



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SISTEMAS
BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS BINARIOS ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) Y SU
APLICACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

M. C. A. MARIO ALBERTO GUZMÁN CRUZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOSÉ GUADALUPE PACHECO SOSA (DACB-UJAT)

DIRECCIÓN EXTERNA:

DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ (CNYN-UNAM)

CUNDUACÁN, TABASCO, NOVIEMBRE 2024 •

Declaración de Autoría y Originalidad

En la ciudad de Villahermosa, Tabasco, el día 28 del mes de octubre del año 2024, el que suscribe Mario Alberto Guzmán Cruz alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Química Aplicada con número de matrícula 192A28003, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado Doctor en Ciencias en Química aplicada y titulada “Modificación de las propiedades fisicoquímicas de sistemas basados en óxidos mixtos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y su aplicación en hidrodesulfuración” dirigida por el Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa (DACB-UJAT) y Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández (CNyN-UNAM).

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 28 de octubre de 2024.



Mario Alberto Guzmán Cruz
Nombre y Firma



"ESTUDIO EN LA DUDA ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2024
Felipe Carrillo
PUERTO
GOBIERNO DEL ESTADO DE TABASCO
MÉXICO

DIRECCIÓN

30 de octubre de 2024

M.C. MARIO ALBERTO GUZMÁN CRUZ
EGRESADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS
EN QUÍMICA APLICADA
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Modificación de las propiedades fisicoquímicas de sistemas basados en óxidos mixtos binarios ($Al_2O_3-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2) y su aplicación en hidrodesulfuración**", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA



C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV/JP'DRA.EAM

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 28 de octubre de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR y/o AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada, "Modificación de las propiedades fisicoquímicas de sistemas basados en óxidos mixtos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y su aplicación en hidrodesulfuración".

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES



M.C.A. Mario Alberto Guzmán Cruz



Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa

DIRECTOR



Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández

DIRECTOR EXTERNO

TESTIGOS



Dra. María Cecilia Ortíz Domínguez



Mtra. Gloribel Morales Hernández

DEDICATORIAS

A mis padres

Mario Guzmán López

Serafina Cruz Mendoza

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más profundo agradecimiento a los miembros del comité revisor por su inestimable disposición y voluntad para llevar a cabo una revisión exhaustiva de esta tesis. Sus valiosos comentarios y sugerencias contribuyeron de manera significativa a mejorar su contenido y enriquecer el alcance de este trabajo.

Los doctores:

Hermicenda Pérez Vidal, Adrián Cordero García, José Guadalupe Pacheco Sosa, María Antonia Lunagómez Rocha, Ignacio Cuauhtémoc López, Jorge Noé Díaz de León Hernández y Rafael Huirache Acuña.

Al CONAHCYT por la beca escolar otorgada con número de CVU 297364.

A mi alma mater, la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por el apoyo y la oportunidad brindada a través del programa PISA, que me permitió realizar mis estudios de posgrado y adquirir conocimientos fundamentales para fortalecer la investigación en mi División de adscripción.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, por los recursos, materiales, reactivos y equipos de caracterización, que hicieron posible el desarrollo y culminación de esta tesis doctoral.

Al proyecto SENER-CONAHCYT 117373 y al proyecto DGAPA, PAPIIT CV100124, por los fondos proporcionados que hicieron viable la realización de este trabajo de investigación.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, por su invaluable guía y por compartir generosamente sus conocimientos, así como por sus consejos, motivación, y exigencia, que me impulsaron a descubrir y superar mis propios límites. Dr. Noé, quiero dejar constancia de mi eterno agradecimiento por todo lo antes mencionado y, especialmente, por su valiosa amistad.

Al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, por su invaluable amistad y por creer en mí y en mis capacidades. Agradezco sus consejos, ánimos y recomendaciones, así como su confianza inquebrantable, ignorando aquellas voces que dudaban de mi capacidad para culminar mis estudios.

Al maestro Melchor Hernández Hernández, secretario del SPIUJAT, por todo el invaluable apoyo recibido por parte del sindicato, sus consejos, su disposición y las buenas charlas compartidas, que fueron de gran aliento a lo largo de este camino.

A los doctores Sergio Fuentes, David Domínguez, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Trino A. Zepeda, Gabriel Alonso, Uriel Caudillo, Yazmín Esqueda, Yocupicio Gaxiola, Luis Pérez, Pedro Rodríguez, Jaziel Rodríguez, Alfredo Solís, Eloísa Aparicio y Belman, por sus valiosos

consejos, recomendaciones, sugerencias y apoyo, así como por compartir generosamente sus conocimientos y, por supuesto, un buen café. A Efraín Mendoza, quien me recibió desde el primer día en el CNyN con un café y compartió sus experiencias con este tabasqueño, ahora descansando en otro plano.

A todo el grupo de Catálisis Ambiental del CNyN-UNAM, Carlos, Andrés, Esbeidy, Marina, Eduardo, Alma, Alejandro de la Rosa, Zuli, Yunuen, Alejandro Medina y Gerry, por compartir buenos momentos durante mi estancia.

A mis amigos y compañeros docentes de la UJAT, Cecilia Ortiz, Adriana Uribe, Roberto Barajas, Carlos Mario Morales, Ulises de la Cruz, Karla Moguel, Israel Ávila, Carlos Custodio, José Ramon Láinez, Wilberth Pérez, Guillermo Chávez, Norma Becerril, Eduardo Cano, Juan Carlos Arévalo, Adrián Cordero, Patricia Mendoza, José Arroyo, Dora María y Manuel Acosta, por su amistad, consejos, ánimos y buenos momentos.

A toda mi familia, en especial a mis padres, Mario y Serafina, por su amor incondicional y su apoyo en todo momento. A mis hermanos, sobrinos, a mi pareja Gloribel, así como a mis tíos y primos, por compartir momentos invaluable en mi vida y por estar siempre a mi lado, brindándome ánimos y consejos para dar lo mejor de mí y alcanzar mi superación.

México.
Universidad Autónoma de Tabasco.

Índice de Contenido

Capítulo I.....	4
Introducción	5
Capítulo II	8
Antecedentes	9
2.1.- Hidrotratamiento (HDT)	11
2.1.1.- Hidrodesulfuración (HDS)	12
2.1.2.- Catalizadores de HDS	15
2.1.2.1.- Fases Activas Tipo CoMoS.....	15
2.1.2.2.- Modelo arista-borde.....	17
2.1.2.3.- Soportes	20
Conclusiones de la revisión bibliográfica.....	24
Justificación.....	25
Pregunta de Investigación	26
Hipótesis.....	26
Objetivos	27
General.....	27
Específicos.....	27
Capítulo III	28
Metodología experimental.....	28
3.1.- Síntesis de los materiales.....	29
3.1.1.- Síntesis de los soportes.....	29
3.1.2.- Adición de Galio (Ga)	31
3.1.3.- Síntesis de los catalizadores.....	31
3.2.- Activación del óxido precursor.....	31
3.3.- Evaluación catalítica	32
3.4.- Condiciones de análisis de las técnicas de caracterización.....	32
3.4.1.- Fisorción de N ₂	32
3.4.2.- Difracción de rayos X.....	33
3.4.3.- Espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa.....	33

3.4.4.- Potencial Z.....	34
3.4.5.- Desorción a temperatura programada con amoniaco.....	34
3.4.6.- Reducción a temperatura programada con hidrógeno.....	34
3.4.7.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	35
3.4.8.- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	35
Capítulo IV	36
Resultados: Efecto de los surfactantes en los materiales sintetizados	36
4.1.- Propiedades de los óxidos puros (A, T y Z)	37
4.1.1.- Fisorción de N ₂	37
4.1.1.1.- Propiedades texturales	37
4.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	38
4.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	39
4.1.2.- DRX.....	40
4.1.3.- UV-vis DRS	40
4.2.- Propiedades de los óxidos mixtos AT y su modificación con P123 y L64: Efecto del surfactante	42
4.2.1.- Fisorción de N ₂	42
4.2.1.1.- Propiedades texturales	42
4.2.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	43
4.2.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	45
4.2.2.- DRX.....	46
4.2.3.- UV-vis DRS	47
4.3.- Propiedades de los óxidos mixtos ZT y su modificación con P123 y L64: Efecto del surfactante	48
4.3.1.- Fisorción de N ₂	48
4.3.1.1.- Propiedades texturales	48
4.3.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	49
4.3.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	51
4.3.2.- DRX.....	52
4.3.3.- UV-vis DRS	53

Conclusiones del capítulo: Efecto de los surfactantes	55
Capítulo V	56
Resultados: Efecto del Ga en los materiales AT, AT-P3, AT-L3, ZT, ZT-P3 y ZT-L3	56
5.1.- Propiedades de los óxidos mixtos de AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga	57
5.1.1.- Fisisorción de N ₂	57
5.1.1.1.- Propiedades texturales	57
5.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	58
5.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	59
5.1.2.- DRX.....	60
5.1.3.- UV-vis DRS	62
5.1.4.- Potencial Z.....	63
5.1.5.- TPD-NH ₃	65
Conclusiones del capítulo: Efecto de galio.....	69
Capítulo VI.....	70
Resultados: Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados y su evaluación catalítica	70
6.1.- Propiedades de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga	71
6.1.1.- Fisisorción de N ₂	71
6.1.1.1.- Propiedades texturales	71
6.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	72
6.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	73
6.1.2.- DRX.....	73
6.1.3.- UV-vis DRS	74
6.1.4.- TPR-H ₂	75
6.1.5.- HR-TEM	77
6.1.6.- XPS.....	79
6.1.7.- Evaluación Catalítica	82
6.1.7.1.- Resultados de HDS de DBT de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.....	83
6.1.8.- Discusión	84

6.1.8.1.- Estructura del soporte	84
6.1.8.2.- Correlación de la fase activa	86
6.2.- Propiedades de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	90
6.2.1.- Fisisorción de N ₂	90
6.2.1.1.- Propiedades texturales	90
6.2.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	90
6.2.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros.....	91
6.2.2.- DRX.....	92
6.2.3.- UV-vis DRS.....	93
6.2.4.- TPR-H ₂	94
6.2.5.- HR-TEM	96
6.2.6.- XPS.....	98
6.2.7.- Evaluación Catalítica.....	101
6.2.7.1.- Resultados de HDS de DBT de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	101
6.2.8.- Discusión	102
6.2.8.1.- Estructura del soporte	102
6.2.8.2.- Correlación de la fase activa	103
Conclusiones del capítulo: Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ...	105
Capítulo VII.....	107
Conclusiones generales y perspectivas	108
Publicaciones y participación en congresos	110
8.1.- Artículos	111
8.2.- Trabajos presentados en congresos.....	112
Bibliografía.....	116
Anexo 1	124
Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	124
Anexo 2	126
Artículos y constancias de participación.....	126

Índice de Figuras

Figura 1. Mecanismo de reacción para la HDS del DBT.....	14
Figura 2. Fases presentes en un catalizador típico soportado en alúmina.....	16
Figura 3. a) Configuración tridimensional del MoS ₂ , b) Organización de la celda unitaria 2H para el WS ₂	18
Figura 4. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición.....	19
Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los óxidos puros.....	38
Figura 6. Distribución de tamaño promedio de poro de (A) Al ₂ O ₃ , (B) TiO ₂ y (C) ZrO ₂ , obtenidos por el método BJH.....	39
Figura 7. Difractogramas de rayos X de los soportes (A) Al ₂ O ₃ , (B) TiO ₂ (Anatasa y Rutilo) y (C) ZrO ₂ (Monoclínica).....	40
Figura 8. A) Espectros de reflectancia difusa obtenidos con la función de Kubelka-Munk y (B) E _B de los soportes Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y ZrO ₂	41
Figura 9. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ , de la muestra AT.	44
Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , de los óxidos mixtos de la serie AT-Py y AT-Ly.....	44
Figura 11. Distribución de tamaño promedio de poro del soporte AT.	45
Figura 12. Distribución de tamaño promedio de poro obtenida por el método BJH.	46
Figura 13. Difractogramas de rayos X de los soportes AT y las series AT-Py y AT-Ly.	47
Figura 14. A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E _B de los materiales AT y las series AT-Py y AT-Ly.....	48
Figura 15. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ , de óxido mixto binario ZT.....	50
Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , de los óxidos mixtos de las series ZT-Py y ZT-Ly.	50
Figura 17. Distribución de tamaño promedio de poro del soporte ZT, obtenido por el método BJH.....	51
Figura 18. Distribución de tamaño promedio de poro de los materiales de las series ZT-Py y ZT-Ly obtenidas por el método BJH.....	52
Figura 19. Difractogramas de rayos X del soporte ZT y las series ZT-Py y ZT-Ly.....	53
Figura 20. A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E _B de los materiales ZT y las series ZT-Py y ZT-Ly.....	54
Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , de los de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	59
Figura 22. Distribución de tamaño promedio de poro de los de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga obtenidas por el método BJH.	60
Figura 23. Difractogramas de rayos X de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga,	

ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	61
Figura 24. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales, A) AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga y B) ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	62
Figura 25. Curvas de PZ en función del pH para obtención de PCC de los soportes, A) AT, B) AT-Ga, C) AT-P3-Ga, D) AT-L3-Ga, E) ZT, F) ZT-Ga, G) ZT-P3-Ga y H) ZT-L3-Ga.....	64
Figura 26. Perfiles de TPD-NH ₃ de los materiales (A) AT (a), AT-Ga (b), AT-P3-Ga (c), AT-L3-Ga (d), y (B) ZT (e), ZT-Ga (f), ZT-P3-Ga (g), ZT-L3-Ga (h).	67
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , de los catalizadores NiW soportados AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.....	72
Figura 28. Distribución de tamaño promedio de poro de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, obtenidas por el método BJH.....	73
Figura 29. Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiW soportados en, a) AT, b) AT-Ga, c) AT-P3-Ga y d) AT-L3-Ga.....	74
Figura 30. A) Espectros de UV-vis de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga. B) Transferencia de carga de O ²⁻ a W ⁶⁺ de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.....	75
Figura 31. Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.....	76
Figura 32. Micrografías HR-TEM de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga, d) NiW/AT-L3-Ga.....	78
Figura 33. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del Ni 2p _{3/2} (A) y W 4f (B) de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.	79
Figura 34. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del S 2p (A) y Ga 2p (B), de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.	80
Figura 35. Esquemas representativos de las posibles interacciones de A) Al ₂ O ₃ y TiO ₂ , B) AT, C) AT con Ga en las capas externas, y D) AT con Ga depositado sobre la superficie.	85
Figura 36. Ilustración comparativa del tamaño de las laminillas de WS ₂ de los catalizadores sulfurados.	88
Figura 37. Correlación entre la actividad y el análisis semicuantitativo XPS de las especies de Ni.....	89
Figura 38. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , de los catalizadores NiW soportados ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.....	91
Figura 39. Distribución de tamaño promedio de poro de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga obtenidas por el método BJH.....	92
Figura 40. Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiW soportados en, a) ZT, b) ZT-Ga, c) ZT-P3-Ga y d) ZT-L3-Ga.....	93
Figura 41. A) Espectros UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.	94

Figura 42. Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores: a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.....	95
Figura 43. Longitud promedio laminar y número de capas apiladas de todos los catalizadores	96
Figura 44. Micrografías HR-TEM de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga, d) NiW/ZT-L3-Ga.....	97
Figura 45. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del S 2p (A), Ni 2p _{3/2} (B) y W 4f (C), de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.....	99
Figura 46. Actividad catalítica en función del %at. de la fase NiWS.....	104

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación del petróleo en México.....	9
Tabla 2. Principales compuestos de azufre presentes en el petróleo	10
Tabla 3. Tipos de reacciones de HDT	11
Tabla 4. Nomenclatura de los soportes sintetizados	30
Tabla 5. Propiedades texturales de los óxidos puros (A, T y Z).	37
Tabla 6. Propiedades texturales de los óxidos mixtos AT y su modificación con P123 y L64. 43	
Tabla 7. Propiedades texturales de los óxidos mixtos ZT y su modificación con P123 y L64.. 49	
Tabla 8. Propiedades texturales de los soportes impregnados con Ga.....	57
Tabla 9. Valores obtenidos de PCC de los materiales sintetizados, mediante el análisis de PZ.65	
Tabla 10. Medición de TPD-NH ₃ y distribución de acidez superficial de los soportes.	66
Tabla 11. Propiedades texturales de los catalizadores.	71
Tabla 12. Análisis semicuantitativo de los catalizadores sulfurados soportados en AT y AT-x-Ga.	81
Tabla 13. Análisis semicuantitativo de las regiones centrales de Ni 2p y W 4f para los catalizadores sulfurados soportados en AT y AT-x-Ga.	82
Tabla 14. Velocidad de reacción inicial, rendimientos de los productos, selectividad de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.....	83
Tabla 15. Valores de longitud promedio, n , W_e y W_t de las laminillas.	87
Tabla 16. Propiedades texturales de los catalizadores.	90
Tabla 17. Análisis semicuantitativo de los catalizadores sulfurados soportados en ZT y ZT-x-Ga.	100
Tabla 18. Análisis semicuantitativo de las regiones centrales de Ni 2p y W 4f para los catalizadores sulfurados soportados en ZT y ZT-Ga.	100
Tabla 19. Velocidad de reacción inicial, rendimientos de los productos, selectividad de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-L3-Ga y ZT-P3-Ga.	101



Título

“Modificación de las propiedades fisicoquímicas de sistemas basados en óxidos mixtos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y su aplicación en hidrodesulfuración”.



Resumen

En este estudio, se evaluaron dos tipos de sistemas para la síntesis de catalizadores NiW en reacciones de eliminación de azufre. El primer sistema utilizó óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT), preparados con surfactantes, y se les incorporó galio (2.4 % en peso) para modificar sus capas superficiales. Los análisis mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) mostraron una mejora en la dispersión, sulfuración y promoción de la fase activa en el catalizador NiW/AT-L3-Ga, resultando en una mayor actividad catalítica.

El segundo sistema se centró en óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, modificados con galio y surfactantes (P123 y L64), sintetizados por el método sol-gel. La adición de surfactantes aumentó el área superficial y mejoró la estructura de poros, facilitando la dispersión de las fases activas. El galio también promovió la sulfuración de las especies de W y la formación de la fase activa NiWS. El catalizador NiW/ZT-P3-Ga, preparado con surfactantes, demostró la mayor actividad catalítica y selectividad en la hidrosulfuración (HDS) de DBT, particularmente en la ruta de hidrogenación.

