

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA



PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Desarrollo de catalizadores bimetálicos de Fe/Mo soportados en SBA-15 para su evaluación en reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) de DBT e Hidrodesoxigenación (HDO) de guaiacol

TESIS

Presenta:

ALFONSO CHANG MARTÍNEZ

Para obtener el título de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Director de tesis:

Dr. Rafael Huirache Acuña

(FIQ, UMSNH)

Co-Director de Tesis:

Dra. Antonia Infantes Molina

(Universidad de Málaga)

Morelia Michoacán, Agosto 2022

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo** por permitir mi instrucción y formación dentro de sus instalaciones. A mis profesores, quienes se encargaron de formarme profesionalmente con sus conocimientos y su amplia experiencia en las distintas áreas de estudio que la maestría requiere.

A **CONACYT** por proporcionaron los recursos para la realización del proyecto. De igual manera agradezco al **Dr. Rafel Huirache Acuña** director de este proyecto y director de la tesis, quién me ha asesorado magníficamente con mucha paciencia durante todo este proceso; así como a la académica implicada en el proyecto, la **Dra. Antonia Infantes Molina** de la Universidad de Málaga.

A mis padres **Alfonso y Martha**, a mis hermanas **Laura, Oyuki y Karen**, quienes siempre me han apoyado en todo momento, ayudándome a superarme cada día más y siendo mi mejor ejemplo que seguir.

A mis amigas de la MCIA **Maehvi, Damayanti, Merry, Luci y América** quienes me permitieron pasar buenos momentos mientras cursábamos la maestría y vivieron la experiencia junto conmigo.

A mis **Jaqueline, Marcela y Víctor** que gracias a ellos con su cariño y compañía me han brindado motivos para seguir adelante, además de muy buenos momentos juntos.

A mis compañeros del Laboratorio, **Mtro. César y la Dra. Nidia** quienes siempre me ayudaron proporcionándome asesorías en procesos de síntesis y en auxiliarme con materiales.

A TODOS

¡MUCHAS GRACIAS!

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo mostrar una propuesta para el desarrollo de catalizadores bimetálicos de FeMo, soportados sobre un material mesoporoso a base de óxido de silicio como lo es el SBA-15. Esto con la finalidad de ser evaluado en reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) e Hidrodesoxigenación (HDO) de guaiacol. El desarrollo de los estudios mencionados ha permitido obtener información acerca de sus propiedades fisicoquímicas (texturales, estructurales, morfológicas) para poderlas relacionar con su comportamiento catalítico en las reacciones de HDS y HDO.

Palabras clave: Hidrodesulfuración, hidrodesoxigenación, SBA-15, dibenzotiofeno, guaiacol, hierro, molibdeno.

SUMMARY

This work has the objective to show a proposal to develop FeMo bimetallic catalysts supported on mesoporous silica SBA-15 material and their catalytic performance in Hydrodesulfurization (HDS) of DBT and Hydrodesoxygenation (HDO) of guaiacol. The studies has allowed to obtain information about physicochemical properties (textural, structural, morphological) to stablish a correlation between their catalytic properties in HDS and HDO reactions.

Keywords: Hydrodeoxygenation, hydrodesulfurization, SBA-15, -dibenzothiophenes, iron, molybdenum.

ÍNDICE

RESUMEN	3
SUMMARY	3
ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
GLOSARIO.....	8
CAPITULO I	9
1.1 INTRODUCCIÓN	9
1.2 ANTECEDENTES	12
1.3 JUSTIFICACIÓN	16
1.4 OBJETIVOS	18
1.4.1 Objetivo general	18
1.4.2. Objetivos particulares	18
CAPITULO II.....	19
2.1 MARCO TEÓRICO	19
2.1.1. Combustibles Fósiles.....	19
2.1.2. Biomasa como alternativa a los combustibles fósiles.	21
2.1.3 Hidrotratamientos (HDT)	23
2.1.3.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	24
2.1.3.2 Hidrodesoxigenación (HDO).....	25
2.1.4 Catalizadores para HDT	26
2.1.5 Técnicas de caracterización	27
2.1.5.1 Fisisorción de nitrógeno.....	27
2.1.5.2 Adsorción de piridina y su análisis FTIR.....	29
2.1.5.3. Difracción de rayos X (XRD).....	30
CAPITULO III	31
3.1 METODOLOGÍA	31
3.1. Síntesis de catalizadores Fe/Mo soportados en SBA-15.....	31
3.1.1. Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA) [(NH ₄) ₂ MoS ₄]	31

3.1.2 Síntesis del soporte mesoporoso de óxido de silicio (SBA-15)	31
3.1.3. Preparación del catalizador	32
3.1.4 Evaluación catalítica	33
CAPITULO IV.	34
4.1 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	34
4.1.1 Fisisorción de nitrógeno	34
4.1.2 Adsorción de piridina y análisis FTIR.....	35
4.1.3 Difracción de rayos X (XRD)	37
4.1.4 Reacción de HDO de guaiacol.....	39
4.1.5 Reacción de HDO de guaiacol y HDS de DBT	40
4.1.6 Reacción de HDS de DBT	41
CAPITULO V	44
5.1 CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS.....	45
ANEXO 1.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo del azufre (lifeder, 2020)	20
Figura 2.Productos obtenidos de la biomasa (Choudhary & Phillips, 2011)	23
Figura 3. Esquema general de proceso de refinación (Pantoja-Mayorga, 2010) ..	24
Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción y desorción (Energy & commence, 2020).	28
Figura 5. Isothermas de adsorción de N ₂	34
Figura 6. Espectros FTIR – piridina.....	36
Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de ángulo	37
Figura 8. Patrones de difracción de los catalizadores FeMo/SBA-15.....	38
Figura 9. Esquema de trayectorias de reacción de HDO de la molécula de guaiacol.	39
Figura 10. Trayectorias de reacción para la HDS de DBT.	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las condiciones típicas para la evaluación de catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Mogica-Betancourt y col., 2012).....	15
Tabla 2. Muestra los principales gases contaminantes provenientes de los automotores y sus efectos (Rossini y col., 2009).	21
Tabla 3. Porcentajes utilizados en la preparación del catalizador	32
Tabla 4. Cantidades utilizadas en la preparación del catalizador.....	32
Tabla 5. Nomenclatura de catalizadores obtenidos.....	33
Tabla 6. Valores cuantitativos de la Fisisorción de nitrógeno.....	35
Tabla 7. Actividad y selectividad catalítica en reacción de HDO de guaiacol (batch reactor, T=300 °C, P=5.0 MPa)	39
Tabla 8. Actividad y selectividad catalítica en reacciones de HDO de GUA en presencia de DBT (batch reactor, T=300 °C, P=5.0 MPa).....	40
Tabla 9. Selectividad tomada al 20% de conversión y relación HID/DSD	42
Tabla 10. Conversión de DBT a 5 horas de reacción y velocidad de reacción inicial	43

GLOSARIO

BF	Bifenilo
BNT	benzonaftotiofeno
BT	Benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DCH	Diciclohexilo
HC	Hidrocarburo
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
SBA 15	Santa Barbara Amorphus 15 (sílice mesoporosa)
TEOS	Tetraetilortosilicato
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno

CAPITULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

Debido a las nuevas regulaciones ambientales en todo el mundo relativas a la disminución del contenido de contaminantes en los combustibles, la industria moderna de la refinación del petróleo ha desarrollado muchos esfuerzos para aumentar la eficiencia del proceso de hidrotratamiento (HDT) como lo son: la hidrodeshulfurización (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN), hidrodesharomatización (HDA), hidrodeshoxigenación (HDO), hidrodeshmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocrackeo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales (Hensen y col., 1997). Obteniendo así el desarrollo de nuevos catalizadores y/o modificando el proceso actual con el objetivo de disminuir la cantidad de azufre y nitrógeno presente en los combustibles (Gómez-Orozco y col. 2018; Sirous-Rezaei y col., 2018).

En la última década se ha hecho necesario incrementar significativamente la producción de combustibles fósiles limpios, con bajo contenido de azufre y contenido de nitrógeno, con el fin de cumplir con las nuevas legislaciones ambientales a nivel mundial, y así, disminuir la contaminación atmosférica en zonas urbanas causada por emisiones de CO, CO₂, NO_x y SO_x de fuentes móviles o estacionarias (Mendoza-Nieto y col. 2014).

La industria de refinación de petróleo generalmente emplea un proceso de HDT para eliminar heteroátomos (S, O y N), metales y aromáticos. Entre los procesos de HDT, la hidrodeshulfuración (HDS) se usa comúnmente para eliminar el azufre de una variedad de compuestos orgánicos presentes en diferentes fracciones de petróleo (Eijsbouts, Battiston, & Leerdam, 2008).

Por otro lado, el hidrotratamiento es una forma efectiva de mejorar los combustibles, que elimina el oxígeno a través de la hidrodeshoxigenación (HDO). Este proceso

consiste en el tratamiento con hidrógeno a alta presión en presencia de un catalizador, de modo que el oxígeno contenido en las moléculas orgánicas se extrae en forma de agua (Sankaranarayanan y col., 2020).

En la actualidad se han investigado diferentes catalizadores en reacciones de HDO para eliminar el átomo de oxígeno en las moléculas (Si, Zhang y col. 2017). Hasta ahora, los metales no nobles son altamente activos para reacciones que involucran hidrógeno (hidrogenación/deshidrogenación e hidrogenólisis). Recientemente, estos catalizadores han sido ampliamente utilizados para mejorar el bio-aceite. Debido a que la HDO catalizada por metales no nobles resulta económicamente viable (Si y col., 2017). Además de eliminar el oxígeno del bio-aceite la HDO puede convertir el bio-aceite en hidrocarburos monoaromáticos como benceno, tolueno y xilenos (BTX). Hasta ahora, los ácidos sólidos, especialmente las zeolitas, han sido ampliamente examinados como catalizadores para la conversión de oxigenados derivados de biomasa en hidrocarburos aromáticos. Los BTX tiene numerosas aplicaciones, por ejemplo, una de gran relevancia es en la industria de la construcción, es por eso que teniendo en cuenta la creciente demanda de productos BTX, así como el agotamiento de las reservas fósiles junto con las amenazas ambientales causadas por su utilización a gran escala, es vital buscar opciones para la producción sostenible y renovable de BTX.

