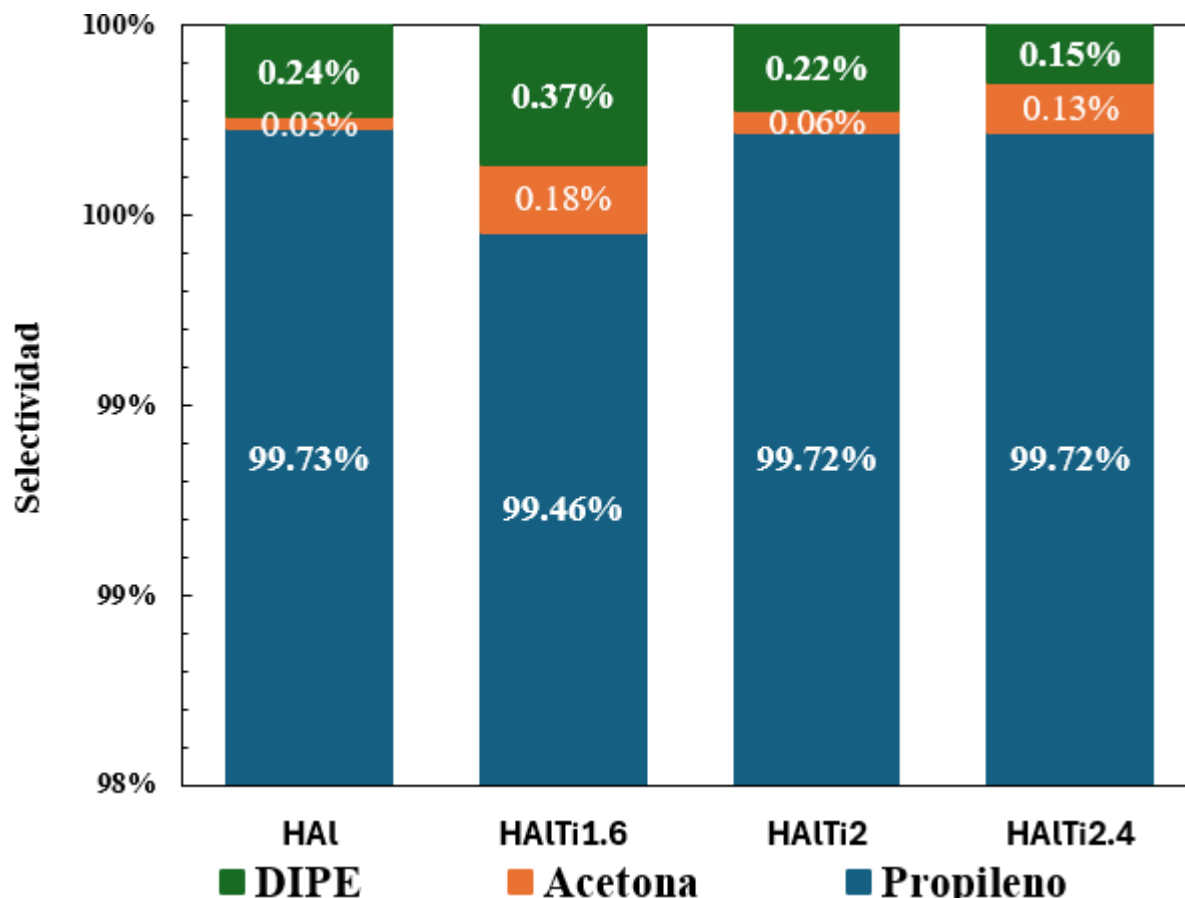


Figura 37.- Selectividad de la reacción de deshidratación de alcoholes (2-propanol) de los materiales HAl, HAlTi1.6, HAlTi2 y HAlTi2.4).

5.- Caracterización de catalizadores.

5.1.- Microscopia electrónica de barrido y EDS para los catalizadores con diferentes porcentajes de W.

Con el método de microscopia electrónica de barrido pudimos conocer la morfología y mediante EDS se obtiene la composición puntual de los catalizadores impregnados. Para todas las muestras se observaron las micrografías obtenidas con electrones secundarios a 5000 magnificaciones y el mapeo elemental con la información de los rayos X. En las micrografías mostradas se puede apreciar que la distribución del metal Mo sobre HAlTi-2.0, correspondiente a un catalizador con 10 % de sustitución de W por Mo (NiMoW10HAlTi-2.0), es el que de manera puntual no presenta distribución homogénea de Mo. por otro lado, podemos apreciar que la dispersión de Ni y W es homogénea en todos los catalizadores. La síntesis de NiMoW soportado

sobre HAlTi-2.0 tiene diferentes características morfológicas y abre un panorama muy amplio en la investigación relacionada con catalizadores para HDS (Ver figura 38).

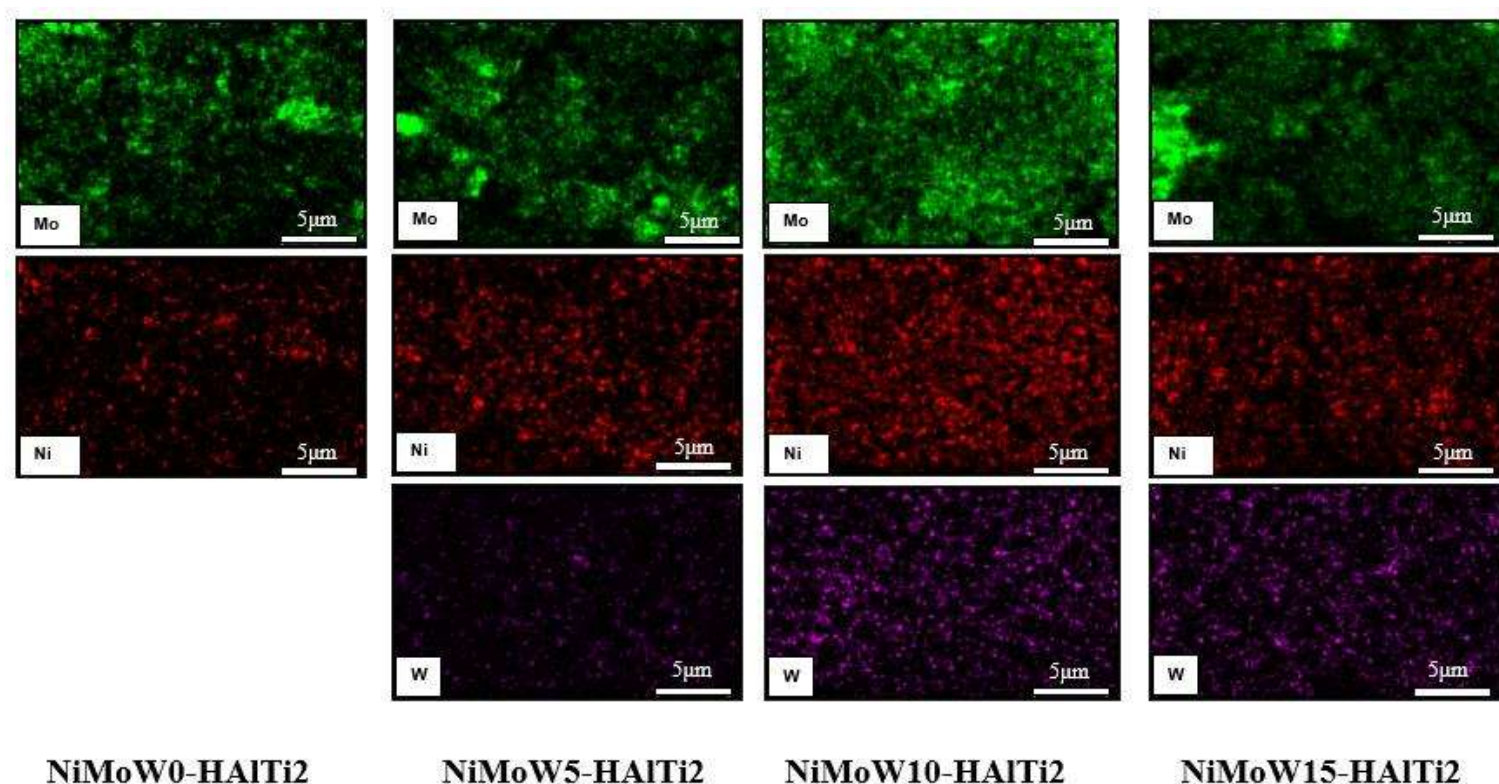


Figura 38.- Mapeo elemental para todos los catalizadores sintetizados: NiMoW0-HAlTi2, NiMoW5-HAlTi2, NiMoW10-HAlTi2 y NiMoW15-HAlTi2.

5.2.- Difracción de rayos X de los catalizadores con diferentes porcentajes de W.

Con base a los resultados de difracción de rayos X de los catalizadores de NiMoW0-HAlTi2, NiMoW5-HAlTi2, NiMoW10-HAlTi2 y NiMoW15-HAlTi2 que se aprecian en la figura 39, observamos que los difractogramas de los catalizadores corresponden a patrones de difracción muy similares a los del HAlTi2, considerando que las partículas de óxidos de menos de 3-5 nm suelen producir señales características de DRX débiles para ser observadas con difractómetros de laboratorio convencional y al no observar diferencias asociadas a óxidos como WO₃, podemos sugerir que están altamente dispersas, subnanométricas o presentes como dominios amorfos de WO_x en la superficie del óxido mixto usado como soporte.