Ambos sistemas mostraron que la combinación de surfactantes e incorporación de galio mejora significativamente el rendimiento de los catalizadores de NiW. Estos resultados proporcionan nuevas oportunidades para el diseño de catalizadores más eficientes en la eliminación de compuestos refractarios de azufre en los combustibles, un desafío clave en los procesos industriales de HDS.

Palabras claves: NiW, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Surfactantes, Galio, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, HDS



Abstract

In this study, two types of systems were evaluated for the synthesis of NiW catalysts in sulfur removal reactions. The first system used $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT) mixed oxides, prepared with surfactants, and gallium (2.4 wt.%) was incorporated to modify their surface layers. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) analyses showed enhanced dispersion, sulfidation, and promotion of the active phase in the NiW/AT-L3-Ga catalyst, resulting in higher catalytic activity.

The second system focused on $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides, modified with gallium and surfactants (P123 and L64), synthesized by the sol-gel method. The addition of surfactants increased the surface area and improved the pore structure, facilitating the dispersion of the active phases. Gallium also promoted the sulfidation of W species and the formation of the NiWS active phase. The NiW/ZT-P3-Ga catalyst, prepared with surfactants, showed the highest catalytic activity and selectivity in the hydrodesulfurization (HDS) of DBT, particularly in the hydrogenation route.

Both systems showed that the combination of surfactants and gallium incorporation significantly improves the performance of NiW catalysts. These results provide new opportunities for the design of more efficient catalysts for the removal of refractory sulfur compounds in fuels, a key challenge in industrial HDS processes.

Keywords: NiW, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Surfactants, Gallium, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, HDS



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo I

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.



Introducción

En la actualidad, se ha observado un incremento significativo en la demanda de energía proveniente de los combustibles fósiles, especialmente en países en desarrollo, donde las opciones energéticas son más limitadas. Este aumento en la demanda de combustibles como la gasolina y diésel está vinculado al continuo crecimiento poblacional y la expansión de actividades económicas. Sin embargo, este fenómeno trae consigo graves repercusiones ambientales, principalmente debido a las emisiones de gases de contaminantes generados durante la combustión de estos combustibles.

Uno de los principales problemas ambientales asociados a los combustibles fósiles es la emisión de compuestos sulfurados, como el dióxido de azufre (SO_2). Este gas, además de contribuir a la formación de la lluvia ácida que daña los ecosistemas, representa un grave riesgo para la salud humana, provocando enfermedades respiratorias severas. En las refinerías, el azufre también es responsable de la corrosión de infraestructuras y la desactivación de catalizadores utilizados en los procesos de reformado, incrementando los costos operativos y reduciendo la eficiencia de los procesos de refinación.

A raíz de las consecuencias negativas asociadas, las normativas ambientales han impulsado la limitación de los niveles de azufre en los combustibles. La reciente regulación, conocida como Norma Europea de Emisiones (Euro VI), ha propuesto eliminar completamente el azufre en los combustibles para transporte. A medida que más países adoptan esta normativa y se orientan hacia combustibles de transporte sin azufre, las refinerías deben encontrar soluciones para satisfacer la creciente demanda de combustibles con contenido ultra bajo en azufre. Esto, a su vez, lleva a las refinerías a invertir en investigación (Chandra Srivastava, 2012; Tanimu & Alhooshani, 2019).

En México se han implementado normativas ambientales estrictas, entre ellas, la NOM-EM-016-CRE-2016, de la Comisión Reguladora de Energía, que establece límites claros sobre el contenido de azufre en los combustibles. En lo que respecta a la gasolina, se permite un contenido de azufre entre 30 y 80 ppm, en diversas zonas del país, incluyendo la Zona Fronteriza Norte (ZFN), la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG), la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y el resto del país, mientras que, para el diésel, el límite máximo de 15 ppm en la ZFN, ZMG, ZMM y ZMVM. En el resto del país, el límite para el diésel es de 500 ppm. (Congreso et al., 2007; *NOM 016-CRE-2016 Especificaciones de Calidad de Los Petrolíferos | Comisión Reguladora de Energía | Gobierno |*



Gob.Mx, n.d.).

En el estado de Tabasco, la situación es de particular relevancia debido a su papel estratégico en la industria petrolera del país. En el 2023, el consumo de gasolina en México alcanzó un promedio de 662.5 mil barriles diarios, un 8.1% más que el año anterior, lo que refleja un aumento en la demanda interna de combustibles (Carrera, n.d.). En Tabasco, la presencia de la Refinería Olmeca, junto con otras infraestructuras clave de Pemex, refuerza su importancia en la producción y procesamiento de hidrocarburos. Este estado no solo es un centro de producción petrolera, si no también uno de los mayores consumidores de gasolina en el país, lo que incrementa la presión para desarrollar tecnologías más eficientes para la refinación de combustibles con bajo contenido de azufre (Carrera, n.d.; Infobae, n.d.).

La refinación de crudos pesados, que contienen mayores concentraciones de compuestos azufrados y nitrogenados, plantea importantes retos técnicos. Las unidades de hidrodesulfuración (HDS) deben de ser capaces de eliminar estos compuestos sin comprometer la calidad del combustible, lo que ha llevado a la industria a buscar soluciones innovadoras. Los procesos de hidrotratamiento (HDT) son fundamentales para lograr combustibles más limpios, eliminando no solo el azufre, sino también compuestos de nitrógeno (hidrodesnitrogenación), oxígeno (hidrodesoxigenación) y metales pesados (hidrodesmetalización).

Un componente clave en la mejora de estos procesos es el uso de catalizadores más eficiente, que ofrezcan una alta actividad, selectividad y estabilidad bajo condiciones severas de operación. Los catalizadores trimetálicos, como aquellos que combinan fases activas de níquel, molibdeno y tungsteno, han demostrado ser particularmente efectivos en la eliminación de compuestos azufrados refractarios, como el dibenzotiofeno (DBT). Además, el tipo de soporte utilizado en los catalizadores es crucial para mejorar la dispersión de las fases activas y optimizar la interacción metal-soporte, lo que puede influir significativamente en la actividad catalítica, la estabilidad térmica y mecánica de los catalizadores.

En este contexto, la modificación de los soportes con surfactantes y aditivos, como el galio, ha mostrado resultados prometedores en la mejora de las propiedades texturales de los catalizadores, aumentando la cantidad de sitios activos y favoreciendo la formación de fases no estequiométricas que mejoran la sulfuración de las especies metálicas. Estos avances son cruciales para el desarrollo de catalizadores que cumplan con las exigencias de las normativas ambientales y que permitan a la industria de refinación producir combustibles más limpios, contribuyendo así



a la reducción de las emisiones contaminantes y el cumplimiento de los objetivos de sostenibilidad energética.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo II

Estado del arte



Antecedentes

El petróleo es un líquido aceitoso de color café oscuro, presente como fluido viscoso que se encuentra almacenado en la corteza terrestre. Es una mezcla compleja de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, trae consigo impurezas como agua, sales y sedimentos. Los hidrocarburos son los componentes fundamentales del petróleo; sus moléculas consisten exclusivamente en átomos de carbono e hidrógeno, dividiéndose en distintas familias químicas en función de su estructura. En general los hidrocarburos se pueden clasificar en parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y otros (Waquier J.-P., 2004). En el petróleo, además de los hidrocarburos, se encuentran compuestos diferentes que contienen azufre (S), siendo este el heteroátomo más prevalente en el crudo. La concentración de azufre puede oscilar entre el 0.1% y más del 8% en peso, y esta proporción está vinculada a la densidad del crudo, determinando así su calidad, ya sea ligera o pesada (Stanislaus et al., 2010).

La industria global de hidrocarburos líquidos categoriza el petróleo según su densidad API, un parámetro internacional establecido por el Instituto Americano del Petróleo para distinguir las diferentes calidades del crudo (PEMEX, 2021).

En México, PEMEX se encarga de la producción y comercialización de cinco variedades de crudo: Olmeca (superligero), Istmo (ligero), Maya (pesado), Talam (pesado) y Altamira (extrapesado). Actualmente, los tipos de crudo exportados a través de Cayo Arcas (Campeche) y Dos Bocas (Tabasco) son Olmeca y Maya. Sin embargo, en el año 2024, la empresa estatal inició la venta de un nuevo hidrocarburo denominado Zapoteco, una mezcla de petróleo con la cual la compañía ingresó recientemente al mercado (*Moviliza Golfo de México Petróleo al Mercado Exterior*, n.d.). En la **Tabla 1** se detallan las principales características de estos crudos. Cabe destacar que el crudo Maya es el más abundante en las reservas petroleras mexicanas (PEMEX, 2021).

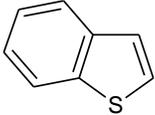
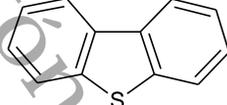
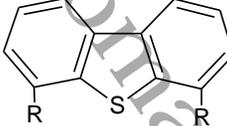
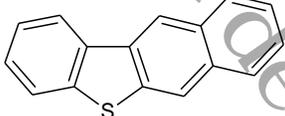
Tabla 1. Clasificación del petróleo en México.

Tipo	Azufre (% peso)	Densidad (°API)
Olmeca	0.73-0.95	38-39
Istmo	1.8	32-33
Maya	3.4	21-22
Talam	4.5-4.76	15.8-16
Altamira	5.5-6	15-16.5



El azufre presente en el crudo puede manifestarse de manera inorgánica, ya sea en forma de azufre elemental, ácido sulfhídrico (H_2S), sulfuro de carbonilo u oxisulfuro de carbono (COS), o integrado en moléculas orgánicas (Waquier J.-P., 2004). Como se puede observar en la **Tabla 2**, los compuestos orgánicos de azufre predominantes en las fracciones del petróleo incluyen tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros, tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), naftenotiofeno (NT), benzonaftotiofeno (BNT) y sus derivados sustituidos con grupos alquilo.

Tabla 2. Principales compuestos de azufre presentes en el petróleo (Song & Ma, 2004).

Compuestos de azufre	Estructuras
Tioles (Mercaptanos)	R-S-H
Sulfuros	R-S-R'
Disulfuros	R-S-S-R'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos (DBT)	
DBT Alquilados	
Benzonaftotiofeno	

En las instalaciones de refinación, se realizan diversos procedimientos para obtener productos derivados del petróleo. Estos incluyen la desintegración catalítica (FCC), destilación atmosférica, destilación al vacío, reformado catalítico e HDT. Destaca especialmente el último proceso, ya que tiene una importancia significativa en comparación con los demás, al enfocarse en la eliminación de heteroátomos no deseados (S, N, O, M). Esto ayuda a prevenir la formación de compuestos contaminantes como SO_x , NO_x , COV 's y otros.



2.1.- Hidrotratamiento (HDT)

En la actualidad, los procesos de HDT se emplean para contrarrestar el deterioro de los equipos de refinación y convertidores catalíticos, ocasionado por la baja calidad de los crudos que alimentan las refinerías. También se utilizan para convertir alimentaciones pesadas en ligeras y mejorar la calidad de los productos finales (Stanislaus et al., 2010).

Con el objetivo de cumplir con normativas ambientales cada vez más estrictas, la industria petrolera se enfrenta al desafío de reducir los niveles de azufre, nitrógeno, aromáticos y metales pesados en el petróleo y sus derivados. En este contexto, los procesos destinados a eliminar estos componentes no deseados se conocen como HDT. Estos procedimientos implican la reacción de una fracción específica del petróleo crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones operativas adecuadas (temperaturas entre 320 °C y 425 °C, y presiones de 50 atm a 200 atm). El objetivo es preparar estas fracciones para una conversión posterior y así mejorar su calidad. La clasificación de este proceso depende de la reacción utilizada para eliminar el componente no deseado (ver **Tabla 3**).

Tabla 3. Tipos de reacciones de HDT (Marafi & Stanislaus, 2008).

Proceso	Abreviatura	Componente por eliminar
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrodesnitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrodesmetalización	HDM	Metales (V, Pb, etc.)
Hydrogenación	HID	Aromáticos y Olefinas

La complejidad de las reacciones involucradas en el HDT está vinculada al carácter refractario de las moléculas presentes en la carga a tratar o estudiar. Las moléculas complejas, especialmente aquellas con ligantes alquílicos, tienden a ser más refractarias (Knudsen et al., 1999), como es el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno (ver **Tabla 2**). Por consiguiente, tanto los catalizadores como los procesos asociados deben ser capaces de llevar a cabo de manera selectiva la hidrogenación de los enlaces insaturados o la hidrogenólisis del enlace carbono-heteroátomo indeseado, o una proporción específica de ambas reacciones. Esto dependerá de los requisitos y del tipo de molécula bajo estudio. En este contexto, tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación y las condiciones del proceso desempeñan un papel importante en la actividad y selectividad de un catalizador de HDT.



En términos de investigación básica, se ha observado un aumento significativo en los últimos años en relación con diversos aspectos del HDT, tales como la textura del catalizador, el desarrollo de nuevos soportes, fases activas innovadoras, promotores y la identificación de diferentes sitios activos (Breysse et al., 2003, 2008). A pesar de los considerables avances logrados mediante las modificaciones aplicadas a los catalizadores convencionales, estos no exhiben la suficiente actividad y selectividad para hacer frente a las futuras demandas impuestas a los combustibles, como las relacionadas con el contenido de azufre, por ejemplo. En el futuro, se requerirá una nueva generación de catalizadores que demuestren una mayor actividad y selectividad hacia los productos deseados, además de una alta resistencia a la desactivación por envenenamiento.

Las legislaciones ambientales impuestas en años recientes cada vez son más severas con respecto a emisiones de compuestos contaminantes, específicamente en compuestos de azufre (SO_x). Como resultado, cada vez, los países restringen gradualmente sus estándares de diésel a niveles ultra bajos de azufre o incluso libres de azufre (Song & Ma, 2004).

La desulfuración ultra-profunda (ULDS, por sus siglas en inglés) y la reducción de aromáticos son ejemplos de reacciones de HDT que se aplican en las refinerías con el objetivo de generar combustibles formulados que sean más respetuosos tanto con el medio ambiente como con la salud humana.

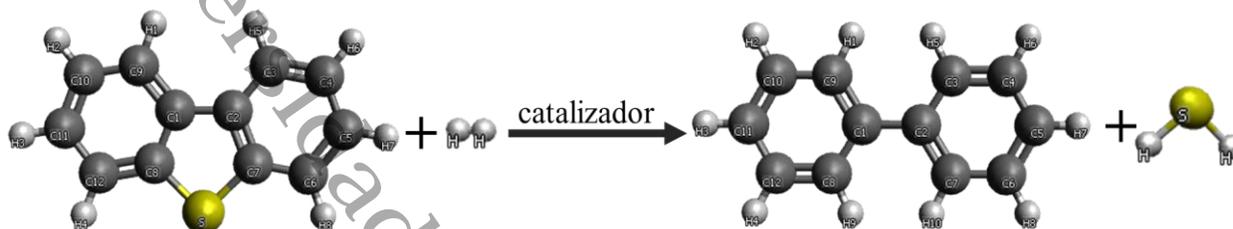
Dentro de todas las reacciones posibles en el proceso de HDT, la HDS ha ocupado durante mucho tiempo un papel destacado en la refinación del petróleo, ya que los compuestos de azufre (SO_x) son los principales responsables de la corrosión en los equipos de refinación y convertidores catalíticos, derivado de la baja calidad de los crudos utilizados en las refinerías, es decir, el empleo de alimentaciones cada vez más pesadas (Stanislaus et al., 2010).

2.1.1.- Hidrodesulfuración (HDS)

El estudio de este proceso de HDT es actualmente uno de los campos de investigación más prominentes a nivel industrial, y su importancia va en aumento a medida que las nuevas regulaciones exigen una reducción significativa en los niveles permitidos de azufre (S) en los derivados del petróleo para cumplir con los estándares del mercado. La HDS implica la reacción catalítica de moléculas que contienen azufre con hidrógeno (H₂). Su objetivo principal es eliminar el heteroátomo de S al romper el enlace carbono-azufre (C-S), generando como resultado productos desulfurados (hidrocarburos) y H₂S, sin alterar de manera significativa la masa

molecular promedio de la carga (Waquier J.-P., 2004).

La reacción de HDS puede describirse como:



La eliminación de los átomos de S de los compuestos presentes en el crudo está vinculada al concepto de reactividad. Varios autores han descrito la reactividad como la medida de la facilidad con la que diferentes compuestos de una misma categoría reaccionan entre sí, en comparación bajo condiciones de reacción similares. En este contexto, se ha reconocido que la HDS convencional, aunque efectiva para eliminar tioles, sulfuros y disulfuros, resulta insuficiente para desulfurar compuestos menos reactivos y de transformación más difícil debido a su peso molecular y estructura química. Ejemplos de estos compuestos son los derivados tiofénicos, como el tiofeno (T), el benzotiofeno (BT) y el DBT. Por este motivo, se considera que el DBT es una molécula modelo para la investigación básica del proceso de HDS (Stanislaus et al., 2010).

Por lo tanto, para lograr la meta de reducción de los niveles de azufre, es necesario dirigir los esfuerzos hacia la transformación del DBT y sus derivados, como el 4,6-DMDBT, a través de la HDS Ultra Profunda. Sin embargo, esta tarea no se ha podido llevar a cabo de manera satisfactoria con los catalizadores convencionales, a menos que se apliquen condiciones de reacción muy rigurosas, lo que resulta en un aumento de los costos de operación industrial. Además, a temperaturas elevadas, existe el riesgo de desactivación catalítica debido a la formación de depósitos de carbón causados por la desintegración (cracking térmico) de la carga.