Por otro lado, tenemos el desafío de desarrollar catalizadores con función de hidrogenación mejorada necesaria para la eliminación de azufre (S) de dibenzotiofenos sustituidos con alquilo altamente refractarios a través de ruta de la reacción de hidrogenación (Ballesteros-Plata y col. 2019). Las estrategias actuales para el diseño de nuevos catalizadores de HDS a menudo incluyen variaciones en la formulación de soporte, método de preparación del catalizador y formulación de fase activa (Rivera-Muñoz y col., 2015).

Los materiales de sílice mesoporosos se pueden usar como soporte del catalizador donde se puede depositar una fase activa en la superficie con propiedades estructurales y de textura del soporte asociadas a las propiedades catalíticas de la

fase activa formada en la superficie. Debido a sus características de textura porosa como alta área superficial específica y tamaño de poro regular, los materiales de sílice mesoporosos se han identificado como una alternativa para soportes de catalizadores sólidos con potenciales aplicaciones en muchos procesos industriales (Lebeau y col., 2019). Estos han sido sintetizado con éxito, logrando que una gran variedad de materiales mesoporosos obtengan estructuras y tamaños de poros controlados, morfologías sintonizables y diferentes composiciones de estructura (Song, Zhou, Duan, Zhao, & Chi, 2016).

Con base en lo anterior, en este trabajo de investigación se presenta el desarrollo de catalizadores para HDS y HDO a base de hierro y molibdeno (Fe/Mo) usados como fase activa soportados en SBA-15. La elección del hierro y molibdeno como metales de transición para formar la fase activa está relacionada con sus propiedades de transferencia de electrones la cual es importante en reacciones catalíticas, además de su relativo bajo costo comparado con otros metales de transición.

1.2 ANTECEDENTES

La producción de combustibles específicamente para transporte es un tema de gran interés para las industrias del petróleo y automotriz como para la comunidad científica. El objetivo es desarrollar combustibles con contenidos muy bajos de azufre de una manera económica, es por eso que es necesario desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores.

El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y estables son de las opciones más deseadas ya que con ello se puede mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos.

Para lograr este objetivo es necesario implementar métodos, entre ellos destaca la hidrodesulfuración, con este, se logra remover el azufre del petróleo crudo mediante el uso de catalizadores que nos permitirán lograr un combustible de calidad.

Este método ha sido ampliamente utilizado; tradicionalmente, los catalizadores bimetalicos basados en Mo/W, promovidos por Ni/Co y soportados en alúmina se utilizan en el proceso HDS. Estos catalizadores exhiben una alta actividad para eliminar el azufre de los compuestos de tiofeno y benzotiofeno, y algunos dibenzotiofenos no refractarios (Mendoza-Nieto y col., 2014).

Huirache-Acuña, R. y col. (2017) estudiaron el efecto de la relación atómica del molibdeno con wolframio ($\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{W})$) y la modificación del soporte con fósforo (P) sobre la actividad en la reacción de HDS. Como se esperaba, se encontró que el efecto de las relaciones atómicas $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{W})$ depende fuertemente de la estructura de la superficie del soporte; utilizando la misma relación atómica $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{W})$ (0,4), se observó la mejora de la actividad de HDS.

Por otro lado, Mendoza-Nieto y col., (2014) trabajó con níquel, molibdeno y wolframio en donde se sintetizaron dos series de catalizadores trimetalicos de NiMoW soportados sobre sílice SBA-15 y Alúmina (Al_2O_3) convencional con y sin la adición de ácido cítrico a las soluciones de impregnación.

Cuando se usó ácido cítrico en la preparación del catalizador, el pH de las soluciones de impregnación se ajustó a 1 o 9 para modificar las características de las especies precursoras de Ni, Mo y W presentes. El objetivo de este estudio fue investigar si la naturaleza del soporte influye en el efecto inducido por la adición de ácido cítrico a las soluciones de impregnación en la preparación del catalizador.

Lorenzut, Montini, Bevilacqua, & Fornasiero (2012) estudiaron el desarrollo de catalizadores heterogéneos bimetálicos basados en Hierro (Fe) y Molibdeno (Mo) para la descomposición del amoníaco. Las características estructurales/morfológicas de las fases activas de Fe_xMo_y depositadas sobre diferentes soportes fueron investigadas y correlacionadas con los rendimientos en la descomposición de amoníaco Fe (5% en peso) - Mo (5% en peso) sobre zirconio comercial y alúminas modificadas. Donde demostraron que los catalizadores bimetálicos demostraron una mayor actividad con respecto a los monometálicos con la misma carga de metal (10% en peso). Los mejores rendimientos se obtuvieron para una muestra bimetálica de $\text{Fe}_5\text{Mo}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificada con Al_2O_3 .

Otro trabajo de importancia en este tema es el realizado por Huang y col., (2009). En dicho trabajo se presenta la síntesis de catalizadores MoS_2 promovidos con Ni soportado en SBA-15. Los precursores se sintetizaron a partir de Mo que contenía azufre (tiomolibdato de amonio, ATM y tiomolibdato de tetrametil-amonio, TMATM) y un complejo de Ni (dietiltiocarbamato de níquel, NiDETC). Se examinó el comportamiento catalítico en la reacción de hidrodeshidrosulfuración (HDS) del dibenzotiofeno, demostrando que la naturaleza del complejo de tiomolibdato empleado muestra una influencia más fuerte en la morfología de MoS_2 y, en consecuencia, en la actividad HDS de DBT. Los catalizadores derivados de TMATM mostraron actividades de HDS más bajas en comparación con los catalizadores obtenidos de precursores de ATM debido probablemente a la presencia de estructuras de capa cerrada de MoS_2 que ofrecen una cantidad significativamente menor de sitios activos de HDS (sitios de borde).

Aunado a este, el trabajo publicado por Ausavasukhi, Huang, To, Sooknoi, & Resasco, 2012; Hubaut, Altafulla, Rives, & Scott (2007) en el cual sintetizaron alúmina y sulfuros mixtos soportados en carbón activado (FeMoS) como catalizadores de hidrotratamiento. Logrando demostrar que los sulfuros mixtos de Fe-Mo de tipo másico son catalizadores prometedores para el hidrotratamiento. Como pruebas catalíticas se utilizaron la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) y el hidrotratamiento de gasóleo de alto vacío (HVGO), realizados a presión atmosférica y alta presión respectivamente. Dependiendo del soporte se observa un efecto sinérgico importante.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno ha sido usada como herramienta para evaluar y clasificar la eficiencia de catalizadores para HDS. Sin embargo, las condiciones en las cuales se realiza no han sido estudiadas en detalle, así una gran variedad de condiciones tales como temperatura, presión, solvente, cantidad de catalizador y tipo de reactor son utilizadas, Mogica-Betancourt y col., (2012) muestra en la tabla Tabla 1 algunos ejemplos de procesos de HDS, así como sus catalizadores y su eficiencia de reacción.

Por otro lado el trabajo de Bezverkhyy, Afanasiev, Geantet, & Lacroix, (2010) es de relevancia debido al método de impregnación que aplicaron, en este realizaron la reducción de tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ con Hidrazina (N_2H_4) en solución acuosa. Determinando que de la suspensión de alúmina conduce a la formación de un MoS_2 altamente disperso soportado sobre la superficie de Al_2O_3 . En el modelo de reacción de desulfuración de tiofeno, estos catalizadores de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran un aumento lineal de la actividad catalítica en función del contenido de Mo hasta 22% en peso de molibdeno. Este método de preparación permite dispersar eficazmente cantidades de la fase de sulfuro activo sobre alúmina mucho más altas que las de los sistemas convencionales preparados por impregnación.

Tabla 1. Resumen de las condiciones típicas para la evaluación de catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Mogica-Betancourt y col., 2012)

(XDBT=conversión de DBT, k=constante de reacción, r=velocidad de reacción, DBT= dibenzotiofeno, BF= bifenil, CHB= ciclohexilbenceno)

Referencia	Catalizador	Actividad	Selectividad	Condiciones de reacción	Solvente
Wang y col. (2007)	NiW/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃ -HD	% x_{DBT} 58, 78	% BF, CHB 30.1, 27.9 40.8, 37.2	Reactor de lecho fijo, T= 300 °C, P= 4 MPa.	1% en peso de DBT en ciclohexano
Guevara-Lara y col. (2010)	NiMo/MgO- Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃	r(10 ⁻⁷ mol/g s), 26 24	(%) BF, CHB 95.7, 4.3 95.5, 4.5	Reactor de lecho fijo, T= 300°C, P= 30 bar.	0.37 mol/L de DBT en n-heptano
Torres-Mancera y col. (2006)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B	(%) X_{DBT} = 83	————	Reactor de lecho fijo, 0.1 g de catalizador, P= 5.5 MPa, T= 300°C	0.1 % en peso de DBT en n- decano
Hynaux y col. (2007)	MoC ₂ /carbon	k_{DDS} (10 ⁻³ mol/Ls) 9.3	k_{THDBT} , $k_{CHB+BCH}$ (s ⁻¹) 0.3, 20.4	Reactor de lecho fijo, T= 623 K, P= 5 MPa	300 ppm de DBT en n-hexadecano
Liu y col. (2010)	MoS ₂	(%) X_{DBT} 72	(%) BF, CHB, BCH, THDBT 47, 19, 4, 2	Reactor batch	1800 ppm de DBT en tolueno
Huirache- Acuña y col. (2006)	NiMoW-I NiMoW-R	k (10 ⁻⁷ mol/g s) 13 25	HID/DSD, 1.14, 1.26	Reactor batch, T= 350 °C, P= 490 Psi, 1 g de catalizador	5 % mol de DBT en decalina
Gutiérrez- Tinoco y col. (2006)	NiMo/SBA- 15-Ti NiMo/SBA- 15-Zr	(%) $X_{4,6DMDBT}$ 88 92	HID/DSD 9.8 10.0	Reactor batch P= 7.3 MPa T= 300°C	0.024 mol/l de 4,6 DMDBT en n-hexadecano

Por otro lado, las reacciones que tienen lugar en el proceso de HDO son termodinámicamente favorables y muy exotérmicas, pero no suelen producirse en ausencia de un catalizador, ya que necesitan elevadas temperaturas de reacción para que se lleven a cabo a una velocidad apreciable. Esto es debido a la gran estabilidad que posee la molécula de hidrógeno, la cual necesita la presencia de un catalizador capaz de adsorberla químicamente y que, posteriormente, debilite y rompa el enlace que une los dos átomos de hidrógeno. Adicionalmente, un sistema catalítico idóneo debería presentar una buena resistencia a la desactivación y una elevada eficacia en el proceso de eliminación de oxígeno.