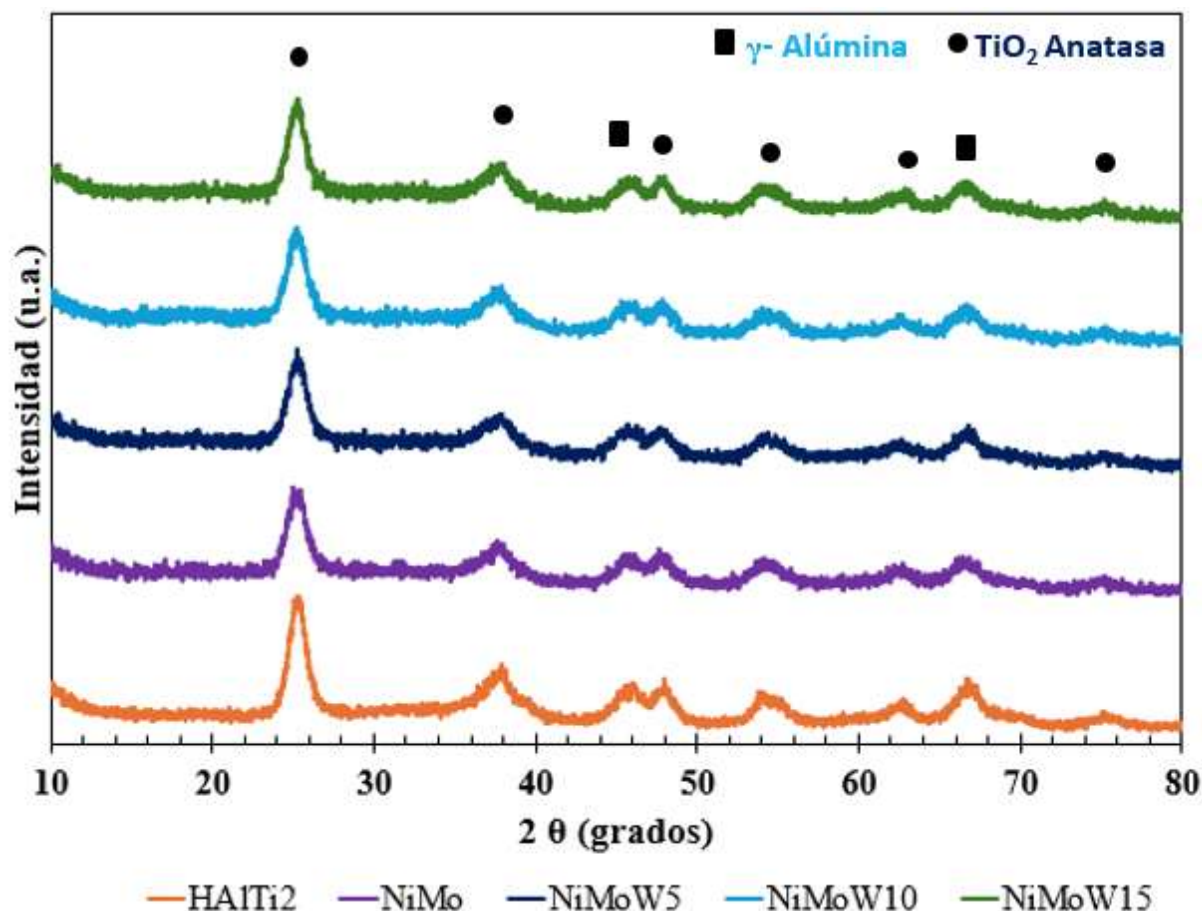


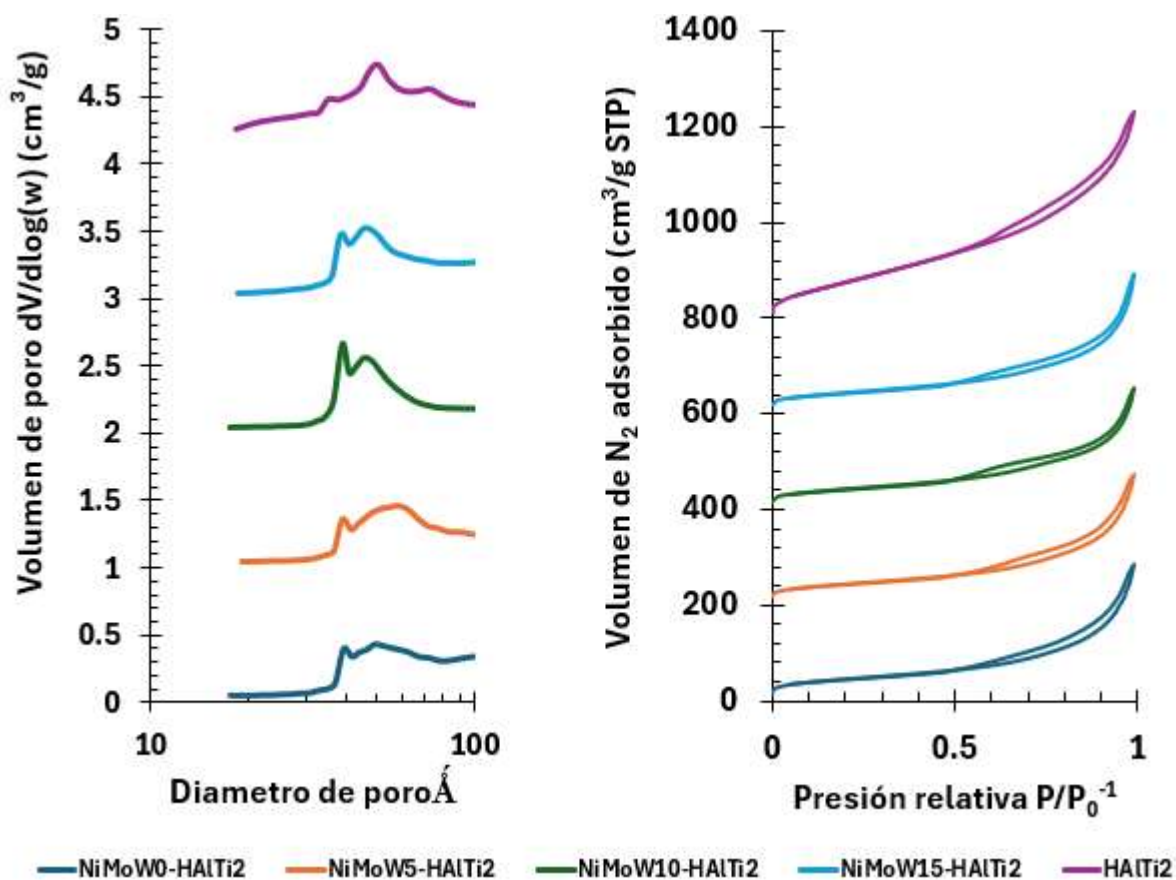
Figura 39.-Difractograma de catalizadores NiMoW-HAlTi2 variando % de W.

5.2.- Fisisorción de N₂ de los catalizadores con diferentes porcentajes de W.

Las isothermas de fisisorción de nitrógeno (Figura 40) permiten observar que los catalizadores pierden área superficial debido a la incorporación de los metales, también observamos que la disminución del área respecto al soporte HAlTi-2.0, se da en los materiales con la incorporación de los metales NiMoW. Aunque también se puede apreciar que los catalizadores disminuyeron su volumen y diámetro de poro con la presencia de Ni, Mo y W, se mantienen muy similares los valores para NiMo/HAlTi2 y NiMoW_x/HAlTi2, ya que solo se varió la cantidad de átomos de Mo sustituidos por W, para mantener una misma carga metálica, (Ver tabla 10).

Tabla 10.- Área superficial, volumen y diámetro de poro obtenidos del análisis de fisisorción.

Catalizador	A_s m ² /g	V_p cm ³ /g	Diámetro de poro Å
HAITi2	187.0	0.32	59.0
NiMo/HAITi2	160.2	0.26	55.6
NiMoW5/HAITi2	157.8	0.25	55.3
NiMoW10/HAITi2	154.4	0.22	52.2
NiMoW15/HAITi2	157.6	0.25	54.8

Figura 40.- Isotermas de fisisorción de N_2 y distribución de poro para los catalizadores soportados en HAITi2.

Por otro lado, los catalizadores presentan isothermas tipo IV, al igual que en los óxidos mixtos utilizados como soporte HAlTi2, y las distribuciones de poro se puede observar que son de tipo bimodal, incrementando la cantidad de poros cercanos a 40 Å.

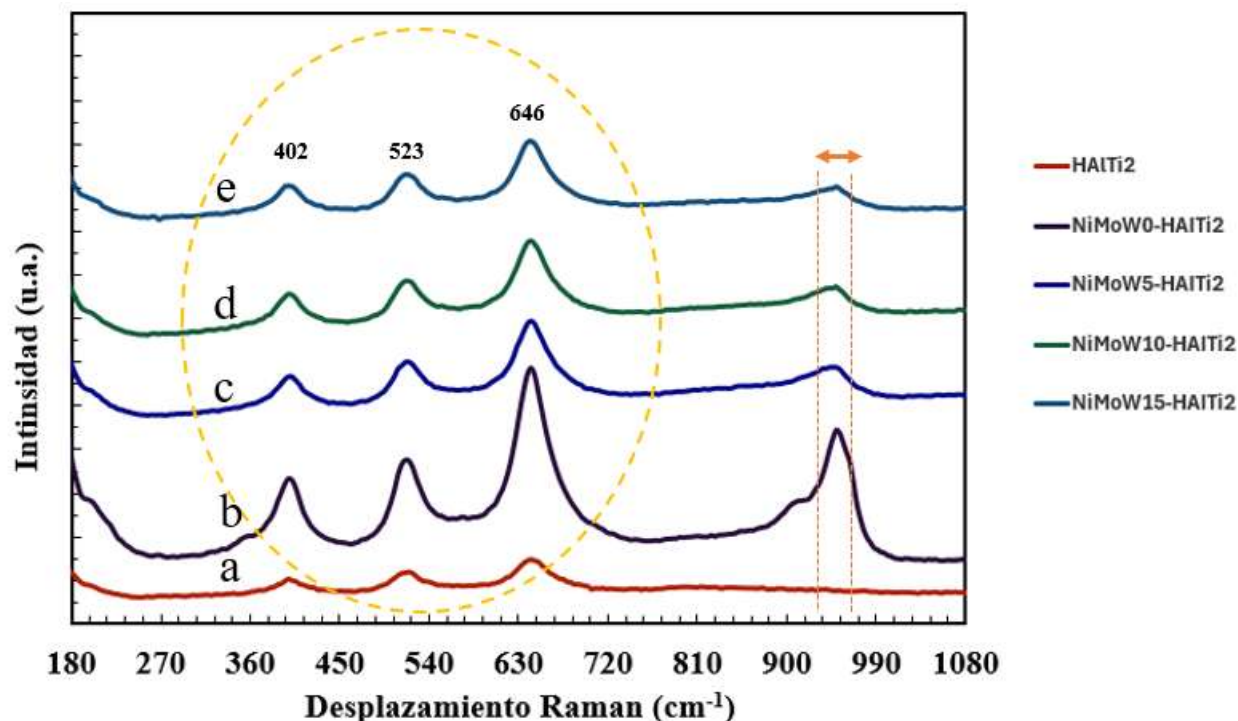


Figura 41.- Espectroscopía Raman de catalizadores soportados en HAlTi2

Con la finalidad de caracterizar especies como los óxidos de Ni, Mo y W depositadas en nuestros catalizadores, se realizó espectroscopía Raman, esta técnica nos proporcionó información específica sobre la estructura superficial de los catalizadores. En la figura 41, se observa la región de 180 a 1080 cm^{-1} , en donde se presentaron señales en 402, 523 y 646 cm^{-1} , característicos de la fase anatasa de TiO_2 (Ramírez y col., 1993). Sin embargo, en la región de 1040-1060 cm^{-1} la ausencia de bandas en esa región confirma que los catalizadores no presentan iones de nitrato tras la calcinación a 450 °C. Mientras tanto, la banda presente en la región de 900-1000 cm^{-1} aproximadamente, confirma la presencia de diversas especies de W(Mo), por tal motivo se realizó la deconvolución de la banda en la región 800-1050 cm^{-1} (figura 42 izquierda) para NiMoW0-HAlTi2 resultó en cinco bandas una en 989 cm^{-1} la cual se ha reportado que se atribuye a vibraciones de estiramiento simétrico en la superficie de especies de Mo(=O)_2 de polimolibdatos irregulares (González-Cortés y col., 2014), la banda en 948 cm^{-1} se debe a la presencia de Mo^{6+} octaédrico disperso sobre el soporte (Gutiérrez y col., 2011). La banda en 878 cm^{-1} se asocia a la presencia de especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Mendoza-Nieto y col., 2013). Por otro lado, las bandas cercanas

en 917 cm^{-1} se asocian principalmente con los modos de deformación antisimétrica y de puentes Mo-O-Mo de las especies de polimolibdato (Nadeina y col., 2023). La banda observada aproximadamente a 832 cm^{-1} se asocia a vibraciones de estiramiento asimétrico entre los enlaces Mo-O-Mo de las especies de Mo octaédricos. En la figura 42 (derecha) se observa las bandas adicionales que presentan los catalizadores con W, etiquetadas como NiMoW5-HAlTi2, NiMoW10-HAlTi2 y NiMoW15-HAlTi2, estos catalizadores presentaron una banda en 853 cm^{-1} , asociada con los modos de estiramiento O-Mo-O observadas en fases como NiMoO_4 . Considerando la relación entre las especies $(\text{Me}=\text{O} + \text{O}=\text{Me}=\text{O}) / (\text{Me}-\text{O}-\text{Me})$ presentes en los catalizadores, podemos determinar la estructura y dispersión de las especies MeO_x ($\text{Me} = \text{Mo}(\text{W})$) soportadas en óxido mixto HAlTi2 47 48, estas relaciones se concentran en la tabla 11 y se puede resaltar que el catalizador con menor dispersión de nanopartículas fue NiMoW10-HAlTi2 con un valor de 2.82.