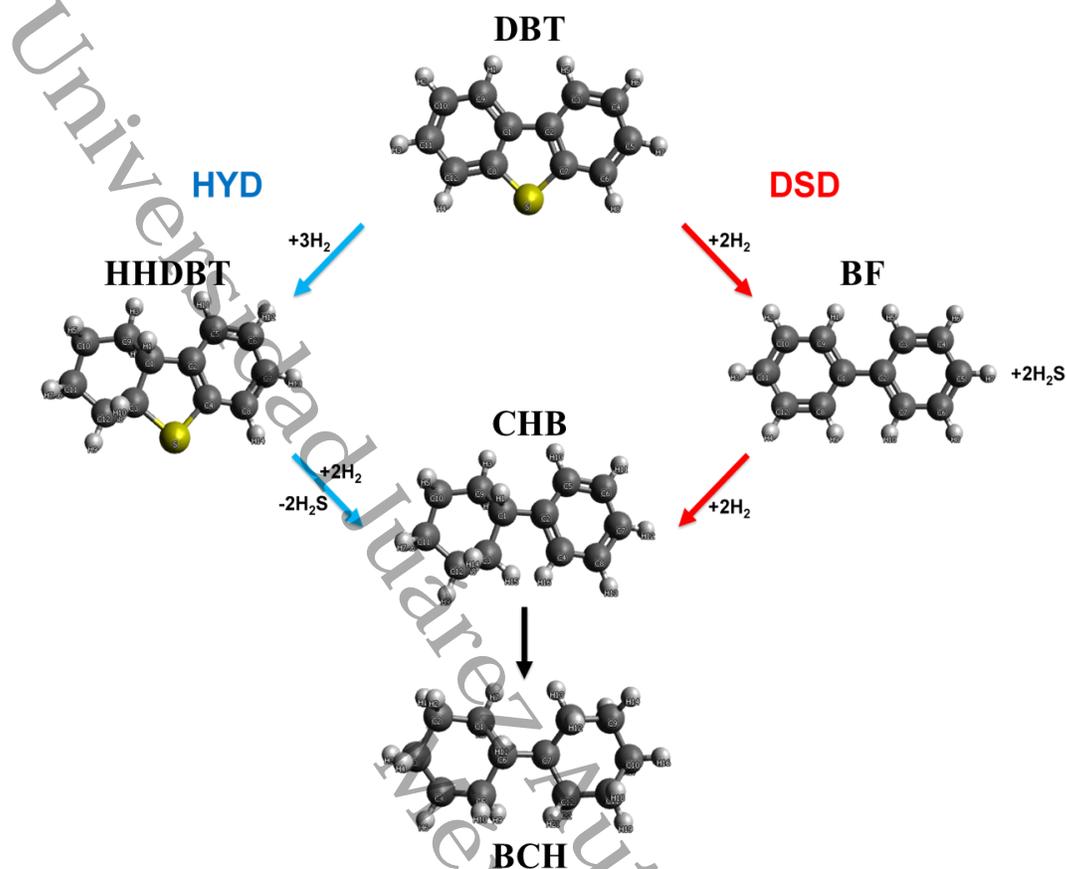


Figura 1. Mecanismo de reacción para la HDS del DBT (adaptado) (Houalla M. et al., 1978).

Debido a las razones previamente mencionadas, la molécula de DBT es el centro de atención en numerosos estudios sobre las reacciones de HDS. Se ha determinado que la HDS de DBT y moléculas de alquil-DBT sigue principalmente dos rutas paralelas, como se ilustra en la **Figura 1**. La primera ruta implica la hidrogenólisis del azufre (o desulfuración directa), que conduce a la formación de bifenilo (BF). En cambio, la segunda vía involucra la hidrogenación (HYD) de uno de los anillos del benceno, dando lugar a tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) o hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT) en el primer paso, los cuales son posteriormente desulfurados para formar ciclohexilbenceno (CHB) y, finalmente, biciclohexilo (BCH) (Houalla M. et al., 1978). Las pruebas con compuestos modelo han demostrado que la reacción de HDS del DBT no sustituido progresa preferentemente a través de la ruta de remoción directa de azufre (DSD). Es crucial destacar que la reactividad de los compuestos puede variar según las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador empleado (Knudsen et al., 1999).



2.1.2.- Catalizadores de HDS

A lo largo de la última década, se han dedicado esfuerzos considerables para investigar y sintetizar nuevos catalizadores con propiedades mejoradas para la HDS. Esto se ha llevado a cabo con el objetivo de cumplir con las exigentes regulaciones ambientales en relación con el contenido de impurezas en las fracciones del petróleo crudo. Por esta razón, se han propuesto diversas estrategias, como: (I) síntesis de nuevos soportes, (II) inclusión de aditivos, (III) formulación de nuevas fases activas y/o (IV) utilización de tensoactivos para mejorar las propiedades texturales (Díaz de León et al., 2012; Gallegos-Hernández et al., 2020; Mashayekhi et al., 2020; Ninh et al., 2011; Roukoss et al., 2009).

Los catalizadores de HDS comerciales generalmente consisten en combinaciones de sulfuros de metales de transición como NiMo, CoMo y NiW (con un 10% en peso de Mo o W y entre un 4% y un 6% en peso de Co o Ni) como fase activa, habitualmente soportados en γ -alúmina. La elección de este soporte catalítico se fundamenta en diversos factores, entre los cuales se encuentran:

- Áreas superficiales y volumen de poros adecuado.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Acidez moderada.
- Capacidad de regeneración catalítica.
- Bajo costo en comparación con otros soportes.

La fase activa de los catalizadores de HDS es el sulfuro, por lo tanto, es necesario activar los catalizadores que se encuentran en estado óxido para lograr la actividad catalítica deseada. Después de varias décadas, se ha llegado a aceptar que se genera una fase mixta superficial con estereometría CoMoS (o NiMoS, NiWS), la cual desempeña un papel fundamental en la actividad catalítica. No obstante, es relevante destacar que esta fase no se encuentra presente en todo el volumen del catalizador. Se han llevado a cabo estudios detallados y se han propuesto modelos para la ubicación de las fases activas y el soporte (Topsøe & Clausen, 1986).

2.1.2.1.- Fases Activas Tipo CoMoS

En los estudios realizados por Topsøe y colaboradores, la actividad de la reacción de HDS se atribuye a la fase conocida como CoMoS, la cual implica la presencia de átomos de cobalto

ubicados en los extremos de la estructura cristalina de MoS_2 (o WS_2) (Topsøe & Clausen, 1986). La obtención del mayor número posible de estas fases es esencial para mejorar un catalizador de HDS, ya que varios investigadores han establecido una relación directa entre la actividad y la cuantificación del número de estas especies formadas. Algunos aspectos que influyen en su formación y morfología incluyen las condiciones de síntesis, el contenido de los componentes activos, el radio atómico de la composición óptima, las propiedades de los soportes y la temperatura de calcinación (Stanislaus et al., 2010).

En la **Figura 2**, se ilustra un esquema representativo de las diferentes fases que se forman en un catalizador soportado durante la activación, la cual se lleva a cabo en presencia de H_2S e H_2 a alta temperatura ($300\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$).

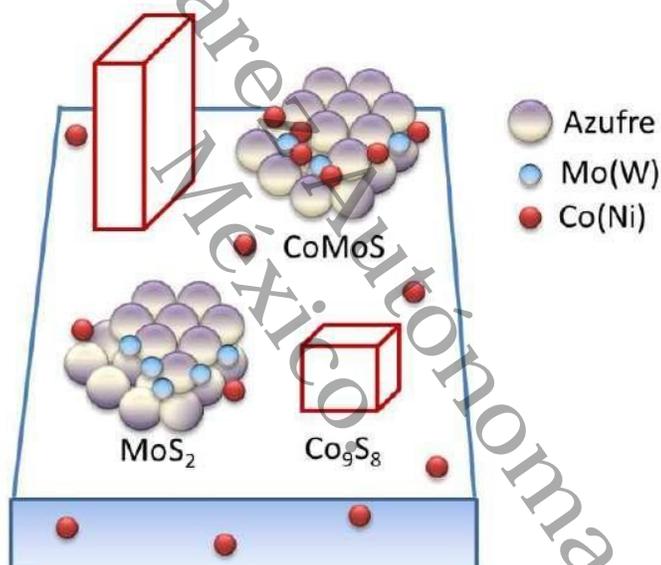


Figura 2. Fases presentes en un catalizador típico soportado en alúmina (Topsøe & Clausen, 1986).

La **Figura 2** muestra que, durante la sulfuración de un catalizador, se forman principalmente fases de MoS_2 , Co_9S_8 y CoMoS . Las fases segregadas de MoS_2 y Co_9S_8 generalmente presentan una actividad catalítica muy baja, mientras que la fase mixta CoMoS resulta hasta 70 veces más activa. Se sabe que las estructuras de MoS_2 son la base de la fase mixta, consistiendo en laminillas compuestas por dos planos paralelos de azufre con átomos de Mo en el centro y átomos de Co en los bordes (Topsøe & Clausen, 1986).

Además, se han observado las siguientes interacciones de las fases:



- MoS_2 : Esta fase se deposita en forma de láminas y carece de un promotor de Co adherido, pero a pesar de ello, exhibe actividad en la HDS.
- Co_9S_8 : Esta fase tiende a depositarse como "clusters" debido a una mala dispersión por parte del Co. A pesar de ser fácilmente sulfurada a bajas temperaturas, su actividad en HDS es relativamente baja.
- $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$: En este tipo de interacción, los átomos de Co migran hacia la estructura de la Al_2O_3 y se coordinan, lo que resulta en una baja disponibilidad de Co en la superficie del catalizador y una disminución de la actividad. Además, no se observa promoción de los sitios de MoS_2 .
- CoMoS : Esta es la fase responsable de la actividad catalítica y puede formar dos tipos: la fase tipo I y la fase tipo II, siendo esta última la más activa para la HDS. Cuando la fase tipo II está completamente sulfurada, forma un apilamiento de láminas relativamente grande, donde solo existen interacciones de tipo Van der Waals entre la fase activa y el soporte. En paralelo, este apilamiento deja al descubierto los sulfuros que son activos. Mientras tanto, en la fase tipo I, algunos enlaces Mo-O-Al hacen que la fase CoMoS no se encuentre completamente sulfurada y permanezca anclada al soporte, provocando que el apilamiento sea menor y los sitios activos no queden expuestos como en la fase tipo II (Topsøe et al., 2005).

Adicionalmente, se ha aceptado la existencia de formación de vacantes aniónicas de S en la superficie de los catalizadores, las cuales se consideran, en general, como los centros activos para la HDS. Sin embargo, este modelo encuentra dificultades para explicar completamente los efectos de inhibición o envenenamiento. Por esta razón, se han propuesto diversos modelos alternativos para abordar estas cuestiones.

2.1.2.2.- Modelo arista-borde

Los compuestos de WS_2 y MoS_2 pertenecen a un grupo específico de materiales que cristalizan en forma de láminas apiladas, donde cada lámina está compuesta de dos hojas de átomos de S y por una hoja de átomos de Mo (tipo sándwich) con enlaces principalmente covalentes entre ellos (**Figura 3a**). Entre las capas (de S-Mo-S), el enlace predominante es principalmente de tipo Van der Waals. Se ha observado que los bisulfuros de Nb, W y Mo muestran estructuras laminares en las que el metal está rodeado por una coordinación prismática trigonal compuesto por seis átomos

de S. El apilamiento de las capas de S sigue una disposición hexagonal, y es común encontrar defectos estructurales (Díaz de León et al., 2015).

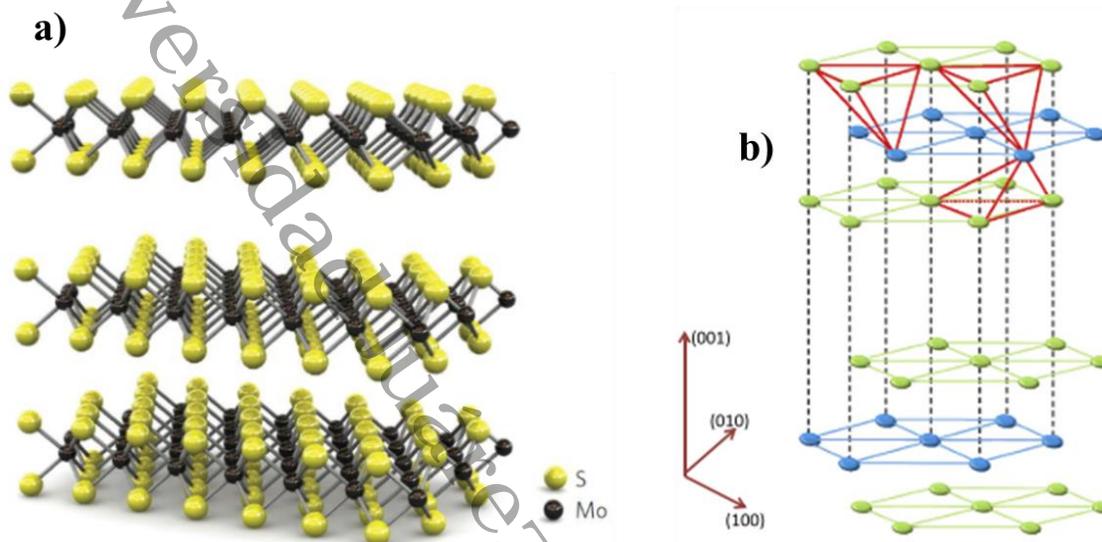


Figura 3. a) Configuración tridimensional del MoS₂, b) Organización de la celda unitaria 2H para el WS₂ (Díaz de León et al., 2015; Radisavljevic et al., 2011).

Durante la reacción de HDS, la superficie expuesta, de acuerdo con la celda unitaria de MoS₂, corresponde a una superficie compacta de átomos de S, que están fuertemente unidos entre sí y compartidos con átomos de W (Mo). Las fuerzas presentes entre las láminas de átomos de S son de tipo Van der Waals, y la distancia entre las capas de MoS₂ o WS₂ es de 0.61 nm (Díaz de León et al., 2015; Payen et al., 1994). Se conocen cuatro variantes estructurales, o politipos, de las fases MoS₂: 1T, 1H, 2H y 3R. De estos, la estructura 1H es reconocida por su mayor estabilidad (He & Que, 2016). Investigaciones indican que comúnmente, el politipo predominante para el catalizador de HDS del MoS₂ es el 2H (ver **Figura 3b**), caracterizado por una coordinación trigonal prismática de los átomos de Mo. No obstante, dependiendo de la interacción con el soporte y la temperatura de sulfuración, este politipo tiende a experimentar una distorsión en la estructura de las nanolaminillas (Van Haandel et al., 2020).

Por lo general, se asume que los catalizadores de WS₂ tienen un comportamiento similar al MoS₂. No obstante, algunos estudios, como el de Furimsky (1980), que utilizaron materiales comerciales cristalinos con áreas superficiales comparables, revelaron que el WS₂ duplicó la actividad para la HDS en comparación con el MoS₂ (Furimsky, 1980). Estudios sobre la actividad

y selectividad señalan la importancia del apilamiento de las láminas de WS_2 (MoS_2) y su morfología. Por ejemplo, Daage y cols., establecieron la relación entre la actividad catalítica de los cristales de $W(Mo)S_2$ y la existencia de sitios activos. Por lo tanto, propusieron un modelo llamado "arista-borde" (rim-edge) para n capas de sulfuro de metal, sugiriendo que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS (Daage & Chianelli, 1994; Salmeron et al., 1982).

Asimismo, en el modelo propuesto, sugirieron la existencia de dos tipos de sitios reactivos:

- Sitios aristas (Rim): Ubicados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al entorno reactante, como se ilustra en la **Figura 4**, en estos sitios reactivos es donde puede tener lugar la hidrogenación (HYD) y la desulfuración directa (DSD).
- Sitios bordes (Edge): Situados en las capas interiores, estos sitios no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios ocurre exclusivamente la DSD.

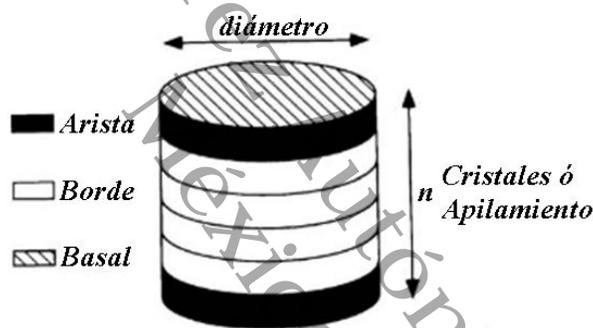


Figura 4. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición.

Según los creadores de este modelo, precisan que la proporción de sitios no está vinculada al diámetro de la partícula, sino únicamente al apilamiento de las capas de $W(Mo)S_2$. Por lo tanto, los catalizadores que exhiben un predominio de capas simples no apiladas mostrarán, de acuerdo con este enfoque, una mayor selectividad hacia los productos hidrogenados en comparación con aquellos que presentan un predominio de capas apiladas (Chianelli et al., 2009).

Además, es importante destacar que varios estudios han enfatizado que la naturaleza del soporte impacta en las interacciones metal-soporte en la fase inicial de su preparación y, en consecuencia, modifica la estructura final del sitio activo. Para explicar esta modificación se han propuesto diversas hipótesis como la importancia del soporte en la distribución, dispersión y apilamiento de las fases activas, la influencia de la acidez del soporte (Breyse et al., 2008) o el efecto electrónico indirecto del soporte (Rocha et al., n.d.).



2.1.2.3.- Soportes

Entre la amplia variedad de soportes de óxidos metálicos, la combinación de dos óxidos simples ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) ha generado interés debido a la dispersión y estructura de superficie de sus componentes activos. Al combinar dos óxidos distintos, se pueden formar compuestos estables con propiedades fisicoquímicas y comportamientos catalíticos totalmente diferentes a los óxidos individuales. Esta combinación no solo permite aprovechar las propiedades específicas de cada óxido por separado, sino que también facilita la generación de nuevos sitios catalíticos debido a que la interacción entre ellos puede ser modulada (Bing et al., 2018; Das et al., 2005; Escobar et al., 2003; Ji et al., 2004; Lónyi et al., 1996; Maity et al., 2001; Martin et al., 1995; Ramirez et al., 1993).

