

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-CeO₂ PARA SU USO EN HIDRODESULFURACIÓN"

Que para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. María Trinidad Castro Carrillo

G15070092

CVU:1270245

Director de tesis

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

CVU:6910

Co-director de tesis

Dr. Alfredo Guevara Lara



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLOGÍAS
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **24/Octubre/2025**

Oficio No. U1.189/2025

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. MARÍA TRINIDAD CASTRO CASTILLO
No. DE CONTROL G15070092
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-CeO₂ PARA SU USO EN HIDRODESULFURACIÓN"

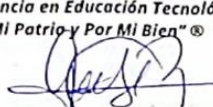
El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR. ALFREDO GUEVARA LARA
VOCAL:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. CELIA CALDERÓN SALAS

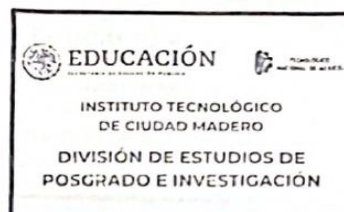
DIRECTORA DE TESIS:	DRA: REBECA SILVA RODRIGO
CO - DIRECTOR:	DR. ALFREDO GUEVARA LARA

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®


RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
RCG/DW/agf



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx
www.cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

A Dios, por ser mi guía, mi refugio en los momentos difíciles y la luz que nunca se apaga.

A mis padres, por ser mi raíz y mi techo. Por sus sacrificios invisibles, por sus oraciones cuando yo ya no tenía fuerzas, por creer en mí incluso en los momentos en que yo no lo hacía.

A mi familia, que ha sido mi fuerza silenciosa, mi casa incluso cuando todo parecía ajeno. Por su amor incondicional, por cada gesto pequeño que sostuvo lo grande.

A mí, por cada día que me levante cuando quería rendirme. Por cada página escrita entre el cansancio, la ansiedad y el deseo profundo de superarme.

A la niña que soñaba con cambiar el mundo, y a la mujer que se atrevió a intentarlo.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, mi asesora, gracias por su guía, por su paciencia y por creer en mi incluso cuando yo tenía dudas. Por cada corrección, cada consejo y cada palabra que me impulsó a seguir adelante. Trabajar bajo su dirección ha sido una experiencia formativa que guardaré con gratitud y respeto. Gracias por su exigencia, pero también por su humanidad.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara, mi co-asesor, por su apoyo incondicional, su disponibilidad y por compartir siempre su experiencia con generosidad. Gracias por estar presente, por sus observaciones puntuales y por contribuir de manera decisiva a este trabajo.

Al Dr. José Aarón Melo Banda y a la Dra. Celia Calderón Salas, miembros de mi comité de tesis, gracias por el tiempo dedicado, por sus valiosas observaciones y por enriquecer este proyecto con su experiencia y conocimiento. Su participación ha sido fundamental para llevar esta investigación a un mejor nivel.

Al Dr. Ricardo García Alamilla, por su apoyo cuando más lo necesite: por facilitarme material, equipos y por su colaboración en los análisis de FTIR.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y a la Dra. Adriana Isabel Reyes De la Torre, por su generosidad y solidaridad al brindarme un “ride” cuando nadie más podía. Gracias por hacer más ligero el camino, incluso en lo cotidiano.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, por abrirme las puertas de su laboratorio en los días más calurosos. Gracias por su hospitalidad y apoyo.

De igual forma, agradezco al Dr. Felipe Caballero Briones por su asesoría en los análisis de difracción de rayos X (DRX), realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANBIO) del Cinvestav-IPN, con el respaldo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. Extiendo mi agradecimiento a la Dra. Patricia Quintana por facilitar el acceso a dicho laboratorio, al M.C. Daniel Aguilar por su apoyo en la obtención de los difractogramas, así como a los ingenieros Mario Herrera, Ariel Bagundo y Daniel Brito por las labores de mantenimiento correctivo del difractómetro.

A mis amigos Samantha Mendo, Alejandro Tenorio, Monserrat Escobar, Robert Villanueva, Dr. David Victoria Valenzuela, Bris Acosta, Hilda Ortiz y Enoch Olvera por su apoyo emocional, sus palabras de aliento y por acompañarme en este camino lleno de retos. Gracias por escucharme, por levantarme cuando los necesitaba y por hacer más llevadero el viaje.

Al Dr. Diego Alejandro García Ramos, gracias por llegar cuando todo era caos, cuando mi mente estaba saturada y mi corazón cansado. Gracias por abrazar mi intensidad sin intentar cambiarla, por escucharme sin juzgar, y por quedarte incluso cuando las circunstancias no eran fáciles. Tú presencia en este proceso fue un regalo inesperado. En medio de jornadas agotadoras, de noches sin dormir y de momentos en los que dudaba de mi misma, tú fuiste ese respiro que me recordaba que había vida más allá de la tesis. Fuiste compañía, ternura y aliento.

Gracias por tus palabras suaves cuando el mundo parecía ruidoso, por tus detalles sencillos que alegraban mis días, por compartir tus ideas, tus sueños, tus miedos...y dejarme compartir los míos. Gracias por tener paciencia cuando estaba irritable o ausente y por celebrar conmigo cada pequeño logro. Tu apoyo fue más que emocional; fue real, presente, humano. Gracias por cuidar de mi con gestos que tal vez parecían pequeños, pero para mí significaban “no estar sola”.

Esta tesis no solo lleva tinta y esfuerzo, también lleva la memoria de tus abrazos, tus chocolates, tus palabras de ánimo y tu risa cuando más la necesitaba. Gracias por existir en esta etapa de mi vida. Y por hacerme sentir que, incluso en el cansancio, había amor.

Y a todas las personas que, con gesto, una palabra o su presencia, sumaron a este proceso: gracias por ser parte de este capítulo de mi historia.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....i
ÍNDICE DE FIGURAS..... iii
ÍNDICE DE TABLAS..... v
NOMENCLATURA..... vii
RESUMEN ix
ABSTRACT x
INTRODUCCIÓN1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA2
JUSTIFICACIÓN3
HIPÓTESIS4
OBJETIVO GENERAL4
OBJETIVOS ESPECIFICOS4
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES5
 1.1 Petróleo.....5
 1.1.1 Hidrocarburos.....7
 1.1.2. Hidrocarburos alifáticos saturados o alcanos (parafinas).....8
 1.1.3. Hidrocarburos cíclicos saturados, cicloalcanos o naftenos.....9
 1.1.4. Hidrocarburos aromáticos.....10
 1.1.5. Hidrocarburos alifáticos insaturados, olefinas o alquenos11
 1.1.6. Otros hidrocarburos12
 1.1.7.Compuestos Organicos heteroatomicos13
 1.1.7.1. Compuestos de azufre.....13
 1.1.7.2. Compuestos oxigenados.....13
 1.1.7.3. Compuestos nitrogenados14
 1.1.7.4. Compuestos organometálicos15
 1.2 Hidrotratamiento catalítico17
 1.3. Hidrodesulfuración.....19
 1.3.1. Recuperación de azufre.....20
 1.3.2. Actividad catalítica de Hidrodesulfuración21
 1.4. Catalizadores para la Hidrodesulfuración.....22

1.5. Alúmina (Al_2O_3).....	24
1.6. Óxido de Cerio (CeO_2).....	25
1.7. Método Sol-Gel	27
1.8. Agente quelante Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA).	29
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	31
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	34
3.1. Síntesis de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	34
3.2. Síntesis de Óxido de cerio-Alúmina ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)	36
3.3. Impregnación de fases activas Ni-Mo.....	38
3.3.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos (Ni y Mo)	39
3.3.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos (Ni y Mo)	40
3.4. Técnicas de Caracterización	43
3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)	44
3.4.2. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	45
3.4.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.4.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis	47
3.4.5. Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD- NH_3).....	48
3.4.6 Espectroscopia de Absorción atómica.....	49
3.4.7. Actividad Catalítica	50
3.4.7.2. Reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno	51
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
4.1 Caracterización de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	54
4.1.1. Difracción de rayos X.....	54
4.1.2. Fisisorción de Nitrógeno.....	57
4.1.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.1.4. Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD- NH_3).....	63
4.2 Caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetalicos	64
4.2.1. Difracción de rayos X.....	64
4.2.2. Fisisorción de Nitrógeno.....	71
4.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	84
4.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la región ultravioleta visible Uv-Vis (ERD Uv-Vis) ...	87
4.2.5. Absorción Atómica (AA)	95
4.2.6. Evaluación de la Actividad Catalítica (HDS de DBT)	96

4.2.6.1. Velocidad de Reacción.....	98
4.2.6.2. Energía de Activación	99
4.2.6.3. Conversión del Dibenzotiofeno (DBT)	101
4.2.6.4. Selectividad	103
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	106
BIBLIOGRAFÍA.....	109
ANEXO A. CALCULO DE IMPREGNACIÓN	116
ANEXO B. FISISORCIÓN DE NITROGENO	118
ANEXO C. BANDAS CARACTERISTICAS OBSERVADAS POR FTIR	121
ANEXO D. CÁLCULO DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS A PARTIR DEL AREA DE LOS PICOS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

N° de Figura	Descripción	Página
1.1	Principales productos petrolífero	7
1.2	Cadenas moleculares Carbono-Carbono	7
1.3	Estructura de la decalina	9
1.4	Estructura Bencénica formulada por Kekulé	10
1.5	Estructura de un 1,2- dimetil benceno o xilenos	10
1.6	Estructuras del Naftaleno y Antraceno	11
1.7	Estructura del tetrahidronaftaleno	11
1.8	Estructura del Buteno en sus diferentes posiciones	12
1.9	Compuesto aromaticos con Azufre insertado BT y DBT	13
1.10	Estructura de un fenol	14
1.11	Estructuras de los furanos	14
1.12	Estructura de las porfirinas	16
1.13	Esquema del proceso de Hidrodesulfuración	20
1.14	Esquema de reacción de HDS de moléculas tipo DBT	21
1.15	Secuencia de cristalización de las diferentes fases de la alúmina	24
1.16	Estructura cristalográfica de γ -alúmina	25
1.17	Estructura cristalográfica de CeO_2	27
1.18	Etapas del Método Sol-Gel y la obtención algunos tipos de geles	29
1.19	Estructura de Agente quelante Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)	30
3.1	Metodología para la elaboración del proyecto	34
3.2	Rampa de calentamiento del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35
3.3	Procedimiento de síntesis utilizado para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	36
3.4	Rampa de calentamiento del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2	37

3.5	Procedimiento de síntesis del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	38
3.6	Preparación de catalizadores monometálicos	40
3.7	Preparación de catalizadores Bimetálicos	41
3.8	Rampas de calentamiento para catalizadores monometálicos y bimetalicos	42
3.9	Técnicas de caracterización	44
3.10	Proceso de Sulfuración de catalizador	51
3.11	Cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL	52
3.12	Proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	53
4.1	Difractograma del soporte SGA	56
4.2	Difractograma del soporte SOA	56
4.3	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del soporte SGA.	58
4.4	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del soporte SOA.	59
4.5	Espectro Infrarrojo del soporte SGA	60
4.6	Espectro Infrarrojo del soporte SOA	62
4.7	Distribución de la población de sitios ácidos para los soportes a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con adición de CeO_2 .	64
4.8	Difractograma de los catalizadores a) Ni/SGA y b) Ni/SGA-E	65
4.9	Difractograma de los catalizadores: a) NiM/SGA y b) NiM/SGA-E	67
4.10	Difractograma de los catalizadores: a) Ni/SOA y b) Ni/SOA-E	68
4.11	Difractograma de los catalizadores: a) Mo/SOA y b) Mo/SOA-E	69
4.12	Difractograma de los catalizadores: a) NMo/SOA y b) NMo/SOA-E	71
4.13	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SGA	73
4.14	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SGA-E	74
4.15	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NiM/SGA	75
4.16	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NiM/SGA-E	77
4.17	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SOA	78
4.18	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SOA-E	79
4.19	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Mo/SOA	80
4.20	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Mo/SOA-E	81
4.21	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NMo/SOA	82
4.22	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NMo/SOA-E	83

4.23	Espectro infrarrojo de los catalizadores: a) Ni/SGA, b) Ni/SGA-E, c) NiM/SGA y d) NiM/SGA-E soportados en γ -Al ₂ O ₃	85
4.24	Espectro infrarrojo de los catalizadores: a) Mo/SOA, b) NMo/SOA-E, c) Ni/SOA-E, d) Mo/SOA-E e) Ni/SOA y f) NMo/SOA soportados en γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ .	86
4.25	Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Ni/SGAE-C, b) Ni/SGAE-D, c) Ni/SGA-C y d) Ni/SGA-D	89
4.26	Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) NiM/SGA-C, b) NiM/SGAE-C, c) NiM/SGAE-D y d) NiM/SGA-D	90
4.27	Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Mo/SOAE-C, b) Mo/SOAE-D, c) Mo/SOA-D y d) Mo/SOA-C	91
4.28	Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Ni/SOA-C, b) Ni/SOAE-C, c) Ni/SOA-D y d) Ni/SOAE-D	93
4.29	Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) NMo/SOA-C, b) NMo/SOAE-C, c) NMo/SOA-D y d) NMo/SOAE-D	94
4.30	Gráfica de Arrhenius de los catalizadores: a) NMo/SOA, b) NMo/SOA-E y c) NiM/SGA	101
4.31	Conversión de DBT de los catalizadores	103
4.32	Selectividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de DBT	105
B1	Tipos de isothermas de adsorción	118
B2	Tipos de ciclos de histéresis	119
D1	Integración de picos para determinación de area bajo la curva en OriginLab.	122

ÍNDICE DE TABLAS

Nº de Tabla	Descripción	Página
1.1	Propiedades físicas de algunas parafinas	9
1.2	Generalidades de los crudos mexicanos	17
1.3	Procesos de hidrotratamiento	19
1.4	Agentes activos y como se emplean	23
3.1	Descripción y nomenclatura del soporte γ -Al ₂ O ₃	36
3.2	Descripción y nomenclatura del soporte γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂	38
3.3	Descripción y Nomenclatura de Catalizadores monometálicos y bimetálicos	43
4.1	Distancias interplanares de los soportes	57
4.2	Propiedades Texturales de los soportes	58
4.3	Grupos funcionales de γ -Al ₂ O ₃ (SGA)	61
4.4	Grupos funcionales de γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (SOA)	62
4.5	Propiedades acidas de los soportes puros evaluados por TPD-NH ₃	63
4.6	Propiedades texturales de los catalizadores	72
4.7	Grupos funcionales de los catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	84

4.8	Grupos funcionales de los catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ .	86
4.9	Comparación entre el contenido teórico y el contenido efectivo de metal presente en los catalizadores	96
4.10	Relaciones Molares reales y teóricos de los catalizadores	96
4.11	Velocidad de reacción de los catalizadores	99
4.12	Energía de activación de los catalizadores	100
4.13	Conversión de DBT de los catalizadores NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E	102
4.14	Selectividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de DBT	104
C1	Posiciones y asignaciones de las bandas de vibración en el espectro de IR	121

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descripción
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Molibdato de amonio
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
2θ	Ángulo 2 theta
4,6-DMDBT	4,6 Dimetildibezotiofeno
Å	Unidad de longitud Angstrom
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma Alúmina
λ	Longitud de onda
AA	Absorción Atómica
Al	Aluminio
Al $[\text{OCH}(\text{CH}_3) \text{C}_2\text{H}_5]_3$	Trisecbutóxido de Aluminio
API	Instituto Americano del Petróleo
As	Área superficial
BCH	Biciclohexil
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
BF	Bifenilo
C	Carbono
Ce	Cerio
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cerio hexahidratado
CeO_2	Óxido de Cerio
COS	Oxisulfuro de Carbono
CHB	Ciclohexilbenceno
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
CS_2	Disulfuro de Carbono
d	Distancia interplanar
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de rayos X
Ea	Energía de activación
EDTA	Ácidoetilendiamino tetraacético
ERD Uv-Vis	Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
H_2	Hidrogeno

H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ O	Agua
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibezotiofeno
HYD	Hidrogenación
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité conjunto sobre estándares de difracción de polvo
KBr	Bromuro de Potasio
mg	miligramo
min	minutos
ml	mililitros
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Óxido de Molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de Molibdeno
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
NiMo	Níquel-Molibdeno
NiO	Óxido de níquel
NO _x	Óxidos de nitrógeno
nm	nanómetros
NOM	Norma Oficial Mexicana
O	Oxígeno
OH	Grupo hidroxilo
P	Presión
pH	Potencial de Hidrógeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SO _x	Óxidos de azufre
T	Temperatura
THDBT	Tetrahidrodibezotiofeno
TWC	Catalizador de tres vías
V _p	Volumen de poro
WAXS	Dispersión de rayos X en ángulo amplio
X	Conversión

RESUMEN

Con el objetivo de contribuir a la reducción del contenido de azufre en combustibles, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores NiMo soportados en γ -Al₂O₃ mesoporosa modificada con 1% en peso de CeO₂. Los soportes se prepararon por el método Sol-Gel y se impregnaron mediante humedad incipiente utilizando una solución ajustada a pH 7 con NH₄OH y concentraciones de 3% en peso de NiO y 12% en peso de MoO₃ en todos los catalizadores. La relación atómica entre Ni y Ni+Mo fue de 0.3. Además, se empleó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente quelante, con una relación molar de Ni: EDTA de 1:1. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de una solución modelo de Dibenzotiofeno (500 ppm de S en n-heptano). El análisis de TPD-NH₃ reveló que el soporte γ -Al₂O₃-CeO₂ (SOA) presentó una menor densidad de sitios ácidos (2.3195 μ mol NH₃/m²). En comparación con el soporte γ -Al₂O₃ (SGA), que mostró un valor ligeramente superior (2.3526 μ mol NH₃/m²). En ambos soportes predominan los sitios ácidos fuertes, seguidos de los de acidez media. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ confirmaron que ambos soportes poseen estructura mesoporosa, mientras que los análisis de difracción de rayos X (DRX) indicaron una buena dispersión de las fases metálicas activas, lo cual se asocia con una adecuada distribución de tamaño de poro, dentro del rango óptimo para la HDS. La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) evidenció la presencia de los grupos funcionales característicos de la γ -Al₂O₃ y la incorporación efectiva del CeO₂ en el soporte. Por otro lado, la espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS permitió identificar especies como Mo₈O₂₆⁴⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻, [Ni²⁺O₄]²⁻ y [Ni²⁺O₆]⁴⁻, indicando la coexistencia de distintos estados de oxidación de Mo y la presencia de centros activos de Ni coordinados, lo que podría favorecer la actividad catalítica del material. Finalmente, mediante espectroscopia de absorción atómica, se corroboraron los porcentajes reales en peso de Ni, Mo y Ce en los catalizadores preparados. Los ensayos catalíticos demostraron que la adición de CeO₂ mejora la actividad en la HDS del Dibenzotiofeno, favoreciendo la ruta de desulfuración directa (DDS). Entre los materiales estudiados, el catalizador NMo/SOA presentó el mejor desempeño, alcanzando una conversión del 100% de DBT, lo que evidencia una sinergia positiva entre los metales activos y el soporte modificado con ceria.

ABSTRACT

In order to contribute to the reduction of sulfur content in fuels, NiMo catalysts supported on mesoporous γ -Al₂O₃ modified with 1 wt% CeO₂ were synthesized and characterized. The supports were prepared by the sol-gel method and impregnated by incipient wetness using a solution adjusted to pH 7 with NH₄OH. All catalysts were prepared with nominal concentrations of 3 wt% NiO and 12 wt% MoO₃, maintaining an atomic Ni/(Ni+Mo) ratio of 0.3. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was employed as a chelating agent, with a molar Ni:EDTA ratio of 1:1. The catalysts were tested in the hydrodesulfurization (HDS) of a model solution of dibenzothiophene (500 ppm S in n-heptane). The NH₃-TPD analysis revealed that the γ -Al₂O₃-CeO₂ support (SOA) exhibited a lower acid site density (2.3195 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) compared to the γ -Al₂O₃ support (SGA), which showed a slightly higher value (2.3526 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$). In both supports, strong acid sites were predominant, followed by medium-strength sites. Nitrogen adsorption-desorption isotherms confirmed the mesoporous structure of the supports, while X-ray diffraction (XRD) analysis indicated good dispersion of the active metal phases, associated with an appropriate pore size distribution within the optimal range for HDS. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) evidenced the presence of characteristic functional groups of γ -Al₂O₃ and confirmed the effective incorporation of CeO₂ into the support. Moreover, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy identified species such as Mo₈O₂₆⁴⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻, [Ni²⁺O₄]²⁻, and [Ni²⁺O₆]⁴⁻, indicating the coexistence of different Mo oxidation states and the presence of coordinated Ni active centers, which could enhance the catalytic activity of the material. Finally, atomic absorption spectroscopy verified the actual weight percentages of Ni, Mo, and Ce in the prepared catalysts. Catalytic tests showed that the addition of CeO₂ enhanced the activity in the HDS of dibenzothiophene, promoting the direct desulfurization (DDS) pathway. Among the materials studied, the NiMo/SOA catalyst exhibited the best performance, achieving 100% DBT conversion, highlighting a positive synergy between the active metals and the ceria-modified support.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el petróleo juega un papel crucial en la satisfacción de múltiples requerimientos humanos debido a su amplio rango de aplicaciones. Se utiliza en la agricultura para la producción de amoníaco, un componente clave de los fertilizantes. En el transporte, se emplea en la fabricación de gasolina, lubricantes y anticongelantes para mantener los motores en buen estado. Además, es esencial en la producción de plásticos, que son una parte fundamental en el día a día. En el campo de la salud, ciertos derivados del petróleo, como el alquitrán, se utilizan en productos farmacéuticos para tratar afecciones como la psoriasis y la caspa. Por último, la industria petroquímica depende en gran medida del petróleo como su principal fuente de materia prima.

El petróleo es una combinación de hidrocarburos, junto con componentes como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados, como el níquel y el vanadio. Estos últimos constituyentes se consideran impurezas en el petróleo crudo.

El 91% de los productos resultantes de la reformación del petróleo se destinan a ser utilizados como combustibles, mientras que aproximadamente el 9% se emplea en la producción de una variedad de otros hidrocarburos.

Cuando se quema combustibles a base de hidrocarburos, se generan gases peligrosos, incluyendo dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y compuestos de azufre y nitrógeno (NO_x y SO_x).

Los principales elementos contaminantes que afectan al medio ambiente a nivel global son los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno.

En la refinación del petróleo, se utilizan diversos métodos cuyo objetivo principal es eliminar estos contaminantes, como el proceso de hidrotratamiento.

La remoción de azufre (HDS) es un proceso de hidrotratamiento que implica el tratamiento con hidrógeno y el uso de catalizadores para eliminar los compuestos de azufre presentes en los combustibles.

La eliminación del azufre es crucial, ya que ayuda a prevenir la corrosión de los equipos en funcionamiento, evita la degradación de los catalizadores utilizados en etapas posteriores y reduce la emisión de contaminantes al ambiente cuando se utilizan estos combustibles.

Debido a las regulaciones globales más rigurosas en cuanto a los límites de azufre permitidos en los combustibles, es esencial buscar o crear catalizadores que sean altamente eficientes y permitan una distribución óptima de la fase activa. Esto garantizará que se pueda eliminar una mayor cantidad de azufre de los combustibles, lo que permitirá cumplir o incluso superar los estándares establecidos por las normativas.

En el presente escrito se sintetizarán y caracterizarán catalizadores Ni-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -CeO₂ preparados por el método sol-gel y se analizará el efecto de la adición del CeO₂ en las propiedades de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En todo el mundo, existe una inquietante situación ambiental y en México, el principal factor detrás de la contaminación del aire es la utilización de combustibles derivados de fuentes no renovables. La combustión es un proceso en el cual un combustible se consume cuando reacciona con el oxígeno, generando una reacción química que produce calor, luz y gases. Durante la quema de combustibles derivados de fuentes no renovables, como el petróleo, el carbón o el gas natural, son quemados para producir energía térmica. Durante esta etapa se emiten gases perjudiciales para el medio ambiente como dióxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que contribuyen al cambio climático.

La ejecución de actividades relacionadas con la industria y el transporte genera una cantidad significativa de gases con compuestos de azufre, los cuales son liberados a la atmósfera, ocasionando daño en el medio ambiente; es necesaria la investigación y desarrollo de nuevos materiales catalíticos con características especiales que ayuden a disminuir la cantidad de emisiones de azufre a la atmósfera.

JUSTIFICACIÓN

El SO_2 (Dióxido de Azufre) se ha considerado, por mucho tiempo, el mayor contaminante de la atmosfera, agravando problemas de salud al ser humano y dañando a las hortalizas debido a su acidez e impidiendo la fotosíntesis en estas ^[1]; la vida acuática y los materiales; su aumento en la concentración en el medio ambiente se ha vinculado con un aumento en la incidencia de enfermedades cardiacas, pulmonares y enfermedades respiratorias agudas^[2]. En los países desarrollados, el SO_2 proviene en un 90% de las actividades humanas y sobre todo de la combustión de carbón de lignito o de combustóleo.

Las reglamentaciones ambientales exigen una reducción significativa del azufre en los carburantes, como se especifica en la normativa NOM-085-SEMARNAT-2011, la cual establece los límites máximos aceptables para la emisión de humo, partículas en suspensión, monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x) de equipos de combustión que emplean combustibles tradicionales o sus combinaciones, con el propósito de salvaguardar la pureza del aire. ^[3]

Es importante investigar y desarrollar nuevos materiales catalíticos que contribuyan a eliminar la mayor cantidad de azufre posible contenida en los combustibles para así poder contribuir en el control de la contaminación ambiental.

HIPÓTESIS

La adición del Óxido de cerio IV en la preparación de gamma Alúmina por medio del método sol-gel en la elaboración de catalizadores Níquel y Molibdeno, incrementará el área superficial y la estabilidad térmica del material, mejorando así su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno (DBT).

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores Ni-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / CeO_2 preparados por el método sol-gel y analizar el efecto de la adición del CeO_2 en las propiedades de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y evaluar su influencia en la actividad catalítica durante la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Preparar soportes gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y Óxido de cerio IV-gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) mediante la técnica Sol-Gel para la preparación de los catalizadores Ni-Mo.
- Impregnar los metales Ni y Mo en el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ con EDTA como agente quelante ajustando el pH a neutro.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni-Mo haciendo uso de las técnicas de caracterización (Difracción de rayos X, Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia de Reflectancia difusa UV- Visible (UV-vis), Desorción a Temperatura Programada de amoníaco (TPD- NH_3), Absorción Atómica).
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT), determinando conversión, selectividad y estabilidad bajo condiciones controladas.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1 Petróleo

Hace más de 250 millones de años, durante la era mesozoica, cuando gran parte de la superficie terrestre estaba sumergida bajo el agua, se formó el petróleo. Este se generó a través de procesos geológicos y la acción bacteriana sobre la materia orgánica depositada en los lechos marinos. Esta combinación de hidrocarburos ha sido fundamental para el progreso de la sociedad moderna. ^[4]

El origen del petróleo fue a partir de la descomposición de los microorganismos acuáticos en antiguos océanos, mucho antes de que los humanos aparecieran en la tierra. En aquella época la superficie de la tierra no contaba con las mismas características como la conocemos ahora; existía una sola placa terrestre la cual se le denominó Pangea en la cual todos los continentes estaban unidos en uno solo.

Cuando los microorganismos animales y vegetales fallecían y descendían al lecho marino, capas subsiguientes de materia orgánica, como arena y arcilla, se acumulaban sobre ellos, sepultándolos gradualmente a mayores profundidades. Bajo condiciones de alta presión y temperatura en las capas terrestres, y en presencia de bacterias en un entorno anaeróbico, estos restos orgánicos experimentaban una transformación gradual hasta convertirse en lo que se conoce hoy como petróleo. Dado que el proceso de descomposición de la materia orgánica es inherentemente lento, la formación del petróleo requiere un lapso de tiempo que oscila entre los 10 y 100 millones de años.

El petróleo, tiene una gran relevancia ya que es el combustible fósil más empleado en el planeta tierra, las finanzas de algunos países precisan exclusivamente de este producto.

Este combustible se encuentra dispersado en el subsuelo de casi todos los continentes, unos cuantos países disponen grandes almacenamientos energéticos de este tipo. ^[5]

El petróleo se encuentra en el interior de la tierra y se compone principalmente de carbono e hidrogeno, lo cual quiere decir, que es un hidrocarburo y no un mineral ya que su

origen proviene de compuestos orgánicos. La palabra petróleo proviene del latín “petra” y “óleum” que significa piedra de aceite. ^[4]

El petróleo crudo es un líquido espeso que puede exhibir una gama de colores que incluyen verde, amarillo, marrón o negro. Está compuesto por diversos hidrocarburos, es decir, compuestos que contienen átomos de carbono e hidrógeno en diferentes proporciones. No se ha observado nunca que dos reservas de petróleo tengan exactamente la misma composición, ya que suelen contener también otros compuestos orgánicos como oxígeno y nitrógeno, así como elementos como azufre, níquel o vanadio. ^[6]

La composición del crudo varía en gran cantidad del lugar del cual sea extraído ya que dependiendo de su ubicación geológica variara la presencia de carbón e hidrogeno. Una composición típica elemental podría consistir en un 85% de carbono, un 12% de hidrógeno, y alrededor de un 3% de azufre, oxígeno y varios elementos metálicos adicionales. ^[4]

Una propiedad que caracteriza al crudo es la miscibilidad en todas sus divisiones, lo cual forma una fase orgánica continua. Por el contrario, Debido a su baja miscibilidad en agua y a su menor densidad, los hidrocarburos tienden a flotar en la superficie, formando continuamente una capa sobre el agua.

Los constituyentes del petróleo se pueden clasificar en cuatro grupos orgánicos bien definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. ^[7]

Las propiedades físicas y químicas del petróleo crudo varían significativamente entre diferentes campos de producción e incluso dentro de un mismo depósito.

Se clasifica en crudos pesados y ligeros, está formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo ya sea mayor o menor dependerá de la relación de hidrógeno – carbono; la densidad del crudo puede variar entre 0.7 y 1, interpretándose con asiduidad en grados API (Instituto Americano del Petróleo) cuyo valor varía entre 70 y 5. Esta variabilidad en la densidad es debido a composiciones en familias químicas diferentes.

Los productos derivados del petróleo se categorizan según su rango de destilación y la cantidad de átomos de carbono que contienen. se observa en la figura 1.1 los principales productos obtenidos de la refinación del petróleo.

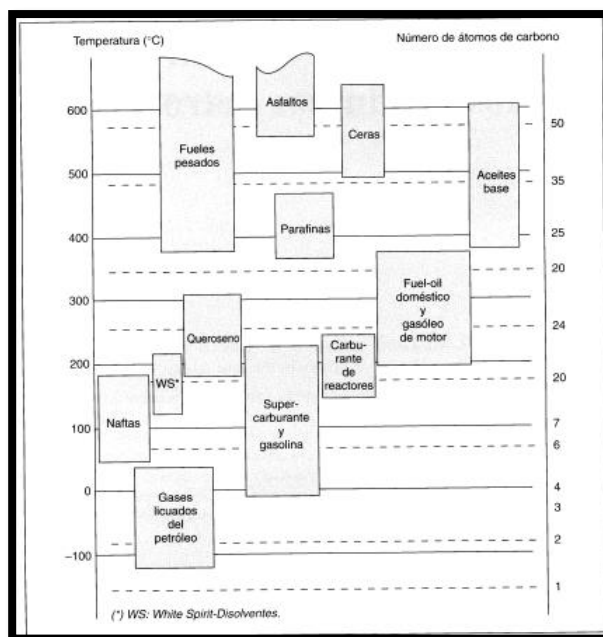


Figura 1.1 Principales productos petrolíferos. [7]

1.1.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son los componentes fundamentales del petróleo, y sus moléculas consisten únicamente en átomos de hidrógeno y carbono. Se clasifican en diversas familias químicas según su estructura, la cual se fundamenta en la capacidad del carbono para formar cuatro enlaces químicos. En la Figura 1.2 se presentan las cadenas moleculares C-C. [7]

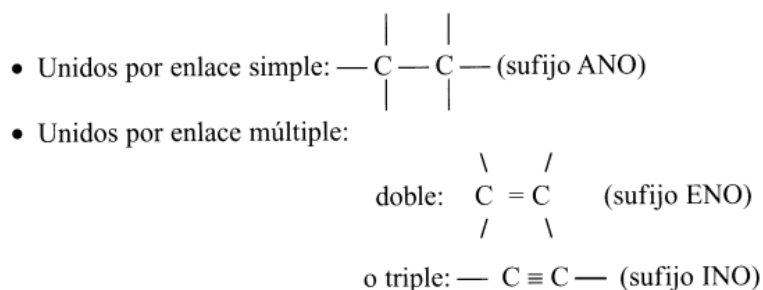
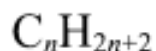


Figura 1.2 Cadenas moleculares Carbono-Carbono. [7]

Los enlaces múltiples producen insaturaciones; Un solo compuesto puede presentar múltiples enlaces dobles o triples entre sus átomos, fenómeno denominado enlaces conjugados.

1.1.2. Hidrocarburos alifáticos saturados o alcanos (parafinas).

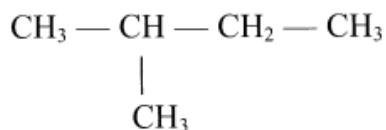
Se constituyen por una serie de átomos de carbono unidos entre sí, con la posibilidad de tener de cero a tres átomos de hidrógeno, excepto en el caso del metano que cuenta con cuatro átomos de hidrógeno. Cada átomo de carbono siempre forma cuatro enlaces, principalmente con átomos de hidrógeno (C-H), y esta disposición se representa mediante la fórmula:



Cuando la disposición de los átomos de carbono forma una línea recta, se denominan parafinas normales o alcanos lineales. y se representa con la siguiente formula:



Los hidrógenos pueden ser reemplazados por átomos de carbono o grupos de hidrocarburos, dando lugar a las isoparafinas o alcanos ramificados. Un ejemplo es el isopentano.



Las ramificaciones pueden ubicarse en distintos lugares de la cadena, lo que resulta en la formación de moléculas diversas pero que contiene la misma cantidad de carbonos a estos se les conoce como isómeros.

Las isoparafinas exhiben un punto de ebullición superior al de las parafinas normales que poseen el mismo número de átomos de carbono. En la tabla 1.1 se muestran propiedades físicas de algunas parafinas.

Tabla 1.1 Propiedades físicas de algunas parafinas. [7]

	Fórmula empírica	Fórmula* desarrollada	Peso molecular	Temperatura ebullición (1 atm.)	d_4^{15} (líquido)
Metano	CH ₄	C	16,0	-161,5	0,260
Etano	C ₂ H ₆	C — C	30,1	-88,6	0,377
Propano	C ₃ H ₈	C — C — C	44,1	-42,1	0,508
<i>n</i> -Butanol	C ₄ H ₁₀	C — C — C — C	58,1	-0,5	0,585
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$	58,1	-11,7	0,563
<i>n</i> -Pentano	C ₅ H ₁₂	C — C — C — C — C	72,1	+36,1	0,631
<i>n</i> -Hexano	C ₆ H ₁₄	C — C — C — C — C — C	100,2	+98,4	0,688

1.1.3. Hidrocarburos cíclicos saturados, cicloalcanos o naftenos

Estos compuestos muestran una estructura carbonada que puede estar total o parcialmente ciclada, con una variedad en el número de átomos de carbono en los enlaces. Tienen puntos de ebullición y densidades más altos que los alcanos con el mismo número de átomos de carbono.

Dentro de los crudos de petróleo, los anillos más comunes suelen tener cinco o seis átomos de carbono. En estos anillos, cada hidrógeno puede ser reemplazado por una cadena de parafina, ya sea recta o ramificada, conocida como alquilo.

La fórmula general de los cicloalcanos de un solo ciclo es C_nH_{2n}. Existen, de la misma forma, ciclo alcanos formados 2,3... o más anillos condensados. Así como la decalina; que se muestra en la Figura. 1.3, está formada por dos anillos condensados (formula C_nH_{2n-2}). [7]

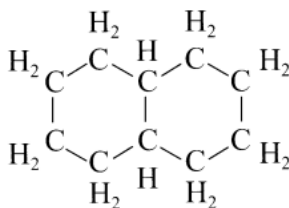


Figura 1.3 Estructura de la decalina

1.1.4. Hidrocarburos aromáticos

Se trata de hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que se encuentran en grandes cantidades en el petróleo crudo. La presencia de uno o más anillos con tres enlaces dobles conjugados les otorga propiedades distintivas. Compuestos como el benceno, el tolueno y el xileno son esenciales en la industria petroquímica, ya que ayudan a aumentar el índice de octano en las gasolinas. Sin embargo, sus homólogos más complejos pueden ser perjudiciales para el medio ambiente y la salud pública, además de causar deterioro en la actividad de los catalizadores debido a su capacidad para generar coque. ^[7]

La base elemental de todo hidrocarburo aromático es el anillo bencénico, el cual fue formulado por Kekulé, como se observa en la figura. 1.4. ^[7]

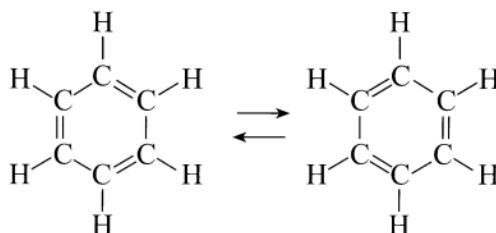


Figura 1.4 Estructura Bencénica formulada por Kekulé ^[7]

Estos compuestos siguen la fórmula general C_nH_{2n-6} y pueden experimentar sustituciones de hidrógeno con radicales alquilo para formar compuestos conocidos como alquiloaromáticos. La posición de estos sustituyentes se define mediante los prefijos "orto", "meta" y "para". Como se muestra en la figura. 1.5 la estructura de un 1,2- dimetil benceno o xilenos.