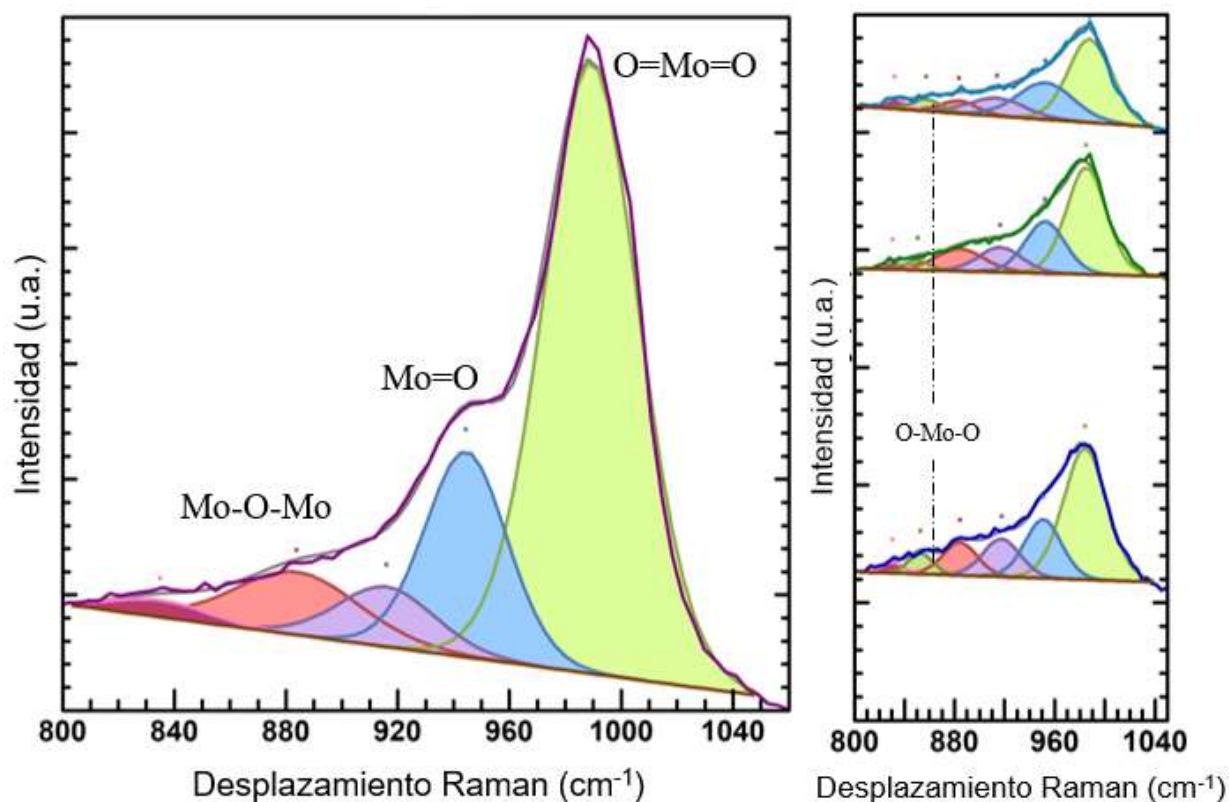
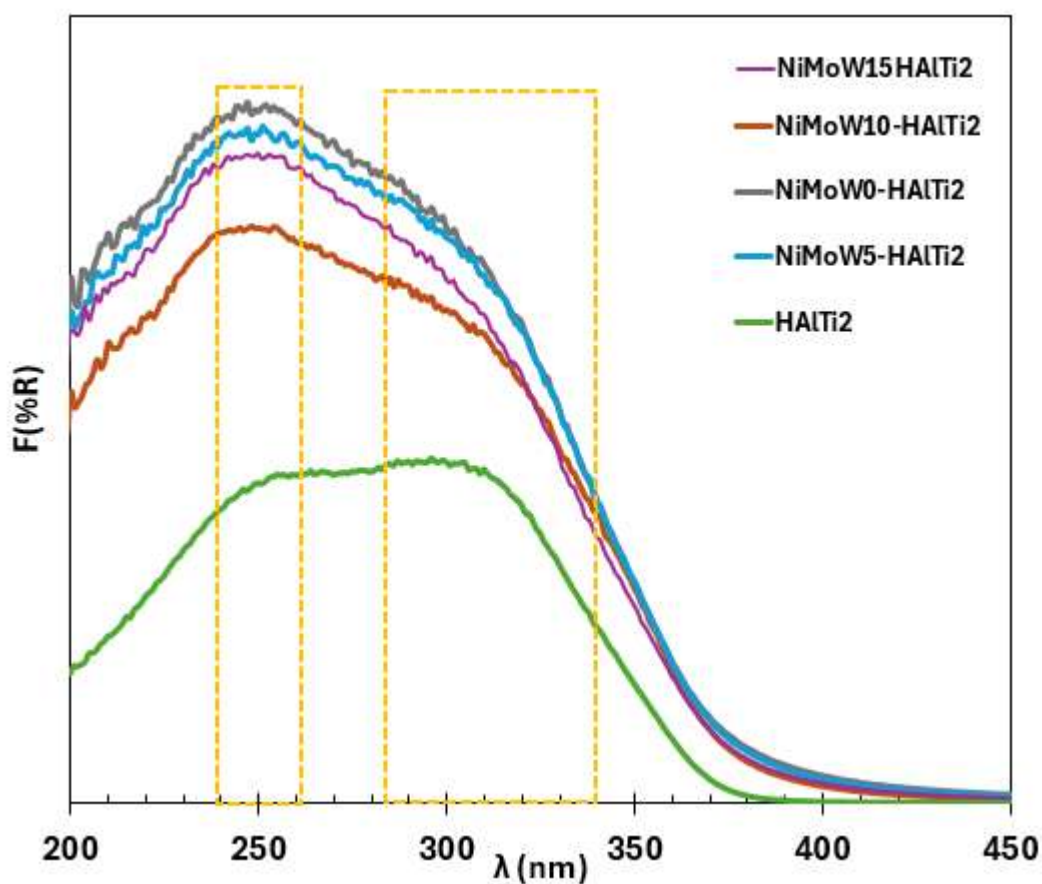


Figura 42.- Deconvolución Gaussiana del espectro Raman en la región $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 11.- Análisis semicuantitativo Raman para las especies Mo(W)O_x.

Catalyst	988 cm ⁻¹	948 cm ⁻¹	917 cm ⁻¹	878 cm ⁻¹	853 cm ⁻¹	832 cm ⁻¹	<u>O=Me +</u> <u>O=Me=O</u>
	%O=Me =O	%Me=O	%Mo-O-Mo Polimolibdato	%Mo-O-Mo (NiMoO ₄)	%O-Mo-O (NiMoO ₄)	% Mo-O-Mo Molibdato	Me-O-Me
NiMoW0-HAlTi-2.0	64.61	18.58	6.41	8.64	--	1.76	3.84
NiMoW5-HAlTi-2.0	51.04	19.48	12.66	10.18	4.50	2.14	3.00
NiMoW10-HAlTi-2.0	47.95	23.45	12.23	12.13	2.58	1.86	2.82
NiMoW15-HAlTi-2.0	46.88	26.87	13.11	5.83	4.44	2.87	3.58

Figura 43. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis para los catalizadores soportados en HAlTi₂.

Los catalizadores en estado óxido fueron estudiados por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa DRS UV-Vis, y se muestran en la figura 43 como función de Kubelka-Munk-Schuster para conocer los entornos de coordinación de los iones en los catalizadores en donde se observa una mezcla de especies de óxidos de Mo y W en diferentes estados de coordinación, se observaron dos bandas una en 230-260 nm y otra en 280-320 nm, en base a estudios previos, la presencia de bandas de absorción cercanas a 260-280 nm se asignan a molibdeno tetraédrico y el molibdeno octaédrico se encuentra en 300-320 nm, mientras que las transiciones de transferencia de carga O^{2-} y W^{6+} en especies tetraédricas ocurren en 200-300 nm, y la especie octaédrica de tungsteno corresponde a bandas en 300-400 nm (Guevara-Lara y col., 2007). Estas bandas son difíciles de asociar debido a que el soporte de Titania oculta las bandas de transición de transferencia de carga W(Mo), y se ha reportado que la transición tetraédrica de O^{2-} a Al^{3+} (AlO_4) ocurre dentro del mismo intervalo (Díaz de León y col., 2021). Por lo tanto, la intensidad observada es el resultado de la suma constructiva de especies tetraédricas. En la Figura 43, se restó el espectro del soporte para apreciar únicamente el espectro causado por los metales impregnados NiMoW. Estos espectros muestran dos bandas aproximadamente en 200-220 nm y 220-250 nm para toda la serie NiMoW-x, las cuales se han reportado como especies tetraédricas y octaédricas para los óxidos de Mo y W soportados en óxidos mixtos (Parola y col., 2002). Para la muestra NiMoW10-HAlTi-2.0, se observa una banda adicional cerca de 350 nm, atribuida a la formación de aglomerados de especies de óxido de Mo y W octaédricas. En la tabla 12 se muestran las energías de borde (Eb) de los catalizadores de la serie NiMoW-x, las cuales fueron determinadas a partir de los valores de $F(R)$ vs T_{auc} . Las energías de borde están estrechamente relacionadas con las especies metálicas formadas y el grado de dispersión de estas especies en función de T_{auc} . Se ha reportado que una mayor energía de borde aumenta la dispersión de las especies activas (Weber y col., 1995), por lo tanto, el material con la menor dispersión de las especies Mo(W) corresponde al catalizador NiMoW10-HAlTi2.0

Tabla 12.-Las energías de borde calculadas para los catalizadores a medida que disminuye el contenido de W el valor de E_g disminuye.