Numerosas investigaciones han resaltado las ventajas del uso de soportes mixtos binarios, como el trabajo realizado por Tavizón Pozos y colaboradores. Estos investigadores sintetizaron soportes mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT) mediante el método sol-gel, variando la relación atómica de Al/Ti (0, 2 y 10) para catalizadores de NiW. En sus resultados, observaron que el catalizador de NiW soportado en AT con una relación atómica de Al/Ti=2 (AT2) mostró un aumento significativo en la actividad catalítica de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT, debido a un incremento en la formación de la fase activa NiWS. Este comportamiento catalítico se atribuyó a la incorporación del Ti en la matriz de Al_2O_3 , lo que provocó una disminución de las vacancias del Al^{3+} que tienen afinidad con el Ni^{2+} superficial. Esto condujo a un mayor número de formación de especies NiOx, que son precursores que promueven la fase WS_2 . Además, el aumento de las especies NiOx se tradujo en una mayor disponibilidad del metal promotor para los bordes de las laminillas de WS_2 durante la sulfuración, incrementando las fracciones de sitios activos, NiWS (Tavizón-Pozos et al., 2016).

Por otro lado, Barrera y colaboradores demostraron que al emplear una concentración equimolar de los óxidos de ZrO_2 y TiO_2 en catalizadores de Mo, se logra la máxima actividad catalítica en reacciones de HDS. En sus estudios, explican que la actividad de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se refleja en una mayor dispersión, sulfuración y reducibilidad de la fase activa debido a una interacción débil entre la fase sulfurada y el soporte. Asimismo, el tamaño de las partículas en los materiales de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ aumenta el número de CUS (Sitios Coordinadamente Insaturados) o vacancias de aniones, los cuales están asociados con un incremento en la actividad de HDS (Barrera et al., 2004).



Díaz de León y cols., llevaron a cabo un estudio sobre la actividad de catalizadores NiW soportados en Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 y óxidos mixtos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 y ZrO_2 - TiO_2 , sintetizados mediante el método sol-gel. Los investigadores observaron que los catalizadores soportados en óxidos mixtos binarios mostraban una mayor actividad catalítica en reacciones de HDS de 3-metiltofenol, en comparación con los óxidos individuales. Concluyeron que la modulación de la fase activa con el soporte y la generación de diferentes longitudes de las laminillas de WS_2 formadas en la superficie del soporte inducen un aumento en la actividad (Díaz de León et al., 2017). Posteriormente, estudiaron el efecto de cuatro surfactantes distintos como agentes directores de estructura en catalizadores de NiW soportados en óxidos mixtos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 . Se observó que la presencia de surfactantes durante la síntesis de los soportes tiene un efecto significativo en las propiedades texturales, morfológicas y la composición química de la superficie, lo cual ayuda a modular la interacción metal-soporte, influyendo así en el comportamiento de la fase activa (Díaz de León et al., 2021). Además, dependiendo de la naturaleza y tipo del soporte, el uso de surfactantes durante la síntesis por el método sol-gel cumple la función de proporcionar una estructura en forma micelar y modifica las propiedades texturales de los materiales.

Díaz de León y cols., en sus investigaciones, descubrieron que la inclusión de surfactantes durante la síntesis sol-gel de Al_2O_3 , resultó en un ordenamiento de nanoestructuras en forma de varillas, cuyas dimensiones (longitud y diámetro) estaban influenciadas por las propiedades y características específicas de los surfactantes (Díaz de León et al., 2014).

Investigaciones recientes señalan la viabilidad de obtener óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 con buena estabilidad térmica, alta área superficial y diversas morfologías mediante el empleo de componentes orgánicos (surfactantes) (Galo et al., 2000; Soler-Illia et al., 2002). Asimismo, el uso de tensioactivos como agentes direccionadores de la estructura contribuye a mejorar las propiedades de los soportes sintetizados, superando así las limitaciones asociadas a los soportes puros (Díaz de León et al., 2021). Además, se observa un aumento en la cristalinidad de las nanoestructuras, y las nanopartículas adquieren estabilidad (Rezaee et al., 2018).

Soto y cols., llevaron a cabo la síntesis de óxidos mixtos binarios de ZrO_2 - TiO_2 para catalizadores de NiW, empleando cuatro tipos de surfactantes. Sus resultados indicaron que la incorporación de surfactante durante la síntesis de los soportes de ZrO_2 - TiO_2 provoca modificaciones en las propiedades de los soportes, especialmente en su estructura de poros,



morfología y tamaño de partícula. El catalizador de NiW soportado en ZrO_2-TiO_2 , sintetizado con P123, exhibió el grado más elevado de sulfuración con la presencia de láminas de WS_2 de menor longitud, dando como resultado un catalizador más activo en comparación con la serie estudiada. Los efectos observados en los resultados de los soportes y catalizadores se atribuyen a la influencia de las diversas cadenas poliméricas de los surfactantes durante el proceso de síntesis (Soto-Arteaga et al., 2022).

Es ampliamente conocido que la interacción metal-soporte desempeña un papel crucial en la transferencia de electrones en catalizadores que utilizan múltiples metales. Además, se ha observado un aumento sustancial en el uso de aditivos como el Ga (Altamirano et al., 2005, 2008; Huang et al., 2022; Zhou, Zhang, Tao, et al., 2018), P (Guzmán et al., 2013; Martínez-Cornejo et al., 2022; Rayo et al., 2012), Ti (Ramírez et al., 2005), Mg (López-Benítez et al., 2019; Mogica-Betancourt et al., 2014) y Ce (Guevara-Lara et al., 2022; Navarro Yerga et al., 2022) en la síntesis de catalizadores de desulfuración. Estos aditivos han demostrado mejorar las propiedades catalíticas de los materiales en los que se han depositado (Castillo-Villalón et al., 2012; Zepeda et al., 2012).

Investigaciones anteriores han evidenciado que la incorporación de galio al soporte provoca cambios en la morfología de las láminas de MoS_2 , mejora la actividad de los catalizadores de NiMo y tiene un impacto directo en la tasa de conversión y la selectividad (Altamirano et al., 2005; Zhou et al., 2017; Zhou, Zhang, Zhou, et al., 2018). En particular los iones de Ga^{3+} tienen una afinidad por los sitios tetraédricos deficientes de Al^{3+} , lo que induce cambios en la capa subsuperficial formando espinelas de $GaAl_2O_4$ (Cimino et al., 1975). Este efecto permite: 1) prevenir la pérdida de cationes de Ni o Co en la red superficial de la alúmina, 2) mejorar la dispersión de los átomos promotores de Ni o Co, provocando cambios en la relación de especies tetraédricas/octaédricas que podrían participar en la promoción de MoS_2 (Altamirano et al., 2008; Cimino et al., 1975; Lo Jacono et al., 1977). Adicionalmente la inclusión de Ga permite a los átomos de Ni decorar los cristales de MoS_2 , incrementando tanto la longitud promedio como los grados de apilamientos de las laminillas de MoS_2 (Huang et al., 2022).

Finalmente, Díaz de León y cols., sintetizaron catalizadores de NiW soportados en $\gamma-Al_2O_3$ comercial y estudiaron el efecto de la incorporación de cantidades variables de Ga al soporte. Como resultado de este estudio, observaron que la adición de Ga a los catalizadores de NiW/ $\gamma-Al_2O_3$ ocasiona un aumento de actividad en reacciones de HDS del DBT y 4,6-DMDBT. El



catalizador de NiW/ γ -Al₂O₃ con un 2.4% en peso de Ga registró la máxima actividad, atribuyéndose esto a la mayor presencia de la fase mixta, NiWS (Díaz de León et al., 2012).

Por lo tanto, en este trabajo de investigación, se plantea estudiar el impacto del galio en el sistema NiW soportado en materiales mixtos binarios Al₂O₃-TiO₂ y ZrO₂-TiO₂ modificados durante la síntesis por surfactantes mediante el método de sol-gel. Se llevará a cabo un estudio de los catalizadores sintetizados en condiciones de HDS profunda utilizando DBT como molécula modelo en un reactor batch.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Conclusiones de la revisión bibliográfica

En relación con los antecedentes mencionados, se presentan a continuación algunos puntos significativos:

- Los catalizadores empleados en reacciones de HDS se componen de láminas apiladas de WS_2 o MoS_2 , siendo notable la destacada actividad de los materiales de tungsteno (W), especialmente en las reacciones de hidrogenación.
- La utilización de Ni o Co como promotores posibilita la formación de estructuras tipo NiMoS, las cuales exhiben una elevada actividad.
- La morfología, longitud y dispersión de las láminas de WS_2 desempeñan un papel fundamental en las propiedades catalíticas para la HDS.
- Además de brindar estabilidad térmica y sitios para dispersar la fase activa, el soporte impacta la actividad de los catalizadores de HDS según el tipo de interacción que establezca con la fase activa.
- Debido a sus características texturales, mecánicas y electrónicas, se emplean óxidos mixtos binarios como soportes en catalizadores de HDS. Entre ellos, se destacan $Al_2O_3-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2 , con una relación atómica de $Al/Ti= 2$ y $Zr/Ti= 1$, respectivamente.
- La incorporación de surfactantes durante la síntesis de soportes mixtos resulta en la formación de materiales con propiedades texturales, morfológicas y electrónicas que son apropiadas para la HDS.
- La inclusión de Ga como aditivo posibilita la modulación de las propiedades superficiales de los soportes, y, por ende, la modificación de la interacción con las especies NiMoS.



Justificación

El incremento en la demanda global de combustibles fósiles, particularmente diésel y gasolina, ha obligado a la industria de refinación a procesar crudos más pesados, que presentan altos niveles de compuestos refractarios como el azufre. Para mitigar el impacto ambiental de estos combustibles, se han implementado regulaciones más estrictas que limitan el contenido de azufre a 15 ppm en diésel y 30 ppm en gasolinas a partir de 2024. Estas normas ambientales exigen el desarrollo de materiales catalíticos avanzados que optimicen los procesos de hidrotreamiento (HDT), especialmente la hidrosulfuración (HDS), para eliminar eficientemente los compuestos sulfurados y mejorar la calidad de los combustibles.

La HDS es crucial para la desulfuración profunda de fracciones pesadas de petróleo, como el dibenzotiofeno (DBT), donde los catalizadores convencionales basados en $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan limitaciones en términos de conversión y selectividad. Recientes avances han mostrado que los catalizadores trimetálicos, que integran fases activas de Ni, Mo y W, exhiben una mayor eficiencia catalítica debido a la formación de la fase promotora $\text{NiW}(\text{Mo})\text{S}$. Estos catalizadores han demostrado ser más activos y selectivos, especialmente en el rompimiento de los enlaces C-S, aumentando así la conversión de azufre bajo condiciones severas de operación.

Mientras que los catalizadores trimetálicos másicos han mostrado buena conversión, su elevado costo y la limitada estabilidad térmica los hacen menos atractivos para aplicaciones a gran escala. En contraste, los catalizadores soportados en óxidos mixtos, como $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ofrecen una mayor dispersión de los sitios activos, mejor interacción metal-soporte y mejores propiedades mecánicas. Adicionalmente, el uso de surfactantes en la síntesis de los soportes permite el control de la estructura porosa y la morfología, lo que se traduce en una mayor accesibilidad a los sitios catalíticos. El empleo de aditivos como el galio mejora la interacción metal-soporte y promueve la formación de fases no estequiométricas, lo que incrementa la sulfuración de las especies activas de W y Ni, favoreciendo la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (DSD).

Dado que los catalizadores soportados reducen significativamente el contenido de metal activo en comparación con los másicos, logrando una relación costo-beneficio más favorable, el presente proyecto propone la síntesis de catalizadores de NiW soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Modificando el proceso de síntesis mediante surfactantes y galio, se busca mejorar la dispersión y sulfuración de las fases activas, incrementando la actividad y selectividad del



catalizador en la HDS de compuestos refractarios como el DBT, y contribuyendo a la obtención de combustibles ultra-limpios conforme a las normativas internacionales.

Pregunta de Investigación

¿Cómo influye la incorporación de surfactantes y aditivos en la síntesis de óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 y ZrO_2 - TiO_2 mediante el método sol-gel en las propiedades texturales, electrónicas, morfológicas y estructurales de los materiales, optimizando su desempeño como soporte para catalizadores bimetálicos (Ni-W) en la HDS de DBT?

Hipótesis

La incorporación de surfactantes y aditivos durante la síntesis de óxidos mixtos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 y ZrO_2 - TiO_2 mediante el método sol-gel modula significativamente las propiedades texturales, electrónicas, morfológicas y estructurales de los materiales, obteniendo materiales con características óptimas como soportes para catalizadores bimetálicos (Ni-W) con un potencial uso en la HDS de DBT.



Objetivos

General

Desarrollar sistemas de óxidos mixtos binarios a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, modificando sus propiedades fisicoquímicas como soporte en catalizadores bimetálicos de Ni-W, estableciendo la relación de sus propiedades y su evaluación en la HDS de DBT.

Específicos

1. Sintetizar materiales de óxidos mixtos a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ por sol-gel utilizando surfactantes, P123 y L64. Analizando el efecto del tipo de surfactante y contenido por Fisisorción de N_2 , DRX y UV Vis.
2. Estudiar el efecto del Galio (2.4%) en los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con mejores propiedades fisicoquímicas por Fisisorción de N_2 , DRX, UV-vis, PZ y TPD- NH_3 .
3. Sintetizar catalizadores bimetálicos de Ni y W soportados en los óxidos mixtos binarios con mejores propiedades fisicoquímicas.
4. Evaluar la actividad catalítica y su selectividad de los materiales sintetizados en reacciones de HDS de DBT.
5. Analizar las propiedades de los catalizadores en estado óxido por Fisisorción N_2 , DRX, UV-vis y TPR- H_2 , y en estado sulfuro mediante HR-TEM y XPS.
6. Establecer la relación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales catalíticos sintetizados, con los resultados de evaluación en la HDS de DBT.



Capítulo III

Metodología experimental

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



En este capítulo se describen los métodos empleados en la síntesis de los soportes puros de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 , y los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 ($\text{Al/Ti}=2$) y ZrO_2 - TiO_2 ($\text{Zr/Ti}=1$) con y sin surfactante P123 y L64. También se aborda la técnica utilizada para impregnar Ga en los soportes con propiedades fisicoquímicas destacadas, junto con la preparación de los catalizadores de NiW. Por último, se detalla el protocolo para la activación y la evaluación catalítica por lotes, así como el procedimiento de análisis de reacción, complementado con una revisión de las técnicas experimentales aplicadas.

3.1.- Síntesis de los materiales

3.1.1.- Síntesis de los soportes

Se sintetizaron tres soportes de óxidos puros: Al_2O_3 (A), TiO_2 (T), ZrO_2 (Z) y doce soportes de óxidos mixtos, de los cuales, seis fueron de la mezcla Al_2O_3 - TiO_2 (AT) en los cuales se mantuvo una relación atómica de $\text{Al/Ti}=2$ (Galindo & de los Reyes, 2007) y seis materiales de la mezcla ZrO_2 - TiO_2 (ZT) con una relación atómica de $\text{Zr/Ti}=1$ (Barrera et al., 2004). Todos los materiales se sintetizaron usando la técnica de sol-gel suave asistida por agentes directores de estructura (surfactantes). Para ello, se utilizaron los surfactantes comerciales Pluronic® P123 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_x y Pluronic® L64 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_x. Las relaciones molares entre los reactivos utilizados fueron de 65, 20 y 0.2 para 2-propanol/alcóxidos, H_2O /alcóxidos y HNO_3 /alcóxidos, respectivamente. Se utilizaron cantidades variables de surfactante (1, 2 y 3 g) por cada gramo de soporte a preparar y se disolvieron en 2-propanol con una agitación de 400 rpm durante 1 h, a temperatura ambiente. Posteriormente fueron añadidos los precursores de tri-sec-butóxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$] (Sigma Aldrich 97%) e isopropóxido de titanio IV [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$] (Sigma Aldrich 97%) para los materiales AT y butóxido de zirconio IV [$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$] (Sigma Aldrich 80%) e isopropóxido de titanio IV [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$] (Sigma Aldrich 97%) para los soportes ZT.

Se preparó por separado, una solución de hidrólisis con agua desionizada y ácido nítrico (17.8 mL de H_2O y 0.6 mL de HNO_3 70%) y se adicionó por goteo lento a la solución de síntesis. Durante el goteo, la solución que contenía los precursores se agitó a 100 rpm a una temperatura de 20 °C. Al término de la adición de la solución de hidrólisis, se suspendió la agitación y el sol se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente para formación del gel. Al finalizar el tiempo de



reposito, el gel obtenido se colocó en un cristizador a 20 °C por 48 h para la evaporación del solvente. El sólido blanco obtenido se lavó con 40 mL de 2-propanol y se calcinó a 500 °C por 4 h (1 °C·min⁻¹). Este método específico de sol-gel fue reportado como una forma efectiva de modificar las propiedades texturales y morfológicas de soportes basados en alúmina por Díaz de León y cols., (Díaz de León et al., 2014).

En la **Tabla 4** se describe la nomenclatura de los materiales sintetizados. Las muestras de óxidos mixtos binarios se etiquetaron como AT(ZT)-xy, donde x está relacionada con la primera letra del surfactante utilizado y la y con la cantidad en gramos de dicho surfactante.

Tabla 4. Nomenclatura de los soportes sintetizados.

Muestra	Surfactante		Etiqueta
	PI23 (g)	L64 (g)	
Al ₂ O ₃	n/a	n/a	A
TiO ₂	n/a	n/a	T
ZrO ₂	n/a	n/a	Z
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	n/a	n/a	AT
ZrO ₂ -TiO ₂	n/a	n/a	ZT
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	1	n/a	AT-P1
	2	n/a	AT-P2
	3	n/a	AT-P3
	n/a	1	AT-L1
	n/a	2	AT-L2
	n/a	3	AT-L3
ZrO ₂ -TiO ₂	1	n/a	ZT-P1
	2	n/a	ZT-P2
	3	n/a	ZT-P3
	n/a	1	ZT-L1
	n/a	2	ZT-L2
	n/a	3	ZT-L3

n/a: no aplica



3.1.2.- Adición de Galio (Ga)

Los soportes sintetizados con mejores propiedades se impregnaron con 2.4% de Ga por medio de la técnica de llenado de poro de forma secuencial, método reportado por Vrinat y cols., (Díaz de León et al., 2012; Ji et al., 2004). La sal precursora que se utilizó para la impregnación del soporte fue nitrato de galio III [NG=Ga(NO₃)₃ xH₂O], [PM=255.74 + xH₂O] adquiridas con Sigma-Aldrich. Después de la impregnación con NG, los materiales se dejaron madurar por 12 h para promover la dispersión, seguidamente se secaron a 120 °C por 2 h para eliminar humedad de los poros y posteriormente se calcinó a 450 °C.