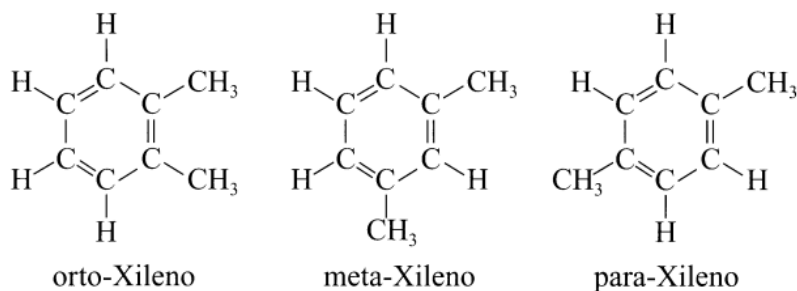


Figura 1.5 estructura de un 1,2- dimetil benceno o xilenos. ^[7]

También sus H se pueden sustituir por otro aromático, En el caso siguiente, se observa que un segundo anillo aromático puede reemplazar a dos hidrógenos contiguos, lo que da lugar

a la formación de hidrocarburos poliaromáticos condensados. En la figura 1.6 se muestran las estructuras del Naftaleno y del Antraceno. ^[7]

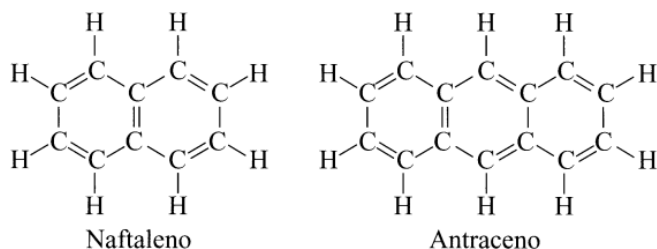


Figura 1.6 Estructuras del Naftaleno y Antraceno. ^[7]

Otra manera la cual se puede llegar a sustituir átomos de hidrogeno es formando un hidrocarburo nafteno-aromático como el tetrahidronaftaleno que se muestra en la figura 1.7.

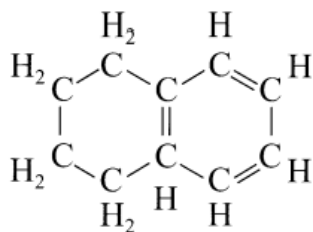


Figura 1.7 Estructura del tetrahidronaftaleno. ^[7]

1.1.5. Hidrocarburos alifáticos insaturados, olefinas o alquenos

En este conjunto, algunos átomos de carbono en las moléculas están unidos solo a tres átomos, lo que significa que tienen uno o más enlaces dobles entre átomos de carbono adyacentes. ^[7] La presencia de dobles enlaces da lugar a una situación compleja en la formación de isómeros. En la figura 1.8 se muestra la estructura del buteno en sus diferentes posiciones.

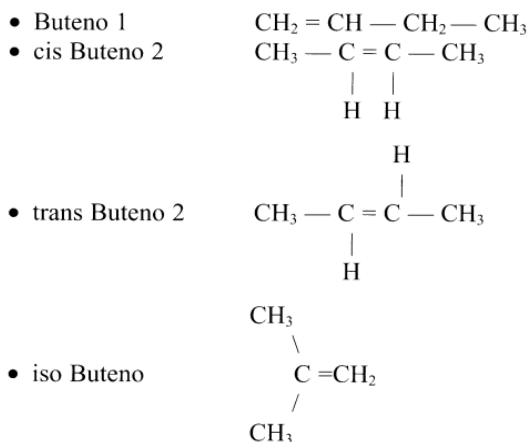


Figura 1.8 Estructura del Buteno en sus diferentes posiciones. ^[7]

Las designaciones "cis" y "trans" indican que los dos átomos de hidrógeno se encuentran, respectivamente, del mismo lado o en lados opuestos en relación al plano perpendicular al doble enlace. ^[7]

Las olefinas son escasas en el petróleo crudo o en los productos obtenidos directamente por destilación. Sin embargo, pueden estar presentes en los productos del refinado, especialmente en las fracciones generadas durante los procesos de conversión de fracciones pesadas, ya sean térmicos o catalíticos.

1.1.6. Otros hidrocarburos

En los productos de proceso de conversión se encuentran otros hidrocarburos como las diolefinas entre otros, que no están presentes en los crudos o si lo están se encuentran en pequeñas trazas, se puede mencionar como ejemplo el 1,3-Butadieno y el Isopreno, que son monómeros de numerosos polímeros: ^[7]



1.1.7. Compuestos Organicos heteroatomicos

1.1.7.1. Compuestos de azufre

El azufre es el elemento no carbonado más común en los petróleos crudos, y su cantidad puede variar desde un 0.1% hasta más del 8% en peso. Esta proporción está asociada con la densidad del crudo y, por consiguiente, con su calidad, ya sea ligera o pesada. ^[7]

El azufre puede existir en forma inorgánica, como azufre elemental, ácido sulfhídrico (H_2S) o oxisulfuro de carbono (COS). También puede formar parte de moléculas orgánicas, como sulfuros que se intercalan en cadenas saturadas, disulfuros comunes en fracciones ligeras, tioles o mercaptanos de bajo punto de ebullición, y tiofenos y sus derivados con azufre incorporado en ciclos aromáticos, que aparecen a partir de un punto de ebullición de $250^{\circ}C$. Figura. 1.9 Compuesto aromaticos con Azufre insertado BT y DBT.

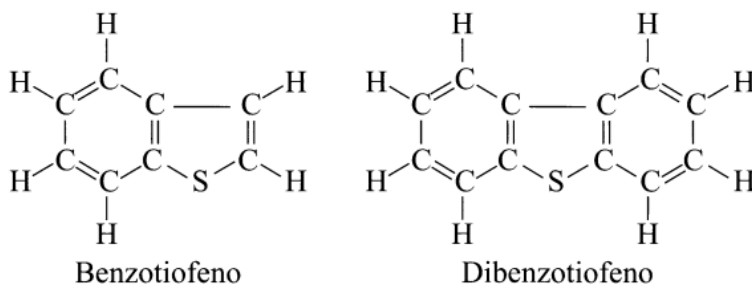


Figura 1.9 Compuesto aromaticos con Azufre insertado BT y DBT. ^[7]

Los compuestos que contienen azufre son problemáticos por varias razones, como su mal olor, la generación de dióxido de azufre (SO_2) durante la combustión, y su capacidad para envenenar catalizadores, entre otros efectos negativos. Por este motivo, muchos procesos de refinado se centran en la eliminación de estas moléculas sulfurosas. ^[7]

1.1.7.2. Compuestos oxigenados

Generalmente, los crudos contienen menos oxígeno que azufre, aunque este último es el responsable de la acidez de los crudos. El oxígeno puede estar presente en los siguientes compuestos:

- Los fenoles, por la sustitución de un hidrógeno de un anillo aromático por un hidroxilo (OH) como se presenta en la fig. 1.10. ^[7]

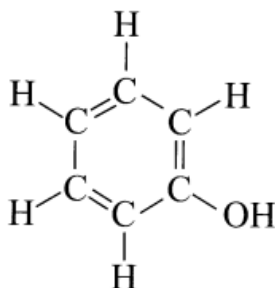


Figura 1.10 Estructura de un fenol. ^[7]

- Los furanos y benzofuranos son compuestos donde se encuentra un anillo que contiene oxígeno, el cual está unido a uno o más anillos aromáticos de manera condensada. En la fig. 1.11 se muestran las estructuras de los furanos.

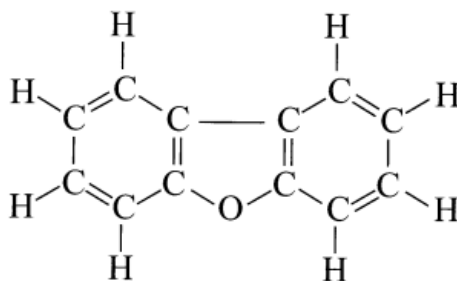


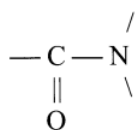
Figura 1.11 Estructuras de los furanos.

- Los Ácidos Carboxílicos: R-COOH
- Los Esteres: R-COO-R'

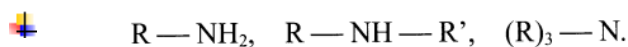
1.1.7.3. Compuestos nitrogenados

En el petróleo crudo, el nitrógeno se encuentra en las fracciones de ebullición más altas, generalmente por encima de los 250°C, y está concentrado principalmente en las resinas y asfáltenos. El nitrógeno en el crudo se presenta con las siguientes estructuras: ^[7]

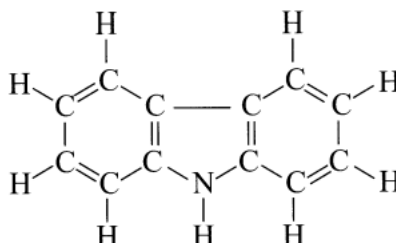
Amidas



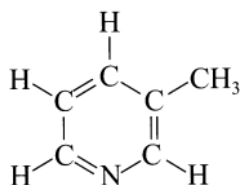
✚ Aminas



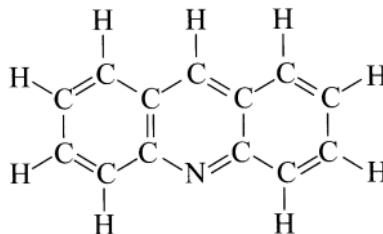
✚ Carbazoles, en los que un anillo nitrogenado esta condensado a uno o varios aromáticos, como por ejemplo el dibenzopirrol:



✚ Piridinas, el compuesto nitrógeno está incorporado en un anillo hexagonal con tres dobles enlaces, ejemplos:



2 Metil Piridina



Acridina

Durante varios procesos de refinación, como el craqueo catalítico, es posible detectar una cierta cantidad de nitrógeno en los productos más livianos, lo que puede afectar negativamente su calidad. Esto puede ocasionar problemas como inestabilidad durante el almacenamiento, decoloración, formación de goma, entre otros.

1.1.7.4. Compuestos organometálicos

En las fracciones más densas, como las resinas y los asfáltenos, se pueden hallar átomos metálicos como níquel y vanadio, que forman parte de la familia de las porfirinas (figura.1.12). Estas porfirinas tienen una estructura básica compuesta por cuatro anillos pirrólicos, con el metal ubicado en el centro, generalmente como Ni^{+2} o VO^{+} . [7]

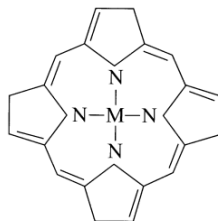


Figura 1.12 Estructura de las porfirinas. ^[7]

El petróleo crudo es la principal fuente de energía en países avanzados. Se presenta en capas junto con gas natural. Para usarlo como energía, es necesario dividirlo en diferentes partes que se convierten en varios tipos de combustibles, como el gas natural, la gasolina, el queroseno, el diésel y otros productos petroleros. ^[5]

En México se producen 5 tipos de crudo, los cuales son: Olmeca, Istmo, Maya, Talam y Altamira. En la tabla 1.2 se muestran las características de los crudos mexicanos antes mencionados.

Tabla 1.2. Generalidades de los crudos mexicanos ^[8]

Nombre	Grados API	% Peso de Azufre	Descripción
Crudo Olmeca	38-39	0.73 -0.95%	Es un crudo ligero y amargo; sus características lo hace un buen productor de lubricantes
Crudo Istmo	32- 33	1.8 %	Tiene buen rendimiento en gasolinas y diésel. El mayor valor económico de este crudo se obtiene en FCC
Crudo Maya	21 -22	3.4 – 3.8 %	Brinda menores rendimientos de gasolina y diésel
Crudo Talam	16	4.541 %	Se usa para la producción de asfáltenos grado PG
Crudo Altamira	15-16.5	5.5 – 6 %	Brinda menores rendimientos de gasolina y diésel, sus características fisicoquímicas lo hacen adecuado para la producción de asfalto

En México el petróleo crudo más producido es el crudo Maya, el cual es de baja calidad y contiene grandes cantidades de compuestos que contienen átomos de azufre. Por las razones expuestas anteriormente, es necesario eliminar la mayor cantidad de azufre posible para lograr una mejora en la calidad del producto final. ^[8]

1.2 Hidrotratamiento catalítico

El petróleo crudo contiene una variedad de contaminantes. Estos contaminantes pueden causar daños a los equipos, los catalizadores y afectar la calidad de los productos finales a medida que las diferentes fracciones de petróleo atraviesan las unidades de procesamiento en las refinerías.

En la industria petroquímica, se emplea el término hidrotratamiento, el cual puede resultar confuso debido a que sugiere un tratamiento con agua, pero en realidad se refiere a un proceso que utiliza hidrógeno.

Durante el proceso, se añade hidrógeno para promover reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, que ayudan a saturar compuestos aromáticos y eliminar elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados. Estos elementos, que están más concentrados en crudos pesados, se consideran tóxicos para el medio ambiente. ^[9]

El hidrotratamiento es un conjunto clave de técnicas dentro de la refinación del petróleo, que implica limpiar y transformar las fracciones de petróleo que se procesan. Se utiliza para eliminar contaminantes como azufre y nitrógeno, sin cambiar el rango de temperaturas de ebullición de los productos petroleros. ^[10]

El HDT realiza un efectivo trabajo en la remoción de muchos contaminantes como: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como el níquel y el vanadio. El hidrogeno es un reactivo vital en los procesos de hidrotratamiento. Debido al uso de hidrogeno se pueden “fracturar” las moléculas pesadas del petróleo provocando la ruptura de enlaces C-X (X=S, N y O) y la hidrogenación de dobles enlaces. Transformándole en un combustible más liviano y de mayor valor comercial, lo que no solo provoca su mejora en el octanaje si no también la reducción de contaminación al medio ambiente.

El aumento en la extracción de crudo con alto contenido de azufre, especificaciones más exigentes de los productos derivados del petróleo debido a requerimientos ambientales y la necesidad de aumentar la producción de ligeros a partir de crudos pesados, son algunos de los factores que estimularon el desarrollo de los procesos de hidrotratamiento. ^[9]

La finalidad de los procesos de hidrotratamiento son:

- Eliminación de S, N, y O en el crudo.
- Incremento de la estabilidad térmica de las kerosinas.
- Eliminación de compuestos de S de los destilados medios.
- Eliminación de S, N y compuestos metálicos de las cargas que van a las unidades de desintegración catalítica.
- Reducción del contenido de S de combustibles.

- Hidrogenación de diolefinas de las gasolinas de pirolisis.
- Mejoramiento del olor, color y estabilidad a la oxidación de aceites lubricantes.
- Eliminación de compuestos de S, N y metales pesados de las corrientes residuales.

En la tabla 1.3 se presentan los diferentes procesos de Hidrotratamiento.

Tabla 1.3. Procesos de hidrotratamiento ^[9]

Proceso	Abreviatura	Componente a remover
Hidrodesnitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrodesmetalización	HDM	Metales
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrodesaromatización	HDA	Aromáticos

1.3. Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es una técnica diseñada para eliminar el azufre presente en el petróleo crudo al inicio de varios procesos, como la destilación fraccionada, destilación a presión reducida, reformado y desintegración, respectivamente.

Los objetivos principales de la HDS son:

- El mejoramiento de la calidad de las fracciones de petróleo.
- La disminución de las emisiones de contaminantes a la atmosfera por su uso como combustible.
- Evitar el envenenamiento de catalizadores de los procesos de refinación.
- Reducción de corrosión de los equipos de proceso durante la refinación.

Este proceso ha sido muy eficaz en la separación de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. En la hidrodesulfuración catalítica, se disminuye la cantidad de sustancias de azufre en distintas partes del petróleo. Cuando estos compuestos reaccionan con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones operativas apropiadas, generan ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados. Luego, se separa el H₂S y se transforma en azufre elemental. ^[11]

También ocurren otras reacciones adicionales que posibilitan llevar a cabo por completo el tratamiento al obtener remoción de compuestos nitrogenados, reducir la cantidad de productos aromáticos y convertir hidrocarburos insaturados (olefinas) en productos saturados. En la Figura 1.13 se presenta el esquema del proceso de hidrodesulfuración.

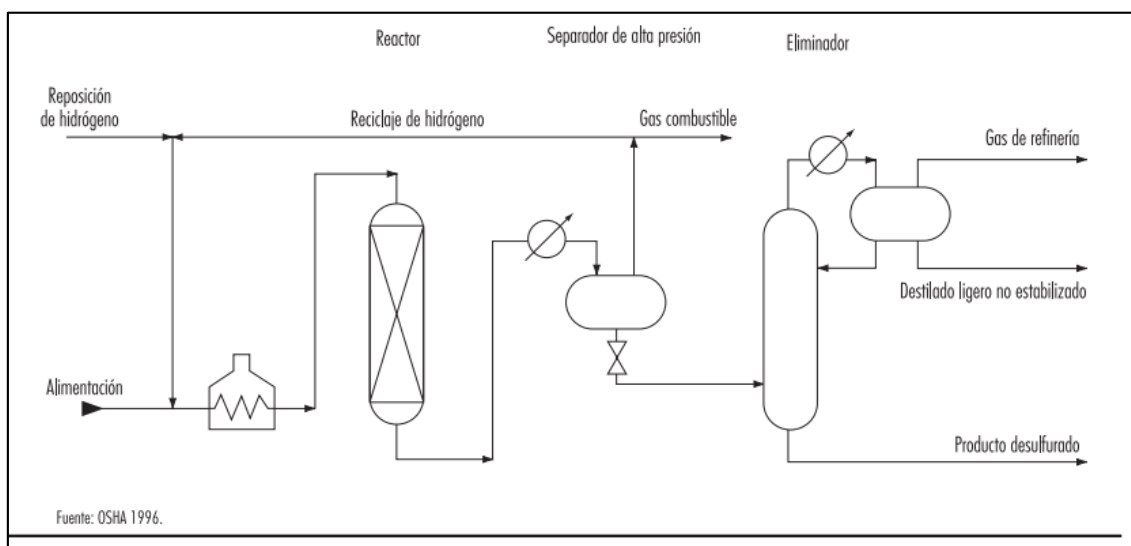


Figura. 1.13. Esquema del proceso de hidrodesulfuración. ^[11]

El azufre se encuentra en compuestos como tioles, mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos.

Al aumentar la temperatura de ebullición de las partes del petróleo a hidrodesulfurar, provoca el aumento de su contenido de azufre y peso molecular lo que con lleva a que el hidrotratamiento deberá efectuarse a términos de operación severas, dando como efecto que los catalizadores que se utilizan sean resistentes a estos parámetros.

En las reacciones del proceso de HDS, se realiza la ruptura del enlace C-S y la saturación de la estructura del compuesto, los anillos aromáticos no son usualmente saturados, pero puede ocurrir la saturación parcial. Lo anterior ocurre antes de la ruptura del enlace C-S.

1.3.1. Recuperación de azufre

La recuperación de azufre implica la eliminación del ácido sulfhídrico de los gases ácidos y las corrientes de hidrocarburos. En el proceso Clause, el ácido sulfhídrico se convierte en azufre elemental mediante reacciones térmicas y catalíticas. Después de quemar el ácido

sulfhídrico bajo condiciones controladas, los deshidratadores eliminan el agua y los hidrocarburos de las corrientes de gas de carga, que luego se exponen al catalizador para recuperar más azufre. El vapor de azufre generado durante la combustión y la conversión se condensa y se recupera.

1.3.2. Actividad catalítica de Hidrodesulfuración

Los enlaces C-H y C-C son más estables que los enlaces C-S, en la HDS el hidrógeno ataca los enlaces más inestables (C-S) provocando la ruptura de estos y lograr la remoción del azufre en los compuestos que se estén tratando.

Se evaluó de manera experimental con dos compuestos modelo dibenzotiofeno(DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno(4,6-DMDBT) estas moléculas que poseen en su estructura S se seleccionaron debido a su reactividad ya que nos puede llevar por dos rutas posibles en la HDS. En la figura. 1.14 se muestra un esquema de reacción de HDS de moléculas tipo DBT. [25]

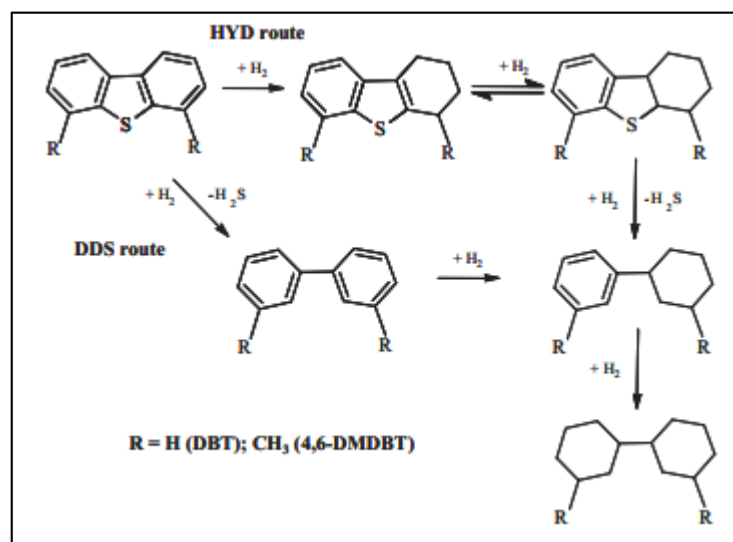


Figura.1.14. Esquema de reacción de HDS de moléculas tipo DBT. [25]

De acuerdo con la figura 1.14 la reacción de HDS del DBT generalmente sigue dos rutas paralelas de reacción:

- **Desulfuración directa(DDS):** el azufre se elimina a través de la hidrogenólisis de los enlaces C-S produciendo compuestos tipo bifenilico. [25]

- **Hidrogenación(HYD):** la HDS ocurre después de la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula de dibenzotiofeno (DBT) con la formación de intermedios tetrahidrogenados y hexahidrogenados que posterior a la HDS dieron como resultado productos con un aromático y un hidrogenado.

1.4. Catalizadores para la Hidrodesulfuración

Un catalizador es un compuesto que se agrega a una reacción química para acelerar su velocidad sin ser utilizado en la reacción misma. Funcionan reduciendo la cantidad de energía necesaria para iniciar la reacción o alterando la forma en que la reacción procede.

Los catalizadores se clasifican según dos características principales: la fase activa y la selectividad. La actividad, selectividad y vida útil del catalizador están determinadas por la fase activa que se emplea, lo que da lugar a dos subgrupos: los elementos con propiedades conductoras y los compuestos que no tienen electrones libres y, por lo tanto, son aislantes.^[12]

El componente activo es la sustancia catalizadora que impulsa la velocidad de una reacción química.

En la tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de agentes activos y cómo se emplean. Por lo general, los agentes activos que se colocan en la superficie de un sustrato suelen ser metales y semiconductores, en contraste, los catalizadores no conductores generalmente no requieren un soporte.^[12]

Tabla 1.4 Agentes activos y como se emplean. ^[12]

	Agente activo	Reacciones
Metales	Fe, Co ,Ni ,Cu ,Rh ,Ru, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis y Oxidación
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, tierras raras, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos, Craqueó, Isomerización, alquilación, síntesis de metanol.
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrodesulfuración, hidrodesnitración, hidrodesoxigenación, hidrogenación
Carburos	Fe, Mo, V	Hidrogenación, síntesis de Fischer-Tropsch

El soporte es un material, típicamente poco reactiva en la reacción, que posee una gran área superficial y porosidad. Su función es ampliar la superficie disponible para el componente activo. Algunos de los soportes usados son el carbón activado, gel de sílice, alúminas activadas (γ y η - Al_2O_3), óxidos mixtos como sílice-alúminas (SiO_2 - Al_2O_3) y CeO_2 - Al_2O_3 .

Además de incrementar la superficie activa del catalizador, el sustrato puede tener otras funciones cruciales, entre las que se destacan las siguientes:

- Incrementa la estabilidad del catalizador al prevenir la unión o fusión de los gránulos activos debido a altas temperaturas.
- Mejora la transferencia de calor en reacciones altamente exotérmicas (como las oxidaciones), previniendo la acumulación de calor y el aumento de temperatura dentro de pastillas porosas, lo que podría comprometer la estabilidad del catalizador.

- Mejora las propiedades mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar cargas pesadas y fricción entre sí. Un sustrato adecuado aumenta la resistencia mecánica, evitando la desintegración de las partículas y garantizando una vida útil prolongada.

1.5. Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina o nominalmente trióxido de aluminio (Al_2O_3) es un material cerámico estructural y funcional es un óxido anfótero de aluminio que se encuentra en la naturaleza en forma de corindón. Existe en muchas formas meta estables (alúminas de transición) que se utilizan ampliamente en catálisis, microelectrónica, óptica, entre otros. ^[13]

Estos han sido objeto de muchas investigaciones experimentales y teóricas, las alúminas de transición se obtienen por deshidratación térmica de precursores de hidróxido de aluminio.

La secuencia de deshidratación sería, bohemita $\rightarrow$ γ -alúmina $\rightarrow$ δ -alúmina $\rightarrow$ θ -alúmina $\rightarrow$ α -alúmina. La γ -alúmina es de particular interés ya que es uno de los materiales más importantes de soporte catalítico. ^[13]

Se presenta en la figura 1.15. la obtención de las diferentes fases de la alúmina (chi, kappa, eta, teta, delta y gamma) a través de un tratamiento térmico representa una secuencia de cristalización hacia su forma más estable, alfa-alúmina. ^[14]

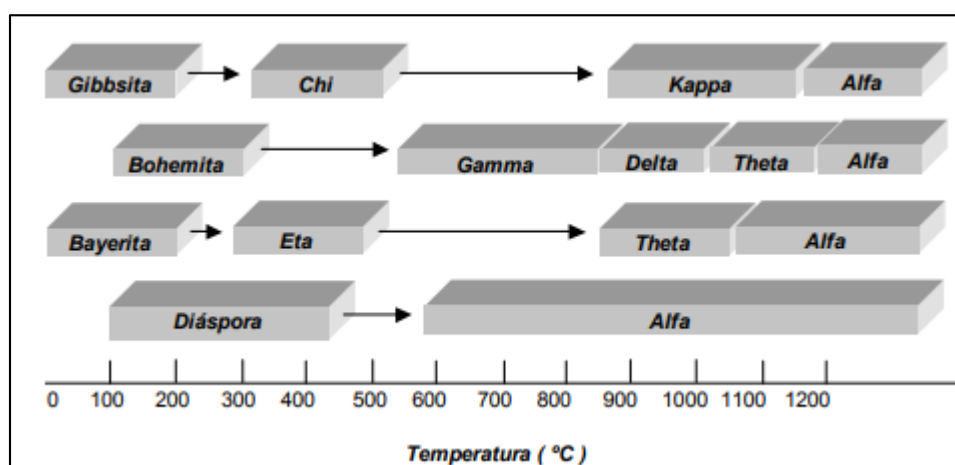


Figura.1.15. secuencia de cristalización de las diferentes fases de la alúmina. ^[14]

La alúmina es estructuralmente estable y puede fabricarse con una amplia gama de tamaños de poros, que van desde microporos hasta mesoporos. Estas características se reflejan en el proceso de preparación. Las alúminas disponibles comercialmente tienen áreas superficiales que oscilan entre 100 y 600 m²/g.

Las alúminas χ , η , γ y δ tienen estructuras cúbicas y tetragonales que se asemejan a las redes tipo espinela, donde los átomos de oxígeno ocupan posiciones en una red cúbica centrada en las caras. Los iones de aluminio llenan tanto huecos de coordinación octaédrica como tetraédrica, lo que resulta en la presencia de vacancias catiónicas. [15]

Se muestra en la figura 1.16 la estructura cristalográfica de γ -alúmina.

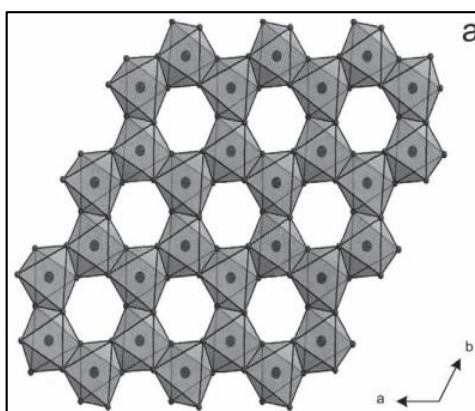


Figura.1.16. Estructura cristalográfica de γ -alúmina. [15]

La ubicación de los grupos hidroxilos no solo está determinada por los espacios ocupados por los iones de aluminio, sino también por las vacancias en la red catiónica.

1.6. Óxido de Cerio (CeO₂)

El óxido cerio (IV), CeO₂ o Ceria es un compuesto químico que forma parte de este grupo de tierras raras que puede ser formado por el calcinado del oxalato de cerio (CeO₂CCO₂Ce) o el hidróxido de cerio [Ce(OH)₄]. El óxido de cerio es un material tecnológicamente importante con propiedades notables utilizadas en una serie de aplicaciones. [16]

Sin duda, una de las aplicaciones más significativas del dióxido de cerio en la industria es su uso como catalizador en reacciones heterogéneas. [17]

Específicamente, el dióxido de cerio es un ingrediente clave en los catalizadores conocidos como catalizadores de Tres Vías (TWC), que son ampliamente utilizados en los sistemas de control de emisiones instalados en los vehículos automotores.

Sin embargo, también se han reportado otras aplicaciones catalíticas como el uso de CeO_2 en la eliminación de SO_x de gases de combustión de craqueo catalítico fluidizado (FCC) o su uso como componente de varios catalizadores de oxidación. ^[16]

El óxido de cerio tiene una estructura similar a la fluorita que, al perder iones de oxígeno, forma fases no estequiométricas como CeO_{2-x} (donde $0 < x < 0.5$), manteniendo principalmente la red de iones de cerio. En presencia de oxígeno, estas fases se oxidan fácilmente de nuevo a CeO_2 . Sin embargo, los tratamientos de reducción a temperaturas muy altas conducen a la formación de un sesquióxido hexagonal, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-A}$. Esta característica estructural puede ser la causa del cambio en el comportamiento redox observado en el óxido de cerio reducido a altas temperaturas. ^[17]

La habilidad para alternar fácilmente entre los estados de Ce^{+3} reducido y Ce^{+4} oxidado, y en particular, su capacidad de almacenamiento de oxígeno son propiedades importantes adicionales de este material el cual promueve su aplicabilidad en el dominio de la catálisis.

El CeO_2 es una sustancia inerte, no es atacado ni por ácidos fuertes ni álcalis. Sin embargo, puede ser disuelto por ácidos en presencia de agentes reductores, como agua oxigenada (H_2O_2) o estaño (II), entre otros, generando soluciones de cerio (III). ^[18]

Presenta alta estabilidad térmica. No sufre cambios cristalográficos durante intervalos usuales de calentamiento.

En la figura 1.17 se presenta la estructura cristalográfica del CeO_2 .

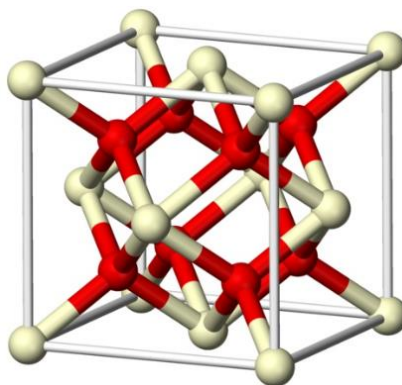


Figura. 1.17 Estructura cristalográfica de CeO₂.^[18]

Bajo condiciones catalíticas comunes, la estructura fluorita de Ceria es preservada; sin embargo, su eficiencia catalítica puede ser reducida a temperaturas elevadas debido a una pérdida de área superficial. Ceria se estabiliza siendo dispersado sobre soportes que tienen estabilidad térmica y superficies altas tal como Al₂O₃ o sílice.

La alúmina de alta área superficial tiende a sinterizar, perdiendo su alta área superficial durante la operación a altas temperaturas. Esto es retardado por la presencia de CeO₂.^[18]

1.7. Método Sol-Gel

Hace más de cuatro décadas, se ideó el método sol-gel como una opción tecnológica para fabricar vidrios y cerámicas a temperaturas mucho más bajas que las tradicionales. En este proceso inicial, se emplea una solución que pasa por diversos procesos de polimerización y policondensación, lo que gradualmente conduce a la creación de una estructura sólida en la red.^[19]

El proceso sol-gel es una técnica química utilizada para crear materiales sólidos que se pueden aplicar como recubrimiento en superficies, o bien, se pueden dar forma para producir sustancias sólidas como cristales, cerámicas, membranas o aerogeles.^[20]

Comienza con una solución coloidal, que es un fluido con partículas suspendidas, conocido como "sol". Este sol se transforma gradualmente en un "gel" que consiste en una parte líquida y una parte sólida. Finalmente, al eliminar la fase líquida del gel a través del secado y el curado, se obtiene el material deseado en forma sólida.^[20]

En esencia, este proceso se basa en crear estructuras de elementos inorgánicos mediante la combinación de dos reacciones químicas al mismo tiempo: hidrólisis y condensación. Estas reacciones comienzan a partir de una mezcla uniforme de alcóxido, solvente, agua y un posible catalizador, que se utiliza o no según el tipo de material y su uso previsto.^[19]

Este proceso ofrece muchas ventajas comparado con otros métodos convencionales de síntesis, las cuales son:

- Mayor homogeneidad.
- Alta pureza.
- Menores temperaturas de procesamiento.
- Menor tiempo de reacción.
- Distribución más uniforme de fases de multicapas.
- Fácil preparación de capas delgadas.
- Mejor control en la morfología y tamaño de partícula en la síntesis.
- Preparación de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos de la misma forma de fases meta estables.

El proceso sol-gel implica tres etapas principales:

1. Mezcla de precursores: En esta etapa, los precursores se mezclan para formar un coloide estable mediante reacciones de hidrólisis y policondensación.
2. Gelificación: A medida que las partículas coloidales se unen entre sí, la red sólida se forma gradualmente hasta ocupar todo el volumen disponible, resultando en la formación de un gel húmedo. Este gel húmedo luego se somete a un proceso de "envejecimiento".

3. Secado: Consiste en eliminar la fase líquida del gel húmedo, y puede llevarse a cabo utilizando varios métodos. Se observan en la figura 1.18 las etapas del Método Sol-Gel y la obtención de algunos tipos de geles.

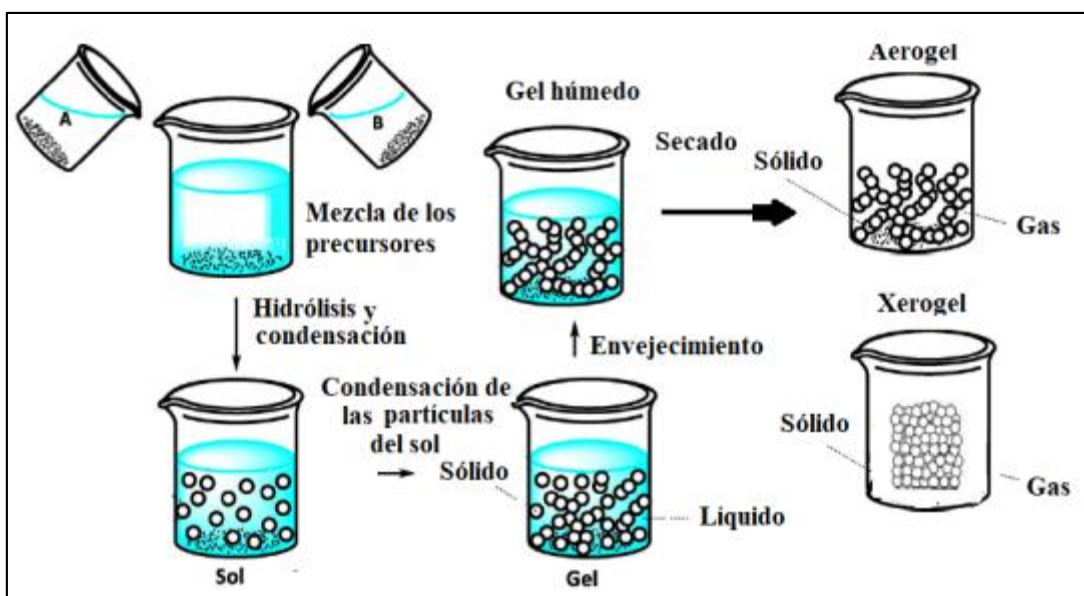


Figura.1.18 Etapas del Método Sol-Gel y la obtención algunos tipos de geles. ^[21]

1.8. Agente quelante Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA).

Los agentes quelantes son moléculas orgánicas que contienen dos o más átomos donadores, los cuales les permiten unirse a cationes metálicos y formar complejos quelatos. La incorporación de agentes quelantes durante la preparación del catalizador contribuye a mejorar su actividad en el proceso de hidrodesulfuración (HDS). Se ha demostrado que la capacidad de los agentes quelantes para coordinarse con metales depende de las condiciones experimentales, como el pH de la solución, la concentración de metales, el equilibrio en fase líquida y las reacciones redox bajo condiciones ambientales. ^[23]

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es un compuesto ampliamente utilizado como agente quelante, capaz de coordinarse de manera reversible con metales pesados. Esta capacidad se debe a sus cuatro grupos acetato y dos grupos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado. Gracias a estas características, el EDTA es considerado uno de los ligandos quelantes más importantes. Como se muestra en la figura 1.19. (Autoría propia)

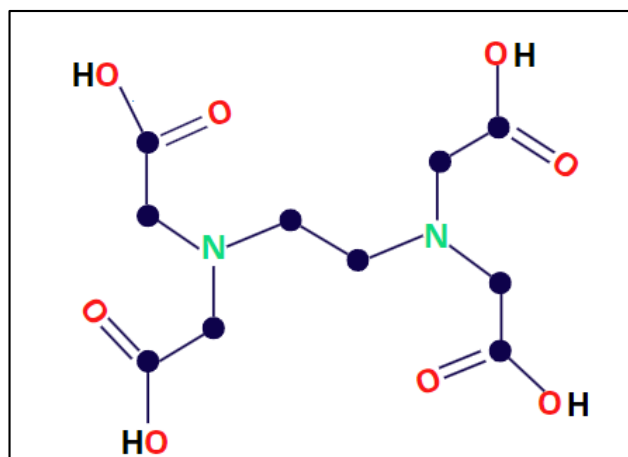


Figura.1.19. Estructura de Agente quelante Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA). (Autoría propia)

Los agentes quelantes afectan principalmente a catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃, sin mostrar cambios significativos en catalizadores del tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. Estos aditivos tienden a formar complejos con el promotor, lo que reduce la interacción entre el cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ presentes en la alúmina. Como resultado, la sulfuración del níquel o cobalto se ralentiza, permitiendo que el promotor se integre en las capas de MoS₂ bien estructuradas, facilitando la formación de fases mixtas mejor promovidas, como CoMoS, NiMoS o NiWS. A concentraciones moderadas, los aditivos quelantes tienen un impacto limitado sobre el molibdeno, aunque su efecto se incrementa a concentraciones más altas. ^[24]

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

- En 1997, A. Vázquez y Col.,^[25] Prepararon por el método Sol-Gel Alúmina dopada con Ce y La. Las concentraciones de dopaje fueron alternativamente 2 y 5% en peso para cada elemento. Las muestras se caracterizaron en función de la temperatura mediante difracción de rayos X en polvo y espectroscopía FTIR.
- En 2008, B. Bonnetot y Col.,^[26] realizaron la preparación y caracterización de catalizadores óxidos mixtos $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (Me=B, Al, Ga, In) utilizando el método sol-gel para el mejoramiento de las propiedades catalíticas de estos materiales. El óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ obtuvo el área específica más alta. Todos los óxidos mixtos investigados expresan carácter anfótero de superficie. Sin embargo, la basicidad superficial derivada de los sitios tipo Brönsted es más pronunciada que la acidez superficial proveniente de los sitios tipo Lewis.
- En 2008, Sonia A. Giraldo y Col.,^[27] modificaron la acidez de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la adición de diferentes cantidades de boro que se utilizó como soporte para catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo los catalizadores se probaron en reacciones simultaneas de DBT y O-Xileno en condiciones para hidrotratamiento. La acidez total se relaciona con el contenido de boro en el catalizador; los catalizadores de γ -alúmina modificada con soporte Ni-Mo son más ácidos que los catalizadores Co-Mo. Los productos obtenidos de la HDS de DBT fueron Carborano (CHB) y bifenilo. El catalizador con 4% de B_2O_3 presentó la máxima actividad.
- En 2011, K. Martínez-Juárez y Col.,^[28] elaboraron catalizadores NiMo soportados sobre MCM41 con alúmina mediante el método de sol-gel. Lograron un aumento notable de espesor de pared después de la impregnación de los soportes. La incorporación de los metales NiMo al soporte MCM41- Al_2O_3 produjo una disminución del área superficial entre el 42 y 67% lo cual fue atribuido a la estabilidad del material silíceo. Sin embargo, los materiales preparados tuvieron propiedades texturales muy importantes que los

catalizadores convencionales de HDS. Los catalizadores fueron probados mediante Hidrodesulfuración de DBT.