Se han desarrollado numerosos sistemas catalíticos con diferentes fases activas y soportes para el proceso de HDO. Entre todos ellos, destacan, por su mayor actividad catalítica, los catalizadores basados en sulfuros metálicos (catalizadores

utilizados en la industria del refinado del petróleo), metales nobles y de transición, nitruros y carburos metálicos, y fosfuros metálicos. Como soportes se han utilizado un amplio rango de materiales (carbones, ZrO_2 , SiO_2 , MgO , zeolitas, etc) con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales (Wang y col., 2013).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los combustibles fósiles seguirán siendo considerados como una de las principales fuentes de energía, sobre todo en el transporte. Sin embargo, el petróleo crudo que se extrae actualmente contiene impurezas lo cual genera un combustible sucio y de baja calidad, además de que genera grandes cantidades de gases contaminantes durante la reacción de combustión.

La NOM-086 (2006) impone que la gasolina y diesel deben contener un máximo de 80 ppm de azufre (S). Para alcanzar esta concentración, los catalizadores usados en el proceso de hidrosulfuración (HDS) deben eliminar moléculas azufradas con baja reactividad, tales como: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6- dimetildibenzotiofeno.

Las crecientes demandas de combustibles fósiles, así como el crecimiento poblacional ha generado una explotación de los recursos energéticos cada vez más grande, lo que nos ha llevado a la necesidad mundial de generar productos de bajo impacto ambiental y sustentables que satisfagan la necesidad de la población sin afectar gravemente al medio ambiente.

De tal manera que la industria energética tiene que optar por alternativas más amigables con el medio ambiente. Entre las varias opciones que existen actualmente como alternativas, una que se destaca es el uso de biomasa, ya que está se encuentra en diferentes fuentes como lo son el maíz, soja, madera, etc. Todo esto disperso a lo largo del territorio, además es la única que a través de diferentes procesos es transformable en bio-combustible, es decir, que la biomasa transformada puede llegar a ser el sustituto de los combustibles fósiles. Sin

embargo, estos tienen la desventaja que cuentan con altas cantidades de oxígeno y agua, lo que dificulta su uso.

Afortunadamente, se ha investigado ampliamente esta área, de tal manera que existen diferentes métodos y técnicas para remover el agua y el oxígeno presente en los biocombustibles, entre estas técnicas está la Hidrodesoxigenación (HDO). Este método utiliza catalizadores para poder llevar a cabo su reacción, esa es la razón de porque es importante desarrollar mejores catalizadores para el hidrotratamiento. Enfocándose en lograr una mayor actividad catalítica, estabilidad térmica y mecánica, que logren producir combustibles limpios con bajos niveles de oxígeno. Dándole así una solución a esta problemática. Adicionalmente, mediante la HDO se pueden obtener hidrocarburos monoaromáticos, los cuales tienen un valor agregado ya que son de gran importancia en la industria química.

Debido a lo anterior es que se tiene la necesidad de desarrollar mejores catalizadores para reacciones de hidrotratamiento como la HDS y HDO. Por esta razón el desarrollar un catalizador basado en Fe/Mo soportado en SBA-15 y evaluar su desempeño en ambas reacciones permitirá generar nuevo conocimiento en el área de catálisis ambiental y demostrar su eficiencia para dichos procesos.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores de Fe/Mo soportados en SBA-15 y evaluar el efecto de la relación Fe/Mo en la remoción de azufre en la reacción de HDS de DBT y la remoción de oxígeno mediante la reacción de HDO en la molécula de guaiacol.

1.4.2. Objetivos particulares

- a) Sintetizar catalizadores de Fe/Mo soportados en SBA-15 a diferentes relaciones Fe/Mo utilizando un método hidrotermal.
- b) Estudiar las propiedades texturales, acidez superficial y estructurales de los catalizadores mediante las siguientes técnicas de caracterización:
 - Adsorción de nitrógeno,
 - Adsorción de piridina y su análisis FTIR
 - Difracción de rayos X (XRD).
- c) Evaluar los catalizadores con la finalidad de estudiar su actividad y selectividad en la remoción de azufre y oxígeno en las siguientes reacciones:
 - Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
 - Hidrodesoxigenación en moléculas de guaiacol.
- d) Establecer la relación funcional entre las propiedades fisicoquímicas del catalizador y sus propiedades catalíticas.

1.5 HIPÓTESIS

La incorporación de sulfuros de hierro (Fe) y molibdeno (Mo) como fase activa sobre la superficie del material de sílice mesoporosa (SBA-15) generará catalizadores con propiedades fisicoquímicas tales que serán capaces de remover el azufre en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de DBT, y por otro lado, el oxígeno en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de guaiacol.

CAPITULO II

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1. Combustibles Fósiles

La economía de un país en vías de desarrollo depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento de sus recursos naturales. El petróleo representa uno de los pilares más fuertes sobre los que se soporta la estructura económica de diferentes países petroleros; debido a eso, en estos países las actividades relacionadas con su explotación son de interés y objeto de investigación (Quintero y col., 2016).

El petróleo crudo que se extrae contiene cada vez más impurezas, a la vez que el mundo industrial demanda productos más ligeros y limpios, esto ha llevado a la necesidad de tratar la fracciones más pesadas del petróleo y por lo tanto intensificar en el estudio de los catalizadores más adecuados para esta nueva tecnología (Zanella-Specia, 2000).

Entre los productos que se obtienen de la destilación del petróleo crudo, tal vez el más importante desde el punto de vista económico es la gasolina debido a que es el combustible para transporte que más ampliamente es usado en nuestro país; sin embargo, su elaboración no es fácil debido a que para entregar el producto a los consumidores, es necesario el empleo de diversos y complicados procesos y tecnologías, con el fin de tener una mejor calidad en el producto para no empeorar la contaminación (Pantoja-Mayorga, 2010).

Hablando del producto gasolina, durante la combustión en el motor, se forman SO_3 y el SO_2 , y en la atmósfera, estos interaccionan con el agua contenida en las nubes y forman la lluvia ácida, además de contribuir al smog del ambiente, ocasionando daños en la vegetación, en los metales, la calidad del agua puede causar trastornos pulmonares permanentes, problemas respiratorios y daños en la visibilidad (Pantoja-Mayorga, 2010). Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos

destacan los óxidos de azufre. De forma general se puede observar el ciclo del azufre en el medio en la figura 1.



Figura 1. Ciclo del azufre (lifeder, 2020)

El azufre, es una parte natural del petróleo crudo del que se obtiene combustible diésel, es una de las principales causas de partículas y hollín en el diésel (Zhang y col., 2001; Zielinsk y col., 2001; Mariq y col., 2002). La tabla 2 resume los principales gases generados por los automotores y sus efectos, los cuales se clasifican según actúen a corto o largo (Rossini y et al., 2003).

Tabla 2. Muestra los principales gases contaminantes provenientes de los automotores y sus efectos (Rossini y col., 2009).

Especies	Tóxico	No Tóxico	Corto plazo	Largo plazo	Efectos
CO ₂		X		X	Efecto invernadero
CO	X		X		Efectos letales
NO _x	X		X	X	Generación de O ₃
Olefinas		X			Generación de O ₃
SO _x	X		X	X	Lluvia ácida
Benceno	X		X		Carcinogénico

La NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005 impone que la gasolina y Diesel deben contener un máximo de 80 ppm de S. Para alcanzar esta concentración, los catalizadores usados en el proceso de hidrotratamiento, específicamente hidrodesulfuración deben eliminar moléculas azufradas con baja reactividad, tales como: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6- dimetildibenzotiofeno (Mogica-Betancourt, Contreras-Valdez, & Guevara-Lara, 2012).

2.1.2. Biomasa como alternativa a los combustibles fósiles.

Durante las últimas décadas, los procesos de conversión de biomasa en combustibles de hidrocarburos han atraído mucha atención debido a la disminución de las reservas de petróleo crudo, la mayor demanda de combustibles en todo el mundo y las crecientes preocupaciones climáticas sobre el uso de portadores de energía basados en fósiles. A diferencia de las reservas de combustibles fósiles, la biomasa está indicada como un recurso de energía renovable abundante, sostenible y neutral en carbono para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos (Bykova y col., 2012).

La pirólisis de biomasa es considerada como una de las tecnologías más adecuadas para producir grandes cantidades de bio-aceite (es decir, 70-80% en peso total) (Chen y col., 2017).

La pirólisis rápida es un proceso de alta temperatura en el que la biomasa se calienta rápidamente en la ausencia de oxígeno. Como resultado se descompone para generar vapores, aerosoles y un poco de carbón. La producción de líquido requiere que el vapor generado tenga un tiempo de residencia menor de 1 segundo, ya que las reacciones secundarias deben ser minimizadas. Después se produce un enfriamiento y condensación, formándose un líquido de color marrón oscuro (González Rebollar, 2014). Existen diferentes fuentes de donde obtener biomasa, como lo es el maíz, cáscaras de frutas, conchas, algas, madera, entre otras que se han aplicado como materia prima (Park y col., 2019).

La biomasa en sí se puede dividir en tres categorías básicas, carbohidratos, lignina y grasas / aceites. Los carbohidratos incluyen principalmente fracciones de celulosa y hemicelulosa. Las grasas se componen principalmente de triglicéridos y ácidos grasos (Choudhary & Phillips, 2011). De estos polímeros, los polisacáridos de celulosa y hemicelulosa se han investigado ampliamente como materias primas para producir alcoholes, ácidos orgánicos debido a su oferta de procesabilidad y descomposición catalítica más fácil (Rim, Sun, Suh, Choi, & Ha, 2012).

En contraste, la lignina ha sido considerada como un subproducto de los procesos de conversión de biomasa lignocelulósica que ha ganado considerable interés en la investigación debido a sus beneficios. La lignina produce un compuesto aromático con numerosas unidades de oxígeno, como fenol, guaiacol, anisol, dimetoxifenol y sus derivados (Xu, Jiang, Li, & Sun, 2018).

Un esquema simple que muestra la producción de combustibles renovables de biomasa se proporciona en la figura 2.