Los soportes impregnados con Ga se etiquetaron adicionando a la nomenclatura del soporte, el símbolo del aditivo impregnado, por ejemplo: AT-P3-Ga.

3.1.3.- Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron por impregnación simultánea de Ni y W por medio de la técnica antes descrita en la sección 3.1.2. Se calculó la concentración de [MTA= (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, Sigma Aldrich] (PM=2938.41 + 7H₂O), para obtener 2.8 átomos de W·nm², considerando los resultados de volumen de poro, obtenidos mediante la técnica de Fisisorción de N₂ (Barton et al., 1999). En cuanto al contenido de Ni, se consideró una relación atómica de (Ni/Ni+W=0.41), utilizando como reactivo el nitrato de níquel hexahidratado [NNi=Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich] (PM=290.81 + 6H₂O) (Zuo et al., 2004). Se utilizó ácido cítrico como agente quelante, el cual fue disuelto y posteriormente se añadieron los precursores MTA y NNi (Bing et al., 2018). Seguidamente se pesó un gramo de soporte y se añadió a la disolución previamente sintetizada. Los materiales se dejaron en reposo por 24 h y posteriormente se secaron a 120 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹. Finalmente, los materiales se calcinaron a 450 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Los catalizadores se etiquetaron anteponiendo los símbolos de los metales impregnados al soporte, por ejemplo: NiW/AT-Ga.

3.2.- Activación del óxido precursor

La sulfuración de los catalizadores se realizó en un reactor pyrex con una mezcla de 10% H₂S/H₂ (4 L·h⁻¹). El catalizador se sometió a tratamiento térmico a 400 °C por 4 h (5 °C·min⁻¹) con flujo de H₂S/H₂. Después la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente sin suspender el flujo de H₂S/H₂ y cuando se alcanzó la temperatura deseada, se eliminó el exceso de H₂S con un flujo



de N₂. El catalizador se colocó en un recipiente en una atmósfera inerte de argón, previamente creada para evitar cualquier contacto con el oxígeno presente en el aire.

3.3.- Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDS de DBT. Se usó un reactor batch a condiciones de 320 °C, 800 psi de presión total y una agitación de 700 rpm. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron utilizando 0.22 g de catalizador y una solución de 5% en vol. de DBT en hexadecano (500 ppm de S) durante 5 h. El curso de la reacción fue seguido tomando muestras de la mezcla reaccionante y se analizó por cromatografía de gases para determinar la conversión. Los principales productos de reacción de la HDS de DBT son bifenilo (BF) a través de la desulfuración directa llamada (DSD), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) a través de la vía hidrogenante (HYD). Se consideraron las ecuaciones correspondientes a las rutas de DSD e hidrogenación HYD:

$$DSD = (BP)/(BP + CHB + BCH + THDBT) * 100\% \quad \text{Ec. (1)}$$

$$HYD = (CHB + BCH + THDBT)/(BP + CHB + BCH + THDBT) * 100\% \quad \text{Ec. (2)}$$

3.4.- Condiciones de análisis de las técnicas de caracterización

3.4.1.- Fisorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C en un equipo MICROMERITICS 3020 TriStar II. Antes del análisis, los materiales fueron desgasificados a 300 °C al vacío por 4 h. El volumen de N₂ adsorbido fue normalizado a temperatura y presión estándar. Las áreas superficiales (S_{BET}) se calcularon utilizando la ecuación Brunauer-Emet-Teller (BET), aplicando el rango de presión relativa 0.05 < P/P₀ < 0.30. Aplicando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) se calculó el diámetro promedio de poros. El volumen de poros acumulado se obtuvo a partir de las isotermas a P/P₀ = 0.97.



3.4.2.- Difracción de rayos X

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X (DRX) y se utilizó un difractómetro Malvern PANalytical Aeris, con $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) como fuente de radiación, a 45 kV y 40 mA. El análisis de las muestras se realizó con una velocidad de barrido de 0.02° por 0.5 s, abarcando el intervalo de 2θ de 10° a 80° .

3.4.3.- Espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa

Los espectros UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis DRS, por sus siglas en inglés) se obtuvieron con un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-vis Technologies, equipado con una esfera integradora para muestrear datos de reflectancia difusa (DRA-1800). Las mediciones se realizaron en un intervalo de longitud de onda con un ancho de banda espectral de 2.

El espectro de absorción se calculó con los valores de reflectancia mediante la siguiente ecuación:

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2 / 2R = k / s \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

k , es coeficiente de absorción y R , coeficiente de reflexión (López & Gómez, n.d.). Además, fueron obtenidos los valores de energía de borde, normalmente los valores de $F(R_\infty)$ se sustituyen en términos de la ecuación 4 y estos son graficados en función de la energía de [eV], la intersección de dos rectas determinadas por la función estima la energía de borde (Tauc et al., 1966).

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

B , constante; E_g , energía de borde [eV]; h , es la constante de Planck; v , es frecuencia del fotón [s^{-1}] y " n " es un factor que depende de las transiciones electrónicas y adquiere valores de $\frac{1}{2}$ o 2, según si se trata de una transición directa o indirectas, respectivamente (López & Gómez, n.d.).



3.4.4.- Potencial Z

El cálculo de punto de carga cero (PCC) de los soportes con Ga se llevó a cabo en un equipo de dispersión dinámica de luz Zetasaizer Nano ZS, Malvern Panalytical. Se dispersaron 30 mg de material en 25 mL de NaCl a 0.01 M. La titulación se realizó utilizando disoluciones de HCl (0.01 M) y NaOH (0.01 M). La medición de potencial Z (PZ) se realizó a diversos valores de pH. El PCC de los materiales se determinó en la intersección del eje de las abscisas de la curva obtenida con los puntos de PZ vs pH.

3.4.5.- Desorción a temperatura programada con amoníaco

La acidez de los materiales sintetizados se determinó por Desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH₃, por sus siglas en inglés), la cual fue llevada a cabo en un equipo ChemBET pulsar TPR/TPD (Quantachrome INSTRUMENTS), provisto de una interfaz con TCD y una estación de datos. Después de cargar la muestra (≈ 0.100 g) en una placa porosa montada en un tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ de pulgada en forma de U, ésta fue pre-tratada con un flujo de He a 300 °C (perfil de temperatura de 10 °C·min⁻¹) por 1 h. Posteriormente, la muestra se enfrió a 100 °C y se saturó con NH₃ a un flujo de aproximadamente 50 mL·min⁻¹ durante 10 minutos. Luego, se sometió la muestra a un flujo de He a 100 °C durante 1 h; el NH₃ fue desorbido calentando la muestra hasta 1000 °C. Se determinó la acidez total de los materiales mediante la integración del área bajo la curva de desorción de NH₃. Se realizó una comparación semi-cuantitativa de la distribución de acidez mediante la descomposición Gaussiana de los picos. En consecuencia, se clasificaron los sitios ácidos en categorías de débiles, medios, fuertes y muy fuertes, según el área bajo los picos con máximos en los intervalos de 100 °C - 200 °C, 200 °C - 350 °C, 350 °C - 450 °C y >400 °C, respectivamente.

3.4.6.- Reducción a temperatura programada con hidrógeno

La Reducción a temperatura programada con H₂ (TPR, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en el equipo mencionado en la sección 3.4.5. De la misma forma que en el análisis de TPD, las muestras (0.035 g aprox.) se colocaron en una placa porosa montada en un tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ de pulgada en forma de U. Antes de la reducción, los materiales se calentaron a 300 °C, con un perfil de temperatura de 10 °C·min⁻¹, donde se conservaron durante 1 h con un flujo de He para eliminar el agua y otros contaminantes. Posteriormente, los materiales se enfriaron a 100 °C con el mismo



flujo de He; finalmente los materiales se redujeron bajo un flujo de gas que contenía 5% vol. H_2/N_2 , con velocidad de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y se calentaron hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un perfil de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.7.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés) con el objetivo de examinar la morfología a escala nanométrica de los catalizadores antes de la evaluación catalítica. Se adquirieron diversas imágenes utilizando el equipo JEOL JEM-2010, que está equipado con un filamento de LaB_6 . Asimismo, se examinaron los catalizadores después de la reacción para obtener imágenes e identificar las laminillas de NiW. Para este último análisis, los materiales se depositaron en etanol y se transfirieron a una cámara inerte para prevenir el contacto con el oxígeno atmosférico.

3.4.8.- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Se examinaron los catalizadores mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), en un espectrómetro SPECS, que incluye un analizador de energía hemisférico PHOIBOS® 150 WAL con una resolución angular inferior a 0.5 grados. El equipo se encuentra proveído con una fuente de rayos X (aluminio) XR 50 y un monocromador de rayos X μ -Focus 500. También Se llevaron a cabo análisis de los catalizadores en estado sulfuro, evitando cualquier contacto con el aire mediante el uso de una atmósfera inerte. Las energías de amarre fueron ajustadas al pico C1s (284.8 eV) y se consideraron los efectos de carga. Se sustrajo una línea base a las funciones resultantes (mediante la ecuación de Shirley) y luego se aplicó una descomposición Gaussiana-Lorentziana (GL30) utilizando el programa CasaXPS versión 2.3.25.



Capítulo IV

Resultados: Efecto de los surfactantes en los materiales sintetizados



Para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los soportes, en esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones por las técnicas de Fisisorción de N₂, Difracción de Rayos X (DRX) y reflectancia difusa en la región UV-vis de los materiales sintetizados y calcinados a 500 °C correspondientes a la serie de materiales puros (A, T y Z) y la serie de los óxidos mixtos binarios de AT y ZT, con y sin surfactantes P123 y L64.

4.1.- Propiedades de los óxidos puros (A, T y Z)

4.1.1.- Fisisorción de N₂

4.1.1.1.- Propiedades texturales

Los resultados de las propiedades texturales de los óxidos puros sintetizados por el método sol-gel y estudiados mediante técnica de Fisisorción de N₂ se muestran en la **Tabla 5**. El material de Al₂O₃ presento un área de 109 m²·g⁻¹, lo cual se encuentra en el intervalo de datos mencionados en la literatura para ese soporte, a escala de laboratorio se reportan con hasta 260 m²·g⁻¹ (Tavizón-Pozos et al., 2016), mientras que industrialmente, puede obtenerse con hasta 600 m²·g⁻¹ (*Satterfield: Heterogeneous Catalysis in Practice*, n.d.). En lo que respecta a la TiO₂, el material de referencia mostró un área de tan solo 17 m²·g⁻¹, resultados similares han sido previamente reportados por *Rondinini y cols.*, (Rondinini et al., 2009). Este tipo de materiales generalmente se reporta con áreas de un orden de magnitud mayor con alrededor de 100 m²·g⁻¹ (Ninh et al., 2011). El material de ZrO₂ sintetizado, exhibió un área de 58 m²·g⁻¹, normalmente este tipo de material al igual que la titania presentan áreas alrededor de los 100 m²·g⁻¹ (Breysse et al., 2003).

Tabla 5. Propiedades texturales de los óxidos puros (A, T y Z).

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (Å)
A	109	0.15	36.8
T	17	0.03	35.8
Z	58	0.07	35.0

En lo que respecta a los resultados de volumen de poro y diámetro de poro de los materiales de A, T y Z, estos presentaron valores de 0.15 cm³·g⁻¹, 0.03 cm³·g⁻¹, 0.07 cm³·g⁻¹ y 36.8 Å, 35.8

Å y 35.0 Å, respectivamente, lo cual es posible apreciarse en la **Tabla 5**.

4.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N₂

En la **Figura 5** se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los óxidos puros (A, T y Z) preparados por el método sol-gel. Como puede observarse las tres isotermas de adsorción-desorción exhiben un comportamiento de tipo IV(a) la cual es característica de materiales mesoporosos, de acuerdo con la más reciente clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés, IUPAC). Particularmente, la isoterma de tipo IV(a) presentan un ciclo de histéresis debido a la condensación dentro de los poros de la muestra (Thommes et al., 2015). Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales de A y Z exhibieron lazos de histéresis de tipo H2(a), mientras que el material de T, presentó lazo de histéresis de tipo H4, el cual es una combinación de los bucles de histéresis I y II, y está asociado al llenado rápido de micromesoporos (Thommes et al., 2015). Por otra parte, se aprecia claramente en la **Figura 5**, las diferencias en los materiales sintetizados en cuanto a volumen adsorbido de N₂, lo cual indica que el material de A exhibirá mayor área superficial a diferencia de la T y Z.

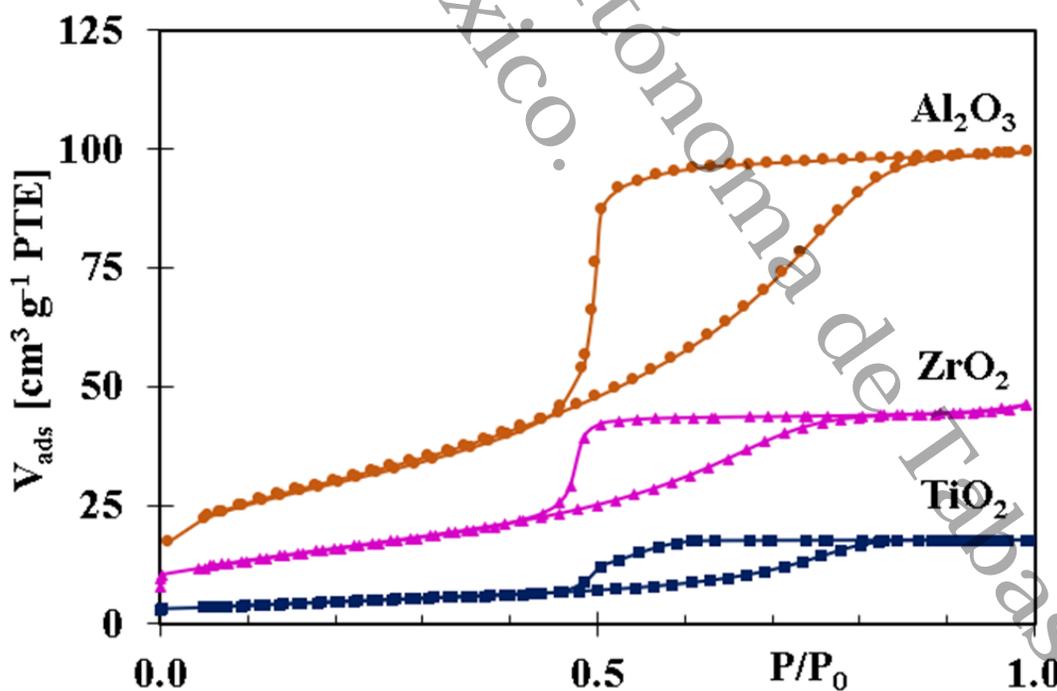


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los óxidos puros.

4.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros

En la **Figura 6** se presenta la distribución de tamaño promedio de poro de los óxidos puros de referencia obtenidas por el método de BJH, con la finalidad de obtener una mayor idea sobre la textura de los materiales.

Como se puede apreciar en la **Figura 6**, los materiales de A, T y Z presentaron distribuciones de tamaño de poro de tipo unimodal, centradas en 36.8 Å, 35.8 Å y 35 Å, respectivamente, que corresponden a materiales mesoporosos (20 Å-500 Å), el cual se puede corroborar en la **Tabla 5**. La muestra de T (**Figura 6B**), presentó una distribución que primera vista parecía unimodal, sin embargo, al analizarla con minuciosidad, se concluyó que exhibe dos tamaños de poro preferentes de aproximadamente 35.8 Å y 39 Å. En el caso del material de Z (**Figura 6C**), el valor de diámetro de poro promedio en 35 Å, presentado por el método BJH en la **Tabla 5** difiere con la distribución observada centrada en 60 Å. Lo anterior probablemente se debe a que presenta algunos poros de diámetros mayores que contribuyen al desplazamiento del valor promedio.

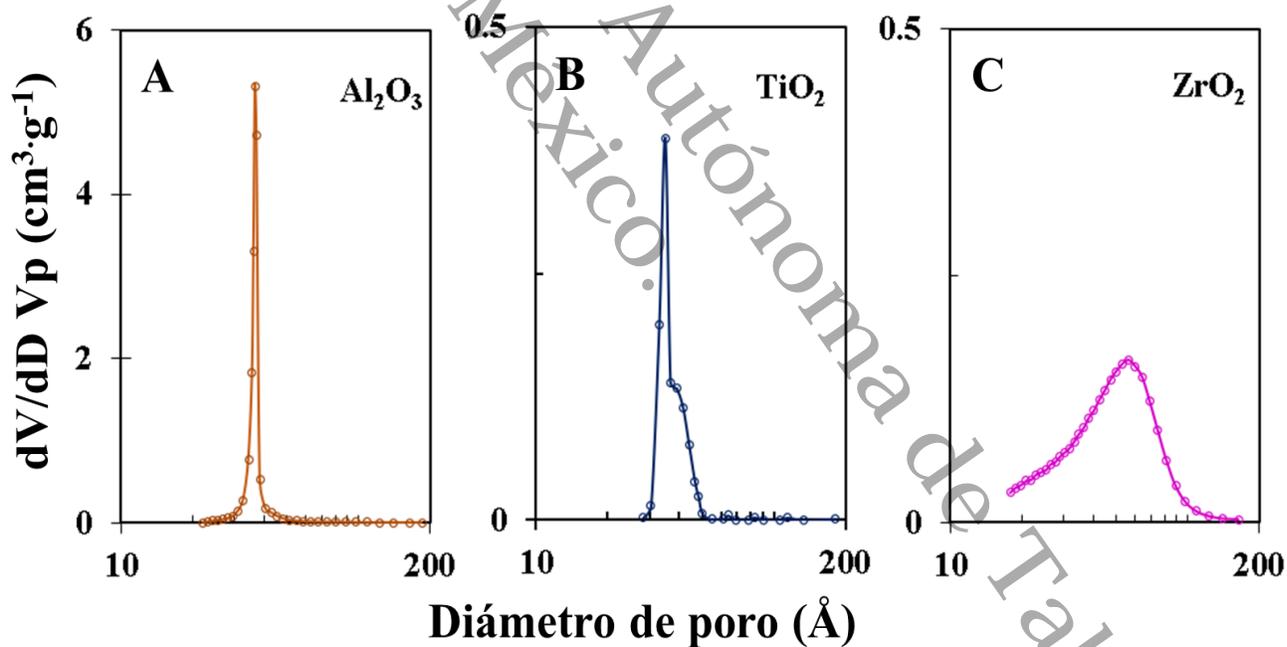


Figura 6. Distribución de tamaño promedio de poro de (A) Al₂O₃, (B) TiO₂ y (C) ZrO₂, obtenidos por el método BJH.