- En 2014, Miguel Ángel Calderón-Magdaleno y Col., ^[29] prepararon catalizadores NiMo soportados en SBA-15 agregándoles cantidades de ácido cítrico (CA) en las soluciones de impregnación y además también elaboraron un catalizador sin ácido cítrico (NiMo/SBA-15). Variaron las cantidades de ácido cítrico de acuerdo con su proporción molar de CA: Mo de 0.5 a 2. Evaluaron la actividad catalítica de los materiales mediante Hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT obteniendo que el catalizador NiMoCA (1.0) permite la actividad catalítica más alta.
- En 2015, C.E. Santolalla-Vargas y Col., ^[30] estudiaron los efectos del pH y el agente quelante sobre la formación de la fase NiWS en catalizadores de NiW / γ -Al₂O₃ (HDS). Todos los catalizadores preparados con el agente quelante Ácido 1,2-ciclohexanodiamino tetraacético (CyDTA) exhibieron conversiones entre 17.6-19.8% de 4,6-DMDBT al producto 3,3-Dimetil-ciclohexilbenceno (3,3-DMCHB).
- En 2015, Chenguang Liu y Col., ^[31] Sintetizaron precursores óxidos metales de transición binarios NiMo, CoMo, NiW y CoW a través de una reacción hidrotérmica. Prepararon los catalizadores para Hidrodesulfuración mezclando los precursores con un gel de alúmina, calcinación y sulfuración. Emplearon DBT y FCC del diésel para evaluar el rendimiento HDS. Los catalizadores CoMo sulfurados mostraron una desulfuración directa y los catalizadores NiMo sulfurados tuvieron actividades en hidrodesnitrogenación y HDS más altas hacia FCC diésel que otros catalizadores con conversiones de 99.7% y 99.1% respectivamente.
- En 2015, R. Silva Rodrigo y Col., ^[32] llevaron a cabo la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de catalizadores NiMoP/MCM41- γ -Al₂O₃ para la Hidrodesulfuración de DBT. Obtuvieron un 40% de conversión de DBT a Bifenil y un 77% de selectividad hacia desulfuración directa en el material NiMoP/AM25.

- En 2016, Amin Bazyaria y Col., ^[33] estudiaron los efectos de las fases de alúmina como soportes del Níquel en una adsorción reactiva profunda del Dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (DMDBT). Los catalizadores θ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃ comparados con γ -Al₂O₃, mostraron más actividad de 31% y 26% para remover DBT y 4,6-DMDBT respectivamente. El catalizador Ni/ δ -Al₂O₃ mostró la actividad más alta del 55%.
- En 2016, A. Lopez-Benitez y Col., ^[34] Estudiaron la influencia de la adición de manganeso a catalizadores de HDS (NiMo/Al₂O₃). Mediante la impregnación de acetato de manganeso en la superficie del soporte Al₂O₃, mediante el método Sol-Gel. los diferentes sólidos se sulfuraron usando 10 % mol de H₂S y se evaluaron en la Hidrodesulfuración de DBT.
- En 2024, Anita Harváth y Col., ^[35] Estudiaron el efecto del indio sobre alúmina y alúmina promovida por ceria (8% en peso de CeO₂) soportada con Ni con baja concentración de In preparada mediante el método de precipitación por deposición.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se detallan los pasos para sintetizar los soportes y catalizadores, así como se explican las técnicas empleadas en la investigación. La caracterización de los materiales es fundamental ya que ofrecen datos sobre su composición química y su estructura física. En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de bloques de la metodología en general del presente proyecto de investigación.

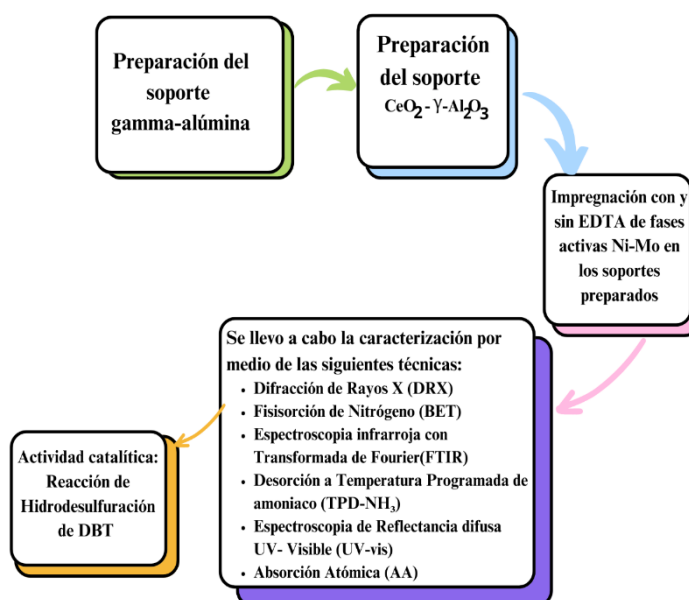


Figura. 3.1 Metodología para la elaboración del proyecto.

3.1. Síntesis de gamma alúmina (γ-Al₂O₃)

Los reactivos que se utilizaron en la elaboración de γ-Al₂O₃ son los siguientes:

- Agua desionizada (H₂O, 99.9%, Fermont)
- Etanol (C₂H₅OH, 99.9 %, Fermont)
- Trisecbutóxido de Aluminio (Al [OCH(CH₃) C₂H₅]₃, 97 %, Sigma Aldrich)

El procedimiento para la preparación de γ-Al₂O₃ se realizó de la siguiente forma:

En una atmósfera inerte se mezclaron los reactivos de trisecbutoóxido de aluminio y $\frac{3}{4}$ partes del volumen total del etanol y posteriormente se depositó la mezcla en un reactor de cuatro bocas bajo una agitación de 650 rpm.

Se dejó calentar la mezcla por 30 min a 70 °C y luego por medio de un embudo de separación, se agregó por goteo lento la $\frac{1}{4}$ parte restante del etanol y el agua desionizada. Se mantuvo el reactor aislado térmicamente con fibra de vidrio y en una parrilla de agitación a 650 rpm a una temperatura de 70 °C por 3 horas fijando en una de las bocas del reactor un refrigerante a contra flujo.

Posteriormente se añejo la mezcla a temperatura ambiente por 24 h. Luego de lo anterior, se decantó el etanol superficial de la solución obtenida y se secó en una estufa a 80 °C por 48 horas.

Después en un mortero de ágata, se trituro el material seco obtenido y finalmente se calcino en una atmósfera de aire comprimido en un horno cilíndrico con una rampa de calentamiento de 2°C/min a diferentes temperaturas: a 100°C por 30 min donde el surfactante se degrada a 300°C por 60 min para liberar el agua y a 600 °C por 6 horas para formar la fase gamma alúmina. Las rampas de calentamiento se llevaron a cabo según lo indicado en la figura 3.2. (Autoría propia)

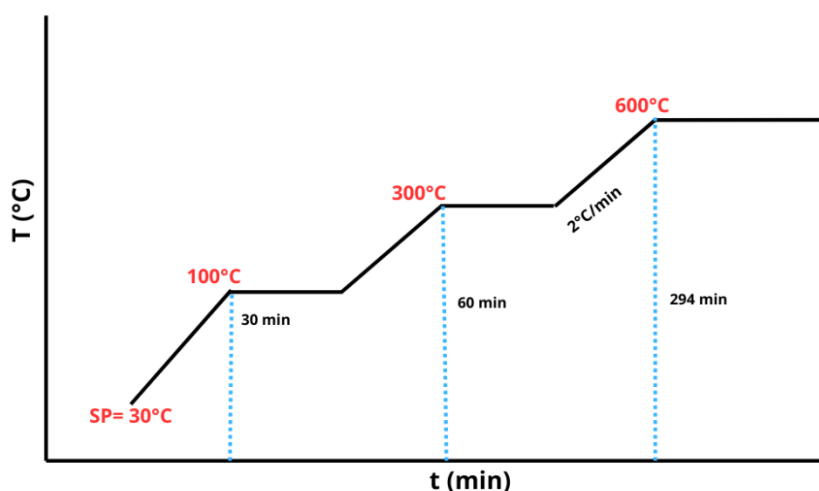


Figura 3.2. Rampa de calentamiento del soporte γ -Al₂O₃. (Autoría propia)

La síntesis de γ -Al₂O₃ se realizó mediante el procedimiento descrito en A. Vázquez y Col.^[25]

En la figura 3.3 se muestra el procedimiento de síntesis utilizado para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en la tabla 3.1 se indica su descripción y nomenclatura.

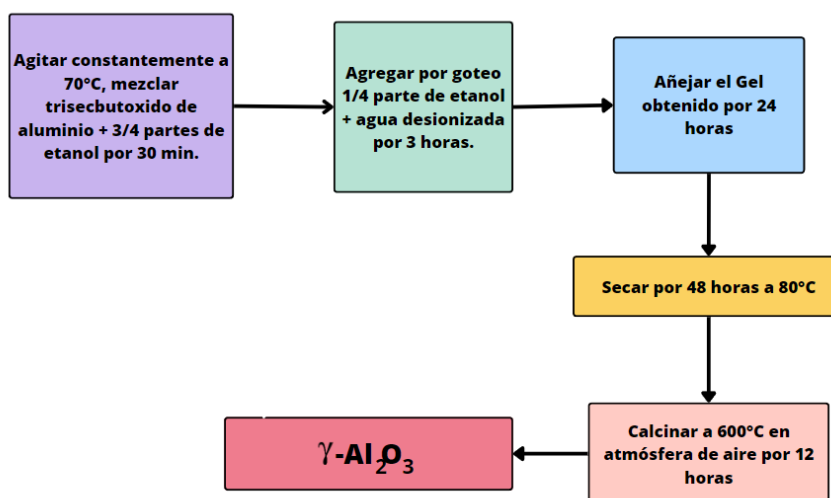


Figura. 3.3 Procedimiento de síntesis utilizado para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.1 Descripción y nomenclatura del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Soporte	Descripción	Nomenclatura
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte gamma-alúmina	SGA

3.2. Síntesis de Óxido de cerio-Alúmina ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La impregnación es un método extenso y conveniente para preparar el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Este método muestra una interacción considerable entre el CeO_2 y Al_2O_3 , pero esta interacción depende fuertemente de las cargas de Ce y de la temperatura de calcinación ^[37].

Los reactivos que se utilizaron en la elaboración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ son los siguientes:

- Agua desionizada [H_2O , 99.9%, Fermont]
- Gamma Alúmina sintetizada [$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$]
- Nitrato de cerio hexahidratado [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Aldrich]
- El procedimiento para la preparación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ se realizó de la siguiente forma:

Se disolvió en un vaso de precipitado la cantidad adecuada de nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) correspondiente a 1% peso de óxido de cerio IV (CeO_2) y 2.5 ml de agua desionizada. Inmediatamente después se agregó a la mezcla 1 gr de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se agito.

Se dejó reposar la mezcla por 24 h, tapando el vaso de precipitado con parafilm para evitar contaminación y exceso de humedad. Después se trató la muestra con un secado rápido en una estufa a 90 °C por 1 h y luego se trituro con un mortero de ágata hasta homogeneizar la muestra y obtener un polvo. Finalmente se secó el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 a 120 °C por 4 h y se calcino a 550 °C por 4 h. se observa en la figura 3.4 la rampa de calentamiento del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 . (Autoría propia)

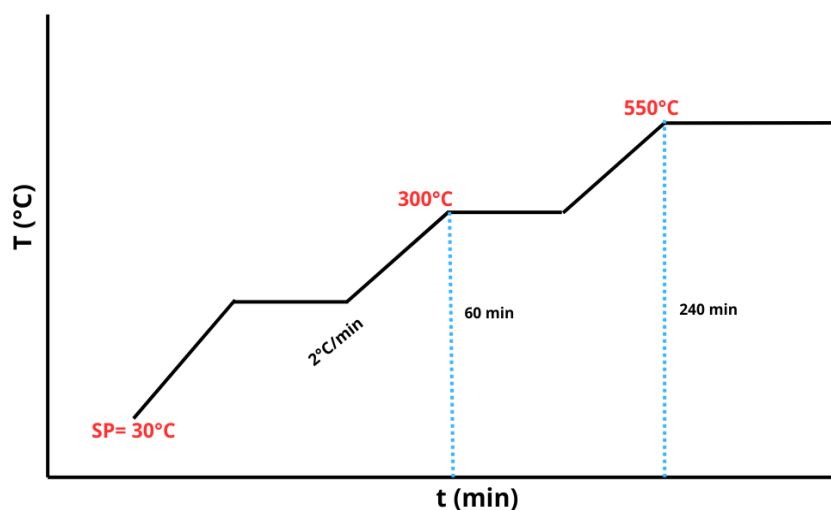
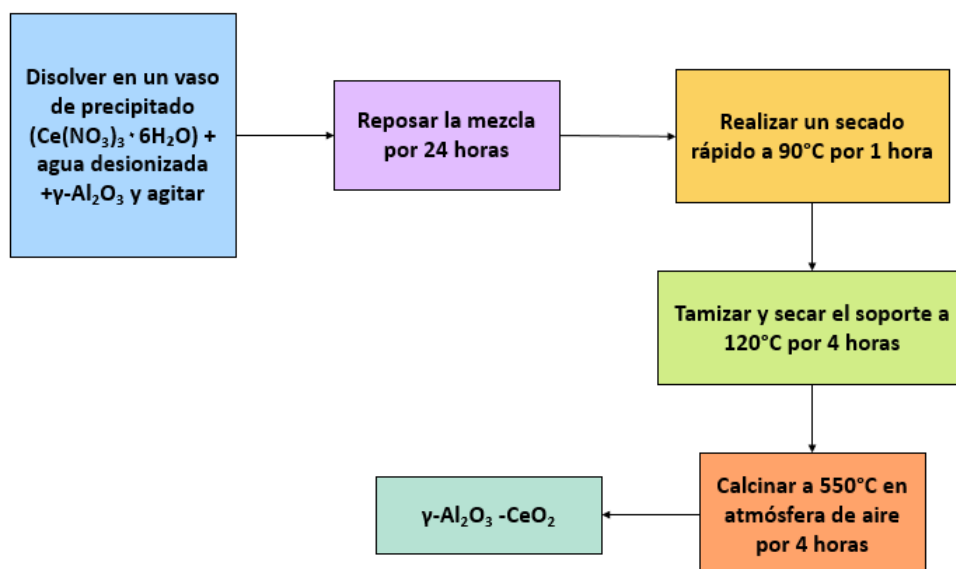


Figura 3.4 Rampa de calentamiento del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 . (Autoría propia)

Se almaceno el soporte obtenido en un vial de vidrio sellado y se colocó en un desecador porque estos materiales tienden a absorber humedad con mucha facilidad. ^[37]

La figura 3.5 muestra el procedimiento de síntesis para la elaboración del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 y en la tabla 3.2 se indica su descripción y nomenclatura.

Figura.3.5 Procedimiento de síntesis del soporte γ -Al₂O₃ -CeO₂Tabla 3.2 Descripción y nomenclatura del soporte γ -Al₂O₃ -CeO₂

Soporte	Descripción	Nomenclatura
γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Soporte gamma alúmina- Óxido de Cerio	SOA

3.3. Impregnación de fases activas Ni-Mo

Impregnación de fases activas (Ni y Mo) La impregnación de los metales de níquel (Ni) y molibdeno (Mo) se basó por medio de una dispersión adecuada de NiO (3 % peso) y MoO₃ (12 % peso) con el fin de obtener una mejor sinergia entre los materiales y lograr una buena dispersión de las especies de sulfuro de molibdeno para obtener un incremento en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo. ^[12,36]

La preparación de los catalizadores fue llevada a cabo mediante el método de impregnación de humedad incipiente utilizando una relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.3 ^[32]. Las sales de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y molibdato de amonio ((NH₄)₂MoO₄) se disolvió en una solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH₄OH. Se utilizó una relación molar de agente quelante (EDTA) de Ni: EDTA = 1:1.

3.3.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos (Ni y Mo)

Los reactivos que fueron utilizados para la elaboración de los catalizadores monometálicos son los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9 %, Aldrich].
- Molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 99.98 %, Aldrich].
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA, $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2)_2$, 99.95 %, Aldrich].
- Solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH_4OH .

El procedimiento para la preparación de catalizadores monometálicos se realizó de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado conteniendo la solución de impregnación mencionada anteriormente, se disolvió la cantidad idónea de aditivo EDTA. Después de la disolución se agregó una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado o molibdato de amonio y se agito la mezcla hasta lograr que la sal precursora se incorpore totalmente, permitiendo que las moléculas de níquel o molibdeno se depositen en el interior de la estructura de la mezcla. ^[37]

A temperatura ambiente y en un matraz balón marca BÜCHI conteniendo el soporte a impregnar, se incorpora la mezcla anterior y se agita a presión de vacío en un rota vapor R-215 marca BÜCHI a una velocidad de 100 rpm por 30 min.

Cubriendo con papel parafilm, en un vaso de precipitado se dejó reposar la solución a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se secó en un horno de vacío por 24 h a 100 °C. Después se calcino la muestra en una mufla Lindberg/Blue M modelo:BF51828C-1 a 400 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

El procedimiento anterior, pero omitiendo el paso de adición de EDTA, se utilizó para la preparación de una serie de catalizadores sin agente quelante para emplearlos como referencia en el análisis del efecto de la adición del EDTA.

La figura 3.6 muestra el procedimiento de preparación de los catalizadores monometálicos.

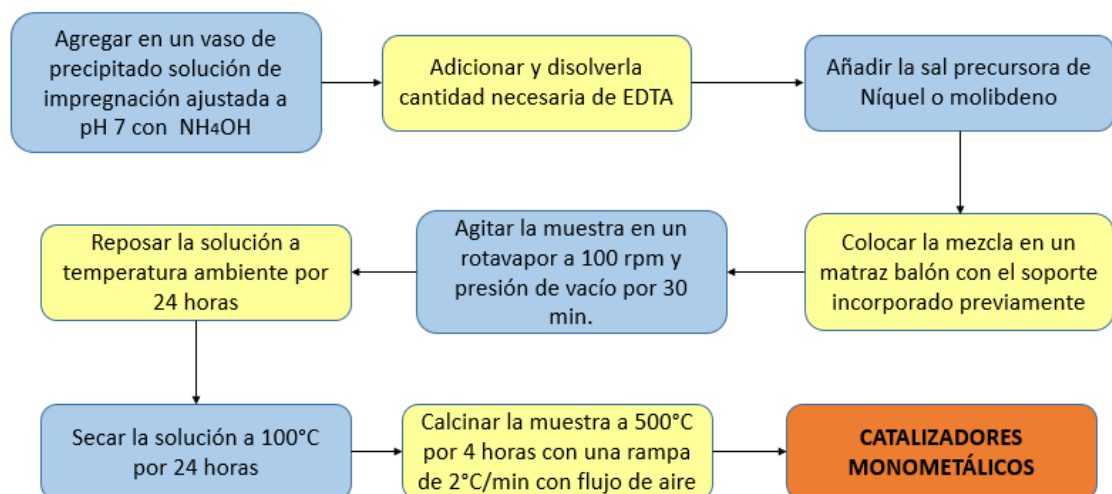


Figura. 3.6 Preparación de catalizadores monometálicos.

3.3.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos (Ni y Mo)

Los reactivos utilizados para la elaboración de los catalizadores bimetalicos fueron los siguientes:

- Nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9 %, Aldrich].
- Molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 99.98 %, Aldrich].
- Ácido etilendiamino tetraacético [EDTA, $((\text{HOOCCH}_2)_2 \text{NCH}_2)_2$, 99.95 %, Aldrich].
- Solución de impregnación ajustada a pH 7 con NH_4OH .

El procedimiento para la preparación de catalizadores bimetalicos se realizará de la siguiente forma:

En un vaso de precipitado conteniendo la solución de impregnación mencionada anteriormente, se disolvió la cantidad idónea de aditivo EDTA. Después de la disolución se agregó una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado y después molibdato de amonio y se agito la mezcla hasta lograr que las sales precursoras se incorporen totalmente, permitiendo que las moléculas de níquel y molibdeno se depositen en el interior de la estructura de la mezcla. ^[37]

A temperatura ambiente y en un matraz balón marca BÜCHI conteniendo el soporte a impregnar, se incorporó la mezcla anterior y se agito a presión de vacío en un rota vapor R-215 marca BÜCHI a una velocidad de 100 rpm por 30 min.

Cubriendo con papel parafilm, en un vaso de precipitado se dejó reposar la solución a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se secó en un horno de vacío por 24 h a 100°C. Después se calcino la muestra en una mufla Lindberg/Blue M modelo:BF51828C-1 a 400 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Se utilizó un procedimiento similar, pero esta vez sin incluir la etapa de añadir EDTA, para fabricar varios catalizadores que servirían como puntos de referencia en un estudio para evaluar cómo la adición de EDTA afecta el proceso. La figura 3.7 muestra el procedimiento de preparación de los catalizadores bimetálicos.

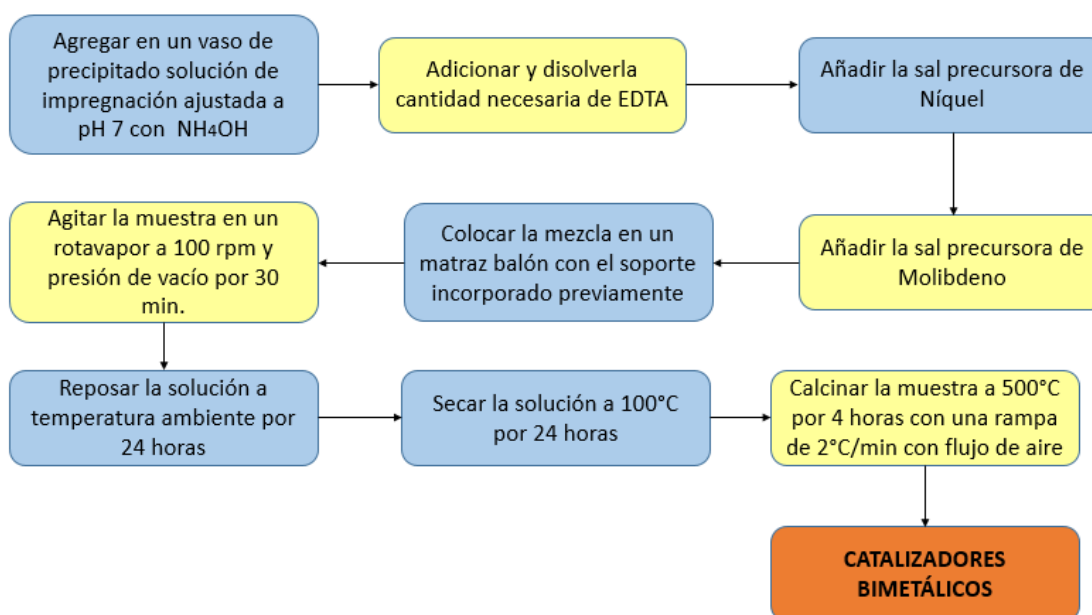


Figura.3.7 Preparación de catalizadores Bimetálicos

Se aprecia en la Figura 3.8 la rampa de calentamiento que se utilizó para calcinar los catalizadores tanto mono metálicos como bimetálicos. (Autoría propia)

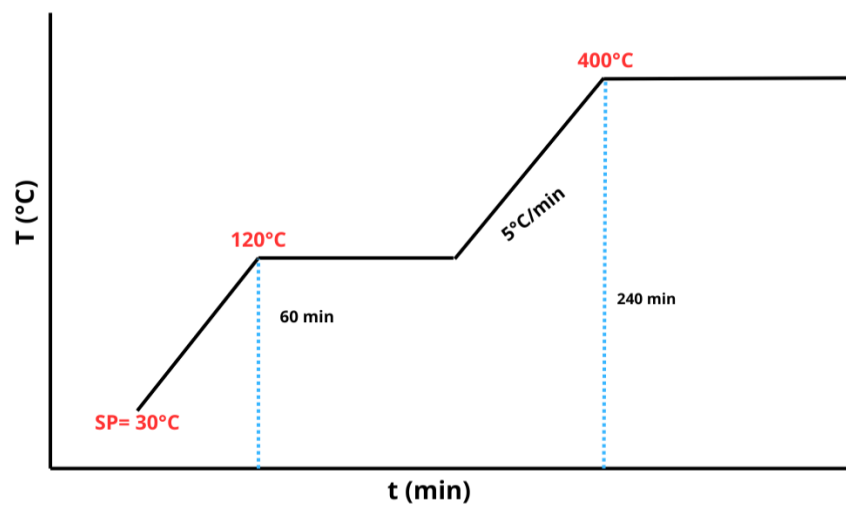


Figura 3.8 Rampas de calentamiento para catalizadores monometálicos y bimetálicos. (Autoría propia)

En la tabla 3.3 se indica la descripción y nomenclatura de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tabla 3.3 Descripción y Nomenclatura de Catalizadores monometálicos y bimetálicos

Catalizador	Descripción	Nomenclatura
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ Impregnado con Níquel	Ni/SGA
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , EDTA	γ -Al ₂ O ₃ Impregnado con Níquel con agente quelante	Ni/SGA-E
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ Impregnado con Níquel y Molibdeno	NiM/SGA
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ , EDTA	γ -Al ₂ O ₃ Impregnado con Níquel y Molibdeno con agente quelante	NiM/SGA-E
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Níquel	Ni/SOA
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , EDTA	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Níquel con agente quelante	Ni/SOA-E
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Molibdeno	Mo/SOA
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , EDTA	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Molibdeno con agente quelante	Mo/SOA-E
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Níquel y Molibdeno	NMo/SOA
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ EDTA	γ -Al ₂ O ₃ -CeO ₂ Impregnado con Níquel y Molibdeno con agente quelante	NMo/SOA-E

3.4. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de análisis son cruciales para entender la estructura y composición de un material, tanto en su superficie como en su interior, y para descubrir cómo cambia debido a la exposición al calor. La utilidad de estas técnicas aplicadas a un material, ya sea un catalizador o su soporte, radica en la obtención de datos esenciales, como su composición química, características de superficie, resistencia mecánica, y su capacidad para llevar a cabo reacciones catalíticas de manera específica.

Las técnicas de caracterización que se realizaron en el trabajo de investigación se ilustran en la figura 3.9.

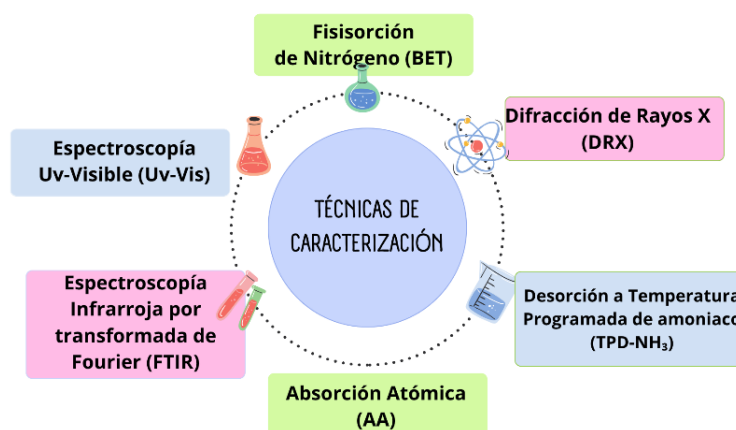


Figura. 3.9 Técnicas de caracterización.

3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de rayos X es muy útil para estudiar materiales con una estructura cristalina. Aporta datos sobre cómo están organizados los átomos en el cristal, las diferentes fases presentes, la orientación de los cristales y detalles como el tamaño de las partículas, la calidad de la estructura cristalina, cualquier deformación o imperfecciones en los cristales.^[38]

Los picos en la difracción de rayos X surgen debido a la combinación de un haz de rayos X de una sola longitud de onda dispersándose en ángulos específicos de conjuntos de planos en una muestra. La intensidad de estos picos se relaciona con la distribución de átomos dentro de la estructura cristalina. Por lo tanto, el patrón de difracción de rayos X es como una firma única que revela cómo los átomos están dispuestos en un material.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la interacción de rayos X de una sola longitud de onda con una muestra cristalina, lo que genera interferencia constructiva y produce un patrón de difracción cuando se cumplen las condiciones de la ley de Bragg. Para llevar a cabo este proceso, se emplean rayos X generados por un tubo de rayos catódicos, se

selecciona una longitud de onda específica mediante filtrado, y luego se enfocan y dirigen hacia la muestra. [39]

El método analítico de Debye-Scherrer, también conocido como el método del polvo al azar, implica la irradiación de una muestra compuesta por numerosos cristales dispuestos de manera aleatoria en todas las direcciones. En este proceso, se aplica la Ley de Bragg para analizar la difracción de rayos X en la muestra. (Ec.3.1). [40]

$$n\lambda = 2d * \text{Sen}\theta \dots \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

d = es la distancia interplanar medida en Armstrong (Å)

θ = es el ángulo entre los planos y difracción del haz de rayos X

λ = es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å)

n = es el orden de reflexión de Bragg

3.4.2. Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Este método implica impregnar un sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reacciona con el sólido, como el nitrógeno, por ejemplo. Utilizar un gas en estas mediciones se basa en cómo las moléculas de gas son atraídas hacia la superficie de un sólido, formando una interfaz donde una capa de gas se adhiere. Esta capa adsorbida puede eliminarse simplemente evacuando el gas. Este proceso se conoce como adsorción y es el principio fundamental detrás del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como BET, que se utiliza para determinar la superficie específica de materiales. [41]

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, como el nitrógeno, entra en contacto con un sólido que ha sido previamente desgasificado. Al hacerlo, se establece un equilibrio entre las moléculas que se unen a la superficie del sólido y las moléculas en estado gaseoso. Este equilibrio está influenciado por la presión del gas y la temperatura. La cantidad de moléculas que se adhieren en relación con la presión, a una temperatura constante, puede representarse en una gráfica conocida como isoterma de adsorción. [42]

Usando las isotermas de adsorción, la técnica de fisisorción de nitrógeno permite calcular características relacionadas con la estructura de los sólidos catalíticos, como su área superficial, la distribución de tamaños de poros y el volumen de poros.

3.4.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja funciona al estimular los movimientos de vibración y rotación de los enlaces químicos dentro de las moléculas mediante la irradiación con luz infrarroja. Cada molécula absorbe radiación de longitudes de onda específicas según las propiedades de sus enlaces, lo que permite su identificación.^[43]

Cuando se analiza una muestra mediante FTIR, se obtiene un espectro de absorción de infrarrojo que revela detalles sobre la estructura molecular y la concentración de compuestos presentes. Cada molécula muestra una serie de señales de absorción, y cada una de estas señales está relacionada con las vibraciones de enlaces moleculares específicos. En conjunto, estas señales se denominan la "huella dactilar" del compuesto, ya que son como una firma única que identifica la composición y la estructura molecular de la muestra.

Cuando la frecuencia de vibración de una onda electromagnética coincide con la frecuencia de vibración de un enlace químico, ese enlace absorbe la radiación. Esto nos permite identificar los picos de absorción en el espectro y relacionarlos con grupos funcionales particulares en la muestra.^[43]

En la región del espectro infrarrojo medio ($4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), es común encontrar bandas de absorción relacionadas con vibraciones entre dos átomos de una molécula. Estas vibraciones están asociadas con grupos que contienen hidrógeno o enlaces dobles/triples aislados. En contraste, en la región del espectro infrarrojo lejano ($1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), la asignación de bandas de absorción a vibraciones moleculares es más compleja debido a que cada banda resulta de múltiples absorciones individuales superpuestas, lo que dificulta su identificación.

3.4.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Uv-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en cómo la materia interactúa con la radiación electromagnética en un rango de longitudes de onda que va desde 190 hasta 900 nm, o incluso hasta 3300 nm en equipos UV-Vis-NIR. Para muestras sólidas, se mide la Reflectancia difusa, es decir, cómo la muestra refleja la luz en lugar de absorberla.

Los espectros UV-Vis se generan al estudiar cómo una sustancia que absorbe luz ultravioleta y visible emite o refleja esta radiación. En el caso de catalizadores en forma de polvo opaco, lo que hacen es reflejar la luz en lugar de absorberla. La Reflectancia de la muestra (R_{∞}) está definida en la ecuación 3.2. ^[44]

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad \dots Ec. 3.2$$

En esta fórmula, " I_0 " representa la intensidad de la radiación antes de pasar por la muestra, y " I " es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, siendo esta última siempre menor que " I_0 ". Cuando se considera una muestra con un espesor infinito, se determina la cantidad relativa que está relacionada con la Reflectancia de la muestra y la de la referencia. Como se muestra en la ecuación 3.3.

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{Ref}} \quad \dots Ec. 3.3$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida en la ecuación 3.4:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \dots Ec. 3.4$$

La ecuación 3.4 proporciona información cualitativa sobre las sustancias presentes en la muestra cuando se representan sus valores en función de la longitud de onda en un gráfico. Además, es posible obtener detalles cualitativos sobre la coordinación del metal de transición (si es tetraédrica u octaédrica) al asignar las señales de absorción. ^[45]

La espectroscopia UV-visible se emplea para reconocer ciertos grupos químicos en moléculas y para cuantificar la cantidad y la intensidad de una sustancia. En términos generales, se aplica para determinar cuantitativamente los componentes de soluciones que contienen iones

de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Específicamente, se utiliza para identificar la simetría de las especies de níquel (Ni) y molibdeno (Mo).

3.4.5. Desorción a Temperatura Programada de amoníaco (TPD-NH₃)

El método de Desorción a Temperatura Programada (TPD) utilizando amoníaco permite evaluar la acidez total de un catalizador, abarcando tanto la acidez débil, media como fuerte, en un sistema dinámico. Esta técnica emplea la temperatura de desorción del amoníaco para proporcionar información tanto sobre la cantidad total de acidez como sobre la fortaleza de los sitios ácidos, dado que los sitios con mayor fuerza retienen el amoníaco quimisorbido a temperaturas más elevadas, mientras que los sitios con menor acidez lo liberan a temperaturas más bajas. ^[46]

El propósito del TPD de amoníaco es identificar tanto la distribución de la fuerza ácida como la acidez total del catalizador, lo cual se consigue a través de la quimisorción de una base gaseosa, en este caso, el amoníaco. La acidez total se cuantifica sumando los diferentes tipos de acidez, expresada en micro moles de NH₃ por gramo de catalizador. Además, el termo grama de desorción permite una valoración cualitativa, mostrando los picos de desorción de NH₃ a distintas temperaturas, lo que indica la fuerza con la que el amoníaco se adhiere a los sitios

ácidos del soporte catalítico. La fortaleza con la que el amoníaco se adsorbe es directamente proporcional a la fuerza ácida de los sitios del catalizador.

La técnica TPD de NH₃ es una herramienta valiosa para determinar la distribución de la fuerza ácida en la superficie de los catalizadores. Al graficar la cantidad de amoníaco de sorbido (número de moléculas) en función de la temperatura de desorción (indicativa de la fuerza ácida), se obtiene un perfil preciso que refleja la distribución de la acidez del material. ^[46]

3.4.6 Espectroscopia de Absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es una técnica analítica utilizada para determinar la concentración de elementos metálicos en muestras. Se basa en el principio de que los átomos en estado gaseoso absorben radiación electromagnética a longitudes de onda específicas correspondientes a las transiciones electrónicas de los átomos. En la práctica, la muestra se atomiza (generalmente en una llama o en un horno de grafito), se irradia con una fuente de luz específica para el elemento de interés y se mide la disminución en la intensidad de la luz transmitida. La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.^[47]

Los elementos fundamentales de un espectrómetro de absorción atómica, tanto de llama como de horno de grafito,^[48] comprenden:

- Una fuente de radiación que emite a la longitud de onda específica del elemento analizado.
- Un sistema de atomización que proporciona la energía térmica necesaria para descomponer el analito y generar átomos libres.
- Un monocromador encargado de seleccionar únicamente la radiación en la longitud de onda de interés.
- Un detector, conectado a un sistema que registra los datos obtenidos durante la medición.

La absorción y la concentración del analito (metal de interés) están cuantitativamente relacionadas por la ley de Lambert-Beer, expresada por la siguiente ecuación:

$$A = a \cdot b \cdot c \dots Ec. 3.5$$

Donde:

A= Es la absorbancia y representa al parámetro determinado espectrofotométricamente.

a= Es la absortividad, la cual es una constante específica para una longitud de onda en un elemento dado.

b= Es la longitud del haz de luz ocupado por la celda de absorción.

c = Es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción.

3.4.7. Actividad Catalítica

La Hidrodesulfuración de compuestos tiofenicos se realiza mediante dos vías de reacción, cada ruta depende de la molécula modelo que se utilice para la reacción de HDS. El procedimiento empleado para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores se describe a continuación.

3.4.7.1. Sulfuración del catalizador

Con el fin de activar el catalizador, este se lleva a un proceso de sulfuración, ya que los catalizadores en HDS son activos en forma de sulfuros. El proceso de sulfuración consistió en introducir 200 mg de catalizador en un reactor de cuarzo, el cual se introduce a un horno. Posteriormente se hace pasar un flujo de 4L/h de H_2S/H_2 (10 % en vol. de H_2S). Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la sulfuración son: una temperatura ambiente que sube en 30 minutos a 400°C con una presión de 1 bar, lo cual se mantiene durante 4 horas en proceso de sulfuración.