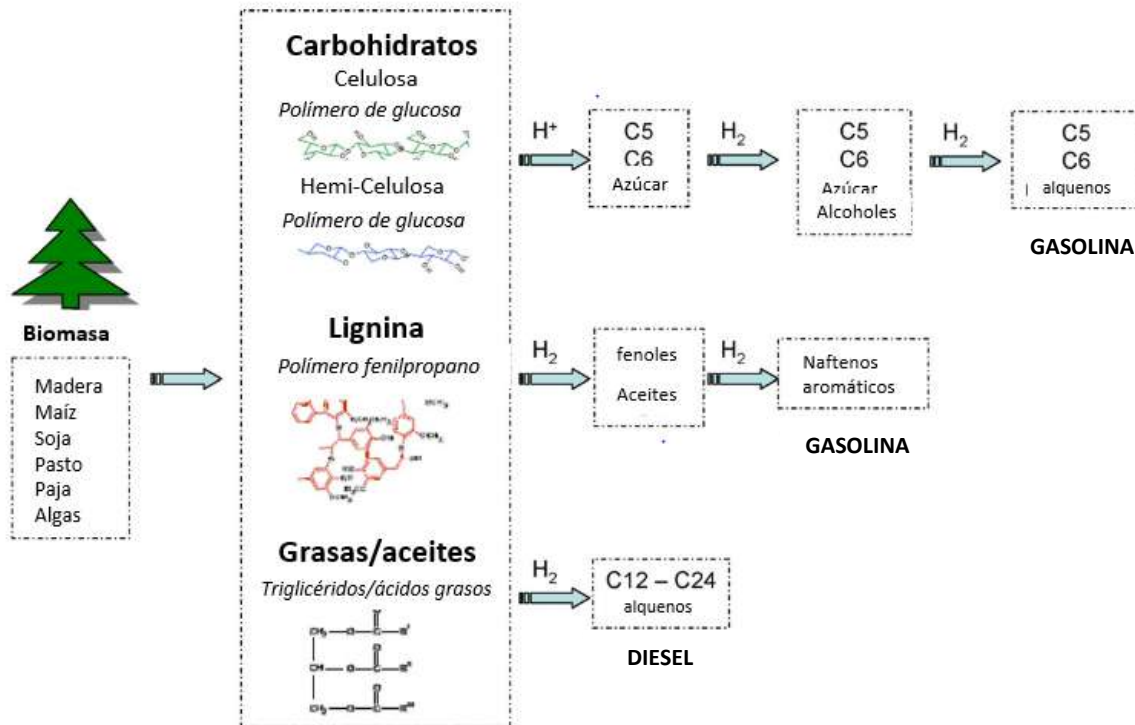


Figura 2. Productos obtenidos de la biomasa (Choudhary & Phillips, 2011)

2.1.3 Hidrotratamientos (HDT)

La dependencia de los combustibles fósiles se refiere principalmente a los crudos ligeros porque tienen múltiples ventajas en cuanto a sus propiedades, así como bajo contenido de impurezas (azufre, nitrógeno y metales pesados, baja viscosidad). Sin embargo, las reservas mundiales de este tipo de crudo se están agotando, generando una alarma global. Por tanto, es importante encontrar una alternativa para compensar la disponibilidad decreciente de crudos ligeros. Una posibilidad es emplear crudos pesados y extrapesados, pero el problema es que tienen un alto contenido de impurezas (Rayo y col., 2019).

El HDT se emplea en el procesamiento de diferentes corrientes de la refinería y los catalizadores respectivos se adecuan a dichos cortes. El objetivo del proceso es remover azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las diferentes fracciones del petróleo. Este proceso se utiliza para la obtención de diversos productos,

destacando los combustibles, desde gasolina, diésel, gas combustible, LPG, hasta el combustóleo, y algunos subproductos como el azufre presente como H_2S (Pantoja-Mayorga, 2010).

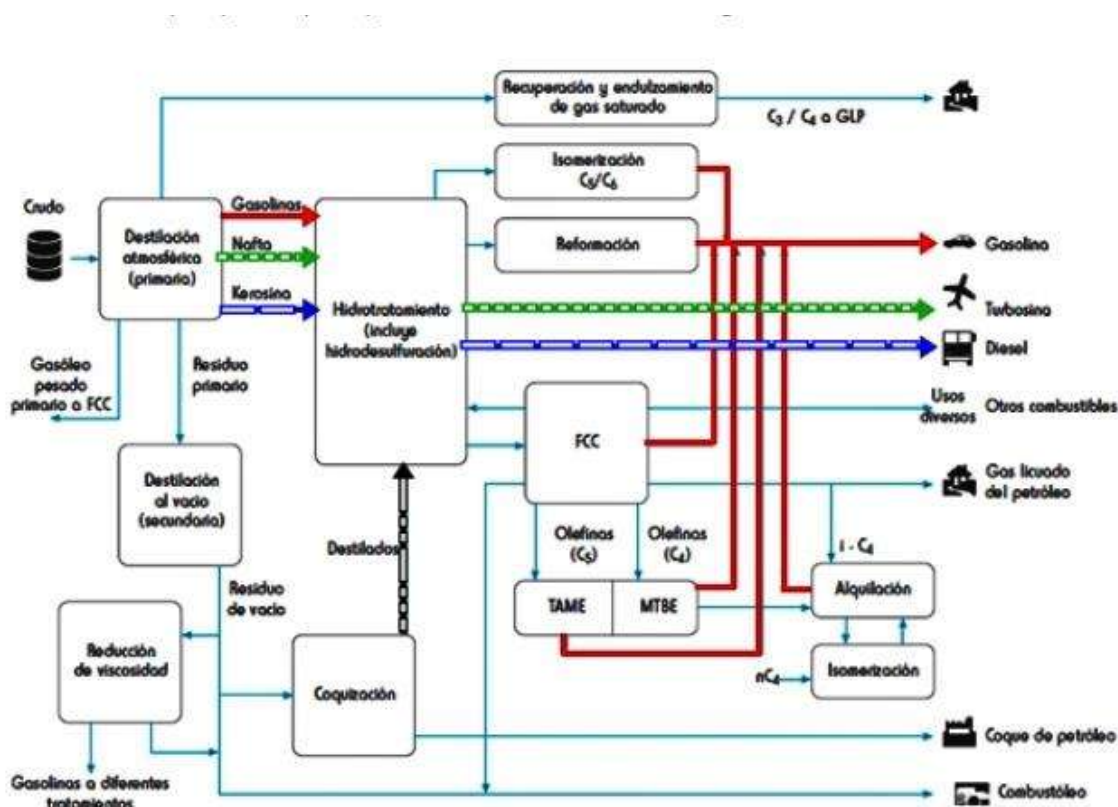


Figura 3. Esquema general de proceso de refinación (Pantoja-Mayorga, 2010)

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es una alternativa muy importante para la clarificación de petróleo crudo ya que, este proceso mejora considerablemente la calidad del producto final mediante reacciones catalíticas, como la hidrogenación (HYD) hidrogenólisis (HYG), hidrocrackeo (HYC) e hidrodesulfuración (HDS) como se muestra en la Figura 3. Aunado a esto, la normativa medioambiental actual y futura exige cada vez más las concentraciones mínimas de azufre y nitrógeno, ya que generan compuestos nocivos para el medio ambiente durante la combustión y reducen la eficiencia del combustible (Rayo y col., 2019; Valles, Sangasaeng, Martínez, Jongpatiwut, & Beltramone, 2019).

2.1.3.1 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es una reacción utilizada en el hidrotratamiento (HDT) de cortes del petróleo en presencia de hidrógeno y un catalizador, lográndose con esto, la remoción del H_2S , lo que produce, tanto la disminución de la corrosión de las tuberías y evita el envenenamiento de catalizadores de otros procesos y reduce las emisiones contaminantes que contribuyen a la lluvia ácida (Startsev, 1995).

Muchos catalizadores que son utilizados en el procesamiento de las fracciones del petróleo no pueden tolerar el azufre y/o metales presentes en el crudo, por lo cual, una gran parte de las corrientes de los derivados petrolíferos en una refinería deben ser sometidos a HDT para eliminar también los contaminantes metálicos (un proceso conocido como demetalación o desmetalación). De todo lo anterior, se puede apreciar la importancia de entender y controlar el comportamiento de la reacción de HDS, cuya intensidad varía en relación con las condiciones de reacción (Quintero y col., 2016).

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno ha sido usada como herramienta para evaluar y clasificar la eficiencia de catalizadores para HDS (Mogica-Betancourt y col., 2012). Es bien sabido que el rendimiento catalítico de los catalizadores para HDS puede modificarse cambiando la naturaleza de la fase activa o el soporte (Mendoza-Nieto y col., 2014).

Para mejorar la eliminación de compuesto azufrados que se procesan en la HDS, existen varias soluciones que van desde manipulaciones operacionales como modificación de parámetros del reactor, aumento de presión de hidrógeno, división del proceso en varias etapas o diseño de catalizadores más efectivos y selectivos a las condiciones convencionales de HDS. Para mejorar el catalizador de HDS se puede modificar uno o varios de sus componentes: fase activa, promotor, soporte o aditivo.

2.1.3.2 Hidrodesoxigenación (HDO)

Por otro lado, para utilizar el bio-aceite de pirólisis como combustible líquido en motores convencionales, es necesario realizar un procesamiento adicional. Entre

las rutas catalíticas para mejorar los bio-aceites de pirólisis, la *hidrodesoxigenación* (HDO) parece ser una de las más prometedoras. Este proceso catalítico utilizado para mejorar la calidad de los biocombustibles consiste en el tratamiento de bio-aceite en un reactor a temperaturas entre 250 y 450 °C con hidrógeno a alta presión (20-300 bar) en presencia de un catalizador, de modo que el oxígeno contenido en las moléculas orgánicas se extrae en forma de agua (Sankaranarayanan y col., 2020). El catalizador empleado desempeña un papel crítico en el mecanismo de HDO y la selectividad resultante de la reacción en la materia prima utilizada. En tales reacciones, se requiere una comprensión clara de los sitios catalíticamente activos y su interacción con los materiales de soporte para lograr catalizadores altamente activos, selectivos y estables que puedan usarse con un consumo mínimo de hidrógeno y en condiciones de reacción moderadas (Ngoc, Park, Lee, & Hyun, 2017).

2.1.4 Catalizadores para HDT

El catalizador juega un papel especial en el proceso catalítico de HDT, se requiere que los catalizadores logren la eliminación efectiva de aquellos componentes impuros dentro del crudo de petróleo, estos deben poseer características de resistencia al envenenamiento y conservar sus características en el tiempo para asegurar su durabilidad en el proceso de producción (Valles y col., 2019).