4.1.2.- DRX

Se realizó el análisis cristalográfico por DRX de los materiales de A, T y Z. Los perfiles de difracción de los materiales se presentan en la **Figura 7**. Se puede observar en la **Figura 7A** que el material de A resulto amorfo, es decir, no presento picos característicos de la ficha JCDPS 00-010-0425 correspondiente al espectro simulado de la γ - Al_2O_3 . En el caso del material de T presentado en la **Figura 7B**, se detectaron picos en 25.3° , 37.9° , 48.1° , 55.2° y 62.8° en 2θ , característicos de la fase Anatasa (JCDPS 01-073-1764) y 27.4° , 36.1° , 41.3° , 44.1° , 54.4° , 56.7° , 64.1° , 69.1° , 69.9° en 2θ , característicos de la fase Rutilo (JCDPS 01-087-0710), que corresponden a la familia de planos indexados en (101), (004), (200), (211), (204) y (110), (101), (111), (210), (211), (220), (310), (301), (112), respectivamente. Para el caso de la muestra de Z, la cual se presenta en la **Figura 7C**, se detectaron picos en 24.4° , 28.1° , 31.4° , 34.1° , 38.5° , 40.7° , 45.4° , 50.1° , 55.9° , 65.6° en 2θ característicos principalmente del sistema cristalino monoclinico (JCDPS 01-083-0942), correspondientes a la familia de planos (011), (-111), (111), (002), (021), (-211), (-202), (220), (130), (-302), (222).

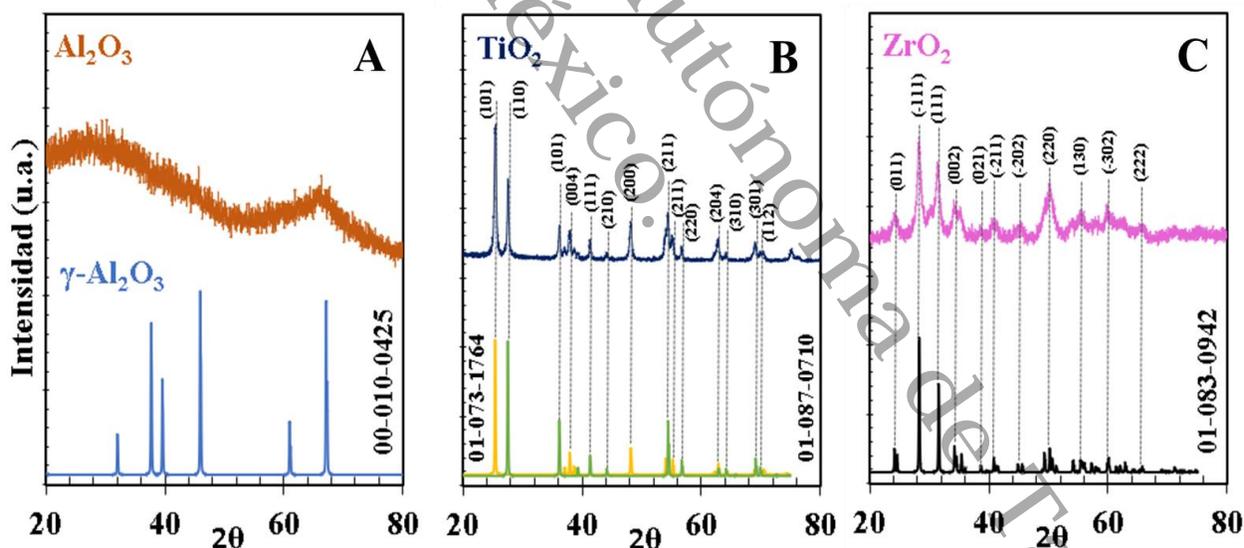


Figura 7. Difractogramas de rayos X de los soportes (A) Al_2O_3 , (B) TiO_2 (Anatasa y Rutilo) y (C) ZrO_2 (Monoclónica).

4.1.3.- UV-vis DRS

En la **Figura 8** se presentan los espectros de reflectancia difusa de los soportes simples de A, T y Z calculados a partir de la función de Kubelka-Munk [$F(\%R)$], la cual normalmente se utiliza para

observar la distribución de las especies en su zona de transferencia de carga con el oxígeno.

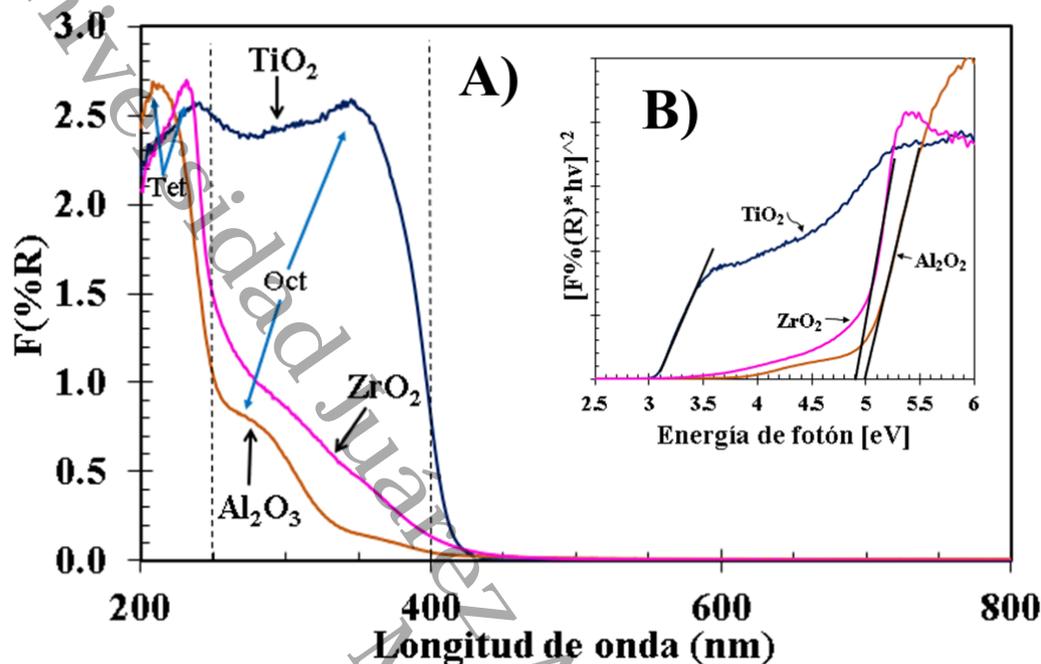


Figura 8. A) Espectros de reflectancia difusa obtenidos con la función de Kubelka-Munk y (B) E_B de los soportes Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

Tal y como se puede observar en la **Figura 8A**, todos los espectros exhibieron señales relacionadas con la transferencia de carga de metal-ligando (TCML) entre 200 nm y 400 nm. Esta zona se caracteriza por mostrar las absorciones relacionadas con las especies de coordinación tetraédrica y octaédrica. Normalmente, las especies tetraédricas aparecen entre 200 nm y 280 nm, mientras que el intervalo de especies octaédricas se presenta entre 290 nm y 400 nm. Estos intervalos para las especies han sido reportados especialmente para los soportes de óxido simple de Al_2O_3 y TiO_2 (Barrera et al., 2004; Díaz de León et al., 2018). Los materiales de A y T presentaron señales intensas con un máximo de 210 nm (Al^{3+}) y 240 nm (Ti^{2+}), respectivamente, la cual está asignada a sitios en coordinación tetraédrica. Así mismo los materiales de A y T, exhibieron señales de absorción en 280 (Al^{3+}) y 350 nm (Ti^{4+}), respectivamente, asignados a sitios aislados en coordinación octaédrica (Barrera et al., 2004). La muestra de Z presentó una señal intensa en 230 nm, la cual está asociada a una transferencia de carga de O^{2-} a Zr^{4+} (o existencia de enlaces Zr-O-Zr). El soporte de Z exhibió dos hombros de absorción, el primero claramente



ubicado en la región de 200 nm a 250 nm y el segundo como una cola de absorción en la región de 250 nm y 400 nm. Las diferencias en la absorción de la muestra de Z probablemente se deban a la composición de la fase monoclinica preferida, resultado que coincide con los discutido por DRX (Gutiérrez-Alejandre et al., 1998).

Para calcular la energía de borde (E_B) de los soportes, se utilizaron los valores obtenidos por la función de Kubelka-Munk (KM), para la construcción de un gráfico de Tauc. Es importante mencionar que, la función de KM está definida como la energía necesaria para trasladar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Con la intersección de una línea de tendencia en una sección recta se puede determinar la E_B . En la **Figura 8B** se observa el tratamiento de la reflectancia difusa y la extrapolación de las líneas de tendencia. La obtención de las E_B de los materiales ocurre en la intersección del eje y la extrapolación. Así mismo, en la **Figura 8B** se muestra la gráfica obtenida para los soportes A, T y Z. Como se puede apreciar el soporte que presento un mayor valor de energía de borde calculado con 5 eV fue la A, y el de menor energía de borde fue la T con 3.05 eV. Mientras la Z presento un valor de 4.9 eV.

4.2.- Propiedades de los óxidos mixtos AT y su modificación con P123 y L64: Efecto del surfactante

4.2.1.- Fisisorción de N_2

4.2.1.1.- Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes de oxido mixto AT y su modificación con surfactante P123 y L64, fueron estudiados mediante la técnica de Fisisorción de N_2 y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 6**. Es posible observar en la **Tabla 6**, los cambios en las propiedades texturales de los óxidos mixtos en relación con los óxidos individuales descritos en la sección 4.1.1.1. Así mismo, se aprecia que los resultados de área superficial de los óxidos mixtos de AT siguen un crecimiento lineal al agregar mayor cantidad de surfactante en la etapa de síntesis. Los resultados encontrados para todos los materiales en cuanto al área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, van desde $172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $463 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $0.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y 29.4 \AA a 40.5 \AA , respectivamente.

El valor máximo de área superficial para los óxidos mixtos de AT, lo presento la muestra AT-L3 ($463 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mientras que el valor mínimo lo exhibió la muestra de AT sin adición de surfactante ($172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A continuación, se muestra la tendencia observada para el área superficial de los materiales estudiados: $\text{AT-L3} > \text{AT-L2} > \text{AT-P3} > \text{AT-P2} > \text{AT-L1} > \text{AT-P1} > \text{AT}$.

La variación en las propiedades texturales observadas en la **Tabla 6** podría asociarse a una dispersión efectiva y uniforme de los precursores metálicos durante el proceso de síntesis sol-gel, promovida por la presencia de diversos surfactantes en proporciones variables en masa. De acuerdo con la literatura los surfactantes inducen cambios en la red porosa de los materiales, así mismo, la interacción entre los bloques PEO y PPO con los centros metálicos de los precursores influye en la estructura porosa y en las características texturales del soporte (Galo et al., 2000).

Un análisis a las propiedades texturales antes descritas apunta a posibles tendencias utilizando diferentes tensoactivos y la cantidad de masa añadida durante la síntesis (Díaz de León et al., 2014).

Tabla 6. Propiedades texturales de los óxidos mixtos AT y su modificación con P123 y L64.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)
AT	172	0.12	29.4
AT-P1	438	0.46	35.0
AT-P2	452	0.59	40.5
AT-P3	455	0.58	39.3
AT-L1	451	0.47	33.2
AT-L2	458	0.57	37.5
AT-L3	463	0.62	39.3

4.2.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N_2

En la **Figura 9** y **10** se presentan las isotermas de adsorción-desorción obtenidas por Fisorción de N_2 de los materiales AT y las series de AT-Py y AT-Ly. Con base a la más reciente clasificación IUPAC, se observa que todos los materiales exhibieron isotermas de adsorción-desorción con perfiles similares de tipo IV(a) la cual es característica de materiales mesoporosos (Thommes et al., 2015). Con respecto a los ciclos de histéresis presentes en las isotermas son distintos, por ejemplo, para el caso de los materiales de AT, AT-P1 y AT-L1, mostraron lazos de histéresis tipo

H2(a) que está relacionado a un posible bloqueo de sus poros, mientras que los materiales de AT-P2, AT-P3, AT-L2 y AT-L3 mostraron lazos de histéresis tipo H5, mismos que están relacionados con mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados como en una plantilla hexagonal obstruida.

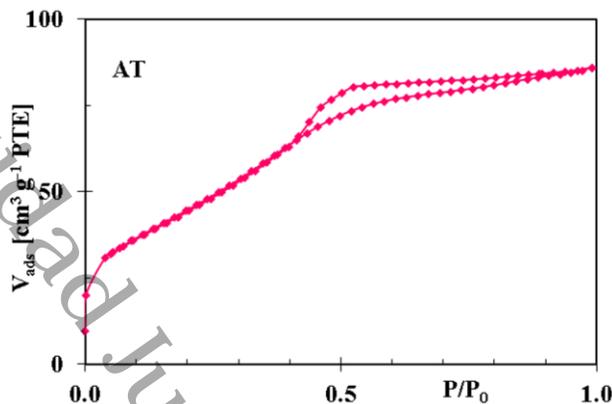


Figura 9. Isotherma de adsorción-desorción de N₂, de la muestra AT.

Por otra parte, se aprecia claramente en las isotermas de adsorción-desorción de N₂ que la muestra de AT presenta diferencia significativa en comparación con las muestras de las series AT-Py y AT-Ly en cuanto a volumen adsorbido de N₂, lo que indica que el material de AT exhibirá una menor área superficial, lo cual se puede corroborar en la **Tabla 6**.

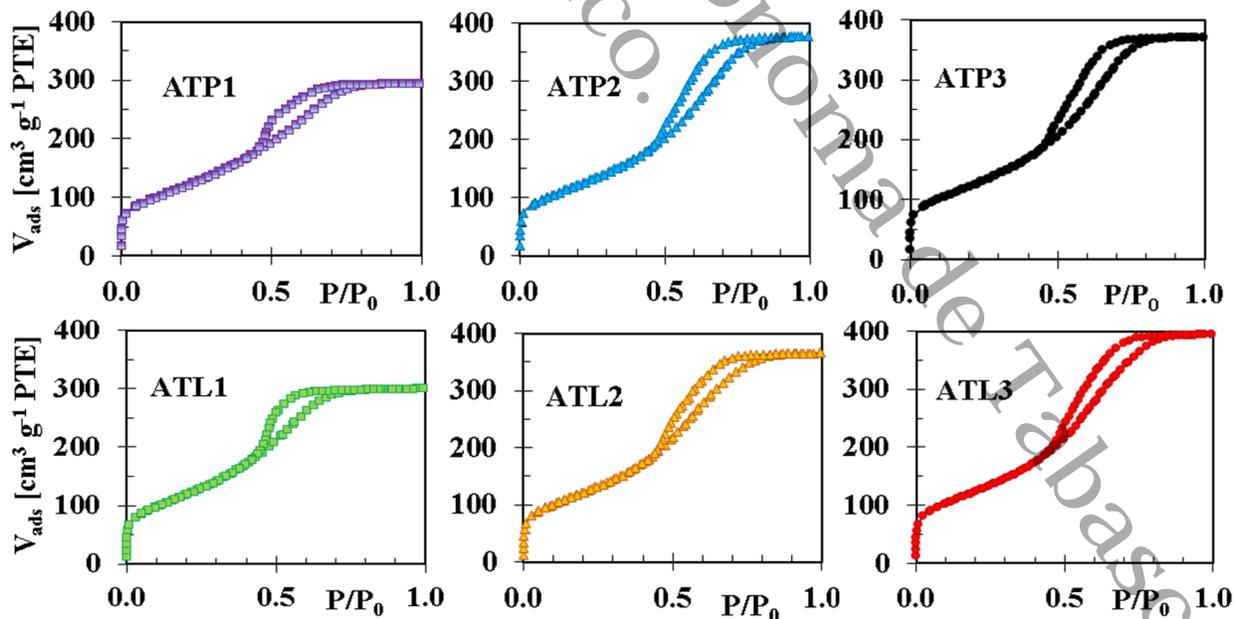


Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de N₂, de los óxidos mixtos de la serie AT-Py y AT-Ly.

En la **Figura 10** se puede observar que todas las isotermas mostraron que la condensación capilar se produce a presiones relativas (P/P_0) aproximadamente en 0.47 para las muestras AT-Py y 0.44 para las muestras de AT-Ly. Esto indica que los materiales con surfactante L64 presentan un ligero aumento de volumen de poro en comparación con las muestras con P123.

4.2.13.-Distribución de tamaño promedio de poros

Con la finalidad de obtener más información acerca de la textura de los materiales, en la **Figura 11** y **12** se presenta la distribución de tamaño promedio de poro de los materiales AT y las series de AT-Py y AT-Ly obtenidas por el método de BJH.

Como se puede apreciar la muestra AT presenta una distribución de poro amplia centrada en aprox. 35 Å (ver **Figura 11**). Para los soportes sintetizados con surfactante, AT-P2, AT-P3 y AT-L3, la distribución de poro es más amplia con presencia de poros de mayor tamaño, pero sus máximos se encuentran en aprox. en 36 Å. Por otro lado, las distribuciones de los soportes de AT-P1, AT-L1 y AT-L2 exhiben una distribución unimodal claramente definida y centrada en 37 Å, 35.5 Å y 34.8 Å, respectivamente (ver **Figura 12**).