En la Figura 3.10 se muestra el proceso de Sulfuración. (Autoría propia)

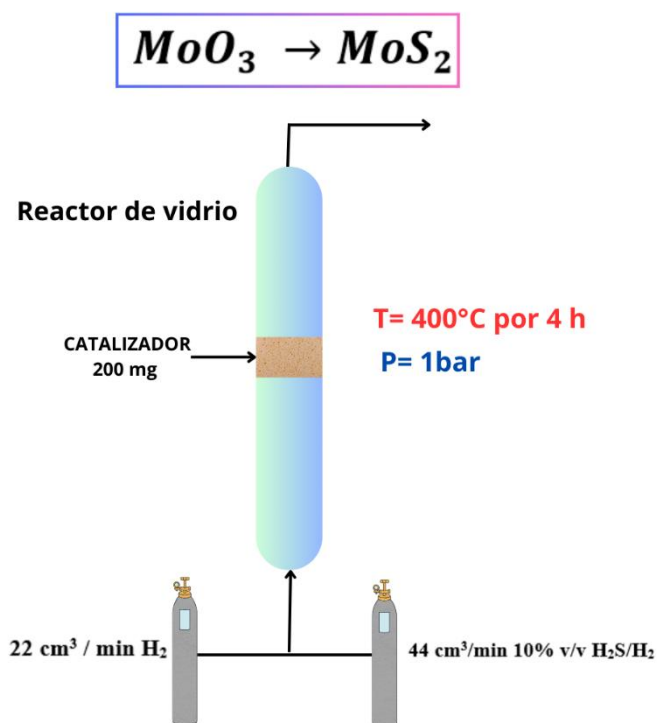


Figura 3.10 Proceso de Sulfuración de catalizador. (Autoría propia)

3.4.7.2. Reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se llevó a cabo en un sistema continuo de alta presión. operando a 30 bar, 280°C y con un caudal de $35 \text{ cm}^3 / \text{min}$ de H_2 . Se preparó una solución que contenía 500 ppm de azufre en forma de dibenzotiofeno disuelto en n-heptano. Adicionalmente, se incorporó dodecano en igual proporción molar que el DBT, empleándolo como estándar interno. El reactor se empacó con alúmina, incorporando en su zona central 0.01 g de catalizador sulfurado. La solución se conectó a una bomba de alta presión y, previo al aumento de presión, se realizó una purga para evitar la formación de burbujas; posteriormente, el reactor se introdujo en un horno de temperatura controlada se hacen pruebas para encontrar alguna fuga y que la presión no descienda.

La evaluación de los catalizadores activos se llevó a cabo en una micro planta piloto utilizando un reactor de lecho fijo. En este sistema se mantuvieron las condiciones de $T =$

280 °C, P = 30 bar y un caudal de 35 cm³/min de H₂. La alimentación del reactor se realizó a un flujo de 0.12 ml/min, mientras que la temperatura se varió en los siguientes intervalos: 280, 290, 300, 320 y 330 °C. Las muestras fueron recolectadas cada hora durante un total de 9 horas de reacción.

Los compuestos obtenidos se evaluaron utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL como se muestra en la figura 3.11, el cual está equipado con un detector de ionización por llama (FID) y una columna capilar ULTRA2 (longitud de 24 m y un diámetro interno de 0.32mm).



Figura 3.11 Cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL

Para el cálculo de la conversión y selectividades obtenidas en la reacción de HDS, se utilizó el área bajo la curva obtenida como resultado en los cromatogramas. A continuación, se presentan las ecuaciones empleadas.

$$\%_x = \frac{\sum Area_{productos}}{\sum Area_{DBT} + \sum Area_{productos}} \times 100 \dots Ec. 3.6$$

$$\%selectividad_{BF} = \frac{\sum Area_{BF}}{\sum Area_{productos}} \times 100 \dots Ec. 3.7$$

$$\%selectividad_{CHB} = \frac{\sum Area_{CHB}}{\sum Area_{productos}} \times 100 \dots Ec. 3.8$$

La velocidad de reacción se calculó a partir de la ecuación 3.9

$$-r = \left(\frac{(F0_{DBT}) * (X_{DBT})}{m_{cat.}} \right) \dots Ec. 3.9$$

Donde:

$F0_{DBT}$ = flujo molar de DBT a la entrada (mol/s)

X_{DBT} = conversión de DBT

$m_{cat.}$ = masa del catalizador (g)

$-r$ = velocidad de reacción (mol/s g)

Como se observa la figura 3.12 el proceso de hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.
(Autoría propia)

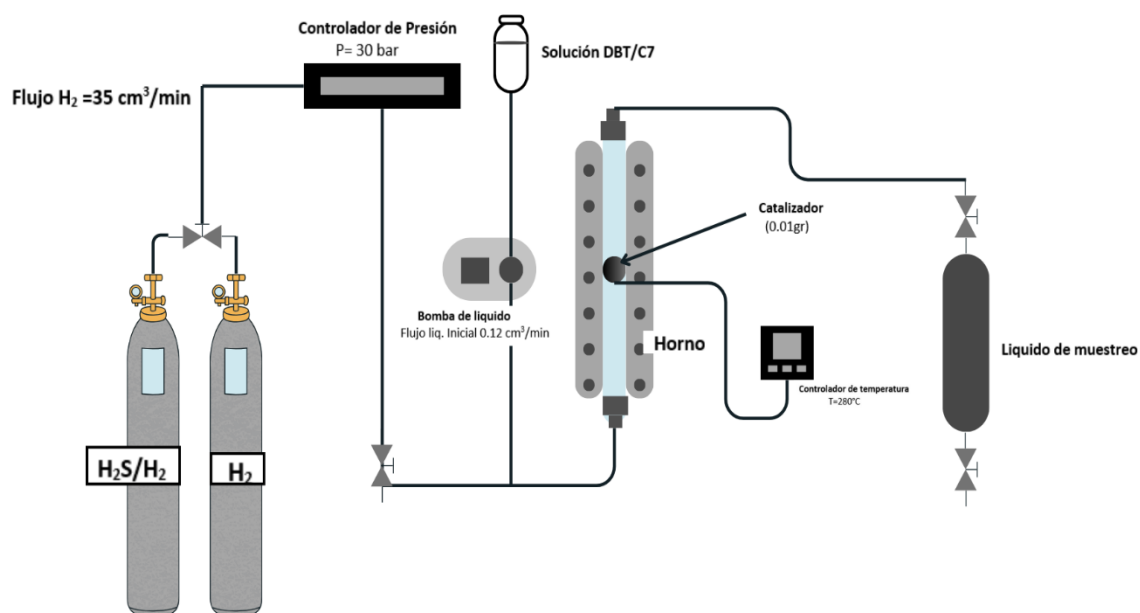


Figura 3.12 Proceso de hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno. (Autoría propia)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización aplicadas a los materiales estudiados, tanto soportes como catalizadores. En primer lugar, se exponen los resultados correspondientes a los soportes y, a continuación, se detallan los resultados de los catalizadores.

4.1 Caracterización de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

4.1.1. Difracción de rayos X

Mediante la técnica de DRX se determinó la simetría y estructura del soporte calcinado SGA. Este análisis se realizó en un rango de ángulo amplio de $20 < 2\theta < 70$, conocido como WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering). En la figura 4.1 se presenta el Difractograma del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SGA), sintetizado mediante el método sol-gel, mostrando los picos característicos de los planos $d_{[220]}$, $d_{[311]}$, $d_{[400]}$ y $d_{[440]}$ a 30.62° , 37.5° , 47.1° y 66.25° respectivamente, en escala 2θ . Estos picos corresponden a la estructura cúbica centrada en caras de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, según la tarjeta JCPDS No. 10-0425, confirmando así que el material sintetizado es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cabe destacar que los picos presentan una baja, lo cual es característico de materiales obtenidos por el método sol-gel. Esto se debe a que este procedimiento genera partículas con tamaño de cristalita reducido y bajo grado de cristalinidad, además de una mayor homogeneidad y dispersión de la fase, lo que limita la formación de dominios cristalinos de gran orden y favorece la presencia de regiones parcialmente amorfas^[49].

En la figura 4.2 se muestra el difractograma del soporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SOA), preparado con 1% en peso de CeO_2 , en el cual, de igual manera que en la figura anterior, se observan los picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La reflexión $d_{[111]}$ de la estructura cúbica de tipo fluorita (CeO_2) comienza a discernirse en 32° lo que indica alguna oxidación de Ce_2O_3 a CeO_2 . A.P. Ferreira y col.^[50] reportaron que especies de óxido de cerio de tamaño manométrico bien dispersas sobre alúmina, presentan una fuerte interacción con el soporte. Bajo condiciones de reducción moderadas estas especies de CeO_2 tienden a perder oxígeno superficial y formar entidades

parcialmente reducidas (CeO_{2-x}), lo que favorece la reacción en estado sólido con la alúmina y conduce a la aparición de la fase CeAlO_3 .

Comparando la figura 4.1 con la 4.2, debido al efecto que produce la presencia de pequeñas cargas de CeO_2 en el material en estudio, se aprecia un aumento en la intensidad del pico característico de la alúmina localizado a 47.1° del plano $d_{[400]}$, debido al empalme de éste con el pico característico que corresponde al CeO_2 ubicado a 47.5° del plano $d_{[220]}$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 34-0394. Considerando 1g de muestra con 1% en peso de Ce (equivalente a 0.0123g de CeO_2) se obtiene aproximadamente 7.14×10^{-5} mol de CeO_2 y 9.69×10^{-3} mol de Al_2O_3 , lo que corresponde a una razón molar $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0.0074$. Aunque este valor es bajo, resulta suficiente para que el pico del CeO_2 contribuya al incremento de intensidad observado en el difractograma, confirmando así la presencia de ceria en el soporte SOA.

La presencia de CeO_2 en el soporte SOA mejora la actividad en HDS de DBT porque el óxido de cerio facilita la movilidad de oxígeno en la superficie del soporte, lo que ayuda a mantener los sitios metálicos sulfídicos (Ni y Mo) activos durante la reacción. Además, la ceria favorece la dispersión uniforme de los metales sobre el soporte, incrementando la formación de fases tipo Ni-MoS y mejorando la eficiencia y estabilidad del catalizador^[31,51]

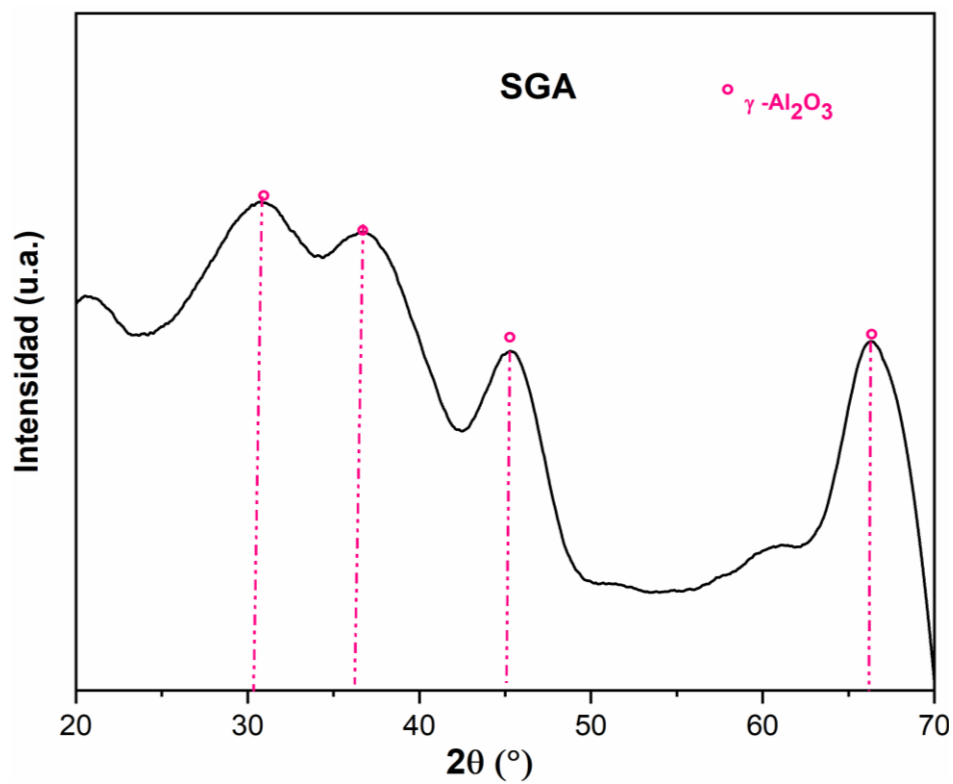


Figura 4.1 Difractograma del soporte SGA

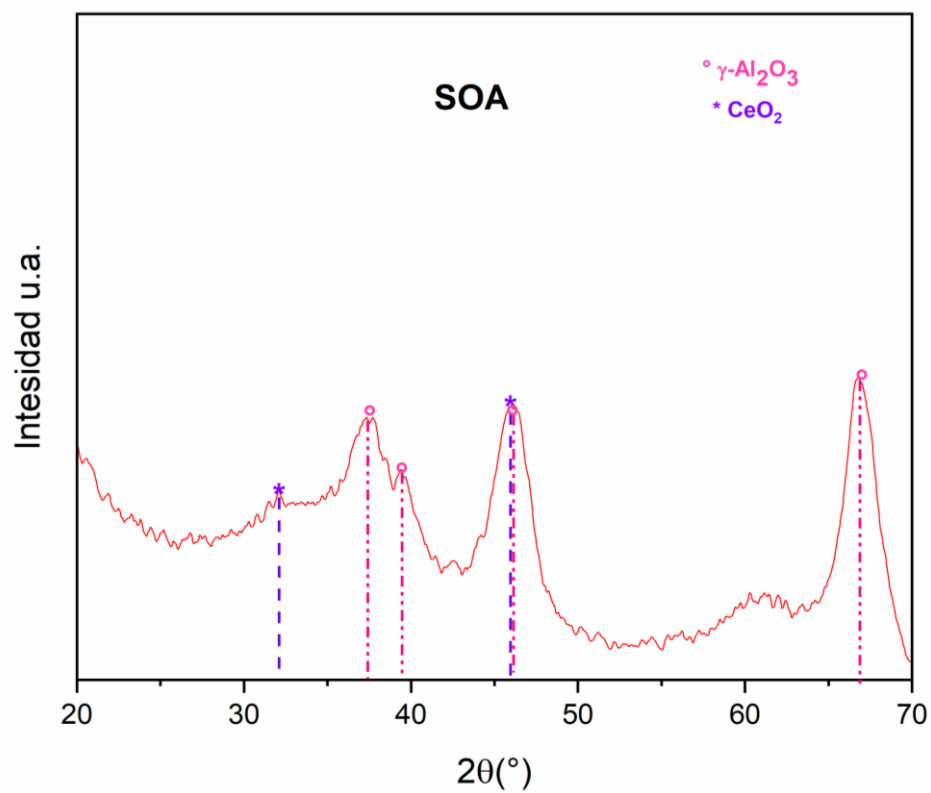


Figura 4.2 Difractograma del soporte SOA

Las distancias interplanares para cada uno de los soportes utilizados se encuentran en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Distancias interplanares de los soportes

Soporte	Plano	Distancia interplanar (Å)
SGA	(2 2 0)	2.8280
	(3 1 1)	2.3970
	(4 0 0)	2.009
	(4 4 0)	1.4099
SOA	(1 1 1)	2.569
	(2 2 0)	1.609

4.1.2. Fisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SGA) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (SOA) se determinaron mediante la técnica de fisorción de nitrógeno. La figura 4.3 muestra la isoterma de adsorción-desorción correspondiente al soporte SGA, las cuales son del tipo IV con una histéresis H1. Esto indica que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida es un material mesoporoso con poros cilíndricos bien definidos. la distribución del diámetro de poro del soporte SGA (Figura 4.3), la cual fue uniforme, sugiriendo la presencia de un único tipo de poro mesoporoso con un diámetro aproximado de 149 Å. Por otro lado, se muestra la isoterma de adsorción-desorción del soporte SOA (figura 4.4), que corresponde a un tipo IV con una histéresis H2 lo cual indica la presencia de poros tipo botella de tinta o geometría irregular. Estos resultados concuerdan con los reportados por G. Leofanti y Col. [52]

la figura 4.4 muestra la distribución del diámetro de poro del soporte SOA modificado con 1% en peso de CeO_2 , que exhibió un comportamiento no uniforme. Esto refleja la coexistencia de dos poblaciones de poros mesoporosos, con un diámetro de poro de 87 Å, valores que se encuentran dentro del rango de 20-500 Å establecido por la IUPAC. Estos resultados indican que la adición de CeO_2 modifica la textura del material, generando una distribución porosa de doble contribución, en concordancia con lo reportado por K. Martínez-Juárez y col. [28]. Las propiedades texturales de los soportes se resumen en la tabla 4.2.

La estructura mesoporosa del soporte SGA puede favorecer una buena difusión de moléculas pequeñas, sin embargo, en reacciones como HDS de DBT, que involucran moléculas

grandes y aromáticas, la presencia de una estructura porosa más compleja y heterogénea como la observada en el soporte SOA resulta ventajosa, ya que esta diversidad de tamaños de poro facilita tanto la difusión como la adsorción de compuestos voluminosos, promoviendo un contacto más eficiente con los sitios activos del catalizador. En consecuencia, el comportamiento textural del soporte SOA contribuye significativamente a su mayor eficiencia catalítica. [25,35]

Las propiedades estructurales de los soportes SGA y SOA se muestran en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Propiedades Texturales de los soportes

Soporte	As (m ² /g)	Vp (Cm ³ /g)	Dp (Å)
SGA	279	1.5990	149
SOA	226	0.496	87

Donde:

As: Área superficial

Vp: Volumen de poro

Dp: Diámetro de poro

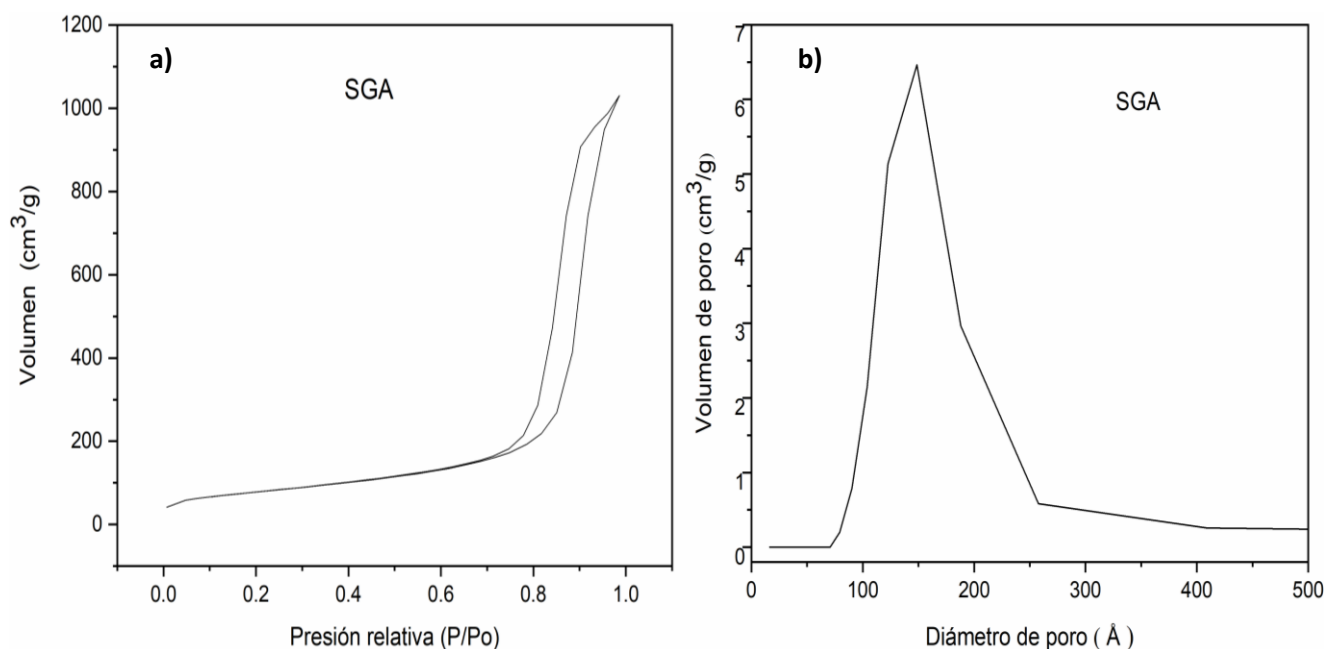


Figura 4.3 a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del soporte SGA.

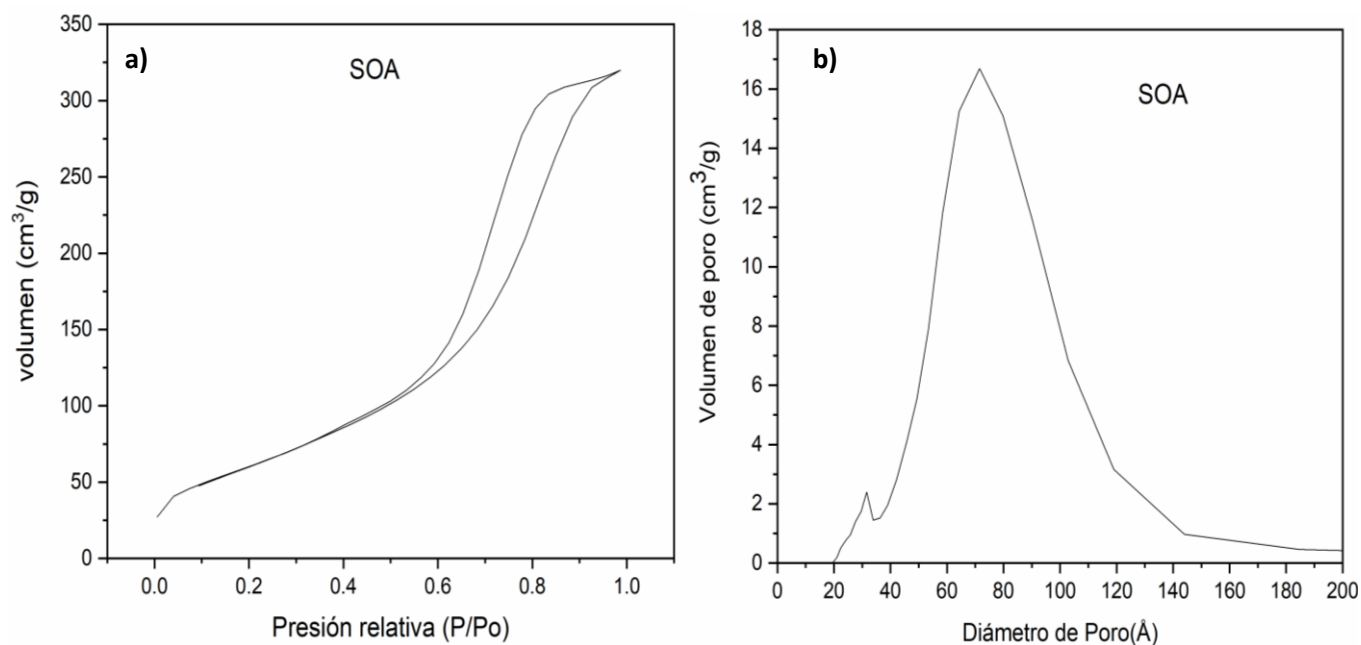


Figura 4.4. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del soporte SOA.

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presentes en los soportes calcinados y determinar si todo el material orgánico había sido eliminado. La humedad presente en los soportes calcinados es un factor importante al analizar la región vibracional de tensión OH en el espectro, por lo que los materiales fueron sometidos a un tratamiento térmico a 120 °C durante 72 horas para eliminar la mayor cantidad posible de humedad antes del análisis FTIR.

En la figura 4.5 se presenta el espectro FTIR del soporte SGA en el cual se evidencia una banda ancha a 3475 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento de los iones OH del agua residual; la correspondiente vibración de flexión se observa a 1633 cm^{-1} . Además, se detectaron tres bandas menores a 2921 , 2827 y 2344 cm^{-1} . Estas señales no corresponden a grupos funcionales del soporte, sino que se atribuyen a la presencia de contaminantes orgánicos superficiales, probablemente originados durante la manipulación o almacenamiento del material. También se aprecia una pequeña banda localizada a 1104 cm^{-1} producto de las vibraciones de las uniones Al-O, lo que coincide con lo reportado por A. Vázquez y col. ^[25]

Por otro lado, las bandas a 1562 y 1388 cm^{-1} se originan en las vibraciones de estiramiento de los grupos Al-OH, mientras que su vibración asimétrica de flexión se manifiesta a 1183 cm^{-1} [53]. En el espectro SGA también se observa un patrón amplio, con bandas no resueltas que se extienden de 450 a 900 cm^{-1} aproximadamente. Este patrón es una típica característica de una estructura cristalográfica compleja.

Finalmente, las bandas ubicadas a 558 y 638 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de AlO_6 y la banda a 835 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento de AlO_4 , de acuerdo a lo informado por Amin Bazyari y col. [33]

En la tabla 4.3 se muestran los grupos funcionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identificados en el espectro de la figura 4.5.

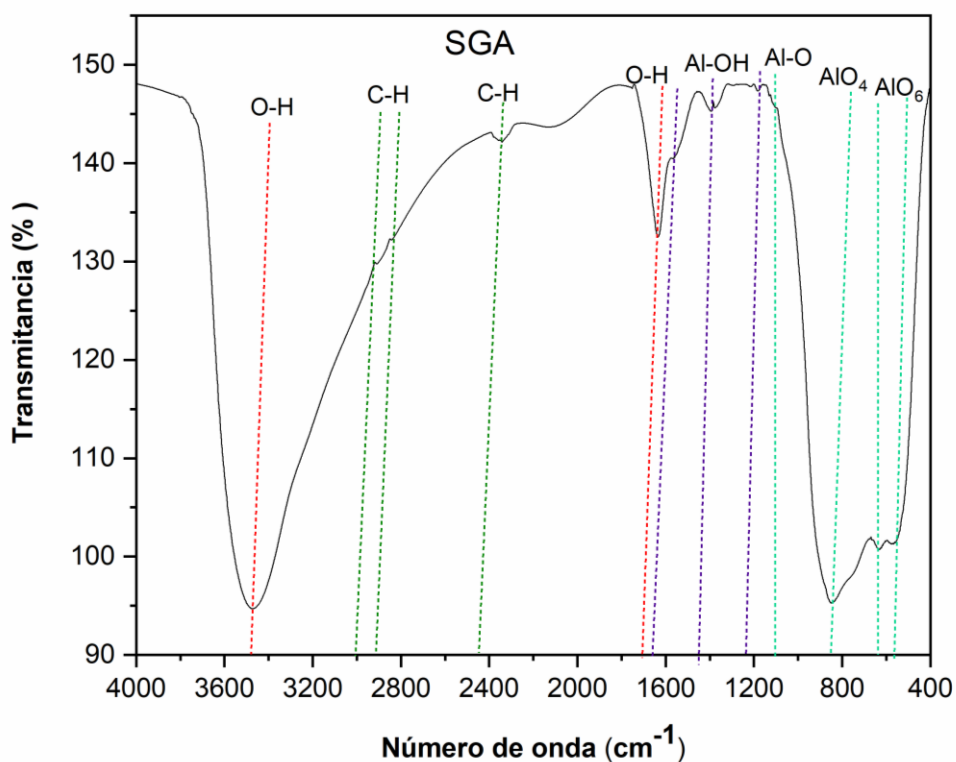


Figura 4.5. Espectro Infrarrojo del soporte SGA.

Tabla 4.3 Grupos funcionales de γ -Al₂O₃ (SGA).

γ-Al₂O₃ Calcinada	
Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3475
C-H	2921
C-H	2827
C-H	2344
O-H	1633
Al-OH	1562
Al-OH	1388
Al-OH	1183
Al-O	1104
AlO ₄	835
AlO ₆	638
AlO ₆	558

El espectro infrarrojo del soporte CeO₂- γ -Al₂O₃ (SOA) preparado con 1% en peso de CeO₂, ilustrado en la figura 4.6, exhibe una banda ancha a 3492 cm⁻¹ atribuible a las vibraciones de estiramiento de los iones OH del agua residual; de igual forma, su correspondiente vibración de flexión se localiza a 1646 cm⁻¹. Se aprecian dos bandas menores a 2894 y 2832 cm⁻¹, asociadas a las vibraciones asimétricas de flexión de los enlaces C-H estos se atribuyen a la presencia de contaminantes orgánicos superficiales, probablemente originados durante la manipulación o almacenamiento del material, según lo descrito por A. Vázquez y col. [25]. Además, se observan bandas a 1557, 1403, 1278 y 1179 cm⁻¹ las dos primeras se asignan a vibraciones de estiramiento, mientras que las dos últimas corresponden a la vibración asimétrica de flexión de los grupos Al-OH

En la región comprendida entre 900-400 cm⁻¹ las bandas correspondientes al cerio relacionadas con la estructura Ce-O-Al y Ce-O resultan difíciles de diferenciar debido a la superposición con las bandas anchas características de AlO₄ y AlO₆ localizadas aproximadamente a 850, 633 y 575 cm⁻¹ respectivamente. Esta superposición es común en soportes CeO₂/Al₂O₃ y se ve influida por la cantidad de CeO₂ presente, ya que mayores cargas favorecen una contribución más detectable de las vibraciones Ce-O en el espectro FTIR.

La incorporación de CeO₂ en el soporte favorece una estructura más compleja, donde las interacciones entre CeO₂ y Al₂O₃ facilitan la dispersión de los metales activos y la movilidad de oxígeno, potenciando así la activación de DBT en HDS. Las bandas FTIR asociadas a los

grupos Al-OH y Ce-O-Al indican la presencia de interacciones efectivas entre el soporte y los metales, los cuales están vinculados con la ruta directa de desulfuración (DDS).^[54]

En la tabla 4.4 se muestran los grupos funcionales de γ -Al₂O₃ -CeO₂ identificados en el espectro de la figura 4.6.

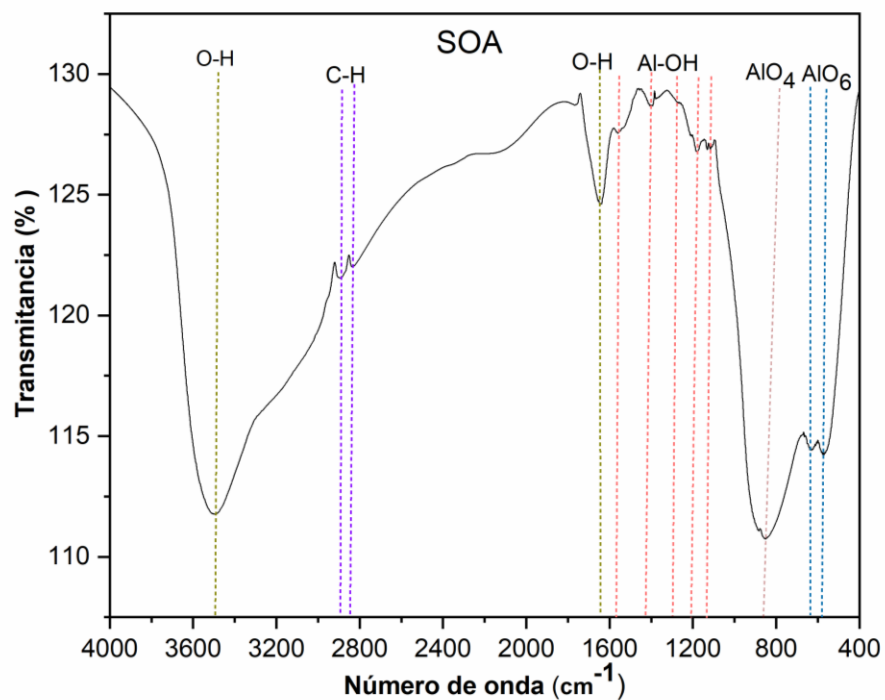


Figura 4.6. Espectro Infrarrojo del soporte SOA.

Tabla 4.4 Grupos funcionales de γ -Al₂O₃ -CeO₂(SOA).

γ-Al₂O₃ -CeO₂ Calcinado	
Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3492
C-H	2894
C-H	2832
O-H	1646
Al-OH	1557
Al-OH	1403
Al-OH	1278
Al-OH	1179
Al-OH	1112
AlO ₆	633
AlO ₆	575
AlO ₄	850

4.1.4. Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD-NH₃)

En la Tabla 4.5 se presenta la cantidad de sitios ácidos por unidad de área para los soportes puros evaluados. El soporte γ -Al₂O₃-CeO₂ (SOA) mostró una menor densidad de sitios ácidos, con un valor de 2.3195 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$, en comparación con el soporte γ -Al₂O₃ (SGA), que presentó una densidad ligeramente superior de 2.3526 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. En ambos casos, se observó una mayor proporción de sitios ácidos fuertes, seguidos por sitios de acidez media. Este comportamiento está en concordancia con lo reportado por Bartholomew y col. [55] señalan que la γ -alúmina tiende a presentar una acidez superficial elevada, especialmente en forma de sitios ácidos fuertes.

Tabla 4.5 Propiedades acidas de los soportes puros evaluados por TPD-NH₃

Soporte	Densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)	Cantidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			
		Total	Débil (200-300°C)	Media (300-400°C)	Fuerte (400-540°C)
SOA	2.3195	389.69	92.44	140.75	156.5
SGA	2.3596	658.34	177.23	238.65	242.46

La Figura 4.7 muestra los perfiles de distribución de la acidez en ambos soportes, evidenciando que la alúmina (SGA) posee una acidez considerablemente mayor que el óxido de cerio (SOA). Esta diferencia se atribuye a la alta concentración de sitios ácidos fuertes en la γ -Al₂O₃, lo cual ha sido ampliamente documentado como una característica inherente a su estructura y superficie [56,57,58]. Por otro lado, la incorporación de CeO₂ al soporte γ -Al₂O₃ se realizó en una proporción de 1% en peso, observándose que esta adición modificó la acidez superficial, reduciendo la cantidad total de sitios ácidos disponibles, especialmente los de alta energía, debido a su naturaleza más básica y su capacidad de interactuar con especies ácidas [17].

La presencia de sitios ácidos fuertes es crucial, pues estos sitios contribuyen a la desulfuración directa y a la hidrogenación de anillos aromáticos, pasos clave para la eliminación eficiente del azufre. [46]

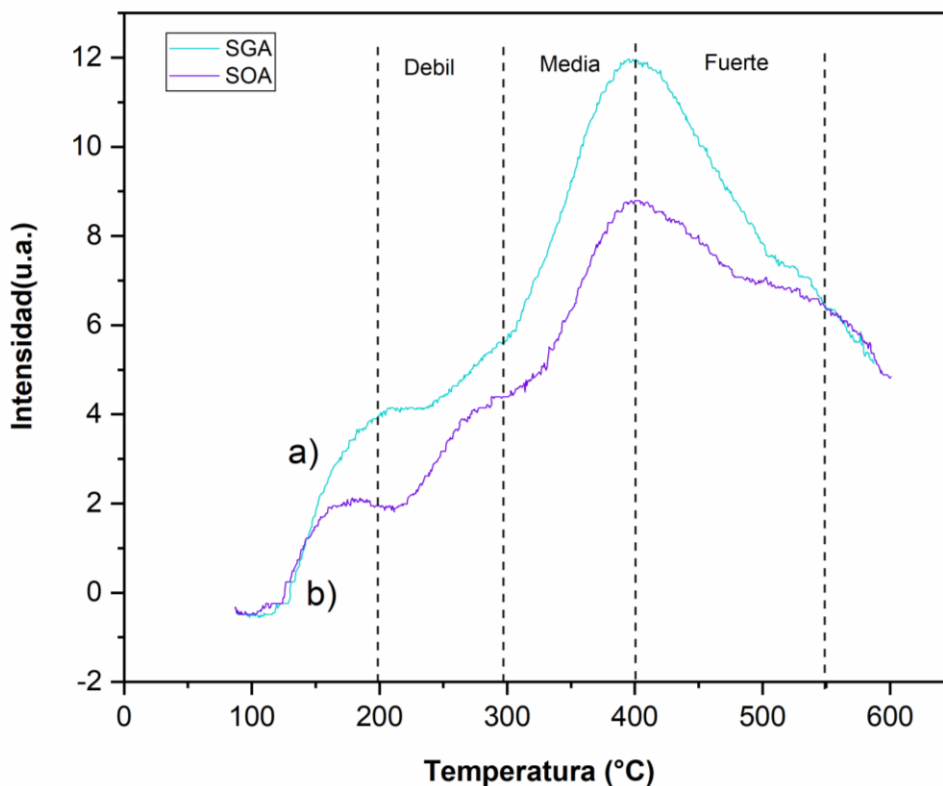


Figura 4.7. Distribución de la población de sitios ácidos para los soportes a) γ - Al_2O_3 y b) γ - Al_2O_3 con adición de CeO_2 .

El procedimiento de integración para el cálculo de sitios ácidos se presenta en el apéndice D.

4.2 Caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetálicos

4.2.1. Difracción de rayos X

La formación de óxidos metálicos correspondientes a las fases activas depositadas fue confirmada mediante análisis por difracción de rayos X, a partir de la identificación de los picos característicos observados en los difractogramas de los catalizadores. Dicho análisis se realizó en un rango de ángulo amplio ($20^\circ < 2\theta < 70^\circ$), empleando la técnica de dispersión de rayos X a ángulo amplio (WAXS, por sus siglas en inglés: Wide Angle X-Ray Scattering).

La figura 4.8 presenta los difractogramas de Rayos X de ángulo amplio correspondientes a los catalizadores Ni/SGA y Ni/SGA-E. En ambos materiales se observan los picos característicos de γ - Al_2O_3 , evidenciadas por los picos en 2θ localizados en 32.22° , 46.18° , 60.41° y 66.75° , los cuales se asocian a los planos $d_{[220]}$, $d_{[400]}$, $d_{[511]}$ y $d_{[440]}$, respectivamente. Estos

picos son indicativos de una estructura cubica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 10-0425. [59]

En comparación con el soporte sin Ni, los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan mayor intensidad, lo que refleja la influencia del metal sobre la cristalización local de la alúmina y el efecto de dispersión de los átomos de Ni, consistente con una buena dispersión del metal.