Los catalizadores basados en NiMo y CoMo son los más conocidos y utilizados. No obstante, los catalizadores deben diseñarse apropiadamente para que puedan usarse para poder procesar materias primas complejas y así obtener productos de alta calidad de manera efectiva (Rayo y col., 2019).

El catalizador más común para HDS son cristales de MoS₂ promovidos con Ni o Co y soportados en alúmina. De los estudios sobre catalizadores para HDS se encuentran las investigaciones sobre el comportamiento del catalizador de MoS₂ con Co y Ni como promotores donde se determina que existe una interacción química entre el promotor (Ni, Co) y los átomos del Mo, que permiten una buena

dispersión del promotor en la fase MoS_2 , dando como resultado la formación de una gran cantidad de sitios de CoMoS y NiMoS . La adición del promotor al catalizador no sólo cambia la actividad catalítica sino también la porosidad y la morfología del catalizador de MoS_2 (Pantoja-Mayorga, 2010; Quintero y col., 2016). En el caso de los catalizadores la alúmina ha sido uno de los principales soportes utilizado en la industria por sus interesantes características, como alta disponibilidad en el mercado, atractivo precio bajo, estabilidad química y térmica, y excelente alta superficie (Scheffer, Arnoldy, & Moulijn, 1988). Por otro lado, tenemos la SBA-15 y SBA-16 que se han destacado por sus excelentes propiedades, ya que, a diferencia de otros soportes mesoporosos, se sintetiza más fácilmente en grandes cantidades con un alto rendimiento constante. Además, su estructura fisicoquímica permite una alta dispersión de las partículas metálicas en el soporte. Entre otras ventajas, destaca por tener área superficial del orden de 600 a 1000 m^2/g (Ballesteros-Plata y col., 2019; Loricera y col., 2011).

Como se mencionó anteriormente, el Co es un componente del catalizador de hidrotratamiento típico $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y es activo para HDO (Yakovlev y col. 2009). Adicionalmente, el Fe ha sido citado como un promotor prometedor debido a su bajo costo, abundancia y efectividad en el rendimiento catalítico. En este sentido, se ha utilizado Fe/SiO_2 para la mejora en fase gaseosa del guaiacol como compuesto modelo para estudiar la capacidad del Fe para romper enlaces hidroxilo y metoxilo en anillos aromáticos (Olcese y col. 2013).

2.1.5 Técnicas de caracterización

2.1.5.1 Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a -196.15°C (77 K).

Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de

adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten. Las isothermas de adsorción, mayoritariamente se pueden agrupar en 5 tipos diferentes como se muestra a continuación en la Figura 4 y se describen más adelante (Energy & commence, 2020).

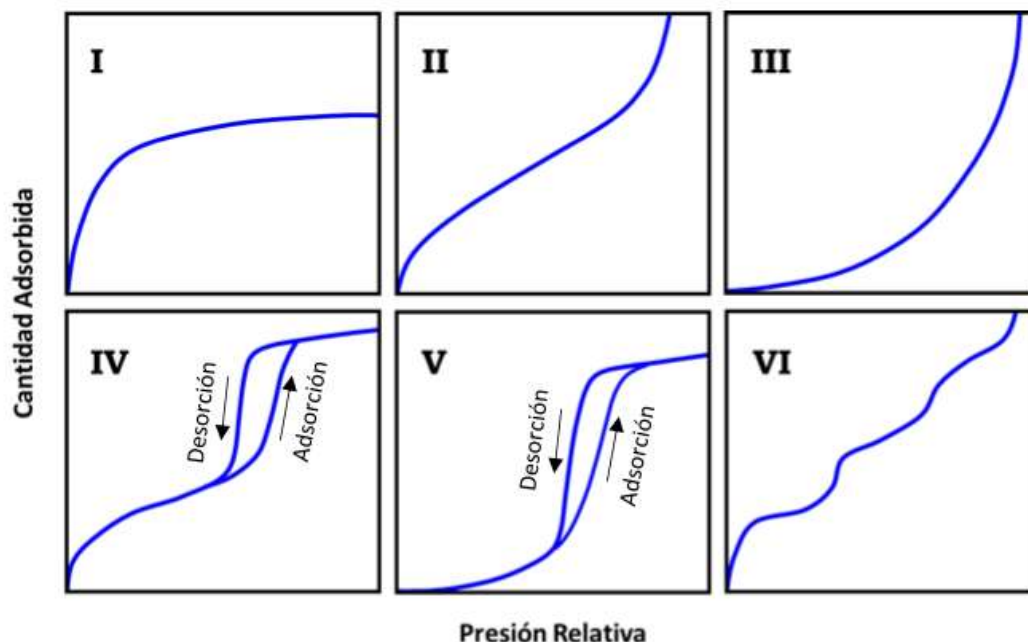


Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción y desorción (Energy & commence, 2020).

- La isoterma del tipo I es característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.
- La isoterma del tipo II la presentan los sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma del tipo III nos indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbatoadsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa.

- La isoterma del tipo IV se asocia con la condensación capilar en los mesoporosos, indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas, mientras que en su comienzo se parece a la isoterma III.
- La isoterma del tipo V se parece a la del tipo III pero nos indica la existencia de mesoporos en el sólido.
- La isoterma del tipo VI o isoterma escalonada es la menos común de todas las isoterma. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema

La presencia de histéresis entre adsorción y desorción es característico de las isotermas del tipo IV y V. Existen cinco tipos de histéresis según De Boer. Cada tipo de histéresis se relaciona con una forma particular de poro.

2.1.5.2 Adsorción de piridina y su análisis FTIR

La espectroscopia infrarroja tiene un gran potencial para investigaciones de interacciones intermoleculares y se ha probado como uno de los métodos más útiles para las interacciones ácido – base en la superficie de sólidos. La superficie de un catalizador ácido puede estar constituida por sitios próticos (Brönsted) y apróticos (Lewis), relacionados con grupos hidroxilos (OHs) y cationes superficiales, respectivamente. Una molécula de prueba interacciona con los grupos hidroxilos mediante enlaces de hidrógeno y la transferencia protónica puede ocurrir si la afinidad protónica de la base es suficientemente alta y el grupo hidroxilo es suficientemente ácido; en el caso de los sitios Lewis, la base formará un aducto ácido – base (Busca, G. 1999).

Las especies de tipo I (PyL) muestra la interacción Lewis típica donde la base se coordina en sitios ácidos Lewis en la superficie del sólido (M); las especies del tipo II (Py) son producto de interacciones ácido – base muy débiles resultando únicamente en un enlace de hidrógeno; las especies de tipo IV (PyB o PyH⁺) muestran la verdadera interacción ácido Brönsted – base, con transferencia del

protón ácido del grupo OH a la base, resultando en su protonación y formación de su ácido conjugado. El tipo III (PyH) es intermedio entre el II y el IV, como producto de una transferencia parcial del protón, formando un enlace de hidrógeno simétrico. Las especies de tipo V son menos frecuentes en catalizadores sólidos, y se ha propuesto su formación de la interacción de bases con zeolitas protónicas (Helmut, K. 2008).

2.1.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

Una forma de producir rayos X es acelerando electrones desde un cátodo, por medio de alto voltaje y hacerlos incidir sobre un blanco metálico (ánodo). Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los electrones de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X. El haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual, junto con los elementos electrónicos mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador. De esta manera se obtienen las cuentas de pulso que conforman el patrón de difracción de una muestra en polvo (IPICYT, 2015).

CAPITULO III

3.1 METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de catalizadores Fe/Mo soportados en SBA-15

3.1.1. Síntesis de tiomolibdato de amonio (TMA) $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$

En una síntesis típica se agrega una cantidad de 7.93 g de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se disuelve en 38 ml de agua. Posteriormente, a temperatura ambiente, se adiciona un exceso de solución acuosa de sulfuro de amonio equivalente a 150 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, a la solución de molibdato de amonio. La solución se tornará a un color rojo-oscuro y se calienta a 60°C. Después de 30 minutos, la solución se enfría sin agitar y se mantiene a esa temperatura por 3 horas dándose la precipitación de los cristales rojizos de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Por último, los cristales se filtran y son lavados varias veces con acetona, para posteriormente ser secados a 70°C.

3.1.2 Síntesis del soporte mesoporoso de óxido de sílicio (SBA-15)

La síntesis del soporte catalítico SBA-15 se realizó con el procedimiento descrito por Flodström y Alfredsson (Flodström K., & Alfredsson V., 2003). Los copolímeros tribloque Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, BASF) se usaron como tensoactivos para organizar la sílice en estructuras hexagonales 2D (SBA-15). En esta síntesis, el surfactante se disuelve en una solución acuosa de 150 ml de ácido clorhídrico (HCl) 2M con agitación, después se añade a la solución la cantidad requerida de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), como fuente de sílice a 25 °C y se mantiene en condiciones de agitación durante 24 h. La mezcla se transfiere a un recipiente de polipropileno para posteriormente calentar a 90 °C durante 24 h. El sólido obtenido se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 110 °C durante 18 h. La parte orgánica se elimina mediante calcinación a 550 °C durante 6 h.

3.1.3. Preparación del catalizador

La preparación de los catalizadores se realizó mediante una síntesis hidrotermal, la cual fue descrita por Bezverkhyy, Afanasiev, & Lacroix, (2005). Para obtener los catalizadores se utilizó 0.32 ml de Hidrazina (N_2H_4) disuelta en 6 mL de agua desionizada como agente reductor y ácido clorhídrico (HCl) para conseguir un pH de 4 (o inferior). Posteriormente, una segunda solución de $(NH_4)_2MoS_4$ y $Fe(NO_3)_3$ se disuelve en 12 ml de agua, para después mezclar ambas soluciones y nivelarlas a un volumen aproximado de 40 ml, una vez mezclado, se le añade el SBA-15 y la mezcla es calentada a 85 °C y mantenida en agitación por 2 h. Para obtener el catalizador en la síntesis hidrotermal previamente descrita se utilizaron diferentes porcentajes de Fe y Mo lo cuales se describen en la tabla 3:

Tabla 3. Porcentajes utilizados en la preparación del catalizador

Fe (%)	Mo (%)	SBA-15 (%)
0	15	85
1	15	84
2	15	83
3	15	82

Como precursor del Hierro (Fe) se utilizó nitrato de hierro $[Fe(NO_3)_3]$ y para el molibdeno (Mo) se utilizó el Tiomolibdato de amonio $[(NH_4)_2MoS_4]$.