Material	E_g (eV)
HAlTi2	3.57
NiMoHAlTi2	3.5
NiMoW5HAlTi2	3.42

<i>NiMoW10HAITi2</i>	<i>3.4</i>
----------------------	------------

<i>NiMoW15HAITi2</i>	<i>3.45</i>
----------------------	-------------

Las micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados demuestran la formación y dispersión de sulfuros de Mo(W) en todos los catalizadores soportados en el óxido mixto HAITi-2.0. Como se ilustra en la figura 44, los resaltados en color naranja indican la presencia de sulfuros dentro de las láminas enrolladas y semienrolladas de γ -alúmina, dentro de los poros de las láminas de γ -alúmina y dentro de los agregados de Titania. En la figura 45 se aprecian las distribuciones de la longitud de los sulfuros NiMo(W)S₂ y el catalizador NiMoW10-HAITi-2.0 (Figura 44 E, F y 45 C), se observaron longitudes de sulfuros ligeramente curvadas de hasta 37 nm. En contraste, para los materiales restantes (NiMoW0-HAITi-2.0, NiMoW5-HAITi-2.0 y NiMoW15-HAITi-2.0), las longitudes oscilan entre 4 y 5 nm (Figura 45 A, B y D).

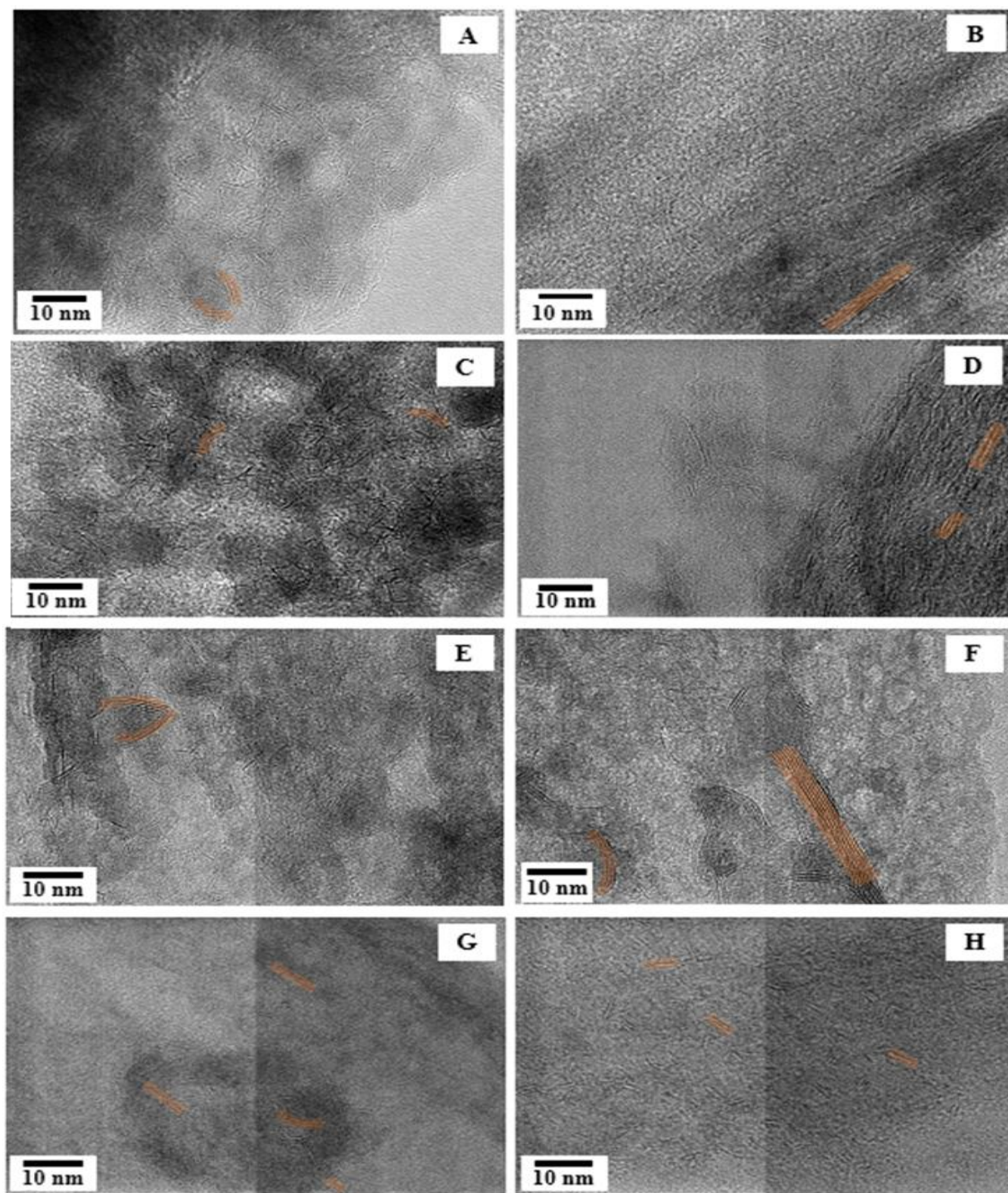
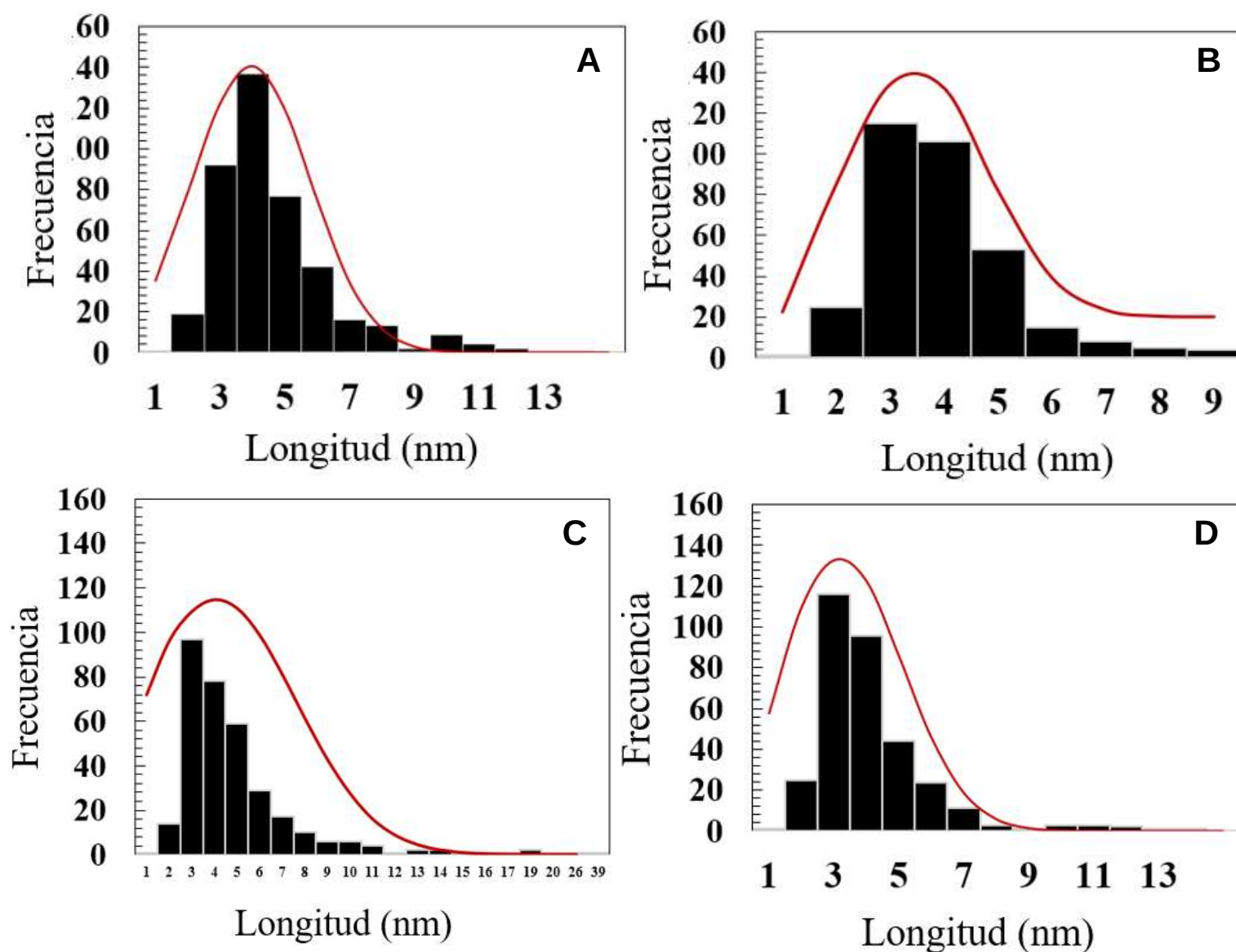


Figura 44.- micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores $\text{NiMoW}_x\text{-HAlTi}_2$.



45.- Distribución de las longitudes de las fases sulfuro NiMoW_xS_2 observadas en las micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores.

Para analizar las características de la fase activa con los resultados de HRTEM se consideró el modelo geométrico propuesto por Kastelan y col., Suponiendo que la longitud media promedio L calculada a partir de exámenes HRTEM es la dimensión más larga de los cristales hexagonales de $\text{W}(\text{Mo})\text{S}_2$, y relacionar esa longitud con el número de átomos de borde $\text{W}(\text{Mo})$ (W_e), que se presume son catalíticamente activos y se puede calcular el número total de átomos W en la placa (W_t). Tal como se menciona en el trabajo de Vrinat y colaboradores (Díaz de León y col., 2012), por medio de las micrografías obtenidas por TEM observamos las morfologías de las fases

activas NiMoWS. Los catalizadores previamente a este análisis fueron sulfurados a 450 °C durante 2 h los materiales con W mientras que los materiales sin W se sulfuraron a 400 °C durante 2 h. El promedio de la longitud y apilamiento de los sulfuros de NiMoW fueron calculados estadísticamente con las siguientes ecuaciones mediante el análisis de 400 sulfuros tomados de diferentes partes de cada catalizador sulfurado.

Longitud promedio del sulfuro:

$$L = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i l_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

Numero de capas promedio del apilamiento del sulfuro:

$$N = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i N_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

En la que l_i es la longitud de las láminas de sulfuro, n_i es el número de láminas con longitud de l_i o el número de láminas con apilamiento N_i , y N_i es el numero de capas en la lámina i.

El grado de dispersión ($f_{W(Mo)}$) de los sulfuros W(Mo) sobre los catalizadores analizados fueron obtenidas de acuerdo con la ecuación basada en el método reportado (Huang y col., 2022):

$$f_{W(Mo)} = \frac{W_{Borde}}{W_{átomos\ tot}} = \frac{\sum_{i=1}^t 6(n_i - 1)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)}$$

Donde W_{Borde} es el número átomos W(Mo) ubicados en el borde de las losas de NiMoWS y $W_{átomos\ tot}$ representa el número total de átomos W(Mo) utilizando los tamaños medios, n_i representa el número de átomos W(Mo) a lo largo del borde de una lámina de NiMoWS individual, derivada de su longitud ($L = 3.2(2n_i - 1) \text{ Å}$), y t representa el número total de lámina tomadas de las imágenes HRTEM de los catalizadores sulfurados.