Así mismo se identifican picos característicos de la fase NiO en ambos catalizadores, ubicados en 37.18° y 46.18° en escala 2θ , correspondiente a los planos $d_{[111]}$ y $d_{[200]}$ respectivamente; estos son característicos de la fase cubica centrada en las caras del óxido de Níquel (NiO), de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 47-1049. la presencia de EDTA en Ni/SGA-E favorece la dispersión de los iones Ni^{2+} sobre la alúmina, manteniendo la formación de NiO y evidenciando su efecto en la estructura y distribución del óxido de níquel. [60]

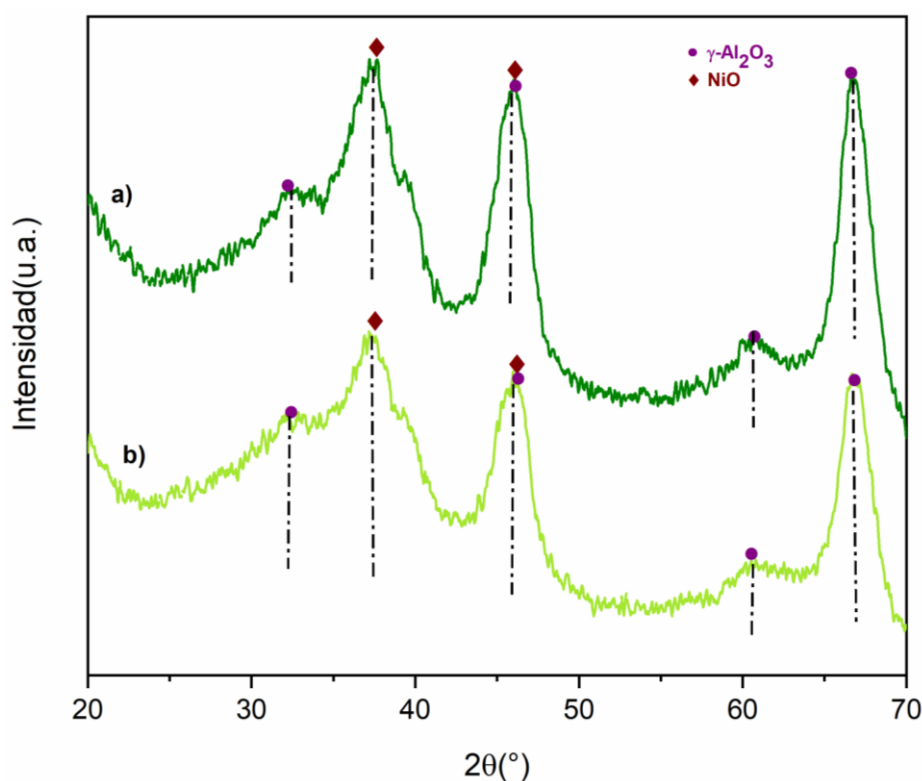


Figura 4.8. Difractograma de los catalizadores a) Ni/SGA y b) Ni/SGA-E

La Figura 4.9 presenta los difractogramas de ángulo amplio de los catalizadores NiM/SGA y NiM/SGA-E. En ambos materiales se observan los picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

correspondientes a los planos $d_{[400]}$, $d_{[511]}$ y $d_{[440]}$ a 46.14° , 49.20° y 67° respectivamente, en escala 2θ , lo que confirma la estructura cúbica centrada en caras de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme a la tarjeta JCPDS No. 10-0425, lo cual concuerda con lo descrito por Quirós-Casas y col. ^[59]

En el difractograma del catalizador NiM/SGA, se identifican picos asociados a la fase NiO los cual están ubicados a 37.26° , 46.14° y 67° en escala 2θ , de los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[220]}$ correspondiente a la estructura centrada en cara de NiO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 47-1049 ^[60]. Asimismo, se aprecian dos picos a 28.14° y 46.14° , en escala 2θ , de los planos $d_{[040]}$ y $d_{[200]}$, características de la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 ^[61]. Lo que confirma ambas fases en el material.

Por otro lado, el catalizador NiM/SGA-E cuyo sufijo “E” indica la incorporación de EDTA como agente quelante para mejorar la dispersión y la interacción de los iones Ni^{2+} y Mo^{6+} con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta picos característicos en 36.91° y 46° también asociados a los planos $d_{[111]}$ y $d_{[200]}$, lo que indica la presencia de la fase NiO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 47-1049 ^[60]. De igual manera se aprecian dos picos a 27.44° y 46° , en escala 2θ , de los planos $d_{[040]}$ y $d_{[200]}$, correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 ^[61] la presencia de estas fases evidencia que el EDTA favorece la dispersión y la distribución estructural tanto en el óxido de níquel como en el trióxido de molibdeno en el soporte.

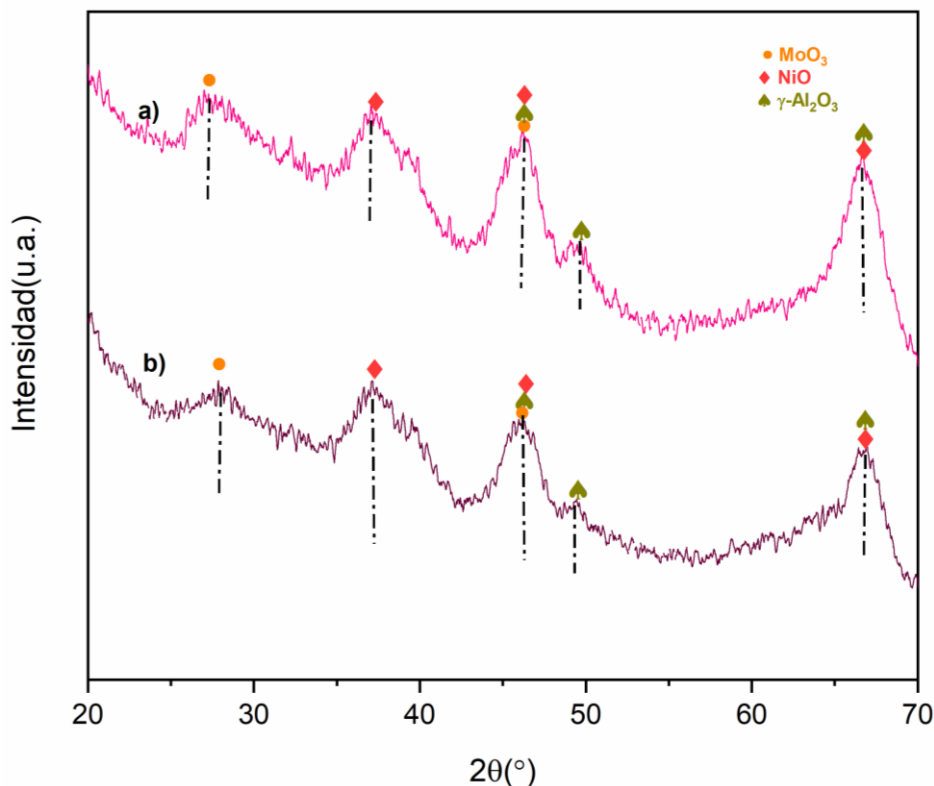


Figura 4.9. Difractograma de los catalizadores: a) NiM/SGA y b) NiM/SGA-E

En la figura 4.10 se muestran los difractogramas de ángulo amplio de los catalizadores Ni/SOA y Ni/SOA-E. Para el catalizador Ni/SOA, se observan dos señales en los planos $d_{[110]}$ y $d_{[220]}$ a 28.47° y 46.20° , en escala 2θ , respectivamente, característicos de la estructura del dióxido de cerio (CeO_2) según la tarjeta JCPDS No. 34-0394 ^[62,63,64]. De manera similar en el difractograma del catalizador Ni/SOA-E muestra una señal en el plano $d_{[220]}$ a 46.16° , en escala 2θ , en la misma fase cristalina. La ausencia de la señal en el plano $d_{[110]}$ en el catalizador Ni/SOA-E podría estar relacionado con la incorporación de EDTA, lo cual sugiere una posible modificación en la dispersión o interacción del CeO_2 con el soporte como consecuencia de su presencia.

En el difractograma del catalizador Ni/SOA se identifican los picos ubicados en 37.53° , 46.20° y 66.75° en escala 2θ , correspondiente a los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[220]}$ respectivamente; estos son característicos de la fase cubica centrada en las caras del óxido de Níquel (NiO), según la tarjeta JCPDS No. 47-1049. De manera análoga, el catalizador Ni/SOA-E cuyo sufijo “E” indica la incorporación de EDTA como agente quelante para mejorar la dispersión y la

interacción de los iones Ni^{2+} con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ presenta picos característicos en 37.38° , 46.16° y 67.12° también asociados a los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[220]}$, lo que confirma la presencia de la fase NiO en ambos materiales. La incorporación del EDTA se refleja además en un incremento relativo de la intensidad del pico a 46.16° , alcanzando un valor similar al del pico 37.38° , lo que evidencia una mejor dispersión y distribución del óxido de níquel sobre el soporte.^[60]

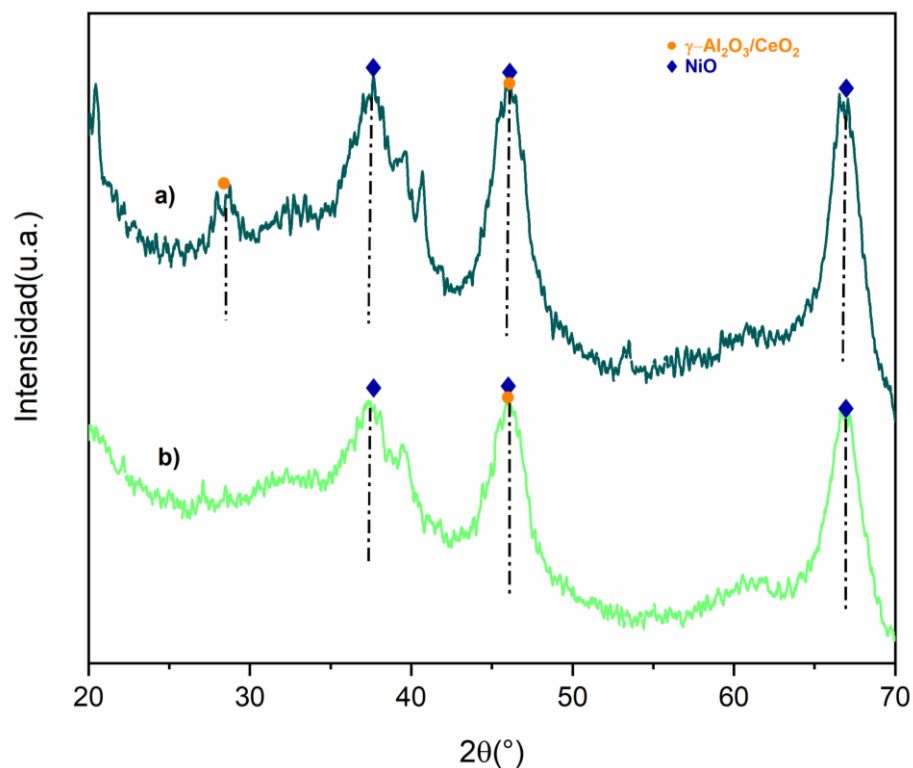


Figura 4.10. Difractograma de los catalizadores: a) Ni/SOA y b) Ni/SOA-E

En la figura 4.11 se muestran los difractogramas de ángulo amplio de los catalizadores Mo/SOA y Mo/SOA-E. Para el catalizador Mo/SOA, se observan dos señales en los planos $d_{[110]}$ y $d_{[220]}$ a 28.20° y 46.26° , en escala 2θ , respectivamente, característicos de la estructura del dióxido de cerio (CeO_2) según la tarjeta JCPDS No. 34-0394^[61,62,63]. De manera similar en el difractograma del catalizador Mo/SOA-E muestra una señal en el plano $d_{[220]}$ a 46.26° , en escala 2θ , en la misma fase cristalina. La ausencia de la señal en el plano $d_{[110]}$ en el catalizador Mo/SOA-E podría estar relacionado con la incorporación de EDTA, lo cual sugiere una posible

modificación en la dispersión o interacción del CeO_2 con el soporte como consecuencia de su presencia.

En el difractograma del catalizador Mo/SOA se identifican los picos ubicados en 28.20° , 37.59° , 46.26° y 66.90° en escala 2θ , correspondiente a los planos $d_{[040]}$, $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[202]}$ respectivamente; correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 ^[60]. De manera similar, el catalizador Mo/SGA-E cuyo sufijo “E” indica la incorporación de EDTA como agente quelante para mejorar la dispersión y la interacción de los iones Mo^{6+} con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ presenta picos característicos en 37.22° , 46° y 66.73° también asociados a los planos $d_{[101]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[202]}$, lo que indica la presencia de la fase MoO_3 en ambos materiales y evidencia el efecto del EDTA en la estructura y distribución del trióxido de molibdeno. ^[61]

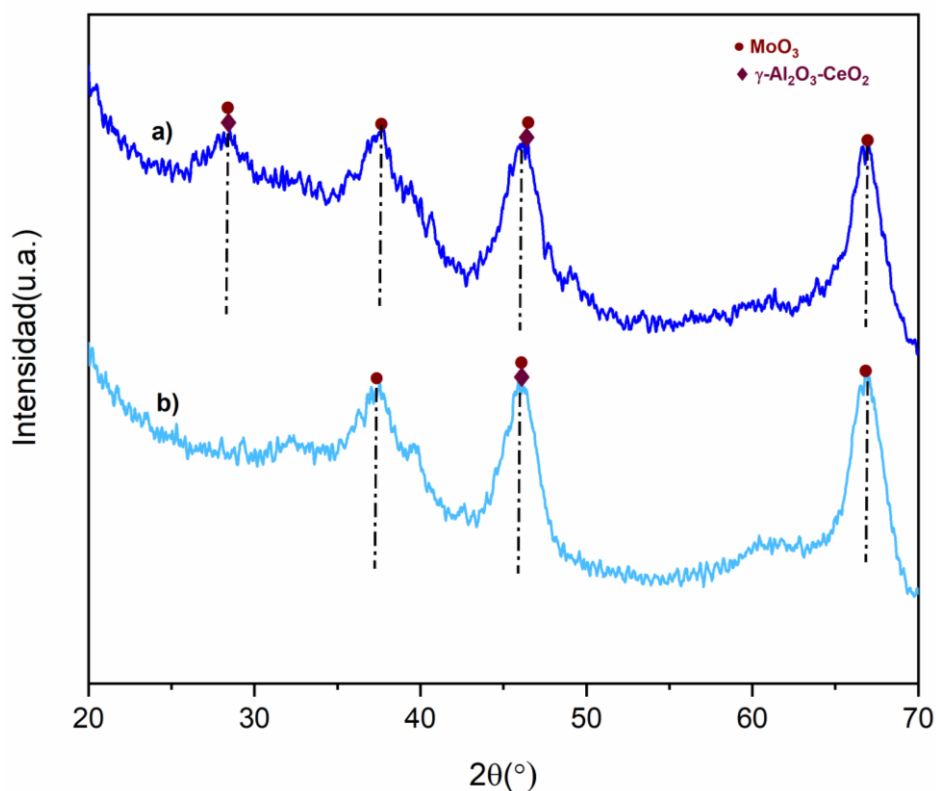


Figura 4.11. Difractograma de los catalizadores: a) Mo/SOA y b) Mo/SOA-E

En la figura 4.12 se muestran los difractogramas de ángulo amplio de los catalizadores NMo/SOA y NMo/SOA-E. Para el catalizador NMo/SOA, se observan dos señales en los planos

$d_{[110]}$ y $d_{[220]}$ a 28.44° y 45.98° , en escala 2θ , respectivamente, característicos de la estructura del dióxido de cerio (CeO_2) según la tarjeta JCPDS No. 34-0394 ^[61,62,63]. De manera similar en el difractograma del catalizador NMo/SOA-E muestra dos señales en los planos $d_{[110]}$ y $d_{[220]}$ a 28.08° y 46.12° , en escala 2θ , en la misma fase cristalina. evidencia el efecto del EDTA en la estructura y distribución del óxido de cerio.

En el difractograma del catalizador NMo/SOA, se observan dos picos los cual están ubicados a 37.30° , 45.98° y 66.92° en escala 2θ , de los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[220]}$ correspondiente a la estructura centrada en cara de NiO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 47-1049 ^[60]. Asimismo, se aprecian tres picos a 28.44° , 45.98° y 66.92° , en escala 2θ , de los planos $d_{[040]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[202]}$, características de la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 ^[61]. Estos resultados confirman la coexistencia de las fases NiO y MoO_3 en el catalizador NMo/SOA.

Por otro lado, el catalizador NMo/SOA-E cuyo sufijo “E” indica la incorporación de EDTA como agente quelante para mejorar la dispersión y la interacción de los iones Ni^{2+} y Mo^{6+} con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ presenta picos característicos en 37.45° , 46.12° y 66.96° también asociados a los planos $d_{[111]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[220]}$, lo que indica la presencia de la fase NiO de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 47-1049 ^[60]. De igual manera se aprecian tres picos a 28.08° , 46.12° y 66.96° , en escala 2θ , de los planos $d_{[040]}$, $d_{[200]}$ y $d_{[202]}$, correspondiente a la fase ortorrómbica de MoO_3 de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 05-0508 ^[61] la presencia de estos confirma que ambas fases están presentes en el material y pone en evidencia la influencia del EDTA en la distribución estructural tanto en el óxido de níquel como en el trióxido de molibdeno.

En los difractogramas se identificaron las fases correspondientes al soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$) y las fases metálicas NiO y MoO_3 , no se detectaron nuevas fases ni segregación significativa, lo cual sugiere una buena dispersión de los metales sobre el soporte. Esta dispersión es clave para la actividad catalítica y se reflejó en el excelente desempeño del catalizador NMo/SOA, que alcanzó el 100% de conversión. Esto indica que además de una adecuada estructura cristalina, existe una interacción favorable entre los metales y el soporte, lo que mejora la accesibilidad de los sitios activos durante la reacción. ^[54,56]

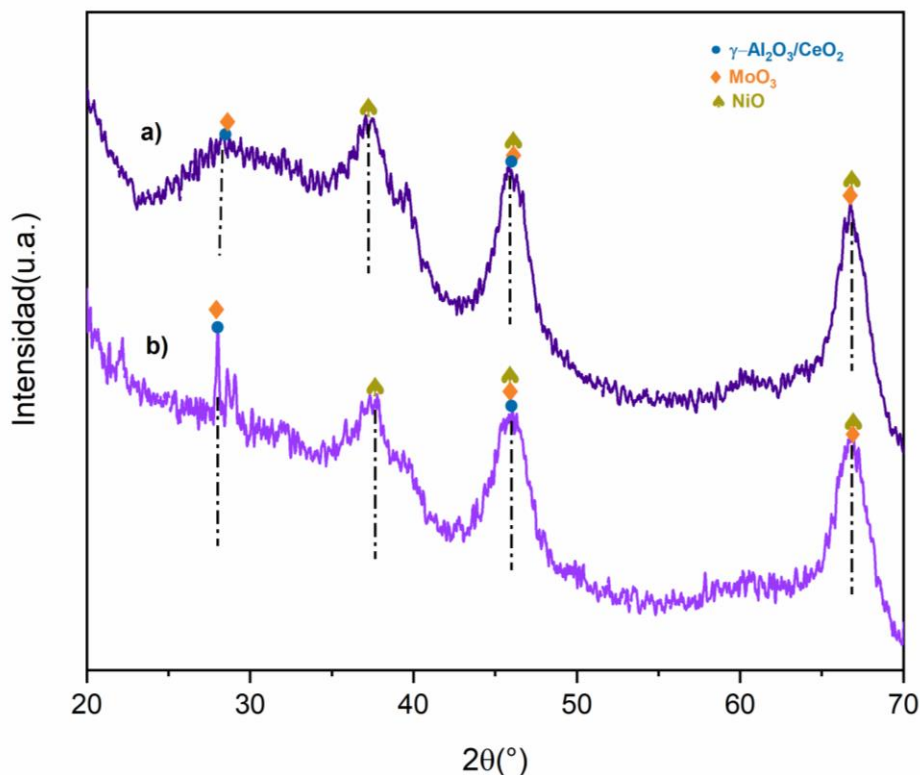


Figura 4.12. Difractograma de los catalizadores: a) NMo/SOA y b) NMo/SOA-E

4.2.2. Fisisorción de Nitrógeno.

Las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados se evaluaron mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno. Para ello, se aplicó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), con el fin de determinar el área superficial específica, así como el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para obtener la distribución del tamaño de poro y volumen de poro. ^[62]

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación de humedad incipiente, y posteriormente caracterizados por fisisorción de N₂. A partir de las isothermas de adsorción y desorción se calcularon los parámetros texturales mencionados, los cuales permiten inferir la morfología porosa de los catalizadores. Estos datos son fundamentales para comprender la accesibilidad de los sitios activos y el posible desempeño catalítico de los sólidos.

En la tabla 4.6 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-CeO₂.

Tabla 4.6 Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	As(m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
Ni/SGA	255	0.5385	85
Ni/SGA-E	152	0.2229	59
NiM/SGA	445	0.7419	67
NiM/SGA-E	262	0.3331	51
Ni/SOA	231	0.4358	76
Ni/SOA-E	226	0.4042	72
Mo/SOA	259	0.4041	62
Mo/SOA-E	219	0.4243	78
NMo/SOA	312	0.5124	66
NMo/SOA-E	323	0.4766	59

Donde:

As: Área superficial

Vp: Volumen de poro

Dp: Diámetro de poro

El catalizador Ni/SGA presentó un área superficial de 255m²/g y un volumen de poro total de 0.5385 cm³/g, lo que indica una alta disponibilidad de sitios accesibles para adsorción. En la figura 4.13 muestra la isoterma de adsorción-desorción correspondiente, la cual es del tipo IV con una histéresis H1, lo que indica la presencia de mesoporos con geometría cilíndrica uniforme y una distribución estrecha de tamaño de poro, típica de soportes como la γ -Al₂O₃.^[66]

La distribución de tamaño de poro obtenida mediante el modelo BHJ para el catalizador (Figura 4.13) presenta un pico principal centrado a 85 Å, correspondiente a mesoporos, adicionalmente se observó una señal secundaria, que sugiere la presencia de mesoporos más pequeños. Esta distribución podría interpretarse como con doble población de poros, fenómeno reportado en materiales mesoporosos modificados con metales, en donde la incorporación de especies activas puede inducir redistribución o colapso parcial de la estructura porosa, según lo reportado en Groen y Col.^[67]

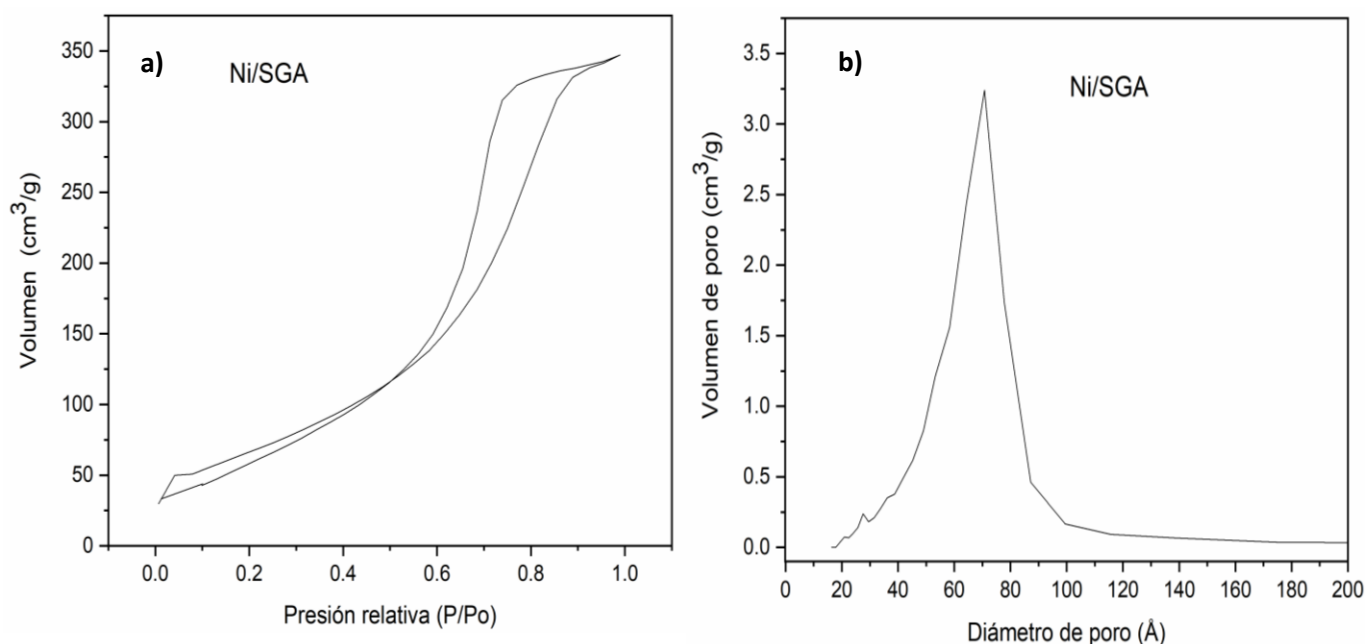


Figura 4.13. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SGA

El catalizador Ni/SGA-E presentó un área superficial de 152m²/g y un volumen de poro total de 0.2229 cm³/g, indicando una disminución de la porosidad y del volumen disponible para adsorción con respecto a Ni/SGA, probablemente debido a la incorporación de EDTA. Exhibió una isoterma de tipo IV con histéresis H3, (Figura 4.14) indicando una estructura mesoporosa con poros tipo hendidura, típicamente generados por aglomerados de partículas laminares. La modificación con EDTA favoreció esta morfología. Esta textura puede influir tanto en la difusión como en la eficiencia de la dispersión de Ni sobre el soporte. Según lo reportado por Alothman y Col. [68]

El análisis BHJ del catalizador Ni/SGA-E muestra una distribución multimodal con tres picos, siendo el más representativo el que aparece a 59 Å (mostrado en la Figura 4.14). Este valor se encuentra en la región mesoporosa, lo que sugiere una estructura adecuada para la difusión de reactivos. La presencia de varios picos puede atribuirse a la modificación con EDTA, que genera poros de distinta morfología y tamaño debido a su efecto quelante durante la síntesis del catalizador. Según lo descrito por Yang y Col. [69]

Los catalizadores Ni/SGA y Ni/SGA-E presentan diferencias significativas en sus propiedades texturales. Reflejando una reducción de la porosidad y de la accesibilidad de los sitios para adsorción tras la modificación con EDTA. Esta disminución se atribuye a la interacción del EDTA y de las especies metálicas con la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que puede bloquear parcialmente los poros o inducir un colapso parcial de la estructura mesoporosa.^[68]

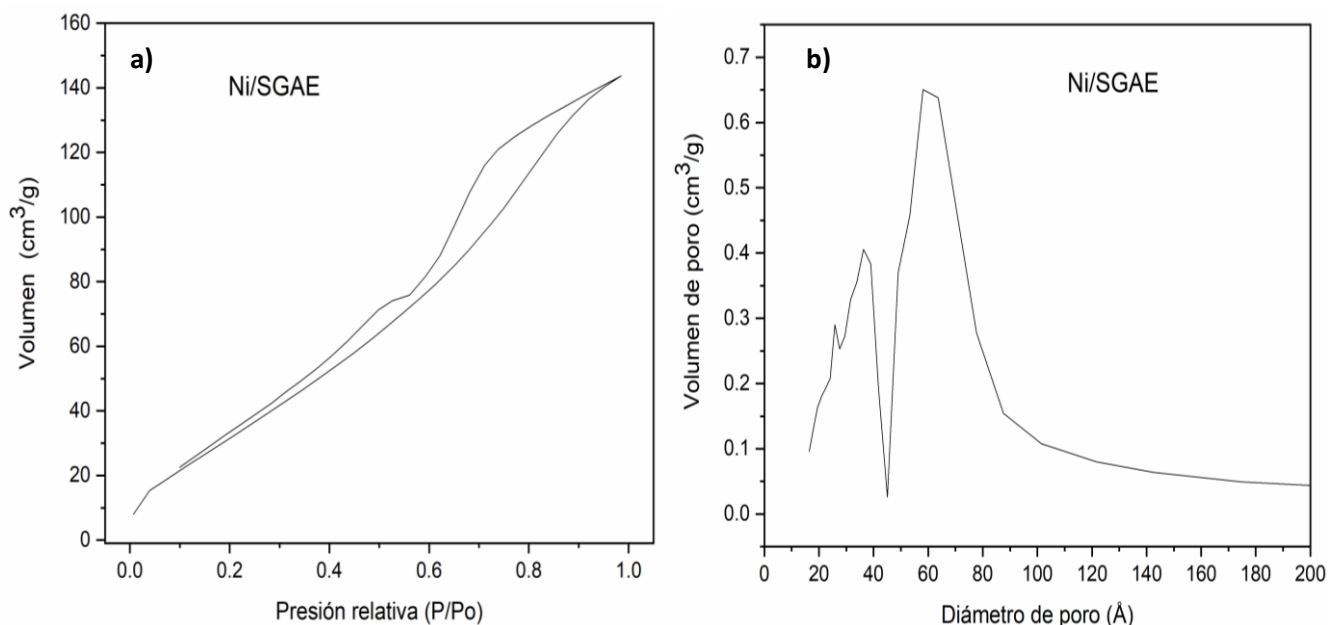


Figura 4.14. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SGA-E

El catalizador NiM/SGA presenta un área superficial de 445m²/g y un volumen de poro total de 0.7419 cm³/g, lo que indica una alta disponibilidad de sitios accesibles para adsorción. Se muestra una isoterma tipo V con histéresis H3 (Figura 4.15), lo que revela la presencia de mesoporos con interacción débil. La forma de bucle sugiere poros tipo rendija generados por la aglomeración de partículas laminares del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de fases metálicas Ni y Mo pueden haber reducido la afinidad superficial, favoreciendo este tipo de isoterma. Según lo reportado en Lowell y Col.^[70]

El análisis de distribución de tamaño de poro por el método BJH (Figura 4.15) mostro dos picos, el primero a menor diámetro indica la presencia de poros estrechos atribuidos a la

agregación parcial de partículas o remanentes del soporte. El pico principal, centrado en 67 Å, revela una estructura mesoporosa. [66]

Desde el punto de vista catalítico, el sistema NiM/SGA mostro una actividad catalítica moderada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS), lo cual puede atribuirse tanto a la estructura mesoporosa adecuada como a la distribución de las fases metálicas activas. Sin embargo, la posible aglomeración de partículas y la menor afinidad superficial puede limitar la accesibilidad de los sitios activos, reduciendo su eficiencia catalítica. [75]

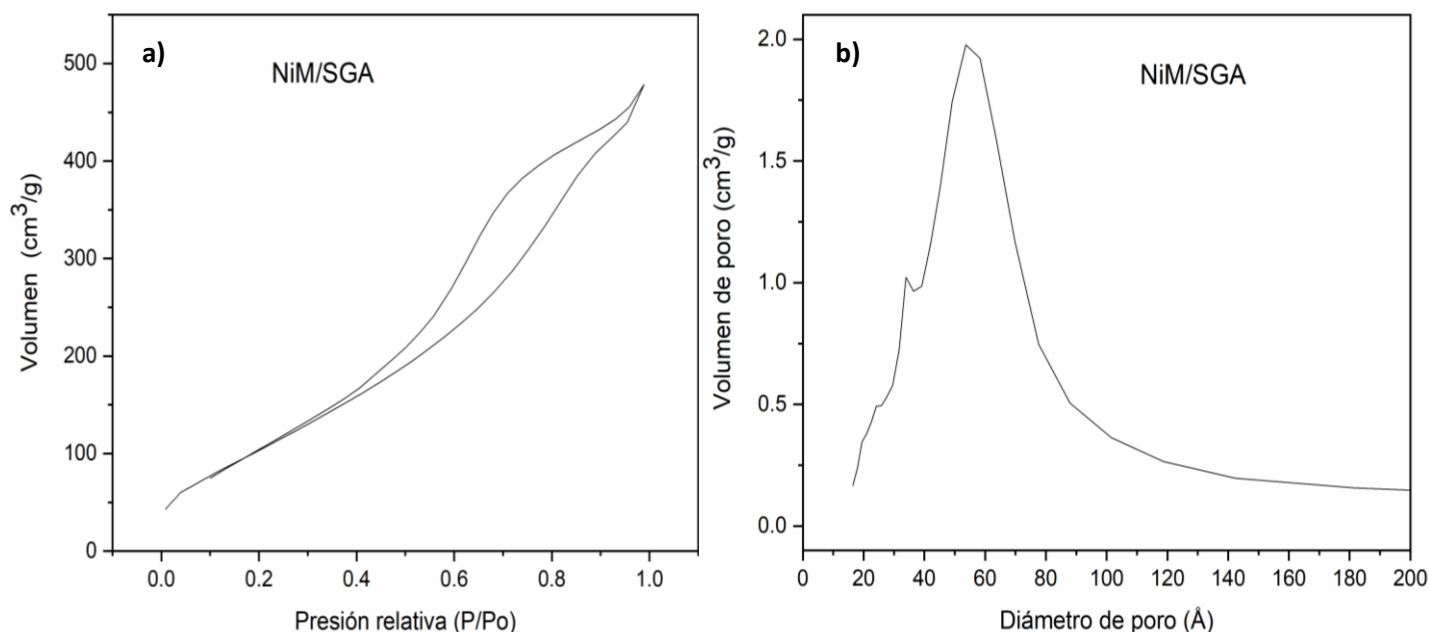


Figura 4.15. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NiM/SGA

Como resultado, el catalizador NiM-SGA-E alcanzó un área superficial de 262 m²/g y un volumen de poro total de 0.3331 cm³/g, lo que refleja una alta disponibilidad de sitios accesibles para la adsorción. En la figura 4.16 se observa la presencia de una isoterma tipo IV con histéresis H1 en el catalizador NiM/SGA modificado con EDTA indica una estructura mesoporosa bien definida con poros cilíndricos uniformes. La histéresis H1 sugiere una distribución homogénea del tamaño de poro, probablemente promovida por el efecto complejante del EDTA durante la impregnación, lo que mejora la dispersión de las fases metálicas y reduce la obstrucción de poros [65].

El análisis de distribución de tamaño de poro de método BJH reveló que el catalizador NiM/SGA modificado con EDTA presenta una estructura mesoporosa multimodal, evidenciada por la aparición de dos picos (Figura 4.16). El primer pico de mayor intensidad, se encuentra en la región de menores diámetros de poro y sugiere la presencia de poros mesoporosos estrechos, posiblemente formados entre partículas metálicas bien dispersas o en donde el EDTA indujo una mayor compactación superficial del soporte. Por su parte, el pico principal, aunque menos alto, presenta una anchura significativa y está centrado en 51 Å, lo que indica una distribución de mesoporos de tamaño medio. La señal secundaria en la distribución de poros podría asociarse al efecto del EDTA como agente quelante, el cual favorece una mayor dispersión de las especies metálicas. ^[65]

Desde el punto de vista catalítico, estas características texturales influyen positivamente en la actividad catalítica del catalizador en reacciones de HDS. La presencia de poros uniformes y bien distribuidos facilita la difusión de moléculas sulfuradas hacia los sitios activos, mientras que la mejora en la dispersión de las fases metálicas promovida por el EDTA incrementa la accesibilidad y disponibilidad de los sitios catalíticos ^[74].

El catalizador NiM/SGA presentó un área superficial y volumen de poro mayor, lo que indica una elevada porosidad inicial. Tras la modificación con EDTA, el catalizador NiM/SGA-E alcanzó un área superficial y volumen de poro menor. Esta disminución se atribuye al efecto del EDTA como agente quelante, que promueve una mejor dispersión de las especies metálicas, pero al mismo tiempo puede generar obstrucción parcial o colapso de poros, modificando así las propiedades texturales del soporte ^[67].