Para determinar las cantidades a utilizar se utilizaron los cálculos descritos en el Anexo 1, de donde obtuvimos los siguientes resultados para **1 gramo de catalizador** (tabla 4).

Tabla 4. Cantidades utilizadas en la preparación del catalizador

Fe (g)	Mo (g)	SBA-15 (g)
0	0.407	0.85
0.043	0.407	0.84
0.080	0.407	0.83
0.130	0.407	0.82

Tabla 5. Nomenclatura de catalizadores obtenidos

Catalizadores
1. Mo/SBA-15
2. Fe _(1%) Mo/SBA-15
3. Fe _(2%) Mo/SBA-15
4. Fe _(3%) Mo/SBA-15

3.1.4 Evaluación catalítica

La medición de actividad catalítica para las reacciones de HDS y HDO se realizó en un reactor tipo “batch”.

Para la reacción de HDS de DBT, se prepara una solución de 150 ml de DBT/decalina al 5% vol de DBT, además de 0.5 g de catalizador. Se incorpora gas hidrógeno a una presión de 100 psi. Se inicia a temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 350 °C y una presión de 490 psi. El avance de reacción se monitoreó durante 5 h en las cuales se fueron tomando muestras desde el momento de iniciar la operación del reactor, al alcanzar la temperatura de 350 °C y posteriormente en intervalos de 30 minutos. Los productos fueron analizados en un cromatógrafo de gases provisto de un automuestreador y una columna empacada de 10-ft de longitud y 0.125” de diámetro, conteniendo 3% OV-17 como fase activa para la separación en Chromosorb WAW 80/100. Los productos principales de la reacción fueron el bifenil (BF) a través de la trayectoria de desulfurización directa (DSD), y el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la trayectoria de hidrogenación (HID). Puesto que las trayectorias son paralelas, la selectividad se calcula por medio de la ecuación:

$$\text{HID/DSD} = ([\text{CHB}] + [\text{THDBT}]) / [\text{BF}]$$

La reacción de hidrodesoxigenación para la molécula de guaiacol fueron realizadas en un reactor tipo batch a una temperatura de 300°C y una presión de 5.0 MPa

CAPITULO IV.

4.1 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura de los catalizadores, tales como el área específica, volumen de poro y el diámetro promedio de poros, se determinaron por el método de fisisorción de nitrógeno. En la Figura 5 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de los diferentes catalizadores.

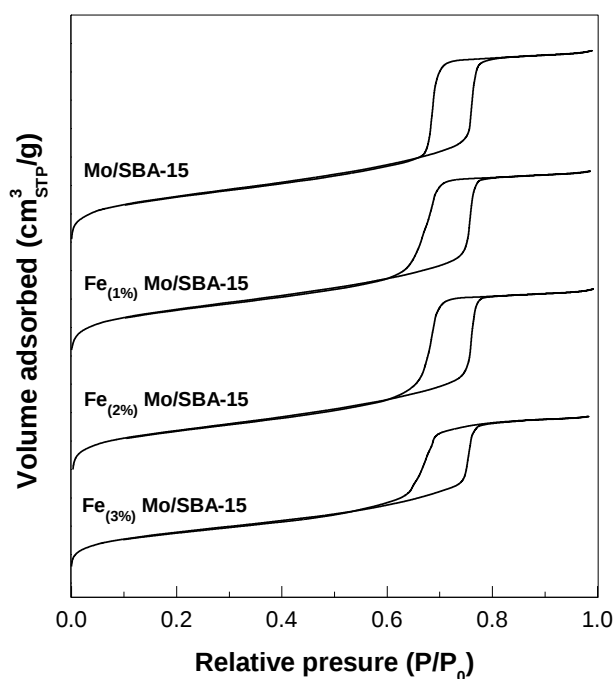


Figura 5. Isothermas de adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción de N₂ observadas son de **Tipo IV**. Este tipo de isoterma es característica por un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, es decir, que posee una máxima extensión de la adsorción producida antes de la

alcanzar la presión de saturación. Además de tener una condensación capilar dando lugar a un ciclo de histéresis. Dicha histéresis aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción asociada normalmente con la condensación capilar en la estructura.

Estas características mencionadas anteriormente nos demuestran que al tratarse de un Tipo IV con la histéresis de acuerdo con la IUPAC, estamos trabajando con un material **mesoporoso**, debido a la adsorción y desorción de los poros en las multicapas. Sin embargo, podemos observar cómo conforme se añadía el hierro en nuestro catalizador la cantidad de volumen de N₂ adsorbido va disminuyendo, de manera que podemos constarlo en los valores determinados en la tabla 6. Donde observamos que tanto el volumen de poro y el diámetro de poro se vio afectado al añadir el hierro, lo anterior podría relacionarse con poros que fueron obstruidos por la incorporación del hierro y molibdeno en la entrada e interior de los canales de la SBA-15.

Tabla 6. Valores cuantitativos de la Fisisorción de nitrógeno.

Catalysts	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
Mo/SBA-15	697	1.14	6.4
Fe _(1%) Mo/SBA-15	657	1.09	6.4
Fe _(2%) Mo/SBA-15	605	0.96	6.2
Fe _(3%) Mo/SBA-15	506	0.79	5.8

4.1.2 Adsorción de piridina y análisis FTIR

Los espectros FTIR de adsorción de piridina (Figura 6) se realizaron a los cuatro materiales. Los espectros fueron obtenidos para identificar los tipos de sitios ácidos presentes y su fuerza. Todos los materiales presentan una banda a 1625 cm⁻¹ la cual corresponde a sitios Lewis. Se observa una mayor intensidad de esta banda cuando tenemos el hierro presente en el porcentaje más alto. Este mismo comportamiento se observa en la banda observada a 1450 cm⁻¹ de tal manera que

se puede concluir que a mayor cantidad de hierro tenemos mayor cantidad de sitios ácidos tipo Lewis. Por otro lado, la banda a 1485 cm^{-1} nos indica la presencia de sitios Brönsted + Lewis. Adicionalmente, se observa la presencia de la banda a 1549 cm^{-1} que muestra la presencia de sitios Brönsted. Es importante mencionar que a mayor cantidad de Fe se observa un incremento en la acidez independientemente del tipo de sitios ácidos.

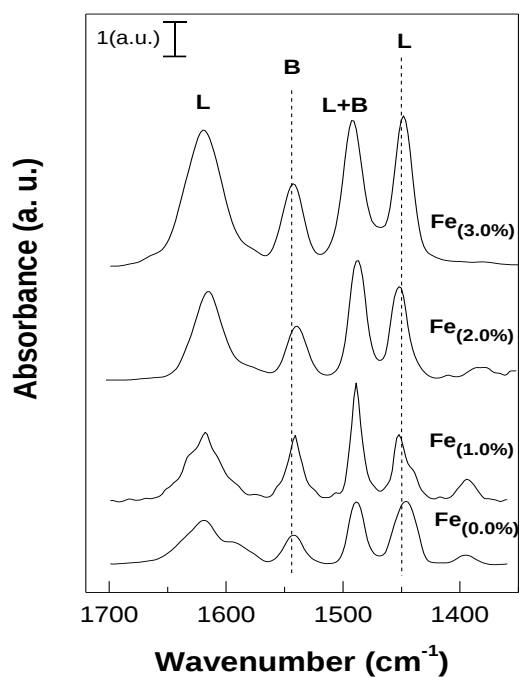


Figura 6. Espectros FTIR – piridina

4.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Mediante difracción de rayos X de bajo ángulo, se confirmó que se mantiene el arreglo hexagonal de los poros de la SBA-15 al incorporar los precursores de Fe y Mo en el soporte catalítico. En la Figura 7 se observa tres picos de reflexión, en $2\theta = 0.97^\circ$, 1.6° y 1.8° , correspondientes a los planos (100), (110) y (200) de una simetría hexagonal $p6mm$ del arreglo mesoporoso. Por otro lado, se observa que a mayor concentración de Fe (3%) se observa un decremento en la intensidad de la señal, lo que podría estar relacionado con la obstrucción de los poros en el soporte catalítico conforme se incrementa el metal promotor. Lo anterior se corrobora con los resultados de fisisorción de N_2

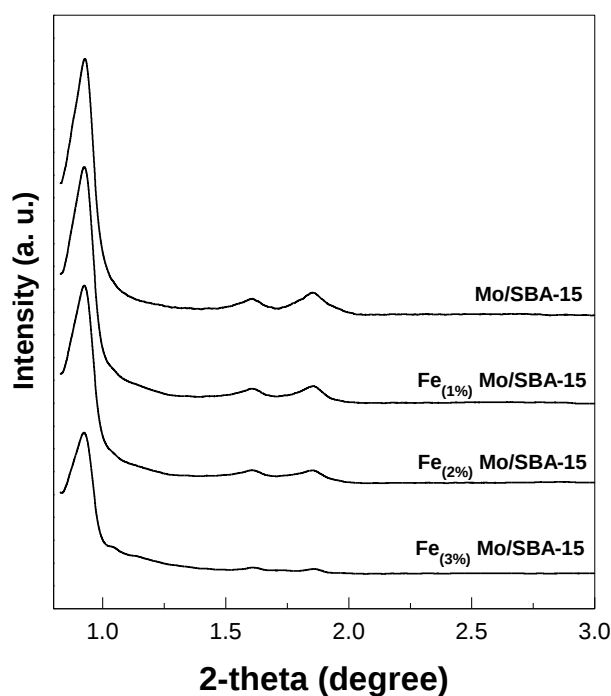


Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de ángulo bajo de catalizadores FeMo/SBA-15

Debido a que la SBA-15 es una sílice mesoporosa, podemos observar en la Figura 8 que es completamente amorfa, es decir, que no genera señal alguna de fases cristalinas por medio de la técnica de difracción de rayos X. También podemos observar que no se generó en el difractograma señales de estructuras cristalinas de molibdeno o hierro por lo que se puede deducir que hay una alta y adecuada dispersión de las fases activas, lo cual indica que la fase activa fue incorporada debidamente en la matriz de los soportes. Por otro lado, Los patrones de difracción de rayos X de todos los catalizadores muestran una señal amplia entre $20^\circ = 2\theta$, que se atribuye a la sílice amorfa del soporte SBA-15.