A diferencia de los óxidos simples (A y T) y óxido mixto AT, los soportes de las series de AT-Py y AT-Ly, resultaron con mejores propiedades texturales. Este resultado es atribuido al efecto de añadir surfactante durante su preparación. Se observó que el aumento del área superficial fue de 180% comparándolo con una alúmina comercial ($250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) por ejemplo. Todos los materiales de la serie AT-Py y AT-Ly exhibieron áreas aprox. de $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y tamaños de poros superiores a 35 Å.

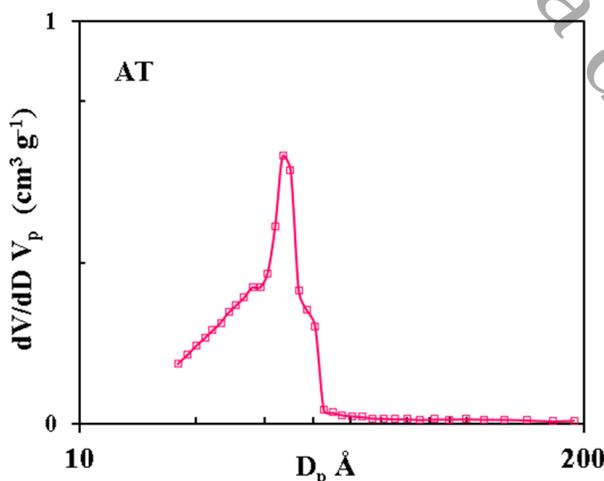


Figura 11. Distribución de tamaño promedio de poro del soporte AT.

Por lo anterior y de acuerdo con la literatura los materiales sintetizados con surfactante presentaron propiedades texturales adecuadas para ser usados como soporte, siendo los materiales AT-P3 y AT-L3 los mejores exponentes de propiedades idóneas como soporte para catalizadores de HDS.

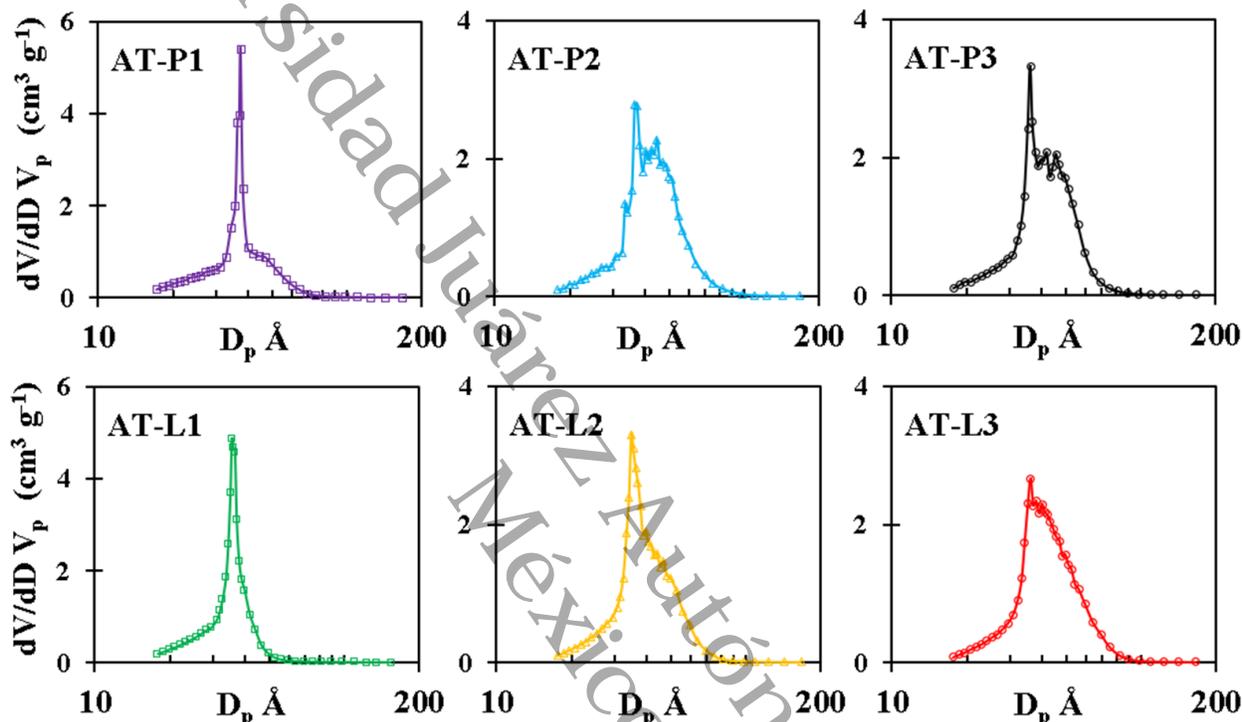


Figura 12. Distribución de tamaño promedio de poro obtenida por el método BJH.

4.2.2.- DRX

Se realizó el análisis cristalográfico de los soportes. Los perfiles de DRX de los materiales AT, AT-P2, AT-P3, AT-L2 y AT-L3, se presentan en la **Figura 13**. De manera general, se puede observar que todos los materiales sintetizados exhibieron un comportamiento amorfo. Los resultados obtenidos indican que las partículas presentes de alúmina o titania, en las muestras son menores al límite de detección de la técnica o que debido a la técnica de sol-gel y los cuidados pertinentes al sintetizar las muestras se logró la obtención de una solución sólida en cada uno de los soportes, propiciando la interacción Al-O-Ti. Es evidente observar que al compararlos con la muestra de referencia AT, a nivel estructural no se aprecian cambios significativos al añadirles surfactantes. Resultados similares fueron encontrados por *Díaz de León y cols.*, al emplear surfactantes de tipo tribloque (L64, F68, P123) en materiales de AT (*Díaz de León et al.*, 2021).

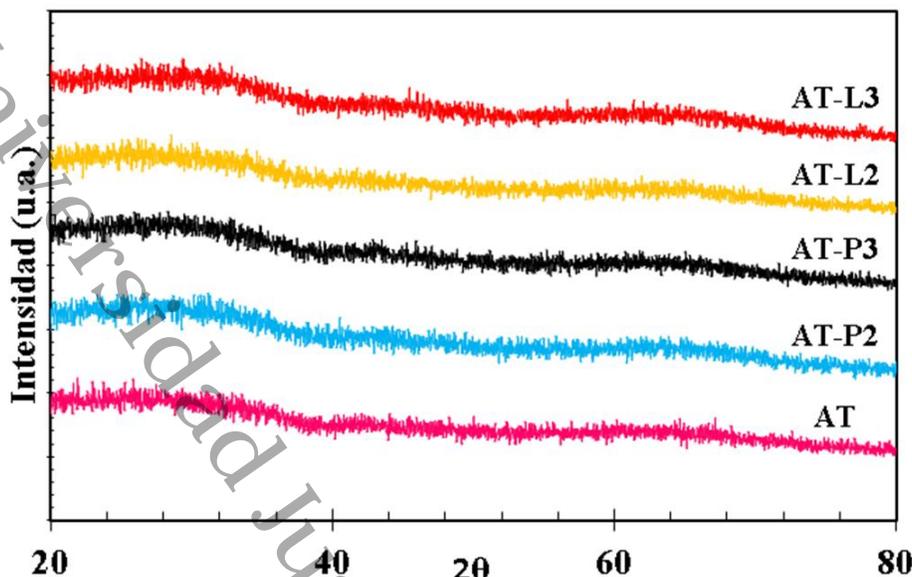


Figura 13. Difractogramas de rayos X de los soportes AT y las series AT-Py y AT-Ly.

4.2.3.- UV-vis DRS

Los espectros de UV-vis DRS para los soportes de AT y las series AT-Pz y AT-Lz, se presentan en la **Figura 14**. Los materiales se analizaron entre 200 nm y 800 nm para la obtención de sus propiedades electrónicas. La **Figura 14** muestra los datos de F(%R) graficada en función de la longitud de onda (λ) así como su transformación energética (B). Se puede apreciar que todos los espectros sintetizados con surfactante P123 y L64 son similares, a diferencia del material AT que presente una menor intensidad. Según la literatura los óxidos mixtos binarios (AT) y los óxidos individuales de A y T, como ya se mencionó en la sección 4.1.3, normalmente presentan contribuciones de especies tetraédricas y octaédricas, las cuales se presentan de 200 nm a 250 nm y de 250 nm a 400 nm, respectivamente (Cruz-Perez et al., 2011). En ese sentido se puede observar que las muestras presentan bandas más intensas de absorción de energía en la zona referida a las especies octaédricas (≈ 310 nm) en comparación con las especies tetraédricas (≈ 250 nm). Es importante mencionar que las especies octaédricas son las responsables de la transferencia de carga. La ausencia de la banda centrada en 360 nm que se observa en el espectro del T indica que los materiales de óxidos mixtos exhiben especies con un tamaño más reducido, lo cual podría facilitar la interacción entre sus componentes (Al-O-Ti).

Para el cálculo de las E_B de los materiales sintetizados se tomaron en cuenta las consideraciones descritas en la sección 4.1.3. Con base en lo anterior se pudo comprobar que todos

los materiales sintetizados son semiconductores ya que sus valores de E_B se encuentran en un intervalo de 3.4 eV - 3.5 eV (ver **Figura 14B**).

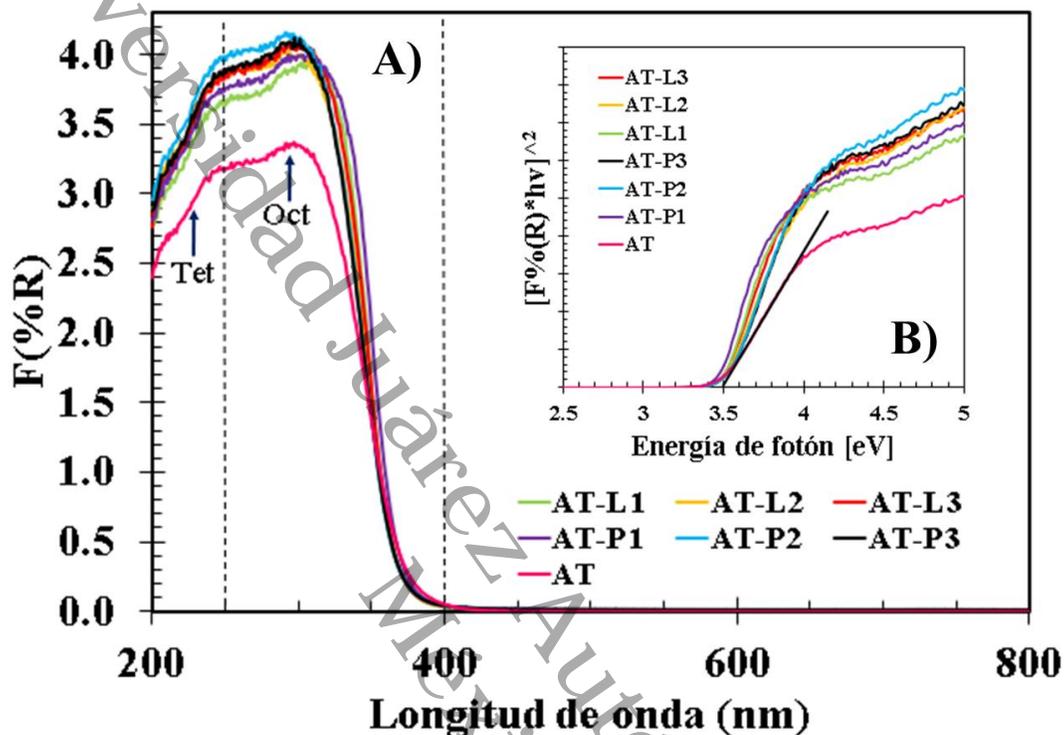


Figura 14. A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E_B de los materiales AT y las series AT-Py y AT-Ly.

4.3.- Propiedades de los óxidos mixtos ZT y su modificación con P123 y L64: Efecto del surfactante

4.3.1.- Fisisorción de N_2

4.3.1.1.- Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes fueron estudiadas mediante la técnica de Fisisorción de N_2 y los resultados obtenidos se muestra en la **Tabla 7**.

Como se puede observar en la **Tabla 7**, es notorio los cambios en las propiedades texturales de los óxidos mixtos en relación con los óxidos individuales descritos en la sección 4.1.1.1. Así mismo, se aprecia que los resultados de área superficial de los óxidos mixtos de ZT, siguen una

tendencia lineal al agregar mayor cantidad de surfactante en la etapa de síntesis. Los resultados encontrados para todos los materiales en cuanto a área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, van desde $235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y 30.6 \AA a 36.2 \AA , respectivamente.

El valor máximo de área superficial para los óxidos mixtos de ZT, lo presento la muestra ZT-P3 ($268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mientras que el valor mínimo lo exhibió la muestra de ZT sin adición de surfactante ($235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A continuación, se muestra la tendencia observada para el área superficial de los materiales estudiados: $\text{ZT-P3} > \text{ZT-L3} > \text{ZT-L2} > \text{ZT-L1} > \text{ZT-P2} > \text{ZT-P1} > \text{ZT}$.

Con base a las áreas superficiales observadas en la **Tabla 7** de las muestras preparadas, todo apunta a un posible crecimiento lineal, al utilizar surfactantes de tipo tribloque (Díaz de León et al., 2014).

Tabla 7. Propiedades texturales de los óxidos mixtos ZT y su modificación con P123 y L64.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vp ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Dp (\AA)
ZT	235	0.20	30.6
ZT-P1	237	0.26	36.2
ZT-P2	246	0.26	35.4
ZT-P3	268	0.27	34.0
ZT-L1	247	0.24	33.6
ZT-L2	254	0.26	34.0
ZT-L3	264	0.26	33.0

4.3.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N_2

En la **Figura 15** y **16** se presentan las isotermas de adsorción-desorción obtenidas por Fisisorción de N_2 de los materiales ZT y las series de ZT-Py y ZT-Ly. De acuerdo con la más reciente clasificación IUPAC, se observa que todos los materiales exhibieron isotermas de adsorción-desorción con perfiles similares de tipo IV(a) la cual es característica de materiales mesoporosos (Thommes et al., 2015). En lo que se refiere a los ciclos de histéresis, todos los materiales presentaron un tipo de histéresis H2(a) el cual está relacionado a un posible bloqueo de sus poros, a excepción del soporte ZT, que mostró un lazo de histéresis de tipo H5 mismo que está relacionado con mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados como en una plantilla hexagonal obstruida.

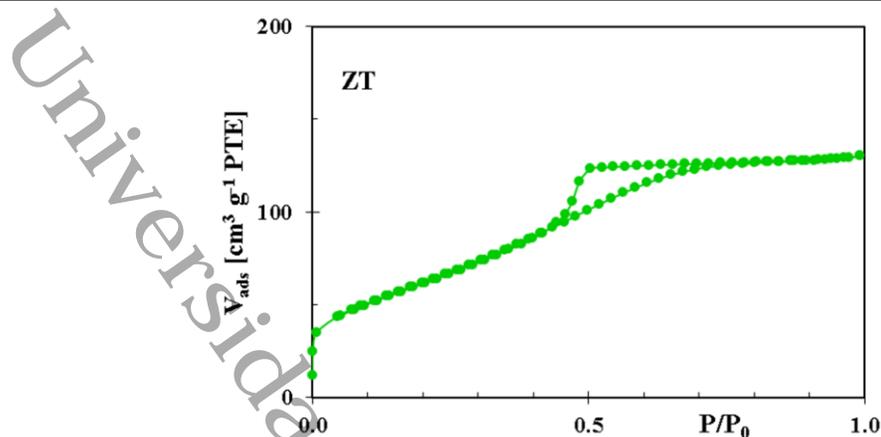


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de N₂, de óxido mixto binario ZT.

Aún es relevante destacar que es evidente en las isothermas de adsorción-desorción de N₂ que la muestra de ZT exhibe una variación significativa en comparación con las muestras de las series ZT-Py y ZT-Ly en términos del volumen de N₂ adsorbido. Esto sugiere que el material de ZT tiene una menor área superficial, aspecto que puede confirmarse al consultar la **Tabla 6**.

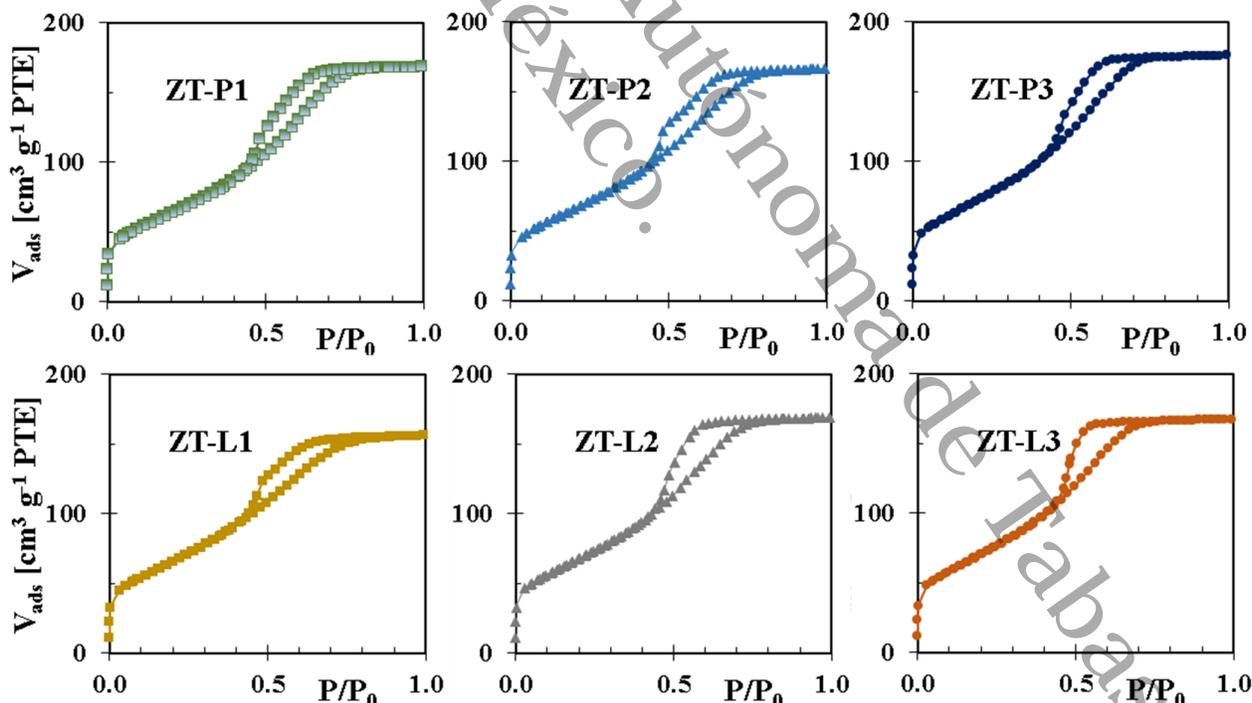


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de N₂, de los óxidos mixtos de las series ZT-Py y ZT-Ly.