Tabla 13.- Análisis estadístico de la longitud media, número medio de apilamiento y el f_w de los sulfuros NiMoWS de los catalizadores.

Catalizador	$L_{promedio}$ (Å)	n_i (Å)	W_{borde}	$W_{átomos\ totales}$	Numero de apilamiento medio	f_w
NiMoW0HAlTi2	44	7.4	38.2	142	2.19	0.27
NiMoW5HAlTi2	40	6.7	34.5	117.4	2.2	0.29

<i>NiMoW10HAlTi2</i>	<i>50</i>	<i>8.3</i>	<i>43.8</i>	<i>183.3</i>	<i>2.25</i>	<i>0.24</i>
<i>NiMoW15HAlTi2</i>	<i>41</i>	<i>6.9</i>	<i>35.4</i>	<i>123.4</i>	<i>2.15</i>	<i>0.28</i>

A partir de la longitud promedio (L) obtenida de las micrográficas TEM como se describió anteriormente utilizando la metodología propuesta por Kasztelan para determinar el número total de átomos (W_t) y el número de átomos de metal ubicados en los bordes (W_e) de una lámina tipo MoS_2 hexagonal, lo cual afecta directamente la proporción de planos de borde frente a planos basales; con estos datos, calculamos la dispersión de los sulfuros en nuestro soporte, considerando el grado de dispersión como la relación entre el número de átomos disponibles para llevar a cabo una reacción y el número total de átomos en el catalizador ($f_{Me}=W_e/W_t$). Por lo tanto, podemos observar en la Tabla 13 que los catalizadores tienen un grado de dispersión muy similar; sin embargo, el catalizador NiMoW10-HAlTi-2.0 tiene un grado de dispersión inferior a 0,24, lo que es indicativo de una menor dispersión de las fases de sulfuro.

3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X(XPS).

Los catalizadores NiMoW-x soportados sobre HAlTi-2.0 y sulfurados fueron analizados mediante XPS para determinar los estados de oxidación de las especies NiMo(W) que contienen y para correlacionarlo con la actividad catalítica mostrada por los catalizadores en la reacción HDS del 3-metil tiofeno. La Figura 46A muestra los espectros de los electrones que provienen de los niveles de emisión del núcleo Ni 2p en la descomposición del espectro en esta región, donde aparecen señales a 853,3 eV asignadas a especies NiS_x , otra a 854,6 eV relacionada con especies NiMoS, y otra a 856,6 eV correspondiente a especies NiO_x (Zhou y col., 2020). La Figura 46B muestra la región Mo $3d^{5/2}$, y la deconvolución del espectro resultó en 4 señales centradas en 229,1 eV, 230,2 eV y 233,4 eV, que corresponden a los estados de oxidación de Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} , respectivamente (Mozhaev y col., 2016). Además, en todos los casos, se observó un séptimo componente centrado en 226 eV, correspondiente a los electrones 2s del azufre (S^{2-}) (Huang y col., 2023). Con respecto a la Figura 46C, debido a que los electrones Mo 4p y los electrones Ti 3p aparecen en la región de emisión de los electrones W 4f, se realizó la deconvolución correspondiente a los catalizadores sulfurosos NiMoW0. En esta región, las señales correspondientes a Mo 4p aparecieron a 39.3 (Wang y col., 2020), y para Ti $3p^{1/2}$ y Ti

$3p^{3/2}$, a 37.6 y 36.9 eV, respectivamente (Komornicki y col., 2004). En contraste, para las muestras con tungsteno, NiMoW5, NiMoW10 y NiMoW15, se encontraron señales adicionales, como se esperaba. En la deconvolución, aparecieron cuatro nuevos hombros centrados en 32.8, 35, 35.6 y 37.8 eV, que se atribuyen a los electrones $W^{7/2}$ y $W^{5/2}$ de las especies WS_x (W^{4+}) y WO_x (W^{6+}), respectivamente (Díaz De León y col., 2012).

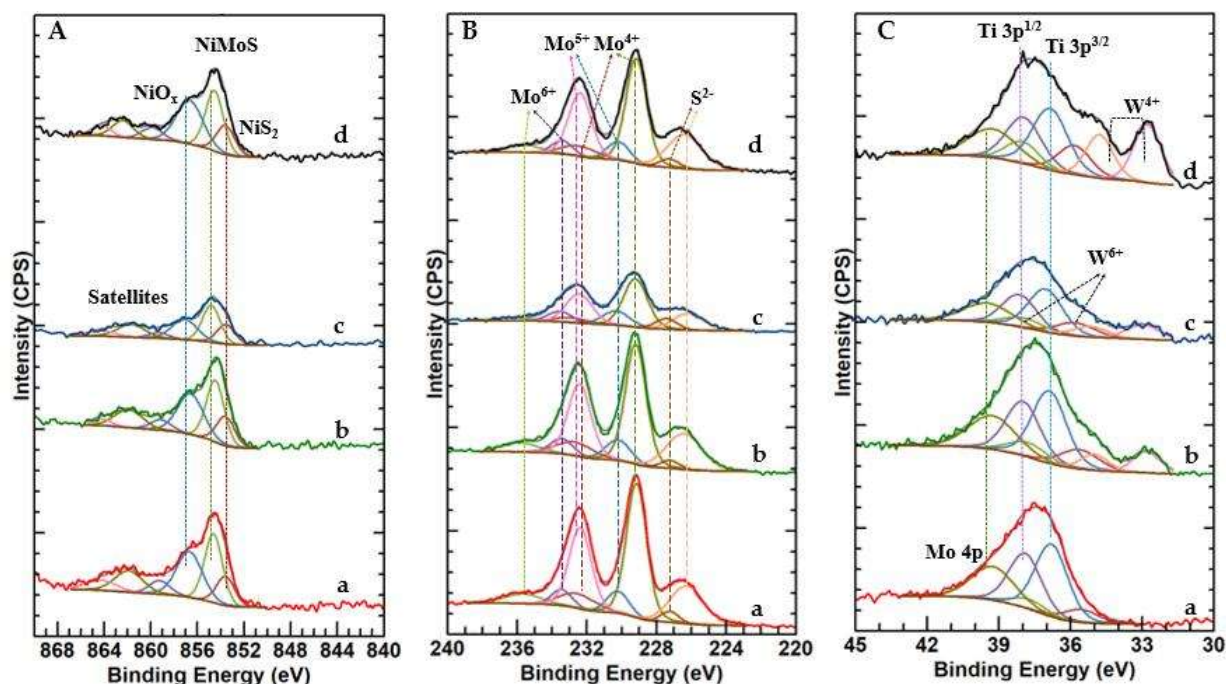


Figura 46.-Espectros correspondientes a la región de emisión de Mo3d para A) NiMo/HAITi2, B) NiMoW5/HAITi2, C) NiMoW10/HAITi2 y C) NiMoW15/HAITi2.

3.8 Actividad catalítica.

Mediciones de actividad catalítica

Las reacciones de HDS de 3MT que se realizaron para la evaluación catalítica de los catalizadores, requirieron ser secados y sulfurarlos in situ (antes de cada reacción). Al final del proceso de sulfuración en el reactor microflujo continuo, el flujo de sulfuración se cambió a la mezcla de reacción, y el saturador se mantuvo a 20 °C con 3MT (Aldrich Chemical 99,99%). Se utilizó un flujo de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 aguas abajo para evitar conversiones superiores al 25%, asegurando trabajar bajo un régimen diferencial. La reacción para todos los catalizadores se probó a 200, 220, 240, 260, 280, 300 y 320 °C, bajo condiciones de estado estacionario (ver Anexos).

La Figura 47 muestra que el catalizador con la mayor velocidad de reacción fue Ni-MoW15-HAITi-2.0, seguido de NiMoW0-HAITi-2.0 y NiMoW5-HAITi-2.0, mientras que el

catalizador NiMoW10-HAlTi-2.0 presentó la velocidad de reacción más baja. Por otro lado, la Figura 49 muestra el porcentaje de selectividad de la reacción en el eje derecho del gráfico, mientras que el eje izquierdo representa el porcentaje de conversión de la molécula 3MT para los catalizadores evaluados en la reacción HDS. El catalizador NiMoW10-HAlTi-2.0 tuvo la mayor selectividad hacia la hidrodesulfuración. Sin embargo, todos los catalizadores mostraron una preferencia por la vía de desulfuración directa (ver figura 48 y 49). Este mismo gráfico mostró que este catalizador también tenía el porcentaje de conversión más bajo de la molécula 3MT con un 11%, mientras que los porcentajes más altos fueron obtenidos por los catalizadores NiMoW15-HAlTi-2.0 y NiMoW0-HAlTi-2.0, con un 18% y un 17% de conversión de 3MT, respectivamente. La Figura 47 muestra la velocidad de reacción de la molécula 3MT a 280 °C, que exhibe una tendencia similar a la observada en el grado de dispersión calculado a partir de los datos TEM, indicando que este factor influye en la actividad catalítica con respecto al contenido de WO₃ impregnado en todos los catalizadores. Finalmente, el rendimiento casi idéntico de NiMoW0 y NiMoW5 se debe probablemente a la alta dispersión de WO_x a bajas cargas de W; las diferencias se vuelven significativas solo cuando el W causa cambios en la agregación del precursor de óxido y la posterior estructura de la losa de sulfuro (ver resultados de Raman, UV-Vis y HRTEM).

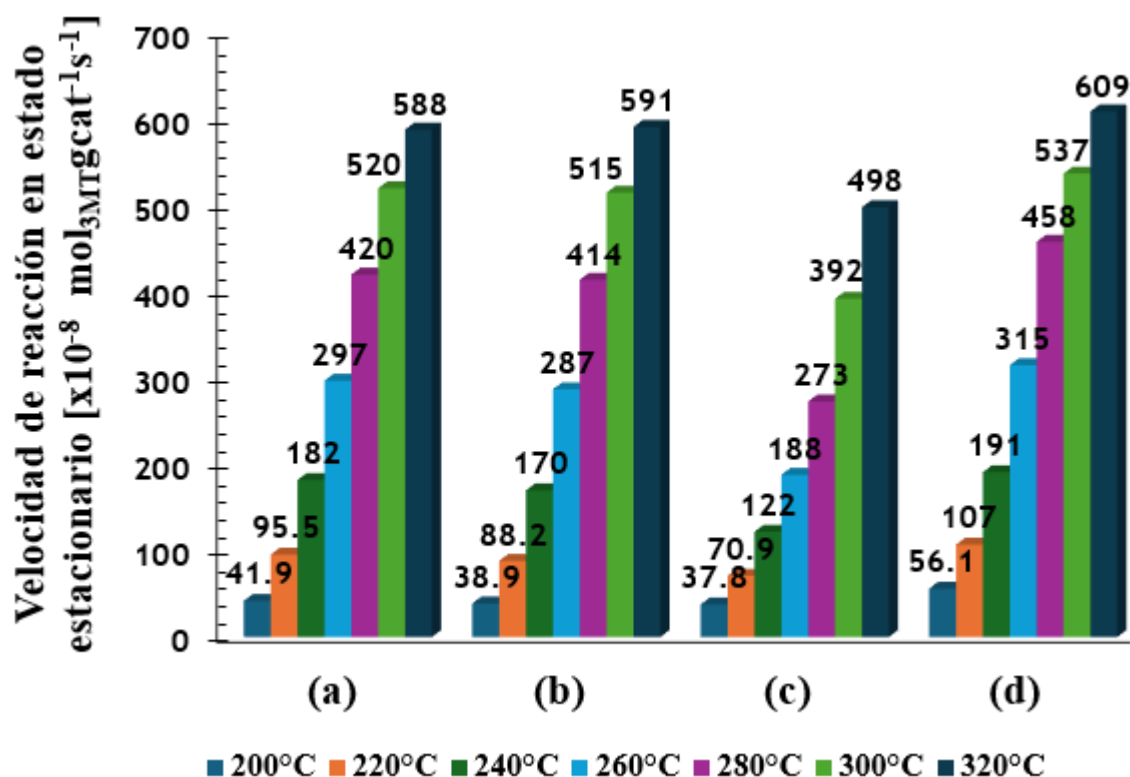


Figura 47.- Relación entre actividad catalítica y la dispersión de fase Mo(W) y el porcentaje de W en el catalizador.