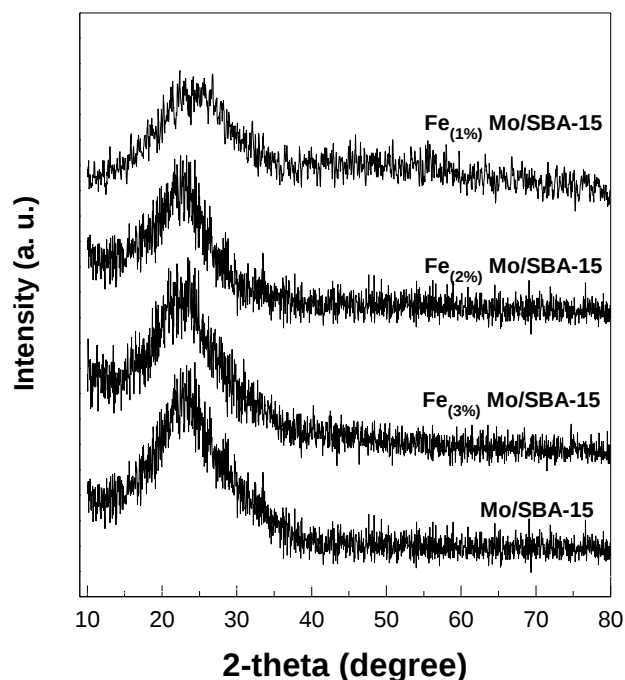


Figura 8. Patrones de difracción de los catalizadores FeMo/SBA-15

4.1.4 Reacción de HDO de guaiacol

En la Figura 9. Se presenta un esquema donde se pueden observar las trayectorias de reacción de la obtención de productos y subproductos de la reacción de HDO de guaiacol. A partir de la molécula de guaiacol se obtienen los productos: crisol, catenol y fenol. Siendo el anisol al igual que el catenol precursores del fenol, sin embargo, se puede observar la obtención de tolueno a partir del crisol, por su parte el catecol nos permite la obtención de ciclohexanos.

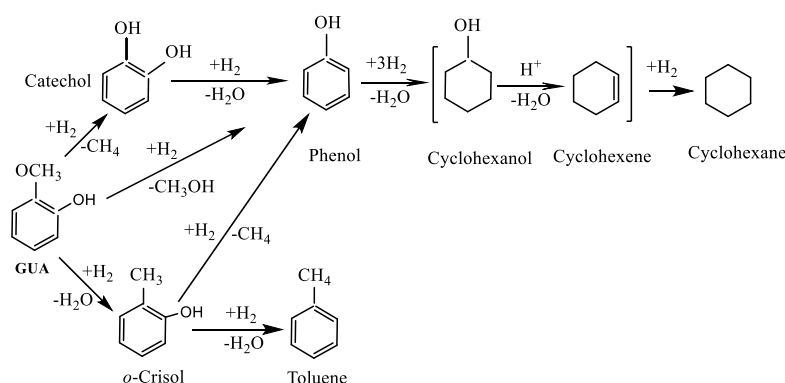


Figura 9. Esquema de trayectorias de reacción de HDO de la molécula de guaiacol.

La reacción de hidródesoxigenación para la molécula de guaiacol fueron realizadas en un reactor tipo batch a una temperatura de 300°C y una presión de 5.0 MPa. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Actividad y selectividad catalítica en reacción de HDO de guaiacol (batch reactor, T=300 °C, P=5.0 MPa)

Catalizador	Valor inicial	DO ^a	S _(phenol/catechol)
	[$\times 10^6 \text{ mol}_{\text{GUA}} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$]		
Mo/SBA-15	1.1	0.0	0.3
Fe(1%)Mo/SBA-15	1.5	0.8	0.5

Fe(2%)Mo/SBA-15	2.8	4.6	1.9
Fe(3%)Mo/SBA-15	5.1	9.6	3.3

Rendimientos de productos desoxigenantes (se incluyen tolueno y ciclohexano). La selectividad (%) hacia fenol y catecol determinada al 25% de conversión de guaiacol según la siguiente ecuación: $S\% = \frac{X_i}{X_{GUA}} * 100$; Dónde X_i es el porcentaje de fenol o catecol, y X_{GUA} Es la conversión de guaiacol.

En el caso de la actividad catalítica, el catalizador que tuvo mejor resultado respecto a la velocidad de reacción fue Fe(3%)Mo/SBA-15 , ya que como se observa los catalizadores con menor cantidad de Fe presentan una relativa baja velocidad, además, se puede evidenciar que la velocidad va aumentando conforme tenemos más presencia de Fe en nuestro catalizador. Con respecto a la conversión de guaiacol en porcentaje de fenol o catecol sigue presentando la mayor selectividad hacia la formación de fenol el catalizador Fe(3%)Mo/SBA-15. Es así, como podemos determinar que en la estructura del catalizador para la reacción de HDO la presencia de una mayor cantidad de hierro representa una mejora en la velocidad de reacción y en la selectividad.

4.1.5 Reacción de HDO de guaiacol y HDS de DBT

Por otro lado en la Tabla 8, podemos ver la pérdida de la actividad en la reacción de HDO esto en presencia de DBT, observando de igual manera que el catalizador Fe(3%)Mo/SBA-15 tiene la menor pérdida, y a su vez, en comparación con los otros catalizadores presenta la mayor velocidad de reacción.

Tabla 8. Actividad y selectividad catalítica en reacciones de HDO de GUA en presencia de DBT (batch reactor, T=300 °C, P=5.0 MPa)

Catalizador	Valor inicial [$\times 10^6 \text{ mol}_{GUA} \times \text{g}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Pérdida de actividad de HDO (%)	DO _a	S _(phenol/catechol)
Fe(1%)Mo/SBA-15	0.9	40	0.0	0.2

Fe _(2%) Mo/SBA-15	1.8	36	2.1	0.4
Fe _(3%) Mo/SBA-15	4.7	8	8.3	2.8

Sin embargo, basándonos en la literatura descrita en la tabla de Mogica-Betancourt y col., (2012) podemos observar que las velocidades de reacción presentadas en las tablas anteriores son valores aceptables. De tal manera que podemos determinar que a mayor presencia de Fe en nuestro catalizador mejores resultados se obtuvieron en esta reacción de HDO+HDS.

4.1.6 Reacción de HDS de DBT

Mediante la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), se analizó la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores. El análisis fue realizado en un reactor tipo batch a 300°C y 5MPa.

Los productos y subproductos después de la conversión de DBT son el bifenil (BF) como producto de la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los productos dicitclohexilo (DCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de hidrogenación (HID).

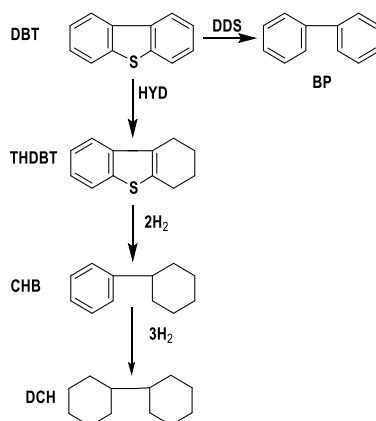


Figura 10. Trayectorias de reacción para la HDS de DBT.

Para el caso de la selectividad (tabla 9), se puede observar que los catalizadores Mo/SBA-15 y Fe_(1%)Mo/SBA-15 presentan una mayor selectividad hacia la trayectoria de desulfuración directa (DSD). Este comportamiento podría estar relacionado con la estructura y morfología de los materiales, pero principalmente con la acidez de los catalizadores.

Tabla 9. Selectividad tomada al 20% de conversión y relación HID/DSD

Catalizador	Selectividad (%)				
	BF	CHB	DCH	THDBT	HID/DSD
Mo/SBA-15	96.1	1.2	2.7	0.0	0.04
Fe _(1%) Mo/SBA-15	94.5	2.1	2.9	0.5	0.06
Fe _(2%) Mo/SBA-15	93.0	2.7	3.2	1.1	0.08
Fe _(3%) Mo/SBA-15	90.2	3.9	4.3	1.6	0.11

Con respecto a la actividad catalítica, los catalizadores que mostraron una mayor actividad en la reacción de HDS de DBT fueron el Fe_(2%)Mo/SBA-15 y Fe_(3%)Mo/SBA-15, por otro lado, el Fe_(1%)Mo/SBA-15 y el Mo/SBA-15 no mostraron una alta conversión al mismo tiempo de reacción, comparada con sus contrapartes. Todos los catalizadores muestran preferencia hacia la trayectoria de desulfuración directa, sin embargo la mayor concentración de Fe provoca un ligero incremento en la relación HID/DSD. En todos los catalizadores, se obtuvieron cantidades menores de ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DBH); y cantidades mínimas de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), lo que indica un bajo poder hidrogenante.

Como se puede observar en la tabla 10, la tendencia de la actividad catalítica es: Fe_(3%)Mo/SBA-15 > Fe_(2%)Mo/SBA-15 > Fe_(1%)Mo/SBA-15 > Mo/SBA-15. Este comportamiento no puede correlacionarse con los resultados de las propiedades texturales y estructurales, debido a que a mayor área superficial específica se observa un decremento en actividad catalítica. Por lo anterior, las propiedades que podrían tener un mayor efecto en la formación de sitios activos para la reacción de

HDS (e inclusive de HDO) podrían estar relacionadas con una mayor cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis, Bronsted y combinación de sitios Lewis+Bronsted.

Tabla 10. Conversión de DBT a 5 horas de reacción y velocidad de reacción inicial

Catalizador	Conversión DBT (%)	k x10⁷ (mol g⁻¹ s⁻¹)
Mo/SBA-15	21.2	7.4
Fe _(1%) Mo/SBA-15	24.3	8.6
Fe _(2%) Mo/SBA-15	30.7	11.2
Fe _(3%) Mo/SBA-15	41.1	19.8

CAPITULO V

5.1 CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que la hipótesis establecida fue válida, debido a que los catalizadores FeMo/SBA-15 presentaron propiedades fisicoquímicas y catalíticas adecuadas para utilizarse en reacciones de HDO de guaiacol y HDS de DBT.
2. Para ambas reacciones (HDO y HDS) la presencia de una mayor cantidad de hierro representa una mejora en la velocidad de reacción y en la selectividad. Dicho comportamiento podría estar relacionado con una mayor cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis, Bronsted y combinación de sitios Lewis+Bronsted observado mediante la técnica de adsorción de piridina.
3. Con respecto a la selectividad se observa la presencia de una mayor formación de fenol conforme se incrementa la cantidad de hierro en las reacciones de HDO y HDO + HDS. Por otro lado, la formación de bifenilo es mayor con respecto al THDBT, DCH y CHB para todos los catalizadores en la reacción de HDS de DBT. Sin embargo, se observa un ligero efecto hidrogenante a mayor cantidad de Fe en la estructura.