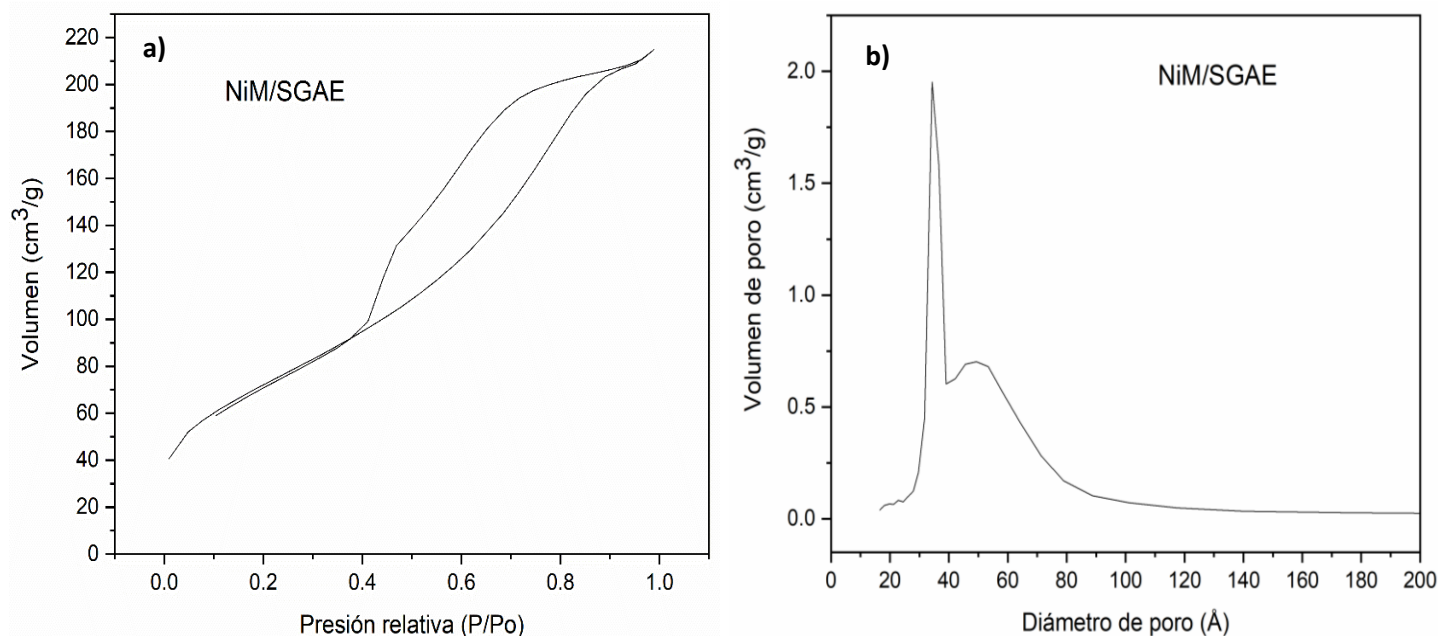


Figura 4.16. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NiM/SGA-E

El catalizador Ni/SOA presentó un área superficial de 231m²/g y un volumen de poro total de 0.4358 cm³/g, lo que indica una alta disponibilidad de sitios accesibles para adsorción. Como se observa en la Figura 4.17, el catalizador evidenció una isoterma tipo V con histéresis H1, lo que indica una baja afinidad inicial entre el nitrógeno y la superficie, pero una estructura mesoporosa uniforme con poros cilíndricos bien conectados. La forma de lazo H1 sugiere poros abiertos y regulares, adecuados para difusión eficiente. La combinación del tipo V y H1 puede deberse a una dispersión limitada de Ni, que reduce la interacción inicial, pero mantiene una buena estructura porosa en el soporte. [65]

El análisis de distribución de tamaño de poro mediante el método BJH mostró una doble señal, con un pico secundario en la región de poros más pequeños y un pico principal centrado en 76 Å, como se presenta en la Figura 4.17. Esta distribución sugiere que la incorporación de óxido de cerio (CeO₂) al soporte de gamma alúmina favorece la formación de poros meso estructurados amplios, conservando a su vez una fracción de poros más estrechos. Según lo reportado por Tungkamani y Col. [71]

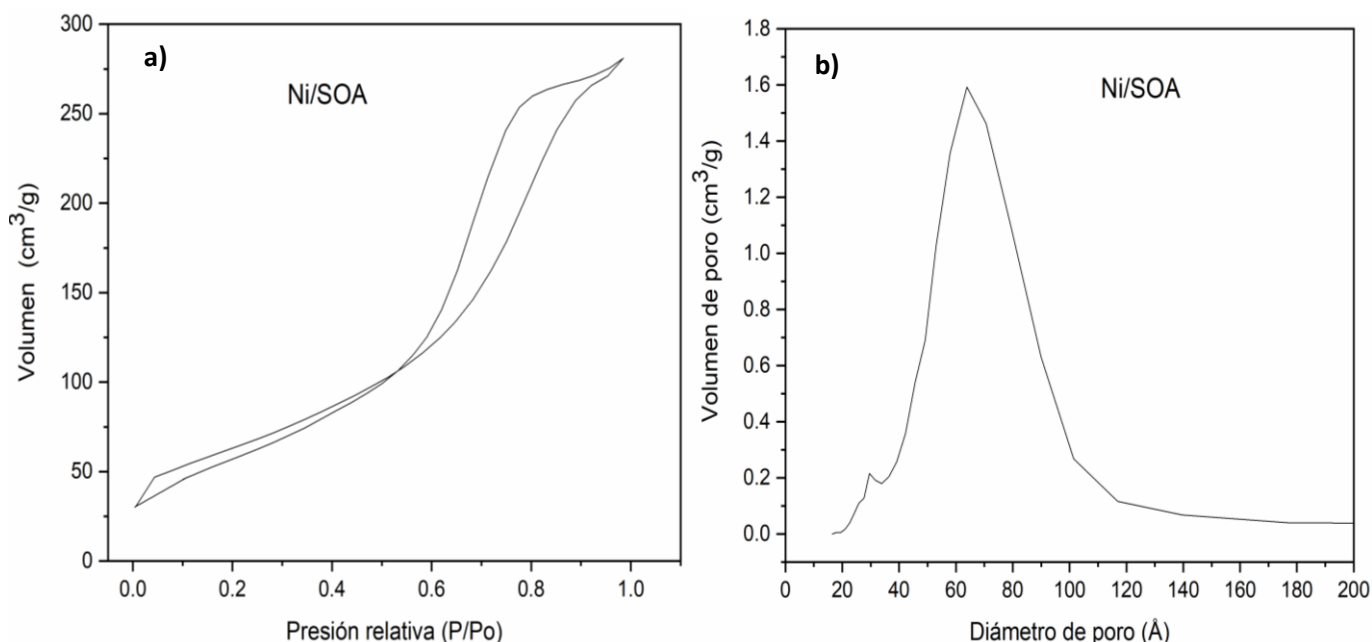


Figura 4.17. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SOA

El catalizador Ni/SOA-E presenta un área superficial de 226 m²/g y un volumen de poro total de 0.4042 cm³/g, lo que indica una alta disponibilidad de sitios accesibles para adsorción. Presentó una isoterma de adsorción tipo IV con histéresis H1, según la clasificación de la IUPAC, como se muestra en la Figura 4.18. Este comportamiento es característico de materiales mesoporosos con distribución uniforme de poro tipo cilindro, lo cual sugiere una estructura bien ordenada y accesible para moléculas reactivas.^[72]

En la figura 4.18 se observa el análisis BHJ en el cual se evidenció una distribución con dos poblaciones de poros, con un pico secundario antes del principal y un pico más amplio de mayor intensidad centrado a 72 Å. Este patrón es consistente con la generación de poros interparticulares y una fase mesoporosa promovida por la presencia de EDTA, la cual actúa como agente complejante durante la impregnación metálica, favoreciendo una mayor dispersión del Ni y modificando la textura del soporte. Las diferencias en el área superficial y el volumen de poro pueden atribuirse al efecto del EDTA durante la preparación.^[71]

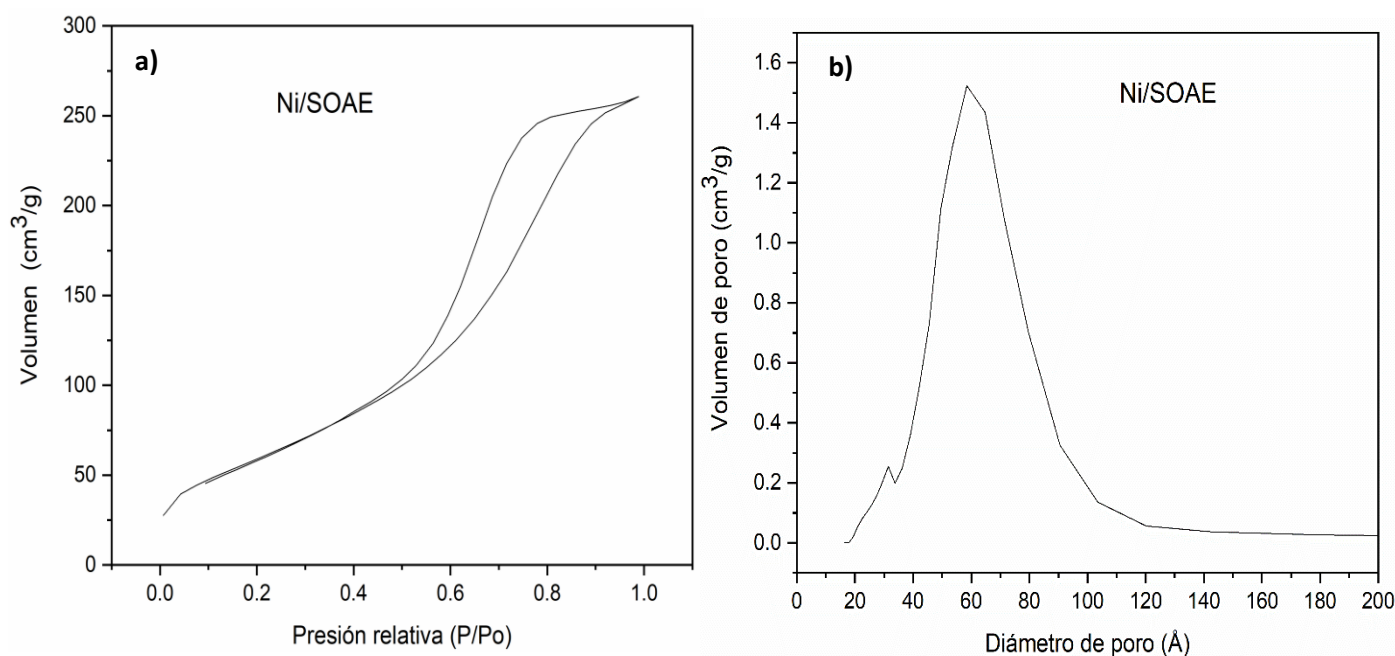


Figura 4.18. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Ni/SOA-E

El catalizador Mo/SOA presentó un área superficial de 259 m²/g y un volumen de poro total de 0.4041 cm³/g, lo que indica una alta disponibilidad de sitios accesibles para adsorción. Exhibió una isoterma de adsorción tipo IV, característica de materiales mesoporosos, presento una histéresis H1, lo cual indica la presencia de poros cilíndricos uniformes. Este tipo de histéresis sugiere una estructura porosa bien definida, lo cual favorece la difusión de moléculas en procesos catalíticos. ^[65]

Este análisis se ilustra en la figura 4.19, donde se observa claramente la forma característica de la isoterma tipo IV con el lazo de histéresis H1.

Por otro lado, el análisis BJH de la distribución de tamaño de poro mostró un solo pico centrado en 62 Å, lo que refuerza la presencia de una estructura mesoporosa homogénea típica de materiales bien estructurados. Este resultado se observa claramente en la Figura 4.19, donde se evidencia la distribución de poros centrada en una única región mesoporosa. ^[66]

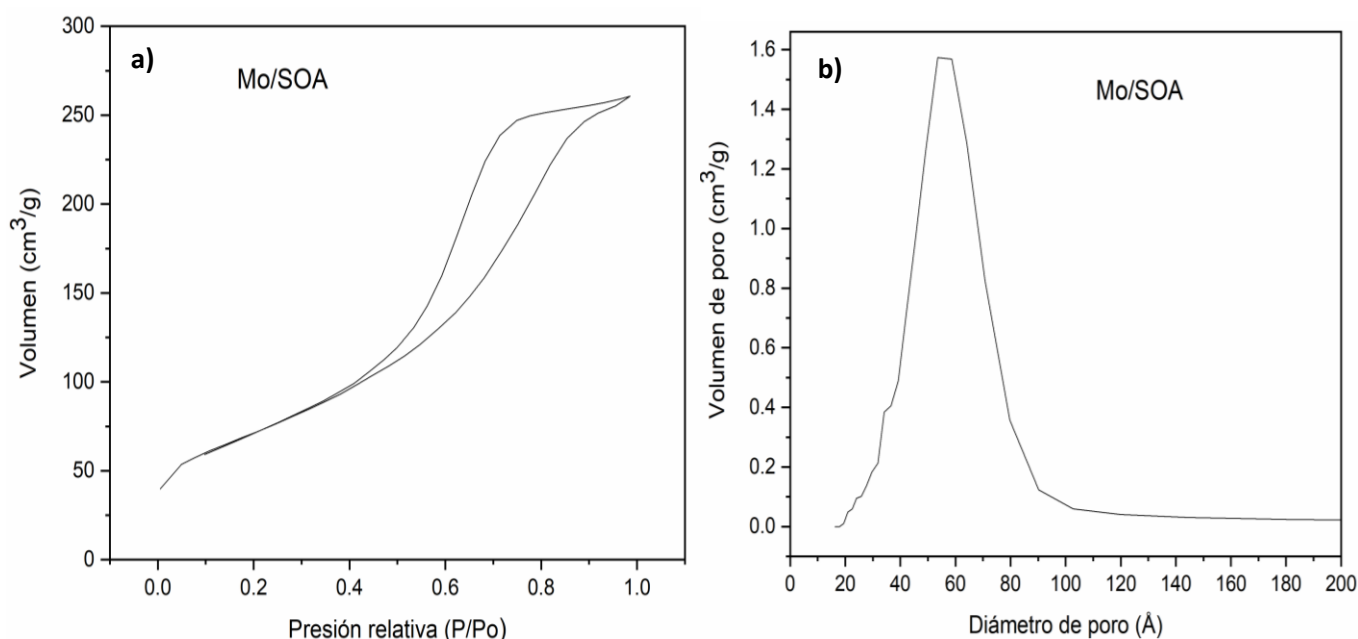


Figura 4.19. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Mo/SOA

El catalizador Mo/SOA-E presentó un área superficial de 219 m²/g y un volumen de poro total de 0.4243 cm³/g, lo que sugiere una estructura porosa favorable para la adsorción. Reveló una isoterma tipo V con una histéresis H1, de acuerdo con la clasificación IUPAC. La isoterma tipo V indica interacciones débiles entre el adsorbato y la superficie, mientras que la histéresis H1 sugiere la presencia de poros cilíndricos uniformes.^[65] Este comportamiento se atribuye al efecto del EDTA, que modifica la superficie sin alterar significativamente la estructura mesoporosa del soporte. Como se muestra en la Figura 4.20.

En la figura 4.20 se muestra el análisis BJH del catalizador Mo/SOA-E el cual mostró dos picos en la distribución de tamaño de poro uno muy pequeño a menor tamaño y un pico principal centrado a 78 Å. Esta distribución indica una estructura mesoporosa heterogénea, donde predomina un tamaño de poro mayor, pero existe una fracción menor de poros más pequeños. Se deben principalmente a la modificación con EDTA, lo que favorece una mejor dispersión de las especies metálicas sobre el soporte; el ligero incremento en el volumen de poro observado en Mo/SOA-E podría ser resultado de cambios en la distribución de los poros o de la apertura de algunos poros inducida por la interacción del EDTA con el soporte.^[71]

El catalizador Mo/SOA presento un área superficial mayor que el catalizador Mo/SOA-E, pero el volumen de poro de el catalizador Mo/SOA-E fue mayor que el del catalizador Mo/SOA este ligero incremento en el volumen de poro observado en Mo/SOA-E puede atribuirse al efecto del EDTA como agente quelante, que favoreció una mejor dispersión de las especies metálicas, pero también genero una modificación en la estructura textural del soporte [65,67].

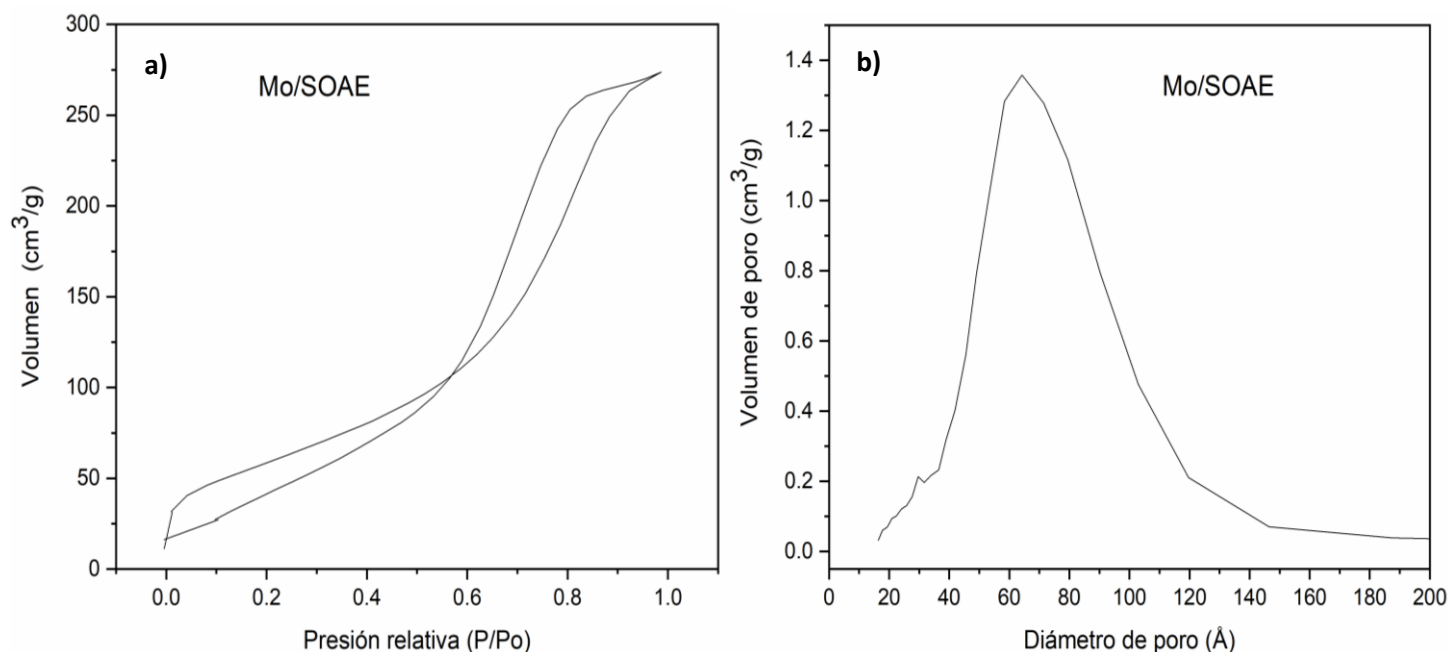


Figura 4.20. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador Mo/SOA-E

El catalizador NMo/SOA presentó un área superficial de 312 m²/g y un volumen de poro total de 0.5124 cm³/g, lo que sugiere una estructura porosa favorable para la adsorción. Mostró una isoterma tipo IV con histéresis H1, lo cual indica una estructura mesoporosa bien definida con poros cilíndricos abiertos y uniformes (Figura 4.21). Este tipo de isoterma es favorable para procesos catalíticos como la hidrodesulfuración (HDS). Este tipo de poro facilita la difusión eficiente de moléculas grandes, como los compuestos organosulfurados típicos del gasóleo. [67]

El análisis BJH del catalizador NMo/SOA mostro un pico principal centrado en 66 Å, como se muestra en la Figura 4.21, confirmando una distribución de tamaño de poro dentro del rango ideal para la HDS, ya que permite un acceso adecuado a los sitios activos incluso para

moléculas voluminosas como el Dibenzotiofeno. Además, el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con CeO_2 contribuye a mejorar la dispersión metálica y la estabilidad térmica, lo cual favorece la actividad y durabilidad del catalizador.^[74]

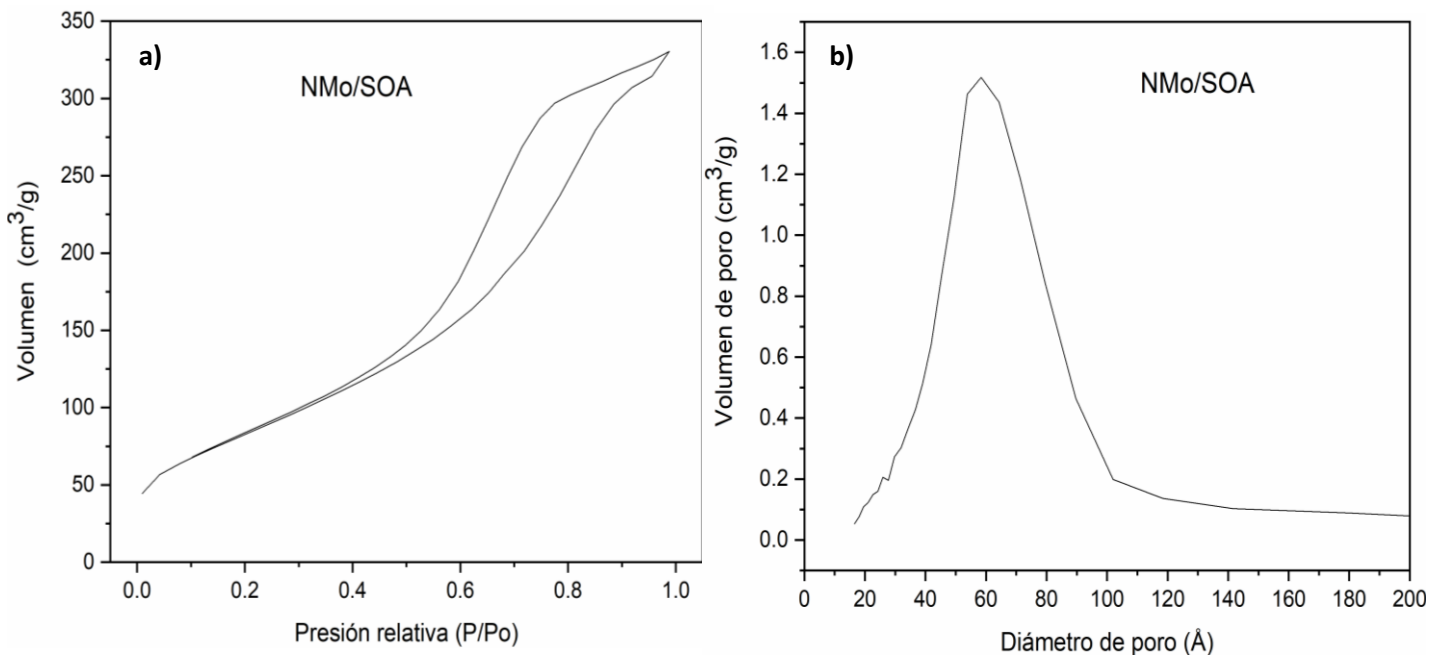


Figura 4.21. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NMo/SOA

El catalizador NMo/SOA-E presentó un área superficial de $323 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro total de $0.4766 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que evidencia una superficie y volumen de poros adecuados para la adsorción. Reveló una isoterma tipo V con histéresis H1 (véase Figura 4.22), lo cual indica una estructura porosa más compleja. La histéresis H1, sugiere que los poros predominantes son cilíndricos y uniformes, facilitando el ingreso de moléculas voluminosas como el DBT. Este comportamiento textural puede influir positivamente en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) ya que la acción quelante del EDTA mejora la dispersión metálica del Ni y Mo, reduciendo la aglomeración y favoreciendo la formación de fases activas como NiMoS. Estas características promueven un entorno catalítico eficaz para la conversión de compuestos sulfurados, con potencial mejora en la actividad y selectividad del catalizador.^[75]

El análisis BJH del catalizador NMo/SOA-E reveló una distribución de tamaño de poro centrada en 59 Å , correspondiente a un pico principal bien definido, típico de una estructura mesoporosa. Se observaron algunas fluctuaciones menores en los alrededores del pico, lo que

podría indicar variaciones leves en el tamaño de poro, sin que esto afecte su carácter unimodal (Véase Figura 4.22). Esta distribución sugiere que el sistema poroso es favorable para la difusión molecular, especialmente en procesos de HDS, donde la accesibilidad a los sitios activos es clave. La modificación con EDTA probablemente influyó en la formación de esta textura mesoporosa más uniforme, al mejorar la interacción metal-soporte. [75]

El catalizador NMo/SOA-E exhibió un área superficial mayor que el catalizador NMo/SOA, pero un volumen de poro menor que el catalizador sin EDTA. Estas diferencias se atribuyeron al efecto quelante del EDTA, que modula la dispersión de las fases metálicas y puede provocar tanto la apertura como el bloqueo parcial de poros, dependiendo de la interacción metal-soporte y de las condiciones de tratamiento térmico [67].

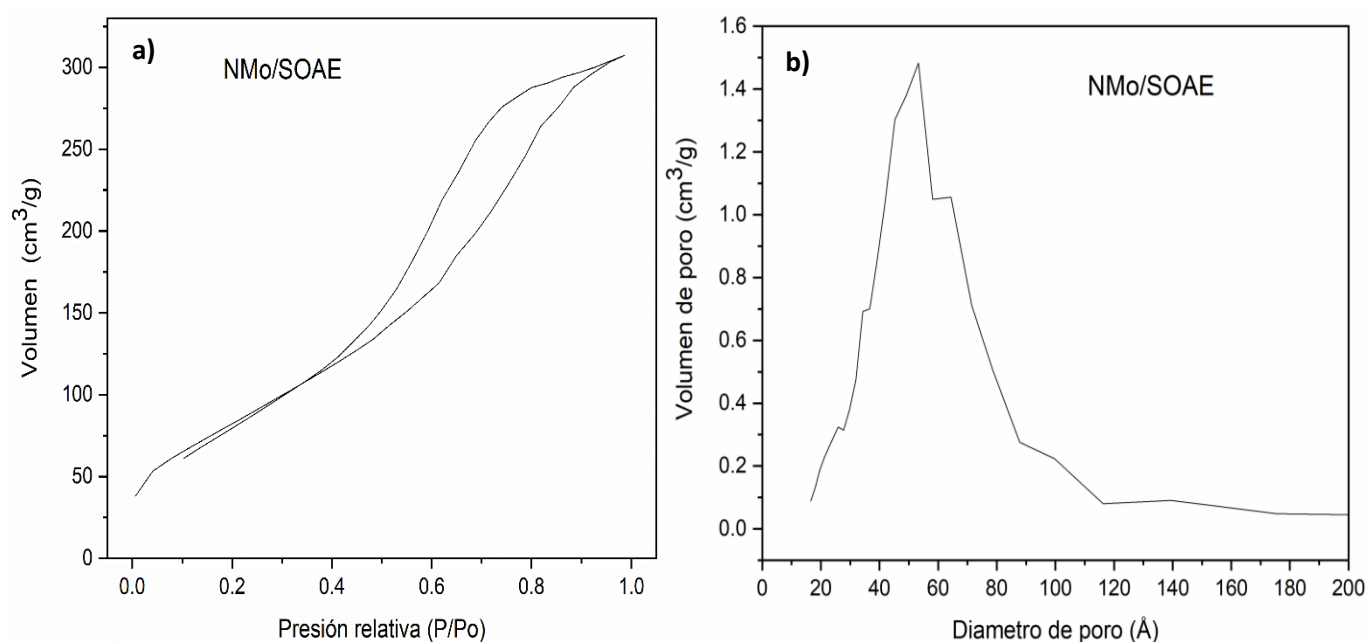


Figura 4.22. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) Distribución de diámetro de poro del catalizador NMo/SOA-E

La clasificación de los tipos de isothermas y sus histéresis se presentan en el apéndice B.

4.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los catalizadores calcinados fueron sometidos a un tratamiento térmico a 120 °C durante 8 horas, con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de humedad residual antes de realizar el análisis por FTIR.

En la figura 4.23 se presenta el espectro infrarrojo correspondiente a los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃. se observa una banda amplia a 3760 cm⁻¹ atribuida a las vibraciones de elongación de los grupos hidroxilo(OH) del agua residual. La correspondiente vibración de flexión generó una banda a 1906 cm⁻¹. Adicionalmente, se identifican dos bandas de baja intensidad a 2360 y 2164 cm⁻¹, las cuales se asocian con las vibraciones asimétricas de flexión de los enlaces C-H. Estas señales no corresponden a grupos funcionales del soporte, sino que se atribuyen a la presencia de contaminantes orgánicos superficiales, probablemente originados durante la manipulación o almacenamiento del material. Las bandas ubicadas a 1585, y 1385 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos Al-OH ^[53,76]. Finalmente, se identifican bandas localizadas a 984 y 758 cm⁻¹ las cuales se atribuyen a las vibraciones del enlace Al-O. Estos resultados son consistentes con lo reportado por A. Vázquez y col. ^[25].

En la tabla 4.7 se muestran los grupos funcionales de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ identificados en los espectros de la figura 4.23.

Tabla 4.7. Grupos funcionales de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃

CATALIZADORES	
Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
O-H	3760
C-H	2360
C-H	2164
O-H	1906
Al-OH	1585
Al-OH	1303
Al-O	984
Al-O	758

La asignación completa de las bandas FTIR se presentan en la tabla C1 del apéndice C.

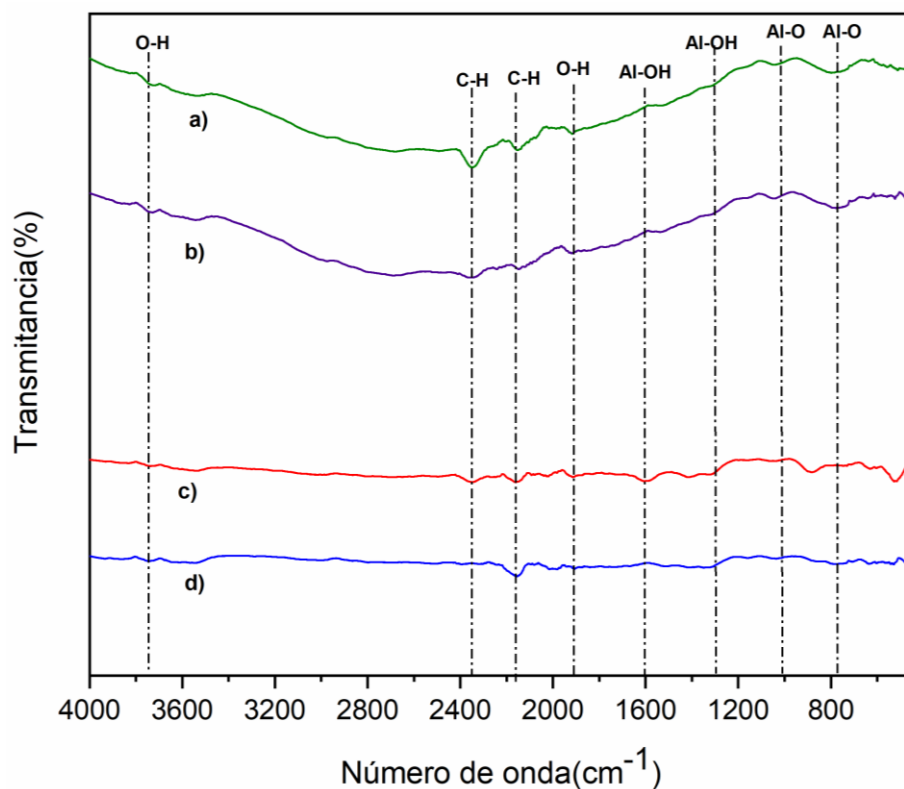


Figura 4. 23. Espectro infrarrojo de los catalizadores: a) Ni/SGA, b) Ni/SGA-E, c) NiM/SGA y d) NiM/SGA-E soportados en γ - Al_2O_3

En la figura 4.24 se presenta el espectro infrarrojo correspondiente a los catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 - CeO_2 se observa una banda amplia a 3753 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de elongación de los grupos hidroxilo(OH) del agua residual. La correspondiente vibración de flexión generó una banda a 1602 cm^{-1} . Adicionalmente, se identifican dos bandas de baja intensidad a 2325 y 2146 cm^{-1} , las cuales se asocian con las vibraciones asimétricas de flexión de los enlaces C-H. Estas señales no corresponden a grupos funcionales del soporte, sino que se atribuyen a la presencia de contaminantes orgánicos superficiales, probablemente originados durante la manipulación o almacenamiento del material. La banda ubicada a 1033 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos Al-OH ^[53,76]. Finalmente, se identifican bandas localizadas a 803 y 518 cm^{-1} las cuales se atribuyen a las vibraciones del enlace Al-O. Estas bandas impiden la asociación de bandas de cerio correspondientes a Ce-O-Al y Ce-O según lo reportado por A. Boumaza y col. ^[53]

La combinación de gamma-alúmina con CeO_2 aportó beneficios como mayor estabilidad térmica y propiedades redox, que pudo haber potenciado la actividad del catalizador NMo/SOA. Este catalizador alcanzó el 100% de conversión, lo cual sugiere que la sinergia entre los metales Ni-Mo con el soporte SOA fue altamente efectiva. [25,53]

En la tabla 4.8 se muestran los grupos funcionales de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ identificados en los espectros de la figura 4.24.

Tabla 4.8 Grupos funcionales de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

CATALIZADORES	
Grupo funcional	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	3753
C-H	2325
C-H	2146
O-H	1602
Al-OH	1033
Al-O	803
Al-O	518

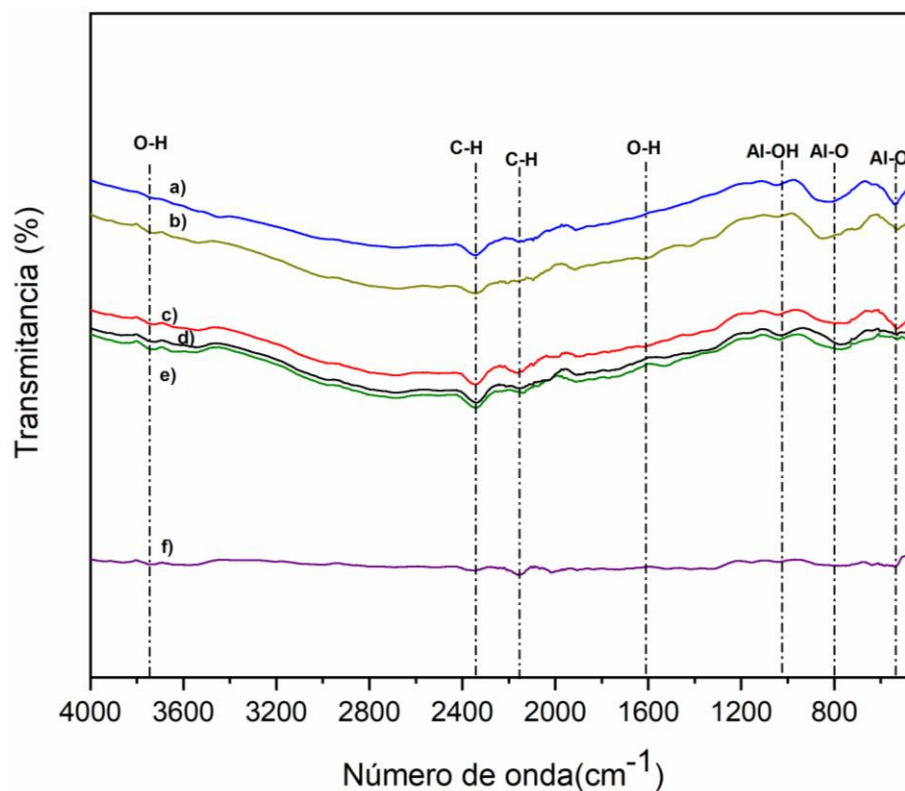


Figura 4. 24. Espectro infrarrojo de los catalizadores: a) Mo/SOA, b) NMo/SOA-E, c) Ni/SOA-E, d) Mo/SOA-E e) Ni/SOA y f) NMo/SOA soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

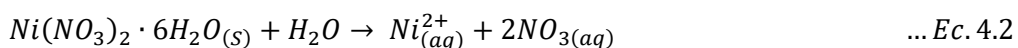
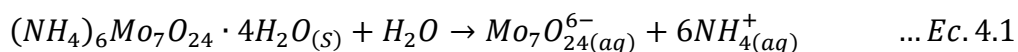
4.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la región ultravioleta visible Uv-Vis (ERD Uv-Vis)

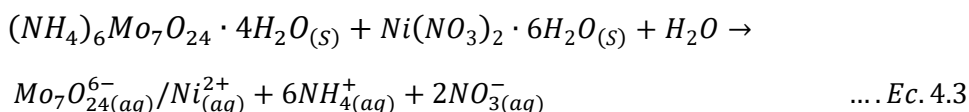
Los catalizadores no calcinados (D) como calcinados (C), fueron caracterizados mediante espectroscopia de reflectancia difusa en el ultravioleta visible (ERD UV-Vis). los espectros se obtuvieron en el rango de 200 a 1100 nm, utilizando el catalizador en forma de polvo colocado en una cápsula o celdilla especializada. [32]

Esta técnica permitió confirmar la adsorción de las soluciones acuosas de nitrato de níquel y molibdato de amonio sobre el soporte. La espectroscopia ERD UV-Vis es particularmente sensible a la coordinación de los iones Ni y Mo, por lo que facilita la identificación de cambios en su entorno químico, como el reemplazo de moléculas de agua por otros ligantes durante la formación de complejos. De esta manera, los espectros obtenidos permiten distinguir con claridad las distintas especies presentes, proporcionando información relevante sobre la interacción entre los metales y el soporte en cada etapa del tratamiento. [77]

La presencia de especies de molibdeno (Mo) y níquel (Ni) en una solución de impregnación puede estimarse mediante el uso de diagramas de predominancia. Estos diagramas permiten identificar las especies oxo-aniónicas acuosas predominantes de Mo^{6+} y Ni^{2+} en función del pH de la solución. En este sentido, los diagramas correspondientes muestran que aun pH cercano a 7, las especies predominantes en solución son $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y Ni^{2+} , respectivamente. Esto indica que una solución preparada a este pH conduciría a un sistema de impregnación en el cual coexisten las especies Ni^{2+} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. [34]

No obstante, es importante considerar estos diagramas de predominancia se elaboran, por lo general, utilizando soluciones electrolíticas que contienen sales como NaCl, K_2SO_4 o NaNO_3 como electrolitos de soporte. En contraste la disolución directa de nitrato de níquel y molibdato de amonio en agua desionizada, sin la presencia de un electrolito de soporte, podría favorecer una interacción más directa entre los iones Ni^{2+} y Mo^{6+} , lo cual influiría en la naturaleza y distribución de las especies presentes durante el proceso de impregnación.





A un pH de 7, el ion Ni^{2+} puede estabilizarse en entornos de coordinación tanto tetraédrica ($[Ni^{2+}O_4]^{2-}$) como octaédrica ($[Ni^{2+}O_6]^{4-}$), dependiendo de las condiciones del medio y la interacción con otras especies presentes. En este sentido, la solución de impregnación preparada a dicho pH podrá contener simultáneamente especies de tipo $[Ni^{2+}O_4]^{2-}$, $[Ni^{2+}O_6]^{4-}$ y el anión polimérico $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, como ha sido señalado en estudios previos por López-Benítez y col. [34]

En los espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis), el ion Ni^{2+} puede encontrarse formando complejos con geometría tanto octaédrica como tetraédrica, cuyas bandas características se localizan en la región de 300 a 1100 nm. Esta técnica permite inferir la simetría local del ion metálico, lo cual proporciona información clave sobre su entorno de coordinación en el sólido.

Las especies de Ni^{2+} con simetría octaédrica suelen exhibir bandas de 400 y 700 nm. Por otro lado, la presencia de especies con geometría tetraédrica suele asociarse a una fuerte interacción entre el ion metálico y el soporte. Esta configuración estructural implica que dichas especies son más estables y, por tanto, más difíciles de transformar en sulfuros durante la etapa de activación catalítica, lo que puede traducirse en una disminución de la actividad catalítica. [75]

Las bandas de adsorción correspondientes a la carga de transferencia de las especies de óxido de Molibdeno se pueden observar en la región de 200-400. Donde se observan las posiciones de las bandas correspondientes a la simetría Mo tetraédrico (Td) a 230-260 nm y Mo octaédrico (Oh) a 270-330nm. [76]

En la figura 4.25 se presenta el espectro UV-Vis del catalizador monometálico de níquel (Ni) soportado en $\gamma-Al_2O_3$, preparado con (Ni/SGAE) y sin (Ni/SGA) agente quelante, tanto en su forma sin calcinar (D) como calcinada (C). en dichos espectros se identificaron dos bandas de absorción estrechas, una ubicada a 216 nm para el catalizador Ni/SGAE, y otra a 296 nm para Ni/SGA. Estas señales se atribuyen a transiciones electrónicas características de los nitratos, indicativas de una coordinación octaédrica del ion Ni^{2+} ($[Ni^{2+}(O)_6]^{4-}$) con simetría Oh.