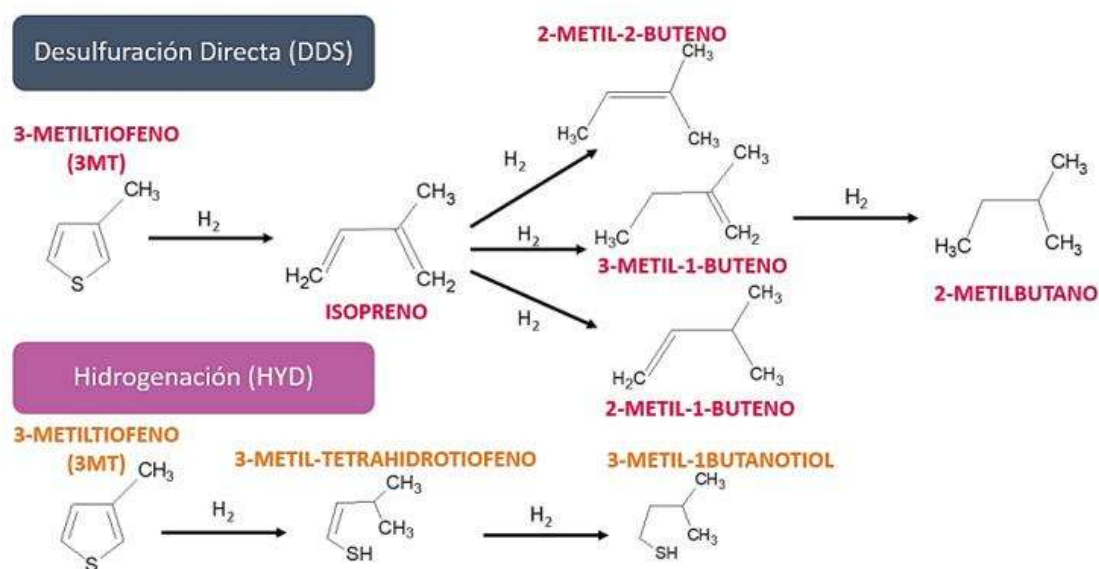


Figura 48.- Diagrama de las vías de reacción para la reacción de hidrodesulfuración de la molécula 3 metil tiofeno.

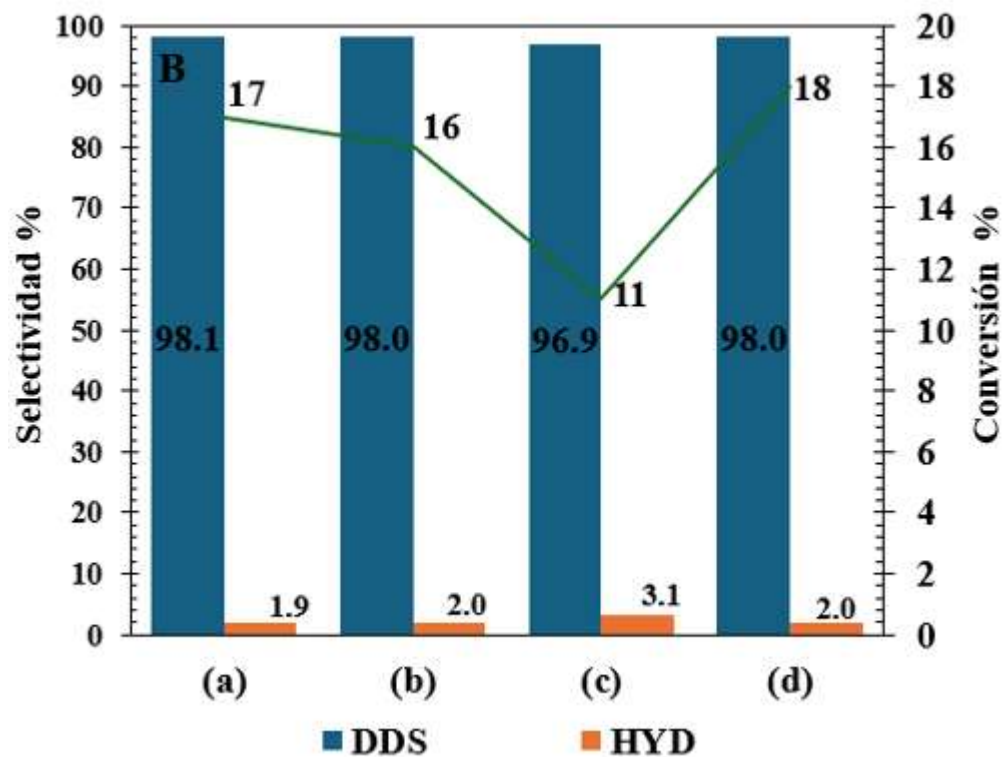


Figura 49.- Gráfica representativa de la selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de 3 metil tiofeno a 280°C.

5.- Conclusiones.

Con los resultados de este trabajo de tesis doctoral podemos validar la hipótesis al observar que la síntesis de nuestro soporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se logró, con las fases gamma-alúmina y Titania en fase anatasa, proporcionando un entorno de soporte ajustable que influye en la estructura y rendimiento de los catalizadores de sulfuro de NiMoW en la hidrodesulfuración de 3MT y posiblemente otras moléculas como DBT. Tras variar la relación molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ el material etiquetado como HAlTi2 con relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=2$ mostro características relativamente favorables en términos de área superficial (A_s), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (D_p), además de exhibir sitios activos con carácter ácido y mayor distribución de agregados de Ti respecto a las otras relaciones molares, estas características y la incorporación de W tienen un efecto sinérgico que promueven la formación de láminas Mo(W)S_2 altamente dispersas con la mayor fracción de sitios de borde, por lo tanto en base a las vacantes de oxígeno inducidas por el Ti y los sitios mixtos Ti-O-Al mejoran la transferencia de electrones y las interacciones metal-soporte. De todos los catalizadores sintetizados, el catalizador etiquetado como NiMoW15-HAlTi-2.0 presentó la mayor actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de la molécula 3MT. Este estudio muestra que el control del contenido de Ti y la sustitución de W son clave para el diseño de catalizadores de sulfuro con alto rendimiento en HDS.

Referencias

- [1]. Alonso Pérez. (2014). *Desarrollo de catalizadores de NiMoW/Ti-SBA-16 y su aplicación en remoción de azufre en la HDS de DBT*. (Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo). Repositorio Institucional UMSNH. <https://tesisdigitales.umich.mx>
- [2]. Bara, C., Lamic-humblot, A., Fonda, E., Gay, A., Taleb, A., Devers, E., Digne, M., Pirngruber, G. D., & Carrier, X. (2016). Surface-dependent sulfidation and orientation of MoS₂ slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts, *344*, 591–605. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.001>
- [3]. Bollinger, M. V., Jacobsen, K. W., & Nørskov, J. K. (2003). Atomic and electronic structure of (formula presented) nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *67*(8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.085410>
- [4]. Chang, R. (2002). Química. McGRAW-HILL.
- [5]. Chianelli, R. R., Berhault, G., & Torres, B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, *147*(3–4), 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.041>
- [6]. Chungata, L. A. (2017). Estudio Del Área Superficial Específica En La Caracterización De Los Catalizadores a Utilizarse En La Gasificación Catalítica Para La Producción De Hidrógeno. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *53*(9), 1–117.
- [7]. De León, J. N. D., Petranovskii, V., De Los Reyes, J. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Fuentes, S., & García-Fierro, J. L. (2014). One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application. *Applied Catalysis A: General*, *472*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.005>
- [8]. Díaz De León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & De Los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *363–364*, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.006>
- [9]. Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., de los Reyes, J. A., & Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, *213*, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>
- [10]. Difracción de rayos X. (n.d.).
- [11]. Electric, Hybrid, Fuel-Efficient, Eco-Friendly Cars | NRDC. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.nrdc.org/issues/clean-vehicles-and-fuels>
- [12]. Fay, D. L. (1967). *Studies in Surface science and Catalysis. Angewandte Chemie International Edition*, *6*(11), 951–952.

- [13]. Fossil Fuels - Our World in Data. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>
- [14]. Gutiérrez-Alejandre, A., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1997). Characterization of alumina-titania mixed oxide supports. I. TiO_2 -based supports. *Microporous Materials*, 12(1–3), 79–91. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00062-X)
- [15]. Gutiérrez-Alejandre, Aída, Ramírez, J., Val, I. J. Del, Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., & Torres-Mancera, P. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO_2 - Al_2O_3 mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. *Catalysis Today*, 107–108, 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.103>
- [16]. Hassan, M., Hayyan, M., Ali, M., & Hayyan, A. (2016). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (November), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194>
- [17]. Huang, H., Wang, L., Cai, Y., Zhou, C., Yuan, Y., Zhang, X., Wan, H., & Guan, G. (2015). Facile fabrication of urchin-like hollow boehmite and alumina microspheres with a hierarchical structure via Triton X-100 assisted hydrothermal synthesis. *CrystEngComm*, 17(6), 1318–1325. <https://doi.org/10.1039/c4ce02133a>
- [18]. Nava Corrales, H. A., (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos no soportados de sulfuro de níquel-molibdeno-tungsteno*. (Tesis de Doctorado, Centro de investigación en materiales avanzados). Repositorio Institucional CIMAV. <https://cimav.repositorioinstitucional.mx>
- [19]. Influence of Titania Loading on Tungsten Adsorfhon. (1995), 281–290.
- [20]. Instituto Mexicano del Petróleo | Gobierno | gob.mx. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.gob.mx/imp>
- [21]. Karroua, M., Grange, P., & Delmon, B. (1989). Existence of synergy between “CoMoS” and Co_9S_8 . New proof of remote control in hydrodesulfurization. *Applied Catalysis*, 50(1), 0–5. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80849-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80849-0)
- [22]. Kolasinski, K. W. (2012). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781119941798>
- [23]. López, T., Bosch, P., Tzompantzi, F., Gómez, R., Navarrete, J., López-Salinas, E., & Llanos, M. E. (2000). Effect of sulfation methods on TiO_2 - SiO_2 sol-gel catalyst acidity. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00541-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00541-4)
- [24]. López-Mendoza, M. A., Nava, R., Peza-Ledesma, C., Millán-Malo, B., Huirache-Acuña, R., Skewes, P., & Rivera-Muñoz, E. M. (2016). Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. *Catalysis Today*, 271, 114–126. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.049>
- [25]. Díaz de León, J.N., Ramesh-Kumar, C., Antúnez-García, J., & Fuentes-Moyado, S. (2019). Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production