REFERENCIAS

- Asenjo, M. B. (2007). *Estudio mediante microbalanza de cristal de cuarzo del crecimiento en disolución acuosa de láminas delgadas semiconductoras*.
- Ausavasukhi, A., Huang, Y., To, A. T., Sooknoi, T., & Resasco, D. E. (2012). Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts, *290*, 90–100.
- Ballesteros-Plata, D., Infantes-Molina, A., & Rodríguez-Castellón, E. (2019). Applied Catalysis A , General Study of bifunctionality of Pt / SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction : Addition of Mo or use of an acidic support. *Applied Catalysis A, General*, *580*(April), 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.002>
- Bezverkhyy, I., Afanasiev, P., Geantet, C., & Lacroix, M. (2010). Highly Active (Co) MoS₂/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared in Aqueous Solution, *497*(2001), 495–497. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3409>
- Castro, Mercedes. (8 de diciembre de 2020). Ciclo del azufre. Lifeder. Recuperado de <https://www.lifeder.com/ciclo-azufre/>.
- Choudhary, T. V., & Phillips, C. B. (2011). Applied Catalysis A : General Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. “*Applied Catalysis A, General*,” *397*(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.025>
- Eijsbouts, S., Battiston, A. A., & Leerdam, G. C. Van. (2008). Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management, *130*, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.112>
- Energy & Commerce, (8 de Octubre de 2020). Importancia de la caracterización de los fenómenos de adsorción y desorción. Recuperado de <https://energyandcommerce.com.mx/adsorcion-y-desorcion-tecnico/>
- Flodström, K., & Alfredsson, V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, *59*(2-3), 167–176. doi:10.1016/s1387-1811(03)00308-1
- Gómez-Orozco, S. Y., Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Rivera-Muñoz, E. M. (2018). Characterizations and HDS performances of sulfided NiMoW catalysts supported on mesoporous titania-modified SBA-15, *305*(April 2017), 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.009>
- G. Busca. «The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.5 (1999), págs. 723-736. ISSN: 14639076. DOI: 10 . 1039/a808366e.

- Helmut Knözinger. «Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity». En: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ed. por G. Ertl y col. 2nd. John Wiley & Sons, 2008, págs. 1135-1163. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/9783527610044.
- Huang, Z.-D., Bench, W., Kienle, L., Fuentes, S., Alonso, G., & Ornelas, C. (2009). SBA-15 as Support for Ni–MoS₂ HDS Catalysts Derived from Sulfur- containing Molybdenum and Nickel Complexes in the Reaction of HDS of DBT : SBA-15 as Support for Ni – MoS₂ HDS Catalysts Derived from Sulfur-containing Molybdenum and Nickel Complexes in. *Springer Science*, (November), 132–141. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9656-5>
- Hubaut, R., Altafulla, J., Rives, A., & Scott, C. (2007). Characterization and HDS activities of mixed Fe – Mo sulphides supported on alumina and carbon. *Science Direct*, 86, 743–749. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.012>
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E. M., Guil-López, R., & Fierro, J. L. G. (2017). Characterization and HDS activity of sulfided CoMoW/SBA-16 catalysts: Effects of P addition and Mo/(Mo+W) ratio, 198, 145–158. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.042>
- IPICYT. (2015). *Manual de Operación del difractómetro de rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS*.
- Lebeau, B., Bonne, M., Comparot, J. D., Rousseau, J., Michelin, L., Blin, J. L., & Brunet, S. (2019). HDS of 4 , 6-dimethyldibenzothiophene over CoMoS supported mesoporous, (February). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.052>
- Lorenzut, B., Montini, T., Bevilacqua, M., & Fornasiero, P. (2012). Applied Catalysis B: Environmental FeMo-based catalysts for H₂ production by NH₃ decomposition. *“Applied Catalysis B, Environmental,”* 125, 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.011>
- Loricera, C. V., Pawelec, B., Infantes-Molina, A., Álvarez-Galván, M. C., Huirache-Acuña, R., Nava, R., & Fierro, J. L. G. (2011). Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts. *Catalysis Today*, 172(1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.037>
- Mendoza-Nieto, J. A., Robles-Méndez, F., & Klimova, T. E. (2014). catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. *Catalysis Today*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.002>
- Mogica-Betancourt, J. ., Contreras-Valdez, Z., & Guevara-Lara, A. (2012). EFECTOS DEL SOLVENTE Y DE INHIBICIÓN DE LA QUINOLINA EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(3), 447–453.
- Muñoz-Guerra, S. (1991). Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímero. *Universidad Politécnica de Catalunya*, XI, 161–172.

- Ngoc, T., Park, Y., Lee, I., & Hyun, C. (2017). Applied Catalysis A , General Enhancement of CeO bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides. *Applied Catalysis A, General*, 544(December 2016), 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.029>
- Olcese, A.D.R.N., Francois, J., Bettahar, M.M., Petitjean, D. (2013). “Hydrodeoxygenation of Guaiacol, A Surrogate of Lignin Pyrolysis Vapors, Over Iron Based Catalysts: Kinetics and Modeling of the Lignin to Aromatics Integrated Process”, *Energy and Fuels* Vol. 27, pp. 975-984.
- Pantoja-Mayorga, L. E. (2010). *Hidrodeshulfuración selectiva de la gasolina: Desarrollo de un método de evaluación catalítica con gasolina sintética*.
- Quintero, M., Perez, M., Imbert, F., Rodriguez, P., Marlín, V., Lugoa, C., & Brito, J. (2016). Hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores MoNi soportados. *Ciencia Ingeniería*, 37.
- Rayo, P., Torres-Mancera, P., Centeno, G., Alonso, F., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2019). Effect of silicon incorporation method in the supports of NiMo catalysts for hydrotreating reactions. *Fuel*, 239(April 2018), 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.102>
- Rivera-Muñoz, E. M., Pawelec, B., Nava, R., Cortés, J. A., & Huirache-Acuña, R. (2015). SBA-16 MESOPOROUS SILICA AS CATALYTIC SUPPORT FOR HYDRODESULFURIZATION. In *Comprehensive guide for mesoporous materials* (pp. 344–361).
- Sankaranarayanan, T. M., Berenguer, A., Ochoa-hernández, C., Moreno, I., Jana, P., Coronado, J. M., Pizarro, P. (2020). Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts : Effect of metal and support properties. *Catalysis Today*, 243(2015), 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.004>
- Scheffer, B., Arnoldy, P., & Moulijn, J. A. (1988). Sulfidability and Hydrodesulfurization Activity of Mo Catalysts Supported on Alumina , Silica , and Carbon. *Journal of Catalysis*, 527(112), 516–527.
- Si, Z., Zhang, X., Wang, C., Ma, L., & Dong, R. (2017). An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds. *MDPI*, 7(169), 1–22. <https://doi.org/10.3390/catal7060169>
- Sirous-Rezaei, P., Jae, J., Ha, J. M., Ko, C. H., Kim, J. M., Jeon, J. K., & Park, Y. K. (2018). Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a FeReOx/ZrO₂ catalyst: Zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters. *Green Chemistry*, 20(7), 1472–1483. <https://doi.org/10.1039/c7gc03823b>
- Song, S., Zhou, X., Duan, A., Zhao, Z., & Chi, K. (2016). Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of mesoporous silica material with ultra-large

- pore sizes and the HDS performance of dibenzothiophene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 510–521.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.034>
- Valles, V. A., Sa-ngasaeng, Y., Martínez, M. L., Jongpatiwut, S., & Beltramone, A. R. (2019). HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts. *Fuel*, 240(November 2018), 138–152.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.148>
- Wang, H., Male, J., Wang, Y. (2013). “Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds”, *ACS Catalysis* Vol. 3, pp. 1047-1070.
- Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N. (2009). “Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel”, *Catalysis Today* Vol. 144, pp. 362-366.
- Zanella-Specia, R. (2000). *Síntesis y caracterización de titania dopada de Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS*.

ANEXO 1

CÁLCULOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CANTIDADES DE MATERIALES UTILIZADOS EN 1 GRAMO DE CATALIZADOR

Peso molecular:

Mo= 95.95 g/mol

Fe= 55.85 g/mol

Fe(NO₃)₃= 241.86 g/mol

(NH₄)₂MoS₄= 259.95 g/mol

PARA 1 GRAMO DE CATALIZADOR

1. 85% de SBA-15, 15% de Mo y 0%de Fe

85% de SBA-15 → **0.85g**

15% de Mo → x x=0.15g

Por lo tanto:

$$\frac{0.15g}{95.95g/mol} = (0.0016 \text{ mol de Mo}) \left(295.95 \frac{g}{mol} \right) = \mathbf{0.407 \text{ g}}$$

Esta cantidad se utilizó en todas las muestras

2. 84% de SBA-15, 15% de Mo y 1%de Fe

84% de SBA-15 → 0.84g

15% de Mo → 0.15g

1% de Fe → 0.01 g

Por lo tanto:

$$\frac{0.01g}{55.859g/mol} = (0.00018 \text{ mol de Fe}) \left(241.86 \frac{g}{mol} \right) = \mathbf{0.0433 \text{ g}}$$

3. 83% de SBA-15, 15% de Mo y 2%de Fe

83% de SBA-15 → **0.83g**

15% de Mo → 0.15g

2% de Fe → 0.02 g

Por lo tanto:

$$\frac{0.02g}{55.859g/mol} = (0.00035 \text{ mol de Fe}) \left(241.86 \frac{g}{mol} \right) = \mathbf{0.0807 \text{ g}}$$

4. 82% de SBA-15, 15% de Mo y 3%de Fe

82% de SBA-15 → **0.82g**

15% de Mo → 0.15g

3% de Fe → 0.01 g

Por lo tanto:

$$\frac{0.03g}{55.859g/mol} = (0.00054 \text{ mol de Fe}) \left(241.86 \frac{g}{mol} \right) = \mathbf{0.13 \text{ g}}$$