Adicionalmente, el catalizador Ni/SGA mostró tres bandas de absorción anchas en 328 nm, 384 nm y 419 nm, junto con una banda estrecha a 966 nm, correspondiente a transiciones electrónicas asociadas a especies octaédricas de Ni^{2+} coordinadas con moléculas de agua. Asimismo, se identificaron dos bandas anchas a 583 nm y 627 nm, relacionadas con la presencia de especies tetraédricas de Ni^{2+} ($[\text{Ni}^{2+}(\text{O})_4]^{2-}$) también coordinadas con agua.

La banda registrada alrededor de los 400 nm se relaciona con la interacción del metal con el soporte, y ha sido vinculada a la posible formación de una fase espinela del tipo $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, conforme a lo reportado por López-Benítez y col. [34]

Finalmente, se observó que la inclusión de EDTA como agente quelante en el catalizador Ni/SGAE favoreció la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte. Esto se dedujo de la ausencia de bandas en el rango de 900 a 700 nm, presentes en el espectro del catalizador Ni/SGAE, lo cual sugiere una menor agregación de especies metálicas cuando se emplea el quelante.

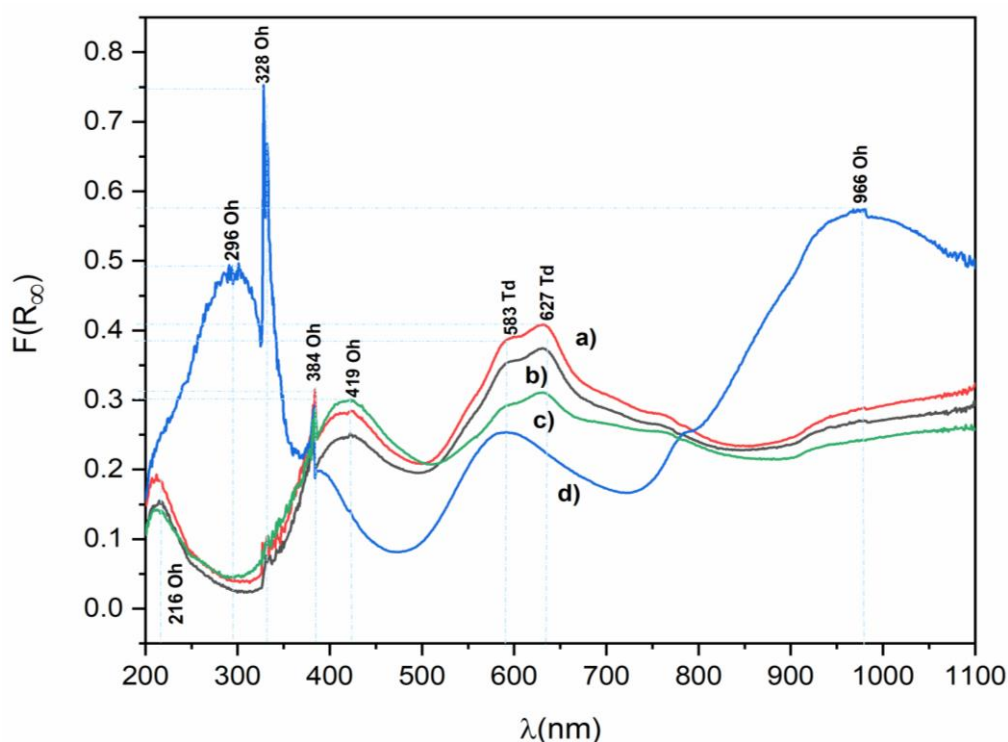


Figura 4. 25. Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Ni/SGAE-C, b) Ni/SGAE-D, c) Ni/SGA-C y d) Ni/SGA-D

Los espectros Uv-Vis de los catalizadores bimetalicos NiM/SGA y NiM/SGA-E soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto en su forma sin calcinar (D) como calcinada (C), son mostrados en la figura 4.26. En el espectro del catalizador NiM/SGA se observan dos bandas de absorción 300nm y 338nm las cuales son debidas a especies de molibdeno con simetría octaédrica Mo(Oh).^[79] en dichos espectros se identificaron dos bandas de absorción estrechas, una ubicada a 384 nm para el catalizador NiM/SGA, y otra a 409 nm para NiM/SGAE. Estas señales se atribuyen a transiciones electrónicas características de los nitratos, indicativas de una coordinación octaédrica del ion Ni^{2+} ($[\text{Ni}^{2+}(\text{O})_6]^{4-}$) con simetría Oh.

Adicionalmente, el catalizador NiM/SGA mostró dos bandas de absorción estrechas a 790 nm y 980 nm, correspondiente a transiciones electrónicas asociadas a especies octaédricas de Ni^{2+} coordinadas con moléculas de agua. Asimismo, se identificaron dos bandas anchas a 586 nm y 672 nm, relacionadas con la presencia de especies tetraédricas de Ni^{2+} ($[\text{Ni}^{2+}(\text{O})_4]^{2-}$) también coordinadas con agua.

El uso del EDTA como agente quelante en el catalizador NiM/SGAE mejoró la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte.

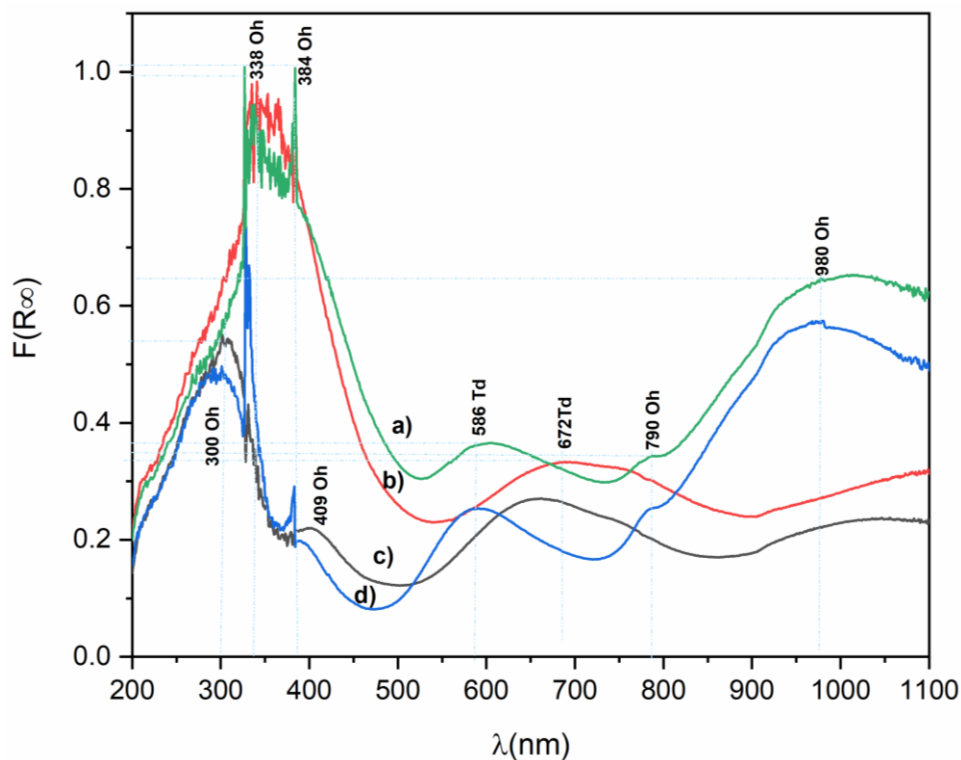


Figura 4. 26. Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) NiM/SGA-C, b) NiM/SGAE-C, c) NiM/SGAE-D y d) NiM/SGA-D

En la figura 4.27 se presenta el espectro UV-Vis del catalizador monometálico de molibdeno (Mo) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, preparado con (Mo/SOAE) y sin (Mo/SOA) agente quelante, tanto en su forma sin calcinar (D) como calcinada (C). En el espectro del catalizador Mo/SOA se observan una banda de absorción 327 nm la cual es debida a especies de molibdeno con simetría octaédrica Mo(OH).^[80]

En el espectro del catalizador Mo/SOAE se observan dos bandas de absorción a 327 nm y 381 nm estas bandas pueden atribuirse a la formación de la fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y/o a una disminución en el tamaño de los grupos MoO_3 , lo cual sugiere la presencia de especies de molibdeno en coordinación octaédrica Mo(OH), de acuerdo con lo reportado por Tatiana Klivmova y col.^[37]. Lo anterior indica que la adición de EDTA contribuye a mejorar las propiedades del catalizador Mo/SOAE, al favorecer una mayor dispersión del metal y disminuir la interacción fuerte entre este y el soporte.

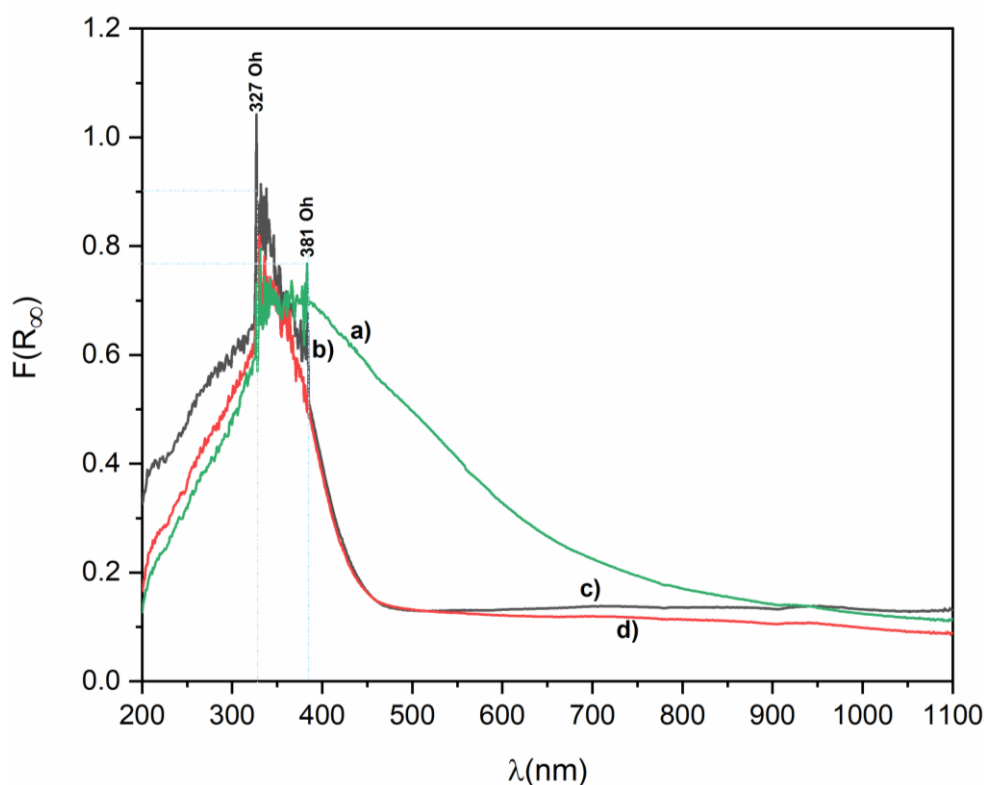


Figura 4. 27. Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Mo/SOAE-C, b) Mo/SOAE-D, c) Mo/SOA-D y d) Mo/SOA-C

En la figura 4.28 se presenta el espectro UV-Vis del catalizador monometálico de níquel (Ni) soportado en γ -Al₂O₃-CeO₂, preparado con (Ni/SOAE) y sin (Ni/SOA) agente quelante, tanto en su forma sin calcinar (D) como calcinada (C). en dichos espectros se identificaron dos bandas de absorción estrechas, una ubicada a 221 nm para el catalizador Ni/SOAE, y otra a 260 nm para Ni/SOA. Estas señales se atribuyen a transiciones electrónicas características de los nitratos, indicativas de una coordinación octaédrica del ion Ni²⁺ ([Ni²⁺(O)₆]⁴⁻) con simetría Oh.

Adicionalmente, el catalizador Ni/SOA mostró cuatro bandas de absorción anchas en 334 nm, 344 nm, 367 nm y 384 nm, junto con dos bandas estrechas a 786 nm y 996 nm, correspondiente a transiciones electrónicas asociadas a especies octaédricas de Ni²⁺ coordinadas con moléculas de agua. Asimismo, se identificaron dos bandas anchas a 567 nm y 693 nm, relacionadas con la presencia de especies tetraédricas de Ni²⁺ ([Ni²⁺(O)₄]²⁻) también coordinadas con agua.

Finalmente, se observó que la inclusión de EDTA como agente quelante en el catalizador Ni/SOAE favoreció la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte. Esto se dedujo de la ausencia de bandas en el rango de 900 a 700 nm, presentes en el espectro del catalizador Ni/SOAE, lo cual sugiere una menor agregación de especies metálicas cuando se emplea el quelante.

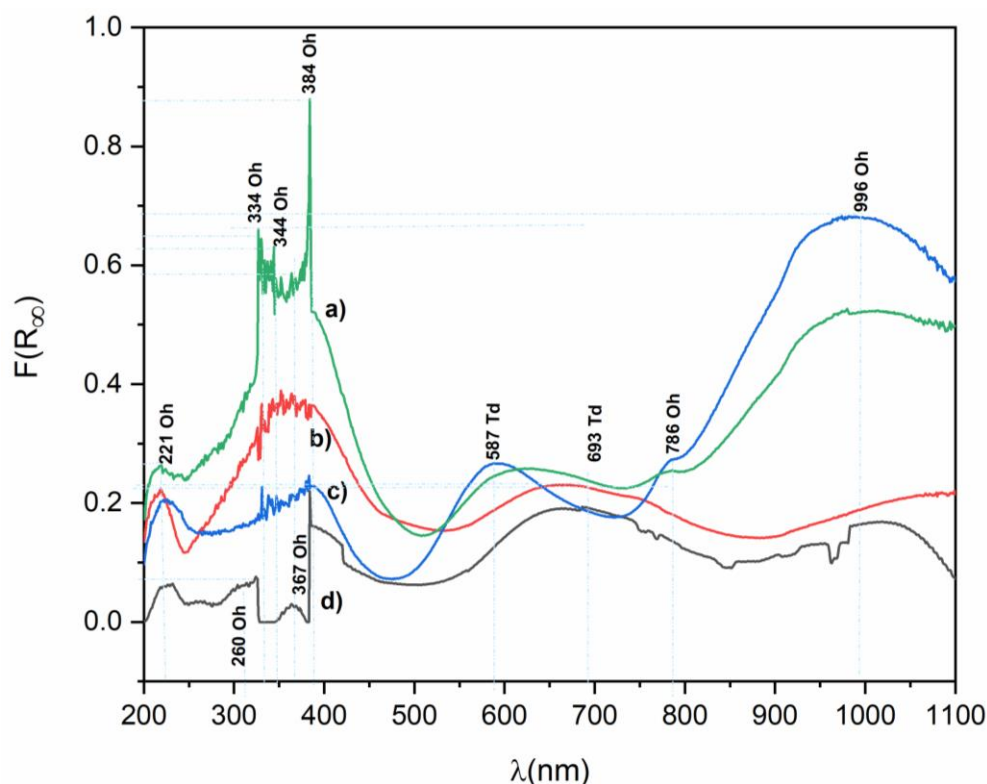


Figura 4. 28. Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) Ni/SOA-C, b) Ni/SOAE-C, c) Ni/SOA-D y d) Ni/SOAE-D

Los espectros Uv-Vis de los catalizadores bimetálicos NMo/SOA y NMo/SOA-E soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, tanto en su forma sin calcinar (D) como calcinada (C). Son mostrados en la figura 4.29. En el espectro del catalizador NMo/SOA se observaron dos bandas de absorción 265 nm, 307 nm y 332 nm las cuales son debidas a especies de molibdeno con simetría octaédrica Mo(OH).^[80], en dichos espectros se identificaron dos bandas de absorción estrechas, una ubicada a 361 nm para el catalizador NMo/SOAE, y otra a 385 nm para NMo/SOA. Estas señales se atribuyen a transiciones electrónicas características de los nitratos, indicativas de una coordinación octaédrica del ion Ni^{2+} ($[\text{Ni}^{2+}(\text{O})_6]^{4-}$) con simetría Oh.

Adicionalmente, el catalizador NMo/SOA mostró dos bandas de absorción estrechas a 791 nm y 981 nm, correspondiente a transiciones electrónicas asociadas a especies octaédricas de Ni^{2+} coordinadas con moléculas de agua. Asimismo, se identificaron dos bandas anchas a 588 nm y 688 nm, relacionadas con la presencia de especies tetraédricas de Ni^{2+} ($[\text{Ni}^{2+}(\text{O})_4]^{2-}$) también coordinadas con agua.

El uso del EDTA como agente quelante en el catalizador NMo/SOAE mejoró la dispersión de las especies metálicas sobre el soporte.

Aunque los espectros UV-VIS muestran mayor dispersión metálica en los catalizadores con EDTA, el mejor desempeño del catalizador NMo/SOA sugiere que la sinergia entre Ni y Mo, la distribución específica de especies activas y la interacción directa con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ son factores decisivos para alcanzar la máxima actividad catalítica. [17]

En este caso, la eficiencia no está determinada solo por la dispersión, sino por la estructura electrónica, la proporción adecuada de especies octaédricas (Oh) y tetraédricas (Td), y la interacción metal-metal y metal- soporte. [29,80]

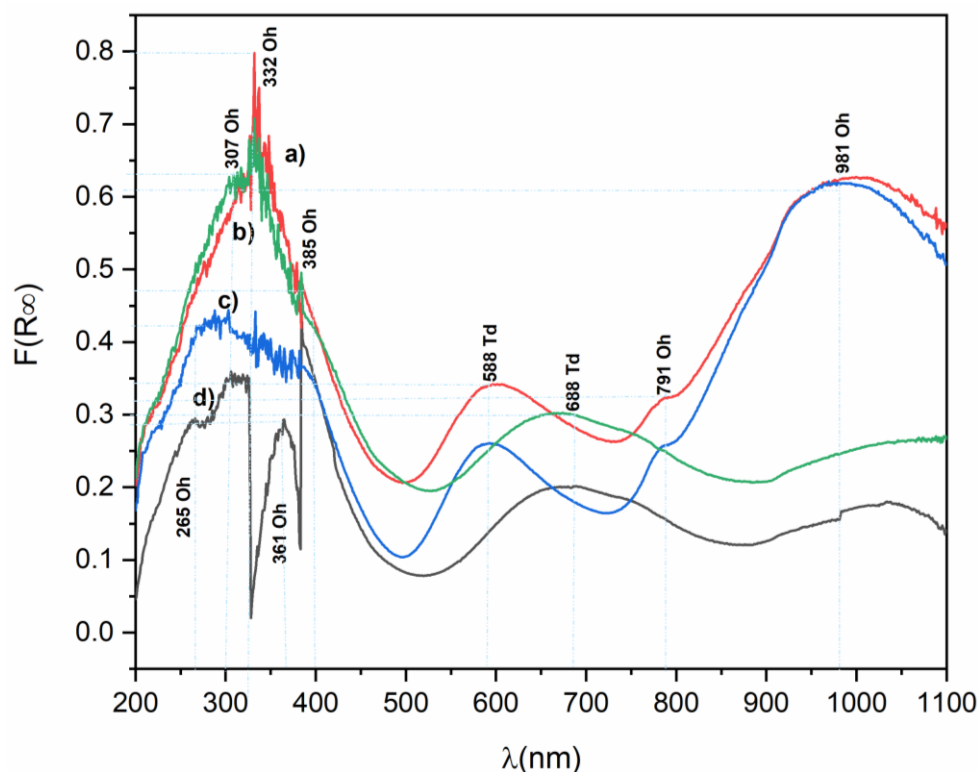


Figura 4. 29. Espectro UV-Vis de los catalizadores: a) NMo/SOA-C, b) NMo/SOAE-C, c) NMo/SOA-D y d) NMo/SOAE-D

4.2.5. Absorción Atómica (AA)

En la tabla 4.9 se presentan los porcentajes reales en peso de níquel (Ni), molibdeno (Mo) y cerio (Ce) determinados por espectroscopia de absorción atómica. Al compararlos con los valores teóricos (8% en peso de Mo, 2.35% de Ni y 0.81% de Ce), se observaron desviaciones significativas que pueden correlacionarse con la actividad catalítica de los materiales.

Se detectó una discrepancia entre los valores teóricos y los reales de Ni, con variaciones que van del 1% al 49%. Esta diferencia puede atribuirse a la alta afinidad del Ni con la estructura del soporte, lo que podría dificultar su incorporación en las cantidades previstas. En cuanto al Mo, se observaron variaciones del 7% al 37% respecto al valor teórico. Esta desviación puede deberse a la formación de cúmulos de Mo en la superficie del catalizador, lo cual limitaría su dispersión. Además, dos de los catalizadores presentaron un exceso de Mo de 2.25% y 3.5% en peso. El Ce presentó variaciones del 0.31% al 0.34% respecto al valor teórico. Esto se puede deber a formación de complejos superficiales o incorporación parcial del cerio en la red de alúmina que dificulta su lixiviación total, también a la migración y redistribución de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ durante la calcinación.

Se analizó la relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ cuyo valor teórico era de 0.3; las desviaciones experimentales reflejan un alejamiento de hasta 0.1417 unidades respecto a este valor, lo que indica un desequilibrio en la proporción entre los metales activos. Una relación por debajo de lo ideal puede llevar a un exceso de molibdeno y por ende a la formación de fases inactivas MoO_3 .^[71] Como se muestra en la tabla 4.10.

Estos resultados permiten observar el rendimiento catalítico especialmente del catalizador NMo/SOA que alcanzó el 100% de conversión a 330°C, esto se encuentra estrechamente vinculado a la composición real de los metales, a su grado de dispersión y a la interacción efectiva con el soporte.^[31]

Tabla 4.9. Comparación entre el contenido teórico y el contenido efectivo de metal presente en los catalizadores.

catalizadores	% Ni		% Mo		% Ce	
	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico
Ni/SGA	2.34	2.35	---	----	-----	----
Ni/SGA-E	2.13	2.35	---	---	---	---
NiM/SGA	1.65	2.35	8.18	8	----	-----
NiM/SGA-E	1.43	2.35	8.28	8		
Ni/SOA	1.56	2.35	---	---	0.50	0.81
Ni/SOA-E	1.30	2.35			0.50	0.81
Mo/SOA	---	---	7.41	8	0.51	0.81
Mo/SOA-E	----	---	4.25	8	0.48	0.81
NMo/SOA	1.21	----	7.20	8	0.48	0.81
NMo/SOA-E	1.54	----	7.29	8	0.47	0.81

Tabla 4.10. Relaciones Molares reales y teóricos de los catalizadores

Catalizadores	Relación Molar	
	Real	Teórica
NiM/SGA	0.1678	0.3
NiM/SGA-E	0.1472	0.3
NMo/SOA	0.1438	0.3
NMo/SOA-E	0.1744	0.3

4.2.6. Evaluación de la Actividad Catalítica (HDS de DBT)

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) puede seguir dos rutas: la ruta directa (DDS), en la que se rompen los enlaces C-S sin hidrogenar los anillos aromáticos, y la ruta hidrogenante (HYD), que implica una hidrogenación previa de los anillos antes de la ruptura del enlace C-S. En mi estudio, a partir del análisis de los productos mediante cromatografía de gases, se observó una mayor selectividad hacia bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), compuestos característicos de la ruta directa. Esto indica que, bajo las condiciones evaluadas, el mecanismo predominante de conversión de DBT en los catalizadores fue la ruta DDS, favoreciendo la eliminación del azufre sin requerir una hidrogenación extensa de los anillos aromáticos. ^[80,81]

Además del análisis de los productos de reacción, se evaluó la cinética del proceso utilizando un modelo de primer orden con respecto a la concentración de DBT. A partir de los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas, se determinaron las constantes de velocidad correspondientes, y mediante la representación de Arrhenius (Ec.4.4), se calculó la energía de activación de la reacción. Esto permitió comparar la eficiencia de los catalizadores empleados con base en su comportamiento cinético. [79]

Asimismo, se identificó la velocidad de reacción máxima alcanzada por cada sistema catalítico(Ec.3.9), proporcionando información relevante sobre su desempeño bajo condiciones óptimas. Estos parámetros cinéticos resultan esenciales para interpretar la actividad catalítica observada, demostrando que las diferencias en conversión no se deben solamente a la afinidad del catalizador por la vía DDS, sino también a su capacidad para mantener una alta actividad catalítica incluso en presencia de una mayor barrera energética, lo que sugiere una mayor densidad o accesibilidad de sitios activos que favorecen la transformación eficiente del DBT. [80]

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \dots Ec. 4.4$$

Donde:

Ea= Energía de activación (J/mol)

T= Temperaturas (K)

k= Constante específica de velocidad de reacción

R= Constante universal de los gases ideales

Si:

$$C = C_0(1 - x) \dots Ec. 4.5$$

Entonces:

$$-r = \frac{dC}{dt} \dots Ec. 4.6$$

$$-r = C_0 \frac{dx}{dt} = RC \dots Ec. 4.7$$

$$-r = KC_0(1 - x) \dots Ec. 4.8 \quad k = \frac{-r}{C_0(1-x)} \dots Ec. 4.9$$

$$-r = KC \dots Ec. 4.10 \quad -r = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} C_0(1 - x) \dots Ec. 4.11$$

Y transformada a su forma logarítmica es:

$$\ln\left(\frac{-r_0}{1-x}\right) = \ln AC_0 - \frac{Ea}{RT} \dots Ec. 4.12$$

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos durante la evaluación catalítica de los catalizadores NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E.

4.2.6.1. Velocidad de Reacción

La tabla 4.11 reporta la velocidad de reacción r (mol/S g cat.) para tres catalizadores: NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E, evaluados entre 280°C y 330°C. El sufijo E en el catalizador NMo/SOA-E indica el EDTA durante la síntesis, lo cual influye significativamente en la dispersión y estabilidad de los metales activos.

El catalizador NiM/SGA presenta las velocidades de reacción más bajas a lo largo de todo el intervalo de temperatura. Aunque muestra un incremento constante con la temperatura de 2.458×10^{-6} a 3.46×10^{-6} mol/S g cat, su bajo rendimiento sugiere una posible deficiente dispersión de los metales o una interacción poco favorable entre el sistema bimetálico y la gamma- alúmina sin modificar.

En contraste, el catalizador NMo/SOA mostro una actividad significativamente superior. La velocidad de reacción aumento de forma notable con la temperatura, alcanzando una velocidad máxima de 1.43×10^{-5} mol/S g cat a 320°C. sin embargo, a 330°C la velocidad de reacción reportada es cero, este valor no implica la desactivación del catalizador, sino que alcanzo la conversión máxima del reactivo, indicando una alta eficiencia catalítica bajo esas condiciones. ^[82]

Por otro lado, el catalizador NMo/SOA-E, modificado con EDTA, muestra una tendencia ascendente continua, desde 3.13×10^{-6} hasta 5.47×10^{-6} mol/S g cat. La inclusión de EDTA favoreció la quelación de los metales, permitiendo una mejor dispersión y estabilidad térmica, lo que podría traducirse en una mayor cantidad de sitios activos disponibles y mayor estabilidad térmica del sistema.

A la temperatura más alta evaluada (330°C), se establece la siguiente jerarquía de rendimiento catalítico:

- NMo/SOA conversión completa ($r = 0$ por agotamiento del reactivo).
- NMo/SOA-E 5.47×10^{-6} mol/S g cat.
- NiM/SGA 3.46×10^{-6} mol/S g cat.

El catalizador NMo/SOA muestra una velocidad de reacción $r = 0$ debido a que la conversión de DBT alcanzó su máximo valor (100%). Esto no se debe a desactivación del catalizador, si no a que, al agotarse completamente el reactivo, no queda sustancia que convertir y, por lo tanto, la velocidad aparente tiende a cero. Los demás catalizadores no alcanzaron conversión total bajo las mismas condiciones, por lo que su velocidad de reacción permaneció positiva.

Esto demuestra que tanto el tipo de soporte (SOA o SGA) como la adición de EDTA influyen drásticamente en el desempeño catalítico. SOA permite mayores velocidades y conversiones, mientras que el uso del EDTA mejora la estabilidad térmica y prolonga la actividad catalítica a temperaturas elevadas. ^[74,84]

Tabla 4.11. Velocidad de reacción de los catalizadores

Catalizador	NiM/SGA	NMo/SOA	NMo/SOA-E
T (°C)	r (mol/S g cat.)	r (mol/S g cat.)	r (mol/S g cat.)
280	2.458×10^{-6}	5.5×10^{-6}	3.13×10^{-6}
290	2.66×10^{-6}	8.35×10^{-6}	3.29×10^{-6}
300	2.94×10^{-6}	1×10^{-5}	4.24×10^{-6}
320	3.31×10^{-6}	1.43×10^{-5}	5.08×10^{-6}
330	3.46×10^{-6}	0	5.47×10^{-6}

4.2.6.2. Energía de Activación

Las energías de activación (E_a) de los catalizadores NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E se determinaron mediante el análisis de los datos cinéticos (Tabla 4.12). los valores que se obtuvieron fueron:

- NiM/SGA: 19.18 kJ /mol
- NMo/SOA: 32.5 kJ /mol
- NMo/SOA-E: 32.85 kJ/mol

Aunque NiM/SGA tiene la energía de activación más baja, su velocidad de reacción no fue mayor. Esto indica que factores como la dispersión de los metales, la accesibilidad a los sitios activos y la interacción metal-soporte son más determinantes en la eficiencia del catalizador que la barrera energética por si sola. ^[81]

En contraste, los catalizadores NMo/SOA y NMo/SOA-E, a pesar de tener energías de activación significativamente más altas que NiM/SGA demostraron un rendimiento catalítico notablemente superior. Esto indica que, aunque la reacción requiere una mayor cantidad de energía para superar el estado de transición, una vez iniciada, La eficiencia del sistema catalítico permite alcanzar mayores velocidades y conversiones. Este fenómeno puede explicarse por una mayor densidad de sitios activos, mejor dispersión metálica o una estructura del soporte que favorece la adsorción y activación de los reactivos.

La diferencia entre NMo/SOA y NMo/SOA-E es mínima, lo que implica que la modificación con EDTA no altera sustancialmente la energía requerida para iniciar la reacción. No obstante, el uso de EDTA mejora el comportamiento catalítico global, lo que favorece una mayor estabilidad térmica y evita la sinterización a altas temperaturas. ^[83]

Esto concuerda con los resultados de velocidad de reacción observados previamente, en donde NMo/SOA-E mostro una tendencia ascendente sostenida sin pérdida de actividad a 330°C.

Tabla 4.12. Energía de activación de los catalizadores

Catalizador	NiM/SGA	NMo/SOA	NMo/SOA-E
T (°C)	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)
280	19.18	32.5	32.85
290	19.18	32.5	32.85
300	19.18	32.5	32.85
320	19.18	32.5	32.85
330	19.18	32.5	32.85

En la gráfica de Arrhenius (Fig.4.30) construida a partir de los datos cinéticos obtenidos, se observa un comportamiento lineal entre $\ln(r)$ y $1/T$, lo que confirma que la reacción sigue una cinética de tipo Arrhenius. Cabe destacar que las reacciones evaluadas son de orden uno con respecto al reactivo considerado, lo cual fue confirmado a partir del ajuste cinético previo [84].

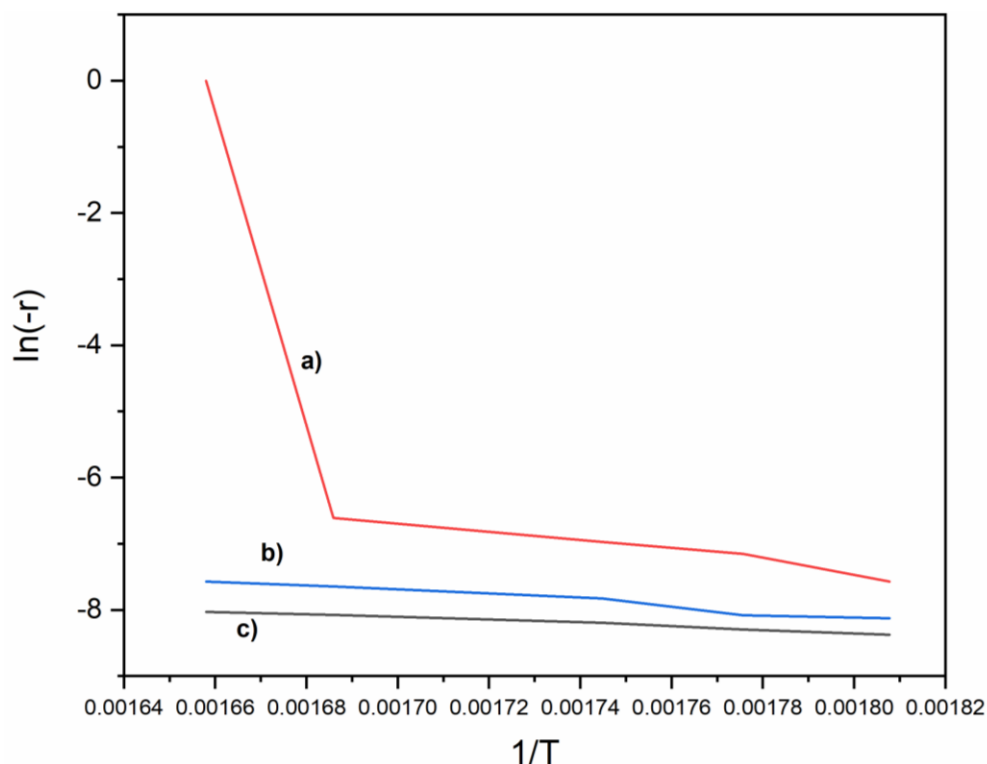


Figura 4.30. Gráfica de Arrhenius de los catalizadores: a) NMo/SOA, b) NMo/SOA-E y c) NiM/SGA

4.2.6.3. Conversión del Dibenzotiofeno (DBT)

En la tabla 4.13 se presenta la conversión de DBT obtenida para los catalizadores impregnados a pH=7, evaluados a temperaturas de 280 a 330°C, con incrementos de 10°C. Estos datos permiten analizar la influencia de la temperatura en la actividad catalítica, así como comparar el desempeño relativo entre los diferentes sistemas. Es importante señalar que una mayor conversión no siempre implica una mayor eficiencia global, ya que esta también está condicionada por factores como la selectividad hacia productos deseados, la estabilidad térmica del catalizador y la naturaleza de los sitios activos presentes en su superficie. [46]

La conversión de la reacción se determinó mediante un cromatógrafo de gases (CG), el cual permitió el análisis automático de las muestras recolectadas durante la reacción. Las inyecciones se realizaron de forma sistemática, y el equipo cuantificó los compuestos presentes, permitiendo así calcular la fracción de azufre transformado a partir de la concentración de dibenzotiofeno (DBT) remanente en cada punto de operación.

Debido a la adición de CeO_2 al soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observó un incremento en la capacidad del sistema catalítico para promover la conversión del azufre presente en una solución modelo de dibenzotiofeno (DBT) al 0.05% en peso, equivalente a 500ppm de azufre. El catalizador sulfurado NiM/SGA, que emplea únicamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, mostró una conversión inferior (80.27%) en comparación con el catalizador NMo/SOA, cuyo soporte fue modificado con óxido de cerio, alcanzando una conversión completa (100%) bajo las mismas condiciones de reacción (30 bar, 330°C y 0.01 g de catalizador), según el análisis por cromatografía de gases. Por otro lado, el catalizador NMo/SOA-E, preparado sobre el mismo soporte modificado con CeO_2 e incorporando EDTA como agente quelante, presentó una conversión del 92.33% a 330°C. Estos resultados indican que la incorporación de EDTA podría mejorar la eficiencia del sistema catalítico, posiblemente al modificar la distribución metálica o en la interacción metal-soporte, aunque sin lograr la conversión total observada en el catalizador NMo/SOA. ^[46,84] En la figura 4.31 se observa en forma de gráfico la conversión de los catalizadores.

Tabla 4.13. Conversión de DBT de los catalizadores NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E.

Catalizador	NiM/SGA	NMo/SOA	NMo/SOA-E
T (°C)	X_{DBT}	X_{DBT}	X_{DBT}
280	68.41	92.4	77.08
290	71.33	98.02	78.62
300	74.82	99.1	86.35
320	78.88	99.88	90.8
330	80.27	100	92.33

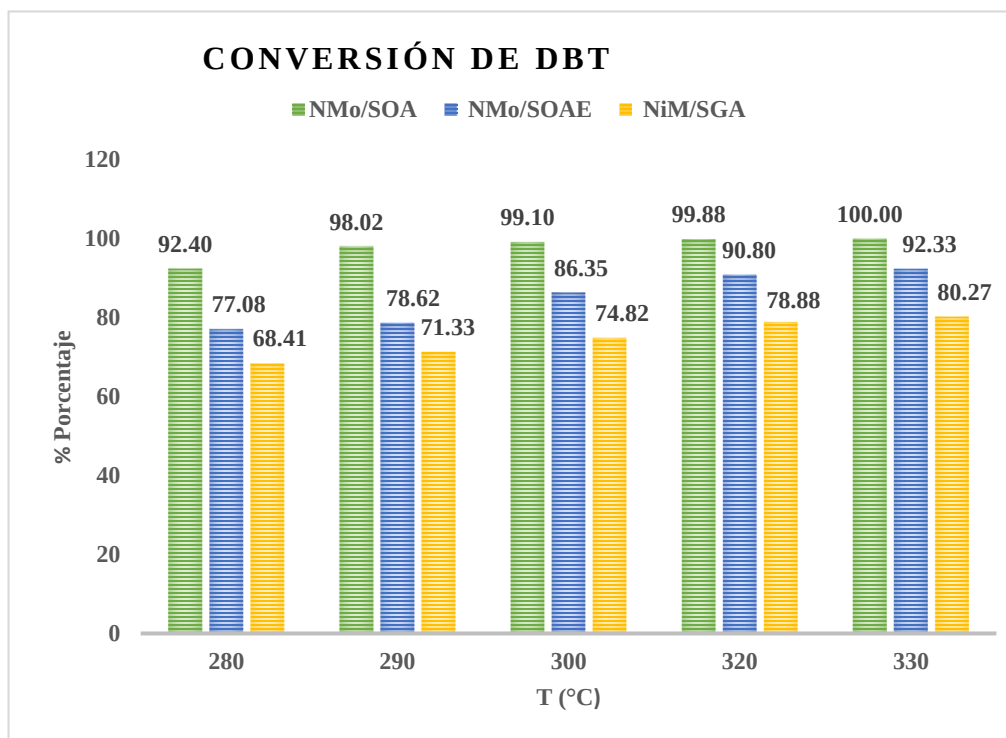


Figura.4.31. Conversión de DBT de los catalizadores

4.2.6.4. Selectividad

La tabla 4.14 muestra la selectividad obtenida para los catalizadores NiM/SGA, NMo/SOA y NMo/SOA-E durante la reacción de hidrodesulfuración del DBT en el intervalo de temperaturas de 280 A 330 °C. Con base en los cromatógrafos obtenidos, no se detectó la presencia de productos parcialmente hidrogenados como hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) ni tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), lo cual indica que la ruta predominante del mecanismo de reacción fue la vía directa (DDS), con formación de bifenilo (BF) como producto mayoritario, en lugar de la vía de hidrogenación (HYD), que conduce a ciclohexilbenceno (CHB).^[46]

En el caso del catalizador NiM/SGA, soportado únicamente en γ -Al₂O₃, se observó una selectividad hacia BF de 89.84% y de 10.15% hacia CHB a 280°C. A medida que la temperatura aumento, las proporciones se mantuvieron relativamente constantes, con ligeras variaciones: a 290°C la selectividad fue de 82.21% hacia BF y 17.78% hacia CHB; a 300°C, 89.84% hacia BF y 10.15% hacia CHB; a 320°C, 90.5% hacia BF y 9.49% hacia CHB; y finalmente, a 330°C, 89.03% hacia BF y 10.96% hacia CHB.