- of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review. *Catalysts*, 9 (1), 87; <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
- [26]. Market Research Reports, Marketing Research Company, Business Research by MarketsandMarkets. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.marketsandmarkets.com/>
- [27]. Martín Martínez, J. M. (1990). *Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones. Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones.*
- [28]. Mendoza-Nieto, J. A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D. A., & Klimova, T. (2013). Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel*, 110, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.057>
- [29]. Mendoza-Núñez, E. M., Solís-García, A., Ortiz-Domínguez, C., Soto-Arteaga, C. E., Domínguez, D., Contreras, O. E., Fuentes-Moyado, S., & Díaz de León, J. N. (2022). Insight into alcohol transformation over binary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ mixed oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315(February). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121567>
- [30]. Tavizón Pozos, J. A., 2011. Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. (Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa). Bindani. <https://bindani.izt.uam.mx>
- [31]. Murali Dhar, G., Srinivas, B. N., Rana, M. S., Kumar, M., & Maity, S. K. (2003). Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - A review. *Catalysis Today*, 86(1–4), 45–60. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00403-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00403-6)
- [32]. Ninh, T. K. T., Massin, L., Laurenti, D., & Vrinat, M. (2011). A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1–2), 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.019>
- [33]. NORMA Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010, Salud ambiental. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/4149/salud1/salud1.htm>
- [34]. Objetivo de Desarrollo Sostenible 7: Energía Asequible y No Contaminante | Agenda 2030 | Gobierno | gob.mx. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.gob.mx/agenda2030/articulos/7-energia-asequible-y-no-contaminante>
- [35]. Objetivos y metas de desarrollo sostenible – Desarrollo Sostenible. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- [36]. Os (Osmio) Sigma-Aldrich. (n.d.). Retrieved July 27, 2021, from <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/search/os?focus=products&page=1&perPage=30&sort=relevance&term=Os&type=product>
- [37]. Pecoraro, T. A., & Chianelli, R. R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 67(2), 430–445. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90303-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90303-1)
- [38]. Plantenga, F. L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Van Houtert, F., Anderson, G. H., Miseo, S., Soled, S., Riley, K., Fujita, K., & Inoue, Y. (2003). “NEBULA”: A hydroprocessing catalyst

- with breakthrough activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145, 407–410. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(03\)80246-x](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(03)80246-x)
- [39]. Qian, W., Yoda, Y., Hirai, Y., Ishihara, A., & Kabe, T. (1999). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrogenation of phenanthrene on alumina-supported Pt and Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 184(1), 81–88. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00083-6)
- [40]. Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedenio, L., Harle, V., Vrinat, M., & Breyse, M. (1993). Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 93(2), 163–180.
- [41]. Ratnasamy, P., Germany, W., & Dun, D. (n.d.). Catalysis Reviews: Science and Engineering Catalytic Aluminas : Surface Models and Characterization of, (April 2013), 37–41.
- [42]. Raybaud, P. (2013). *Catalysis by transition metal sulphides*. Editions Technip
- [43]. Sala, O. (1996). Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundamentos Da Espectroscopía Raman e No Infravermelho*, 10–34.
- [44]. Sauer, N. N. (1986). Catalytic reactor and organometallic model studies of the mechanism of thiophene hydrodesulfurization.
- [45]. Schuit, G. C. A., & Gates, B. C. (1973). Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *AIChE Journal*, 19(3), 417–438.
- [46]. Senado de la República. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://www.senado.gob.mx/64/>
- [47]. Gómez Orozco, S. Y., (2014). Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de NiMoW soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti. (Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo). Repositorio Institucional UMSNH. <https://tesisdigitales.umich.mx>
- [48]. Soled, S. L., Miseo, S., Krycak, R., Vroman, H., Ho, T. C., & Riley, Ke. L. (2001). Nickel Molybdotungstate Hydrotreating Catalysts, 1(12), 0–6. Retrieved from <https://patentimages.storage.googleapis.com/96/70/53/08d9802b60377f/US6299760B1.pdf>
- [49]. Spix, C., Heinrich, J., Dockery, D., Schwartz, J., Volksch, G., Schwinkowski, K., Collen, C., & Wichmann, H. E. (1993). Air pollution and daily mortality in Erfurt, East Germany, 1980–1989. *Environmental Health Perspectives*, 101(6), 518–526. <https://doi.org/10.1289/ehp.93101518>
- [50]. Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, 153, 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [51]. Suchanek, W. L. (2004). Synthesis of Potassium Niobate (KNbO₃) Thin Films by Low-Temperature Hydrothermal Epitaxy. *Chemistry of Materials*, 16(6), 1083–1090. <https://doi.org/10.1021/cm034952q>

-
- [52]. The Paris Agreement | UNFCCC. (n.d.). Retrieved July 26, 2021, from <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>
- [53]. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [54]. Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., & Mørup, S. (1981). In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase. *Journal of Catalysis*, 68(2), 433–452. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90114-7)
- [55]. Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J. K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., & Knudsen, K. G. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 107–108, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.165>
- [56]. Vissenberg, M. J., Hensen, E. J. M., Van der Kraan, A. M., Van Santen, R. A., Van Veen, J. A. R., Van der Meer, Y., & De Beer, V. H. J. (2001). The effect of support interaction on the sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-supported CoW and NiW hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, 198(2), 151–163. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3132>
- [57]. Yu, H., Li, S., & Jin, G. (2010). Catalytic hydrotreating of the diesel distillate from Fushun shale oil for the production of clean fuel. *Energy and Fuels*, 24(8), 4419–4424. <https://doi.org/10.1021/ef100531u>
- [58]. Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., Reyes, J. A. D. L., & Fuentes, S. (2017a). Applied Catalysis B : Environmental Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.014>

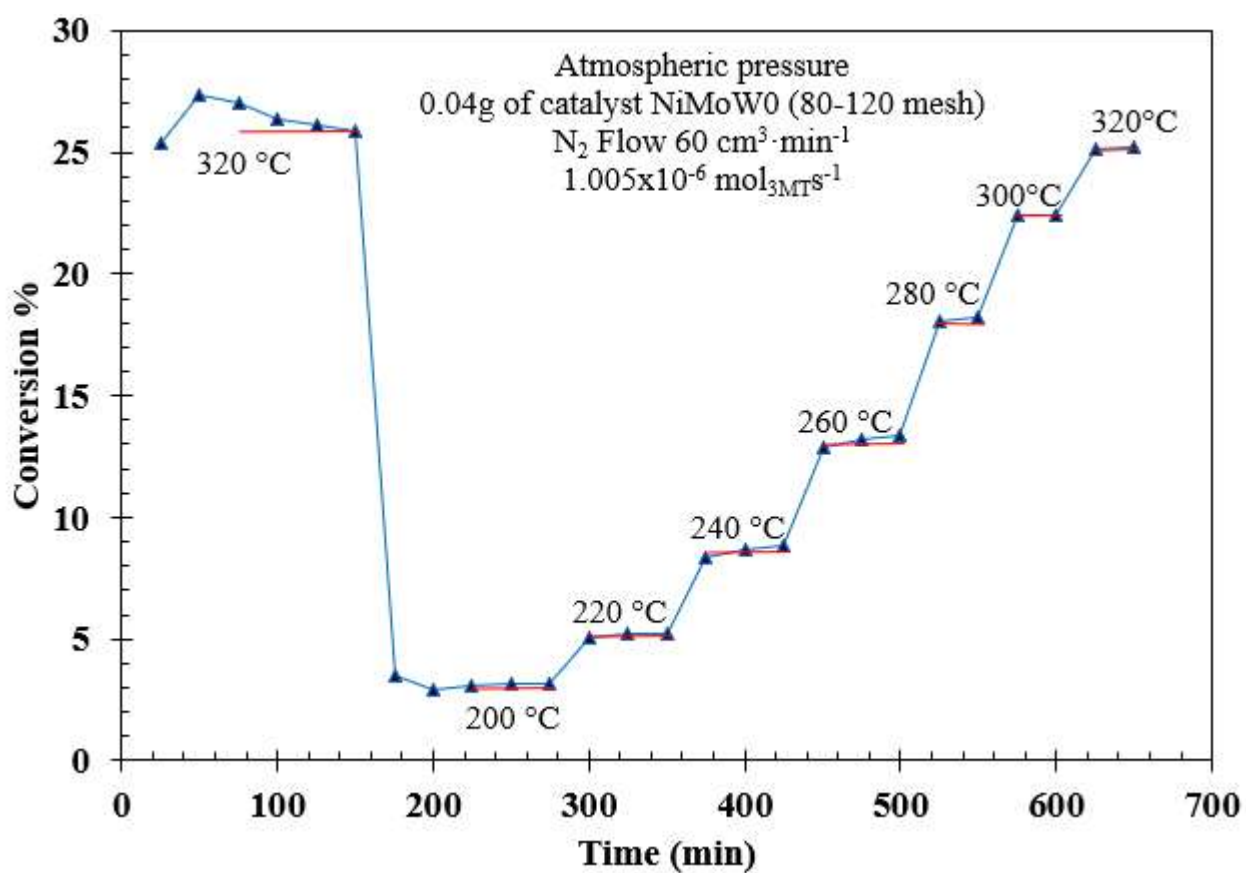
Anexos.

Figura 1. Porcentaje de conversión de 3 metil tiofeno para NiMoW0-HAlTi2.0

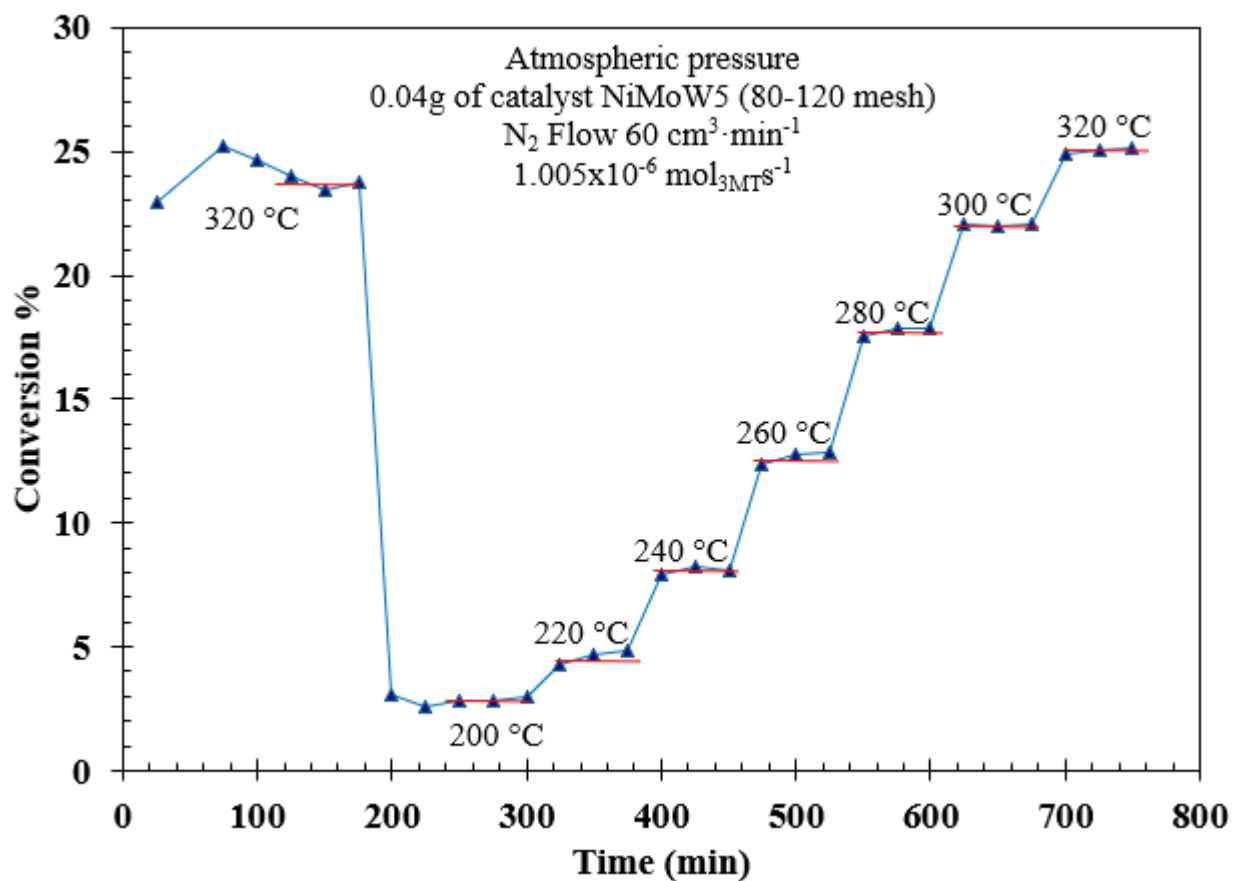


Figura 2. Porcentaje de conversión de 3 metil tiofeno para NiMoW5-HAlTi2.0

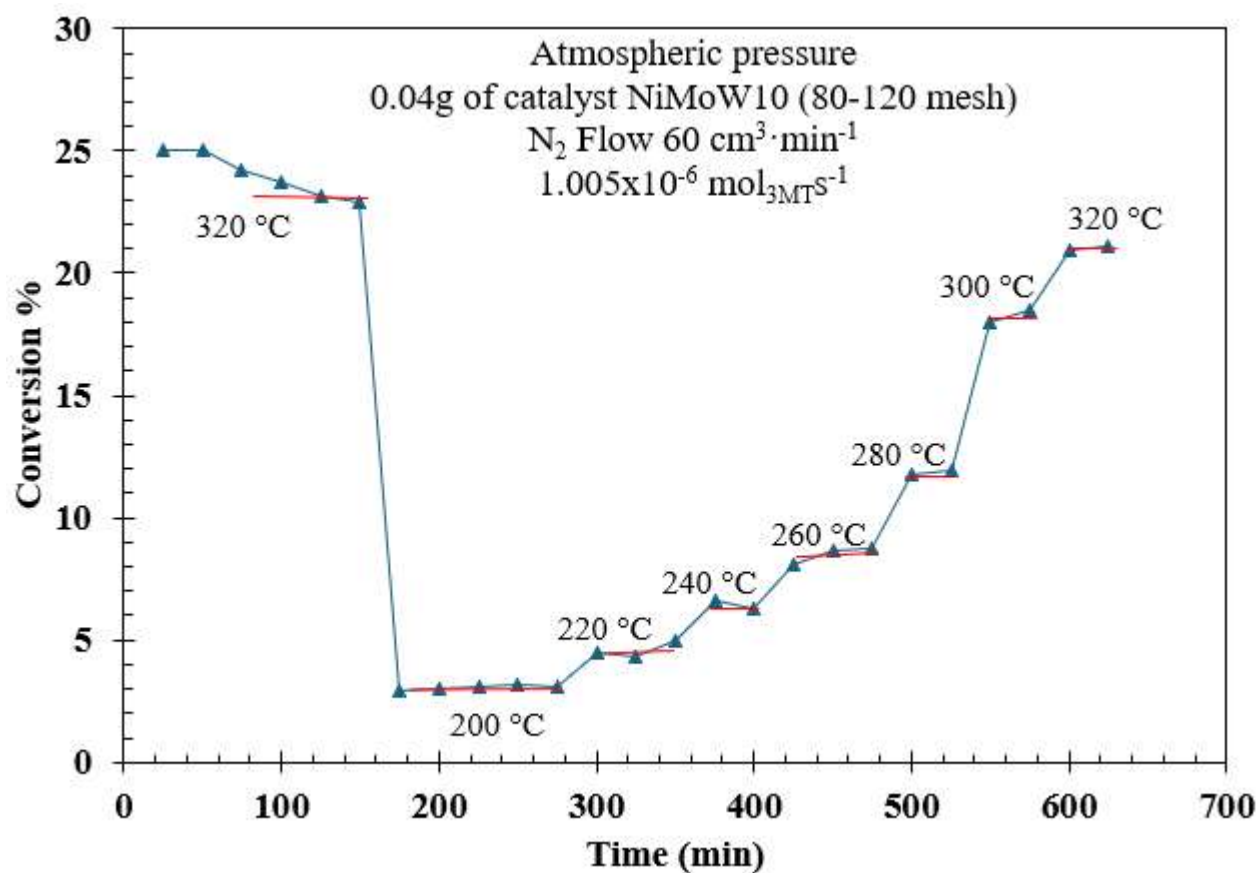


Figura 3. Porcentaje de conversión de 3 metil tiofeno para NiMoW10-HAlTi2.0

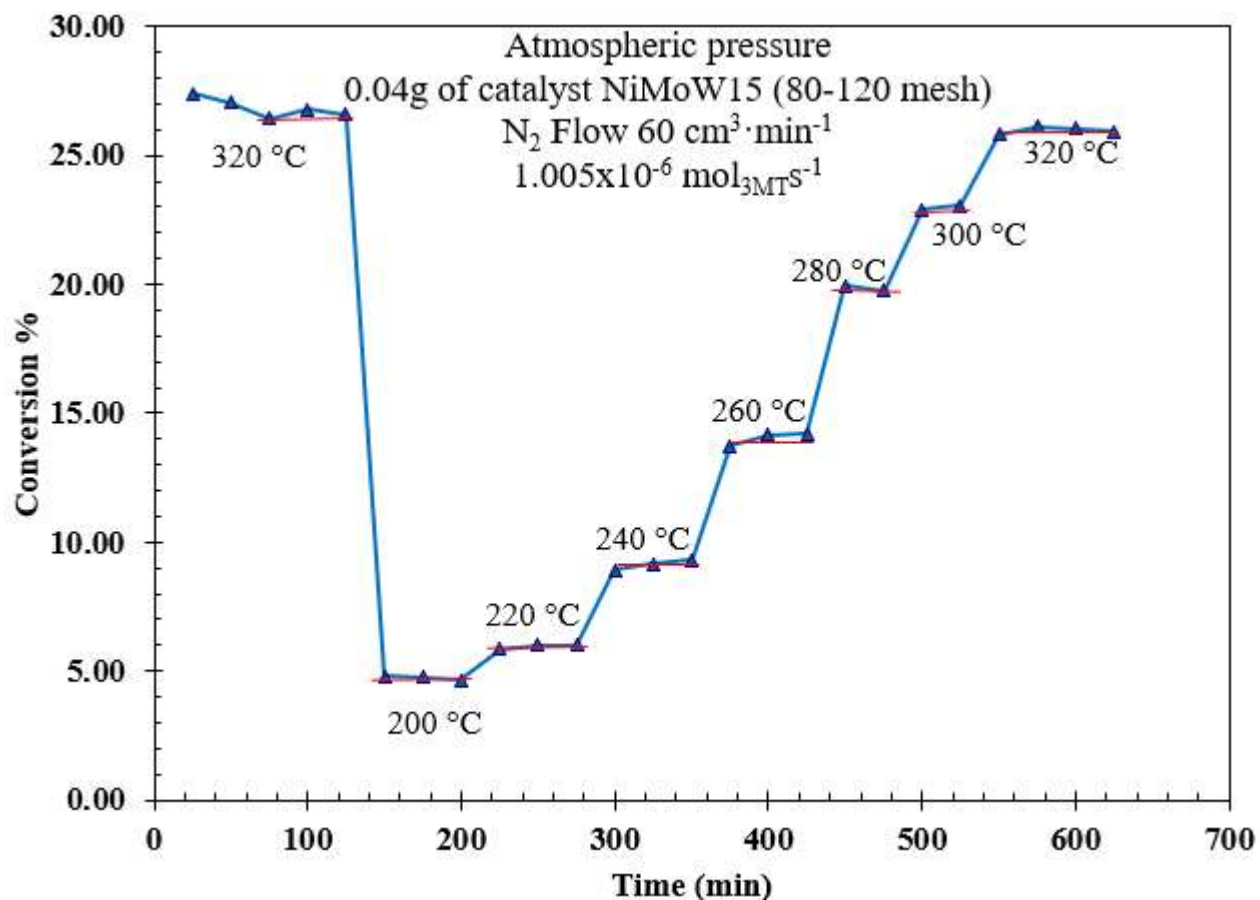


Figura 4. Porcentaje de conversión de 3 metil tiofeno para NiMoW15-HAlTi2.0

Alma Ileri Gochi Bautista

Desarrollo de catalizadores de NiMoW soportados sobre Al₂O₃-TiO₂ nanoestructurado y su aplicación en hidrodesulfur...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:550711070

Fecha de entrega

29 ene 2026, 2:41 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

29 ene 2026, 2:49 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Desarrollo de catalizadores de NiMoW soportados sobre Al₂O₃-TiO₂ nanoestructurado y su aplic....pdf

Tamaño del archivo

3.2 MB

107 páginas

27,421 palabras

167,752 caracteres

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	Desarrollo de catalizadores de NiMoW soportados sobre Al ₂ O ₃ -TiO ₂ nanoestructurado y su aplicación en hidrodesulfuración de cortes ligeros.	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Alma Ireri Gochi Bautista	1300740D@umich.mx
Director	Rafael Huirache Acuña	Rafael.huirache@umich.mx
Codirector	Jorge Noe Díaz de León Hernández	noejd@ens.cnyn.unam.mx
Coordinador del programa	Javier Lara Romero	Lararom@umich.mx

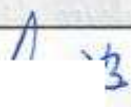
Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	NO	N/A

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	NO	N/A
Traducción a otra lengua	NO	N/A
Revisión y corrección de estilo	NO	N/A
Análisis de datos	NO	N/A
Búsqueda y organización de información	NO	N/A
Formateo de las referencias bibliográficas	NO	N/A
Generación de contenido multimedia	NO	N/A
Otro	NO	N/A

Datos del solicitante	
Nombre y firma	
Lugar y fecha	Morelia Mich., a 28 de enero de 2026