El catalizador NMo/SOA, que utiliza un soporte modificado con CeO₂, mostro una mayor selectividad hacia BF a lo largo del intervalo de temperaturas. A 280°C, la selectividad fue de 93.17% hacia BF y 6.83% hacia CHB; a 290°C, 93.11% y 6.88% respectivamente; a 300°C, 92.84% Y 7.16%; a 320°C, 92.9% y 7.1%; y a 330°C, 92.6% hacia BF y 7.4 hacia CHB.

Por su parte, el catalizador NMo/SOA-E, que incorpora EDTA durante la preparación, presentó la mayor selectividad hacia la ruta DDS. A 280°C, la selectividad fue de 94.7% hacia BF y 5.3% hacia CHB; a 290°C, 94.5% y 5.5%; a 300°C, los mismos valores se mantuvieron; a 320°C, la selectividad fue de 93.33% hacia BF y 6.66% hacia CHB; y a 330°C, nuevamente se obtuvo 94.7% hacia BF y 5.3% hacia CHB. ^[46]

Estos resultados confirman que tanto la modificación del soporte con CeO₂ como la adición de EDTA favorece la ruta directa, posiblemente debido a un aumento en la cantidad o accesibilidad de los sitios activos responsables de la ruptura C-S del DBT, lo que reduce la formación de productos de hidrogenación. ^[84,85]

En la figura 4.32 se observa en forma de grafico la selectividad hacia productos de la ruta DDS en la HDS de DBT sobre los catalizadores a distintas temperaturas.

Tabla 4.14 Selectividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de DBT

Catalizador	NiM/SGA		NMo/SOA		NMo/SOAE	
T (°C)	BF	CHB	BF	CHB	BF	CHB
280	89.84	10.15	93.17	6.83	94.7	5.3
290	82.21	17.78	93.11	6.88	94.5	5.5
300	89.84	10.15	92.84	7.16	94.5	5.5
320	90.5	9.49	92.9	7.1	93.33	6.66
330	89.03	10.96	92.6	7.4	94.7	5.3

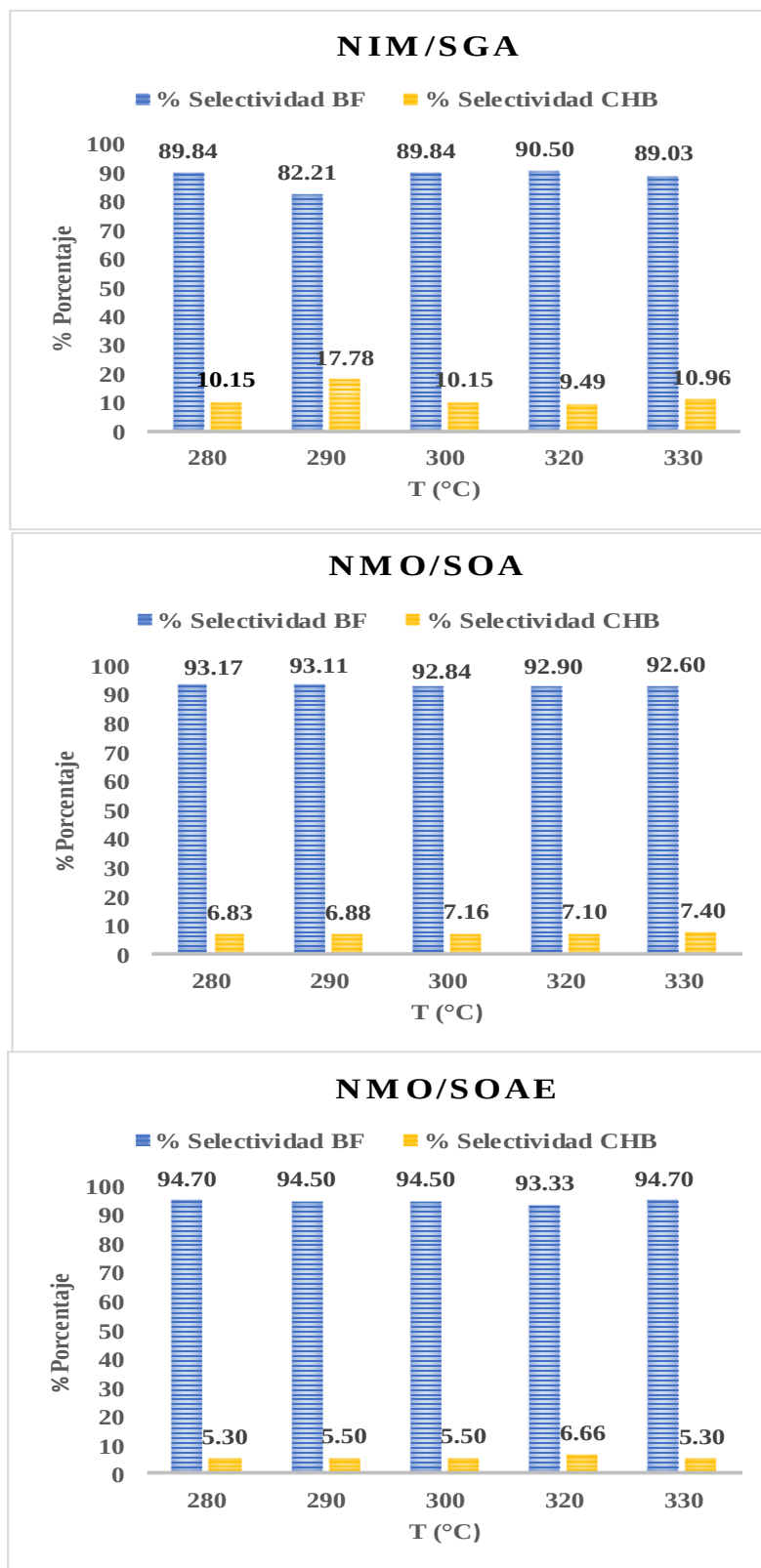


Figura 4.32 Selectividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de DBT

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se logró con éxito la síntesis de catalizadores Ni-Mo soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con CeO₂ mediante el método Sol-Gel, utilizando EDTA como agente quelante a pH 7. Seguido por impregnación por humedad incipiente. Los resultados de caracterización demostraron que la incorporación de CeO₂ al soporte de alúmina modifica significativamente sus propiedades texturales, estructurales y superficiales.

La presencia de óxido de cerio favoreció una mayor dispersión metálica y una acidez superficial más adecuada para reacciones catalíticas, lo que sugiere una mejora en la interacción metal-soporte. Además, el CeO₂ contribuyó a estabilizar la fase mesoporosa de la γ -Al₂O₃, incrementando su área superficial y potencial catalítico.

Por lo tanto, la modificación de la alúmina con CeO₂ representa una estrategia efectiva para optimizar soportes catalíticos en sistemas Ni-Mo, lo que puede traducirse en mejoras en procesos como la hidrodesulfuración u otras reacciones de refinación.

El análisis por desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) mostro que el soporte SOA presentó una menor densidad de sitios ácidos en comparación con el soporte SGA. Aunque la diferencia es ligera, indica que la modificación del soporte con CeO₂, podría reducir levemente la acidez superficial. En ambos casos, predominan los sitios ácidos fuertes, seguidos por los de acidez media, lo cual es favorable para la reacción de HDS, ya que estos sitios contribuyen a la activación de las moléculas azufradas.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) confirmó la presencia de las fases cristalinas esperadas en los soportes y catalizadores sintetizados. La incorporación de EDTA como agente quelante favoreció una mayor dispersión de las especies metálicas, lo cual se evidenció en la disminución de la intensidad de los picos correspondiente a las fases metálicas. Esta mejora en la dispersión está asociada a una distribución más homogénea de los metales sobre el soporte, lo que puede contribuir a una mayor exposición de los sitios activos en la reacción de HDS.

El análisis de Fisisorción de N₂ evidenció que la incorporación de EDTA como agente quelante provocó una disminución significativa del área superficial. Esta reducción podría atribuirse a una mayor dispersión de las especies metálicas dentro de la estructura porosa o a la obstrucción parcial de los poros. No obstante, la distribución del diámetro de poro mostró un

predominio de un solo tipo de poro, con un segundo pico poco marcado, lo que sugiere una estructura mayormente homogénea. Esta característica podría favorecer la difusión de moléculas durante la reacción de HDS, contribuyendo al desempeño catalítico.

El análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mostró que la incorporación de CeO_2 al soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no generó modificaciones significativas en los grupos funcionales característicos de la alúmina. Esto indica que la adición del aditivo es estructuralmente compatible con el soporte, preservando su identidad química y asegurando una base estable para la deposición de las fases activas del catalizador.

El análisis por UV-Vis de reflexión difusa evidenció que las especies Mo y Ni se encuentran predominantemente en coordinación octaédrica, aunque también se detectaron contribuciones menores en sitios tetraédricos. La incorporación de EDTA como agente quelante provocó la desaparición de una banda en el rango de 700 a 1100 nm, lo cual sugiere una alteración en el entorno electrónico y de coordinación de los metales. Este cambio puede estar asociado a una mayor dispersión de las especies activas o a una modificación en su interacción con el soporte, favoreciendo la formación de estructuras más sulfidables y activas para la reacción de HDS.

El análisis por espectroscopia de absorción atómica mostro que los contenidos reales de metales fueron menores a los teóricos en la mayoría de los casos. También se observó una desviación en la relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$. Estas diferencias podrían deberse a la manera en que los metales se distribuyen entre la impregnación y el secado. Aun con estas variaciones, los resultados confirman que los metales fueron incorporados correctamente y que los catalizadores tienen el potencial para funcionar en la reacción de HDS.

El catalizador NMo/SOA, modificado con CeO_2 , fue el más activo del estudio, logrando una conversión del 100% de DBT y mayor formación de CHB a 330°C , con una energía de activación de 32.5 kJ/mol. El catalizador NMo/SOA-E alcanzó 92.33% de conversión con mayor actividad a 320°C y energía de activación de 32.85 kJ/mol. Por su parte el catalizador NiM/SGA, presentó una conversión del 80.27% alcanzando su máxima formación de CHB a 290°C , con energía de activación de 19.18 kJ/mol.

En todos los casos se observó una alta selectividad hacia bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB), indicando que la reacción predominó por la vía directa (DDS). Estos resultados confirman que la modificación con CeO_2 mejora significativamente la actividad catalítica, y que el EDTA favorece la dispersión metálica, aunque no incrementa la conversión global.

BIBLIOGRAFÍA

1. Vernier, J. (1992). El medio ambiente (Vol. 23). Publicaciones Cruz O., SA.
2. Vallejo M, Jáuregui - Renaud K, Hermosillo AG, Márquez MF, Cárdenas M. Efectos de la contaminación atmosférica en la salud y su importancia en la Ciudad de México. *Gac med Mex* 2003; 139:57-63.
3. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2012). NOM-085-SEMARNAT-2011: Contaminación atmosférica. Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición. Diario Oficial de la Federación. Recuperado de <https://www.gob.mx/profepa/documentos/norma-oficial-mexicana-nom-085-semarnat2011>
4. Casas B. P. (2010).” El petróleo, historia y refino”. España, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
5. Morales-García, A. (2021). Petróleo, ¿Cómo se origina? *Logos Boletín Científico De La Escuela Preparatoria No. 2*, 8(15), 20-21. Recuperado a partir de <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/prepa2/article/view/6513>
6. Carlos López Jimeno, (2002) “El petróleo, el recorrido de la energía” Director General de Industria, Energía y Minas de la Comunidad de Madrid, EDITORIAL: E.i.S.E. Domènech, S.A.
7. Wauquier, J.P., “El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación”, ed. E. Díaz-de-Santos 2004.
8. Petróleos mexicanos: PEMEX. Petróleo. Noviembre de 2019, <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>
9. Sergio Fuentes, G. D. (1997). “catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?”. México, Fondo de la cultura económica.
10. R. Rosal, F.V. Díez y H. Sastre Depto. de Ing. Química Universidad de Oviedo, 1993.
11. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996. OSHA Instruction TED 1.15 CH-1. Washington, DC: OSHA, US Department of Labor.

12. Tatiana Klimova, Javier Reyes, Oliver Gutiérrez, Lilia Lizama, Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio, *Applied Catalysis A: General*, Volume 335, Issue 2008.
13. James H. Gary, G.E. (2001). "Refining Technology and Economics". New York, Marcel Dekker, Inc., Fourth Edition, 175-178.
14. Shu-Hui Cai, Sergey N. Rashkeev, Sokrates T. Pantelides and Karl Sohlberg, Atomic Scale Mechanism of the Transformation of γ -Alumina to θ -Alumina, vol. 89, edition 23 - 2002.
15. Satterfield C.H. (1991). "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", Second Edition
16. Guerrero, M. B., Maqueda, L. P., Castro, P. P., & Cosp, J. P. (2013). Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. *Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidr*, 52, 251-267.
17. Trovarelli, A. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439–520.
18. Bernal, S., Blanco, G., Gatica, J. M., Pérez-Omil, J. A., & Pintado, J. M. (1997). Influencia de la temperatura de reducción sobre el comportamiento redox del óxido de cerio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(2-3), 353-357.
19. Lifeder. (7 de agosto de 2019). Óxido de cerio (IV): estructura, propiedades, usos. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/oxido-de-cerio-iv/>.
20. Ramírez Palma, María Teresa, Huirache Acuña Rafael, Espinosa Acosta Guillermo, Hernández Padrón Genoveva. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Universidad Autónoma del Estado de México Toluca*. 183-188.
21. Luisa, R. C. M. (2012). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL. Editorial UNED.
22. Pavón Duarte Adrián. (2017). Puesta a punto de un sistema de secado supercrítico para la obtención de aerogeles. *Facultad de Física, Universidad de Sevilla*.
23. Ryczkowski, J. (2007). "Spectroscopic evidences of edta interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts", *Vibrational Spectroscopy*. 43 203-209.

24. Valencia, D., y Klimova, T. (2012). Estudio cinético de catalizadores de NiMo/SBA-15 preparados con ácido cítrico en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Catalysis Communications*, 21, 77-81.
25. Vázquez, A., López, T., Gómez, R., Morales, A. y Novaro, O. (1997). Caracterización por difracción de rayos X, FTIR y RMN de alúmina sol-gel dopada con lantano y cerio. *Revista de química del estado sólido*, 128 (2), 161-168.
26. B. Bonnetot, V. Rakic, T. Yuzhakova, C. Guimon, and A. Auroux (2008), "Preparation and characterization of $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (Me=B, Al, Ga, In) mixed oxide catalysts. 2. preparation by sol-gel method". *Chem. Mater.*, 1585-1596.
27. Giraldo, SA, & Centeno, A. (2008). Isomerización y craqueo en condiciones HDS utilizando γ -alúmina modificada con boro como soporte del catalizador. *Catálisis hoy*, 133, 255-260.
28. K. Martínez-Juárez, R. Silva-Rodrigo, A. Castillo-Mares, A. Guevara-Lara, J.A. Melo-Banda, A. Vázquez-Rodríguez, E. Terres-Rojas (2011). "Synthesis, characterization and catalytic activity of supported NiMo catalysts". *Top Catal*, 535-546.
29. Calderón-Magdaleno, M. Á., Mendoza-Nieto, J. A., & Klimova, T. E. (2014). Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. *Catalysis Today*, 220, 78-88.
30. C.E. Santolalla-Vargas y Col. (2015), "effects of ph and chelating agent on the niws phase formation in NiW/ γ - Al_2O_3 HDS catalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 1-11.
31. Chenguang Liu, Huan Liu, Changlong Yin, Xueping Zhao, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yunqi Liu (2015). "Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transitionmetal sulfide catalysts". *Fuel*, 88-94.
32. R. Silva-Rodrigo, H. Castillo Jimenez, A. Guevara-Lara, J.A. Melo-Banda, A. Olivas Sarabia, A.I. Reyes de la Torre, F. Morteo Flores, A. Castillo Mares, Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for DBT hydrodesulfurization, *Catalysis Today*, Volume 250,2015, Pages 2-11.
33. Amin Bazyari, Yadollah Mortazavi, Abbas A. Khodadadi, Levi T. Thompson, Reza Tafreshi, Azadeh Zaker, Olabode T. Ajenifujah (2016). Effects of alumina phases as

- nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: comparison between γ , δ , θ -alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, 312-323.
34. A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara, Addition of manganese to alumina and its influence on the formation of supported NiMo catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization application, *Journal of Catalysis*, Volume 344, 2016, Pages 59-76,
 35. Horváth, A., Németh, M., Beck, A., Sáfrán, G., La Parola, V., Liotta, L. F., ... & Pintar, A. (2024). Longevity increase of an impregnated Ni/CeO₂-Al₂O₃ dry reforming catalyst by indium. *Applied Catalysis A: General*, 669, 119495.
 36. Arsia Afshar Taromi, Serge Kaliaguine, (2018). "green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts". *Fuel Processing Technology*, 171, 20–30.
 37. Tatiana Klimova, Mario Calderón, Jorge Ramírez, (2003). "Ni and Mo interaction with al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in dbt hydrodesulfurization". *Applied Catalysis A*, 29–40.
 38. Brent Fultz y James Howe. "Transmission electron microscopy and diffractometry of materials". Springer, Fourth Edition.
 39. Andrei A. Bunaciu, Elena Gabriela Udristioiu y Hassan Y. Abouñ-Enein, (2015). "X-ray diffraction: instrumentation and applications". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 289–299
 40. Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72.
 41. K. Sing, D. Everett, J. Rouquerol and T. Siemieniesks, (1985). "reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Appl. Chem.*, vol. 57, 603-619
 42. Sj, G., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, New York.
 43. Barraza-Garza, Guillermo, de la Rosa, Laura A., Martínez-Martínez, Alejandro, Castillo-Michel, Hiram, Cotte, Marine, & Alvarez-Parrilla, Emilio. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista latinoamericana de química*, 41(3), 125-148. Recuperado en 07 de noviembre de 2023
 44. Christy, A.A., Kvalheim, O.M. y Velapoldi, R.A., (1995). "quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: a modified kubelka-munk equation". *Vibrational Spectroscopy* 9 19-27.
 45. Denney, R.C. and R. Sinclair, (1993). "UV-Vis Spectroscopy". Ed. ACOL, 26-28.
 46. Hernández López Fernando. (2006). "Síntesis y Caracterización de NiMo/Al₂O₃-mcm-41 como nuevos catalizadores para hidrotratamiento". Instituto Tecnológico de Ciudad Madero; 63-64.

47. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6^a ed.). Belmont, CA: Brooks Cole.
48. Martínez Guijarro, M. (2020). *Análisis Instrumental. Espectrometría de Absorción Atómica* (EAA).
49. Capeloto, O. A., de Souza, N. E., Santos, I. A., Astrath, N. G., Miranda, I. T., Pilatti, L. A., ... & de Melo, M. A. (2019). Preparation, structural and spectroscopic study of sol-gel-synthesized Cr 3+: Al₂O₃ powder. *SN Applied Sciences*, 1(12), 1597.
50. A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, (2010). "Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol-gel method". *Applied Catalysis A: General* 388, 45–56.
51. Abdullah, W. N. W., Bakar, W. A. W. A., Ali, R., Mokhtar, W. N. A. W., & Omar, M. F. (2017). Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: physicochemical and mechanistic studies. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1455-1464.
52. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. J. C. T. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3), 207-219.
53. A. Boumaza, L. Favaro, J. Le'dion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Te'tot (2009). "Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study", *Journal of Solid State Chemistry*, 1171-1176
54. Peña-Obeso, P. J., Huirache-Acuña, R., Arroyo-Albiter, M., Guevara-Martínez, S. J., Leyva, C., & Cervantes-Gaxiola, M. E. (2020). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using NiMoWS catalysts supported on Al-Mg and Ti-Mg mixed oxides. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18(7).
55. Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of industrial catalytic processes* (2nd ed.). Wiley.
56. Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Cai, J., Tan, D., He, H., Zhu, J., & Chen, T. (2013). Acid-base properties of halloysite nanotubes and their utilization for the immobilization of palladium nanoparticles. *Applied Clay Science*, 87, 173–179.
57. Busca, G. (2009). Acidity and basicity of zeolites: A spectroscopic view. *Catalysis Today*, 141(1–2), 2–16.
58. Cheng, H., Ma, X., Zhang, R., & Liu, Y. (2016). Acidity and performance of alumina-based catalysts in hydrocarbon processing. *Catalysis Today*, 258, 235–245.
59. Quirós-Casas, M., Quintana-Melgoza, J. M., Armenta-Miguel, A., Obeso-Estrella, R., Sánchez, L. R., Acuña, O. J., ... & Sánchez, L. F. (2022). Síntesis, caracterización y actividad catalítica del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida para la generación de H₂. *Revista Aristas*.
60. Galicia Toralva, M., Solís, J. L., & Gómez, M. M. (2016). Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de TiO₂ modificado con nanopartículas de NiO. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82(1), 87-99.
61. Monedero, M. C., & Pérez, M. J. Estudio de Catalizadores Soportados a Base de Carburos y Nitruros de Niobio y Molibdeno, en los Procesos de Hidrotratamiento (Doctoral dissertation).
62. Santander, J. A., Díez, A. S., Gutierrez, V. S., & Volpe, M. A. (2019). Pirólisis catalítica en lecho dual para la obtención de biocombustibles.

63. Mar, S., & de Jesus, N. D. (2021). Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo/CeO₂-Al₂O₃ EDTA preparados por el método SOL-GEL: efecto del CeO₂ sobre las propiedades de Al₂O₃.
64. Villalba Robledo, J. C. (2022). Síntesis de nanopartículas de CeO₂ decoradas con Au para la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7.
65. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. y Sing, K. (2013). Adsorción por polvos y sólidos porosos: principios, metodología y aplicaciones. Prensa académica.
66. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
67. Groen, JC, Peffer, LA y Pérez-Ramírez, J. (2003). Determinación del tamaño de poro en materiales microporosos y mesoporosos modificados. Dificultades y limitaciones en el análisis de datos de adsorción de gases. *Materiales microporosos y mesoporosos* , 60 (1-3), 1-17.
68. Alothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
69. Yang, M., y Wang, Y. (2024). D-BJH: El modelo intrínseco para caracterizar la distribución del tamaño de poro en materiales porosos. *Langmuir* , 40 (39), 20368-20378.
70. Lowell, S., Shields, JE, Thomas, MA y Thommes, M. (2012). Caracterización de sólidos y polvos porosos: área superficial, tamaño de poro y densidad (Vol. 16). Springer Science & Business Media.
71. Tungkamani, S., Intarasiri, S., Sumarasingha, W., Ratana, T., & Phongaksorn, M. (2024). Enhancement of Ni-NiO-CeO₂ Interaction on Ni-CeO₂/Al₂O₃-MgO Catalyst by Ammonia Vapor Diffusion Impregnation for CO₂ Reforming of CH₄. *Molecules*, 29(12), 2803.
72. Weber, S., Abel, KL, Zimmermann, RT, Huang, X., Bremer, J., Rihko-Struckmann, LK, ... y Sheppard, TL Porosidad y estructura de catalizadores de Ni/Al₂O₃ jerárquicamente porosos para la metanación de CO₂. *Catalizadores*, (12).
73. Kabe, T., Ishihara, A., & Qian, W. (1999). Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Chemistry and engineering*.
74. García-Ramos, D. A., Silva-Rodrigo, R., Olivas-Sarabia, A., Melo-Banda, J. A., López-Benítez, A., & Guevara-Lara, A. (2025). Effect of EDTA at pH= 7 on oxidized NiMo/Zr-SBA-15 catalysts oriented to hydrodesulfurization processes. *Journal of Materials Science: Materials in Engineering*, 20(1), 36.
75. Shi, Y., Wang, G., Mei, J., Xiao, C., Hu, D., Wang, A., ... & Duan, A. (2020). The Influence of pore structure and acidity on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over nimo-supported catalysts. *ACS omega*, 5(25), 15576-15585.
76. Anderson, RJ, Bendell, DJ y Groundwater, PW (2004). Análisis espectroscópico orgánico (Vol. 22). Real Sociedad de Química.
77. Klimova, T. E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J. A., & Hernández-Hipólito, P. (2013). Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of catalysis*, 304, 29-46.

78. Cedeño, G. H., Silva-Rodrigo, R., Guevara-Lara, A., Melo-Banda, J. A., de la Torre, A. R., Flores, F. M., & Castillo-Mares, A. (2016). Role of the Si/Al molar ratio and pH in NiW/MCM41-Al₂O₃ catalysts for HDS of DBT. *Catalysis Today*, 271, 64-79.
79. Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P. y Masure, D., *Journal of Catalysis*. 119 (1989) 400-414
80. Silva-Rodrigo, R., Hernández-López, F., Martínez-Juarez, K., Castillo-Mares, A., Banda, J. M., Olivas-Sarabia, A., ... & Rana, M. S. (2008). Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis today*, 130(2-4), 309-319.
81. Wang, H., y Prins, R. (2008). Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y sus intermediarios hidrogenados sobre Mo/ γ -Al₂O₃ sulfurado. *Journal of Catalysis*, 258 (1), 153-164.
82. Farag, H., El-Hendawy, ANA, y Kishida, M. (2020). Modelado cinético de la influencia del H₂S en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un sistema discontinuo sobre nano-MoS₂. *Avances en Ingeniería Química y Ciencia*, 10 (3), 135-148.
83. Egorova, M.; Prins, R. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts: reaction network and site density analysis. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417-427.
84. Sanchez Alvarado, D. I. (2012). Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-Mo/MCM-Al₂O₃: efecto del solvente en la dispersión de las fases activas.
85. Topsøe, H., Clausen, BS y Massoth, FE (1996). *Catálisis de hidrotratamiento* (págs. 1-269). Springer Berlín Heidelberg.
86. Li, YW, y Delmon, B. (1997). Modelado de la catálisis de hidrotratamiento basado en control remoto: HYD y HDS. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 127 (1-3), 163-190.
87. Energy & Commerce. (2020). Figura 1: Adsorción y desorción técnica. Recuperado de <https://energyandcommerce.com.mx/wp-content/uploads/2020/10/Figura-1-texto-Ing.-Francisco.png>.
88. Keller, JU y Staudt, R. (2005). *Equilibrios de adsorción de gases: métodos experimentales e isothermas adsorptivas*. Boston, MA: Springer US.
89. Navarro Yerga, R. M., Pawelec, B., Mota, N., & Huirache-Acuña, R. (2022). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Ni-Mo-W sulfide catalysts supported on sol-gel Al₂O₃-CeO₂. *Materials*, 15(19), 6780.

ANEXO A. CALCULO DE IMPREGNACIÓN

Cálculos para la impregnación de los catalizadores preparados por impregnación incipiente, con las sales de nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y molibdato de amonio $[(NH_4)_2MoO_4]$

Pesos moleculares

$$PM_{Ni} = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$PM_{NiO} = 74.69 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 290.79 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Mo} = 95.94 \text{ g/mol}$$

$$PM_{MoO_3} = 143.93 \text{ g/mol}$$

$$PM_{[(NH_4)_2MoO_4]} = 196.01 \text{ g/mol}$$

Impregnación de NiO al 3%

$$NiO = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad EC.A1$$

$$0.03 = \frac{g_{NiO}}{g_{NiO} + g_{soporte}} \quad EC.A2$$

$$g_{Ni} = g_{NiO} \left(\frac{PM_{Ni}}{PM_{NiO}} \right) \quad EC.A3$$

$$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = g_{Ni} \left(\frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{PM_{Ni}} \right) \quad EC.A4$$

Impregnación de MoO₃ al 12%

$$MoO_3 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad EC.A5$$

$$0.12 = \frac{g_{MoO_3}}{g_{MoO_3} + g_{soporte}} \quad EC.A6$$

$$g_{Mo} = g_{MoO_3} \left(\frac{PM_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \right) \quad EC.A7$$

$$g_{[(NH_4)_2MoO_4]} = g_{Mo} \left(\frac{PM_{[(NH_4)_2MoO_4]}}{PM_{Mo}} \right) \quad EC.A8$$

Impregnación de catalizadores bimetálicos con relación atómica 0.3

$$0.3 = \frac{\text{promotor}}{\text{promotor} + \text{metal}} \quad EC.A9$$

$$0.3 = \frac{nNi}{nNi + nMo} \quad EC.A10$$

ANEXO B. FISISORCIÓN DE NITROGENO

La adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) constituye la técnica más empleada para determinar el área específica de los sólidos y caracterizar su textura porosa. El análisis se inicia con la obtención de la isoterma de adsorción, la cual representa la relación entre el volumen de nitrógeno adsorbido y la presión relativa aplicada.

La morfología de la isoterma está directamente relacionada con la estructura porosa del sólido. De acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC, se distinguen seis tipos de isothermas.(véase figura B1)

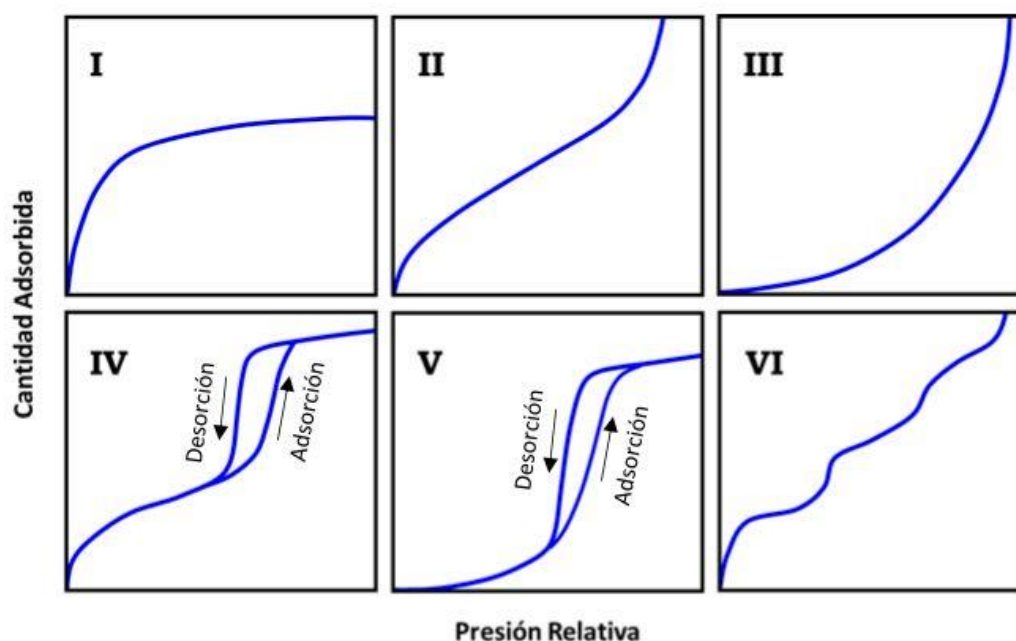


Figura B.1 Tipos de isothermas de adsorción ^[87]

- **Isoterma tipo I** es característica de los sólidos micro porosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- **Isoterma tipo II** es característica de sólidos macro porosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos.
- **Isoterma tipo III.** Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil en sólidos porosos, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir. Es un tipo muy poco frecuente.

- **Isoterma tipo IV.** Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.
- **Isoterma Tipo V.** La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso. Son poco comunes y las de más difícil interpretación.
- **Isoterma tipo VI.** es poco frecuente, sólidos ultramicroporosos. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no tan porosa muy uniforme. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

Histéresis

La histéresis se presenta cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente, aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisisorción y se asocia normalmente con la condensación en capilares de forma irregular lo cual es debido a la forma de poro. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC existen cuatro tipos de ciclos de histéresis los cuales se muestran en la figura B.2.

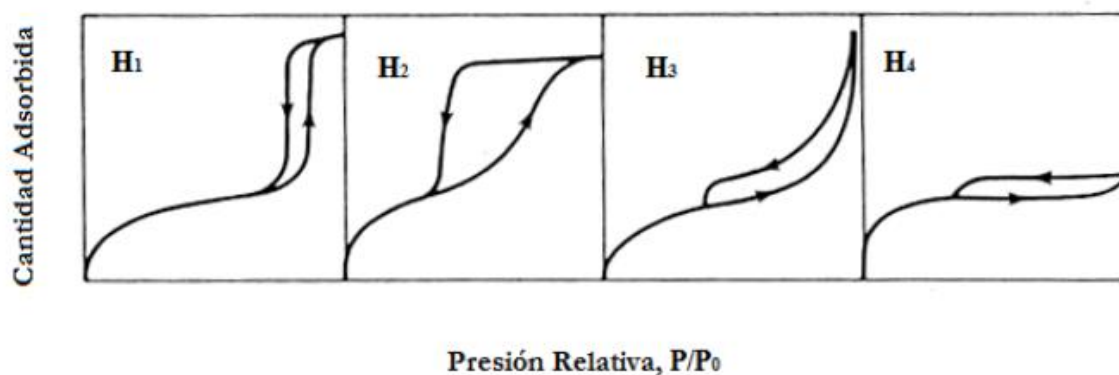


Figura B2. Tipos de ciclos de histéresis. [88]

Tipo H1: Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

Tipo H2: Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida, como

el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3: Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

ANEXO C. BANDAS CARACTERISTICAS OBSERVADAS POR FTIR

En este apéndice se presentan las asignaciones de las bandas identificadas en los espectros FTIR de los catalizadores estudiados (véase tabla C1) ^[89].

Tabla C1. Posiciones y asignaciones de las bandas de vibración en el espectro de IR

Posición cm^{-1}	Asignación de vibración
3484	Estiramiento de agua absorbida
2890	Vibración de estiramiento C-H
2323	Adsorción de CO_2 , estiramiento asimétrico C=O
1625	Flexión de agua absorbida
1392	Adsorción de CO_2 , estiramiento asimétrico C=O
1179	Vibración de estiramiento Al-O-Al
842	Vibración Al-O característica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
634	Vibración Ce-O relacionada con la incorporación de CeO_2
517	Vibraciones Al-O/Ce-O en la región de baja frecuencia

ANEXO D. CÁLCULO DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS A PARTIR DEL AREA DE LOS PICOS

En este apéndice se presentan las evidencias graficas de la integración de picos en OriginLab y las fórmulas utilizadas para el cálculo del número de sitios ácidos.

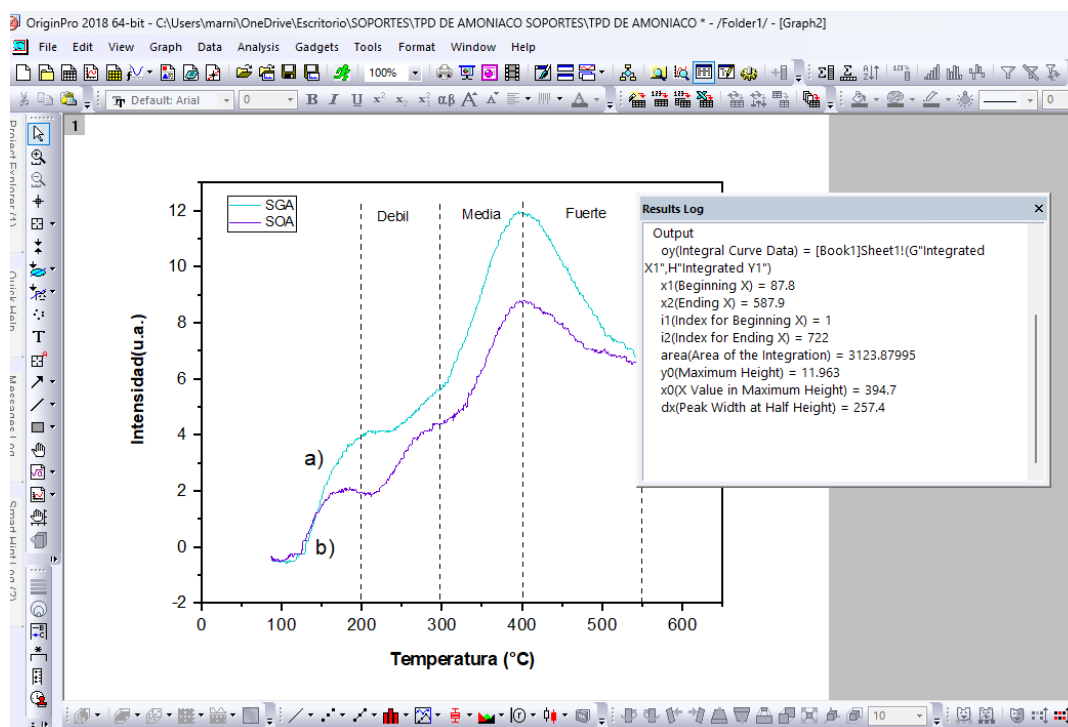


Figura D1. Integración de picos para determinación de area bajo la curva en OriginLab (autoria propia).

$$Q = Q_N \frac{A}{A_T} \quad EC. D1$$

Donde:

Q = cantidad de amoniaco desorbido en el pico

Q_N = cantidad total de NH_3 desorbido

A = pico especifico

A_T = suma total de todas las áreas

FC = Factor de calibración

$$FC = \frac{\text{mol de } NH_3 \text{ inyectado}}{\text{respuesta del detector}} \quad EC.D2$$

$$Q_N = \frac{A_T * FC}{\text{masa catalizador}} \quad EC.D3$$

$$\text{densidad de sitios ácidos} = \frac{\Sigma Q}{\text{area superficial del soporte}} \quad EC.D4$$