4.3.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros

En la **Figura 17** y **18** se presentan la distribución de tamaño promedio de poro de los materiales ZT y las series de ZT-Py y ZT-Ly obtenidas por el método de BJH.

Todas las muestras exhibieron distribuciones de tamaño de poro de tipo unimodal centradas entre 30 y 40 Å, que corresponden a materiales mesoporosos (20 Å -500 Å, clasificación IUPAC).

Como se puede apreciar la muestra ZT presenta una distribución de poro amplia centrada en aprox. 35 Å (**Figura 17**). Para los soportes sintetizados con surfactante, ZT-L2, ZT-L3 y ZT-P3, la distribución de poro es más amplia con presencia de poros de mayor tamaño, pero sus máximos se encuentran en aprox. en 36 Å.

A diferencia de los óxidos simples (Z y T) y óxido mixto ZT, los soportes de las series de ZT-Py y ZT-Ly, resultaron con mejores propiedades texturales. Este resultado es atribuido al efecto de añadir surfactante durante su preparación. Todos los materiales de la serie ZT-Py y ZT-Ly exhibieron áreas aprox. de 240 m²·g⁻¹ y tamaños de poros superiores a 33 Å.

Por lo anterior y de acuerdo con la literatura los materiales sintetizados con surfactante presentaron propiedades texturales adecuadas para para ser usados como soporte, siendo los materiales ZT-P3 y ZT-L3 los mejores exponentes de propiedades idóneas como soporte para catalizadores de HDS.

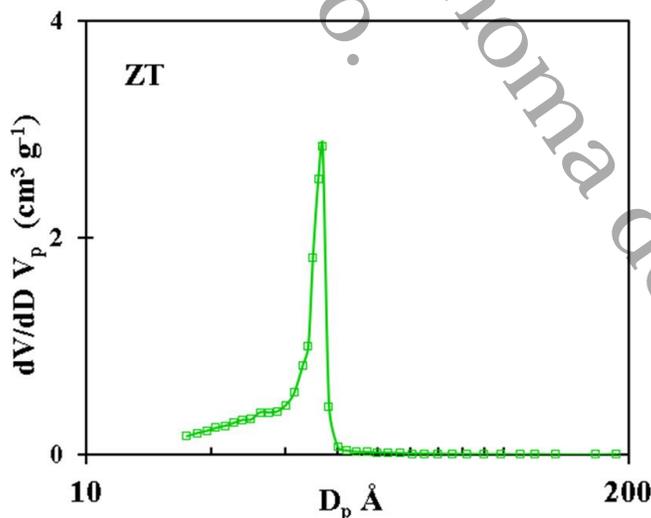


Figura 17. Distribución de tamaño promedio de poro del soporte ZT, obtenido por el método BJH.

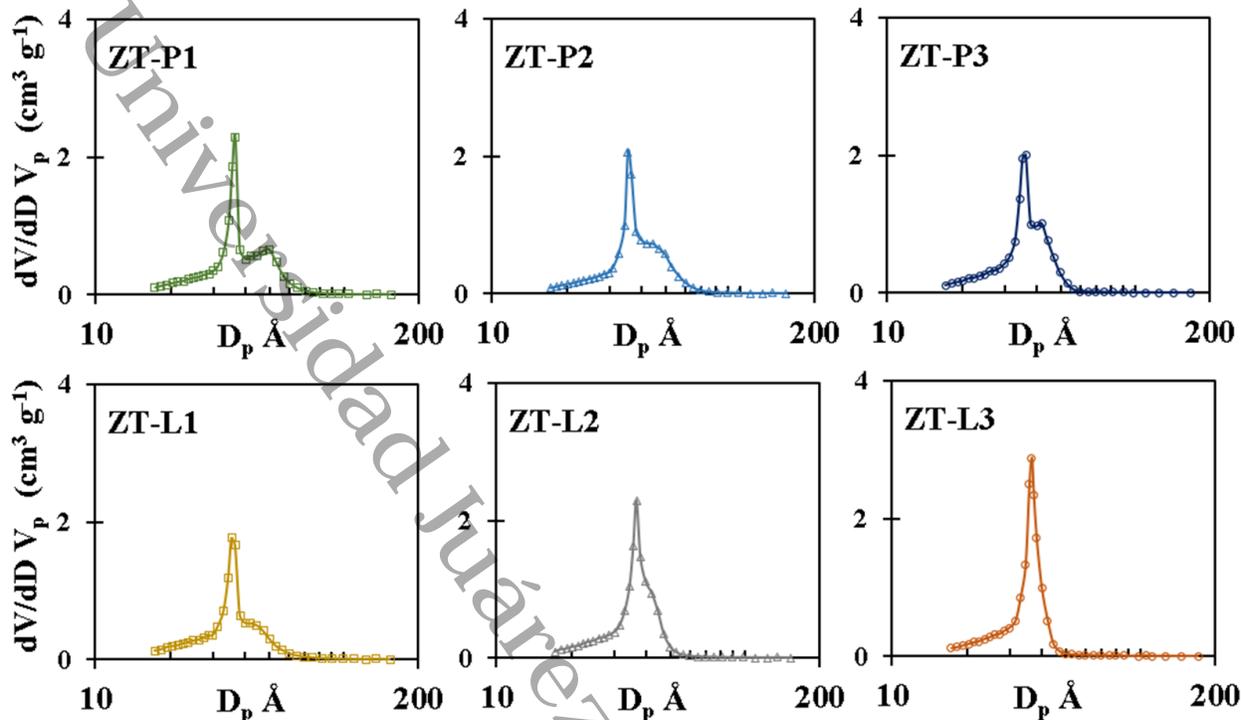


Figura 18. Distribución de tamaño promedio de poro de los materiales de las series ZT-Py y ZT-Ly obtenidas por el método BJH.

4.3.2.- DRX

En la **Figura 19** se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los materiales sintetizados de ZT, así como a aquellos modificados con surfactante (P123 y L64), todos los cuales han sido sometidos a un proceso de calcinación a 500 °C. Se puede observar que todos los materiales exhibieron el mismo comportamiento y no hay evidencia de fases cristalinas características del TiO₂ o ZrO₂ en intervalo 2θ (20° a 80°). Sin embargo, en el intervalo en 2θ (26.5° a 37.3°) se aprecia un pico ancho, que según la literatura corresponde a la fase mixta ZrO₂-TiO₂. La ausencia de cristalinidad en las muestras se puede explicar asumiendo dos posibles escenarios. El primero es que los cristales de las posibles fases son menores al límite de detección de la técnica (5 nm). El segundo este asociado a la formación de un óxido mixto, propiciado que en el empaquetamiento de la red se formen enlaces Zr-O-Ti. Trabajos de investigación similares atribuyen esta falta de cristalinidad a la formación de una solución sólida cuando las relaciones atómicas son cercanas a uno, lo que resulta una concordancia con nuestros resultados (Barrera et al., 2004, 2006; Chaudhary et al., n.d.; Maity et al., 2001). Finalmente, el uso de distintos surfactantes, así como la cantidad en gramos añadidos durante la síntesis de los materiales ZT,

estos no generaron algún cambio estructural en los materiales.

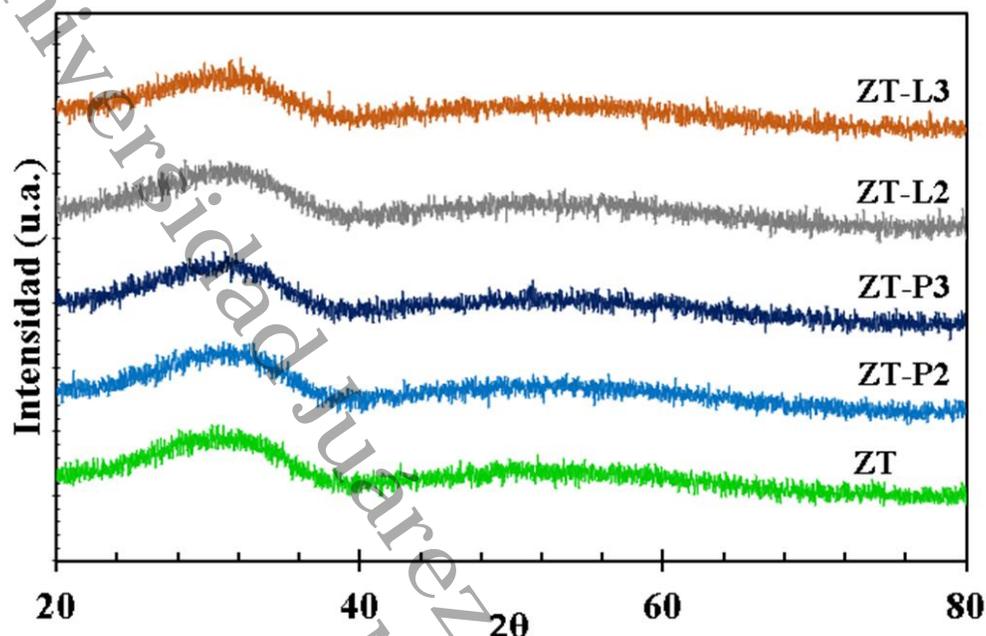


Figura 19. Difractogramas de rayos X del soporte ZT y las series ZT-Py y ZT-Ly.

4.3.3.- UV-vis DRS

Para la obtención de las propiedades electrónicas de los materiales sintetizados, estos fueron analizados entre 200 nm y 800 nm. La **Figura 20** muestra los datos de $F(\%R)$ graficada en función de la longitud de onda (λ), así como su transformación energética (B). Se puede observar que los espectros para los 7 soportes presentan cierta similitud, sin embargo, la muestra ZT presento una ligera menor intensidad. En los espectros obtenidos de los materiales mixtos de ZT se detectaron dos bandas de absorción. La primera ubicada entre 200 nm y 280 nm y la segunda de 290 nm a 400 nm. Sorpresivamente, estos espectros guardan una similitud a lo exhibido y discutido para la muestra T, descrito en la sección 4.1.3. lo que indica que las transiciones predominantes van de O^{2-} a Ti^{4+} . Así mismo la diferencia en la intensidad de las bandas en algunas zonas, puede atribuirse a bandas características de los óxidos simples de T y Z.

Para el cálculo de las E_B de los soportes sintetizados se tomaron las consideraciones descritas en la sección 4.1.3. Con base en lo anterior se pudo comprobar que todos los materiales sintetizados son semiconductores ya que sus valores de E_B se encuentran en un intervalo de 3.46 eV - 3.52 eV (ver **Figura 20B**).

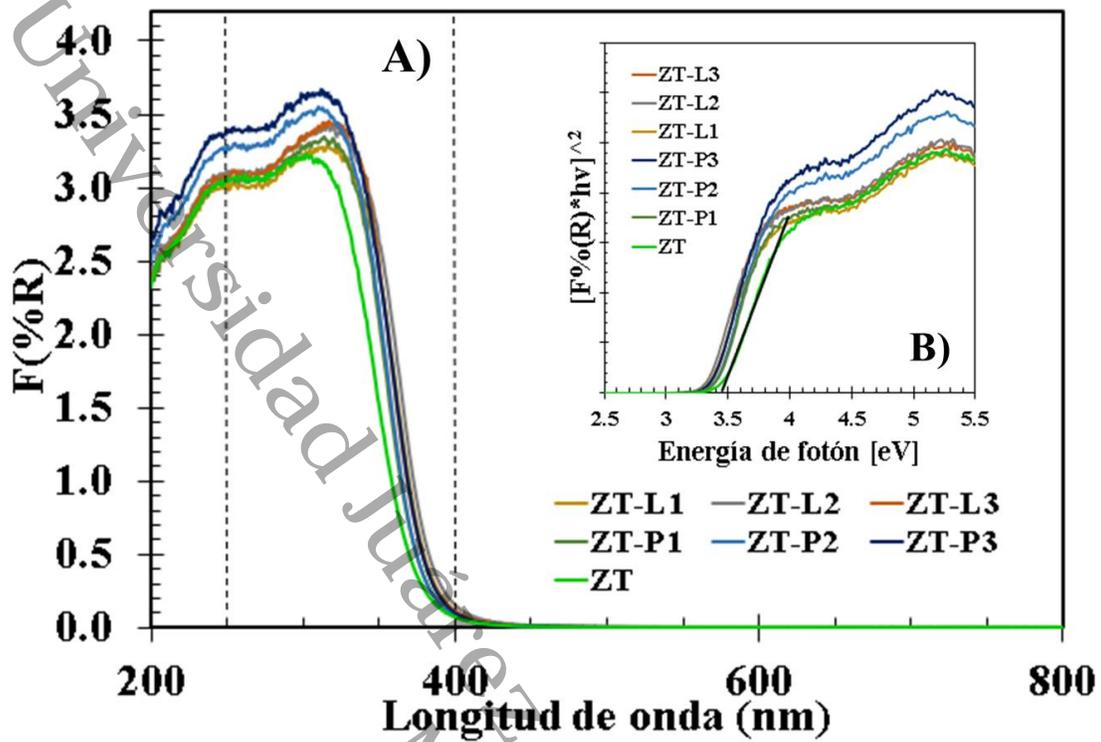


Figura 20. A) Espectros de reflectancia difusa tratada con Kubelka-Munk y (B) E_B de los materiales ZT y las series ZT-Py y ZT-Ly.



Conclusiones del capítulo: Efecto de los surfactantes

Con relación al capítulo abordado se presentan a continuación algunos puntos significativos:

- El uso de surfactantes (P123 y L64) durante la síntesis de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (A) y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (ZT) mejoro significativamente las propiedades texturales de los soportes. En particular, se observó un aumento considerable en el área superficial y en el volumen de poro, lo que resulta beneficioso para su aplicación como soportes catalíticos.

- Los resultados de la caracterización indican que el uso de surfactantes favorece una mayor dispersión de las fases activas en los catalizadores. Esto es crucial para mejorar la actividad catalítica en procesos como la HDS, debido a la mayor accesibilidad de los sitios activos.

- Los difractogramas de rayos X mostraron que los materiales de oxido mixtos exhibieron n comportamiento amorfo, lo que sugiere la formación de una solución solida entre Al-O-Ti y Zr-O-Ti, sin la presencia de fases cristalinas detectables. Esto contribuye a una mejor estabilidad estructural y propiedades catalíticas.

- El análisis de UV-vis revelo la presencia de especies tetraédricas y octaédricas bien distribuidas en los soportes, lo que indica una adecuada interacción entre los metales y los óxidos mixtos. demás, los valores de energía de borde (EB) calculados confirman que lo materiales sintetizados son semiconductores, lo que puede influir positivamente en su comportamiento catalítico.

- Las técnicas de caracterización confirmaron que los materiales presentan diferentes propiedades texturales, electrónicas y estructurales debido a la incorporación del surfactante y galio durante la síntesis de los soportes.



Capítulo V

Resultados: Efecto del Ga en los materiales AT, AT-P3, AT-L3, ZT, ZT-P3 y ZT-L3



En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales AT, AT-P3, AT-L3, ZT, ZT-P3 y ZT-L3 impregnados con 2.4% de Ga y calcinados a 450 °C. Para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los soportes sintetizados, se realizaron análisis por medio de las técnicas de Fisorción de N₂, DRX, UV-vis DRS, PZ y TPD-NH₃.

5.1.- Propiedades de los óxidos mixtos de AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

5.1.1.- Fisorción de N₂

5.1.1.1.- Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga impregnados con 2.4% de Ga fueron estudiados mediante la técnica de Fisorción de N₂, en la **Tabla 8** se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 8. Propiedades texturales de los soportes impregnados con Ga

Muestra	% Ga	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _p (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p (Å)
AT-Ga	2.4	91	0.10	38.9
AT-P3-Ga		307	0.49	46.1
AT-L3-Ga		340	0.54	45.9
ZT-Ga		219	0.20	31.5
ZT-P3-Ga		229	0.26	35.7
ZT-L3-Ga		239	0.26	34.7

El área superficial mostrada por los materiales sintetizados con surfactante e impregnados con Ga para el sistema Al₂O₃-TiO₂ de manera general es superior a los 300 m²·g⁻¹, mientras que el mismo sistema sin el uso de surfactante resultó con 91 m²·g⁻¹. Después de la adición de Ga el material AT-P3-Ga resultó con 307 m²·g⁻¹ mientras que el de AT-L3-Ga exhibió 340 m²·g⁻¹. Así mismo en la **Tabla 8** podemos observar que el área específica de AT-Ga disminuyó alrededor de 47% debido a la presencia de Ga en comparación con la muestra AT libre de Ga. En el caso de las muestras AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, disminuyeron un 32% y un 27%, respectivamente, con respecto



a sus homólogas libres de Ga (AT-P3 y AT-L3).

El volumen de poro y tamaño promedio de poro del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mostraron diferentes comportamientos, tal es el caso del material AT-L3-Ga que exhibió el mayor volumen de poro con $0.54 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y diámetro de poro de 45.9 \AA . Los materiales AT-P3-Ga y AT-Ga presentaron volúmenes de poro de $0.49 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y $0.10 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y tamaños de poro de 46.1 \AA y 38.9 \AA . Es decir, el volumen de los poros sólo disminuyó alrededor de un 15% en todas las series AT-x-Ga, mientras que el diámetro medio de los poros aumentó alrededor de un 32% en la muestra AT-Ga y un 17% en las muestras AT-P3-Ga y AT-L3-Ga. Todas las muestras modificaron su área debido a la inclusión de Ga. Por último, los valores del volumen de poros (V_p) demostraron que AT-L3-Ga sigue teniendo el valor mayor entre los materiales.

De igual manera en la **Tabla 8**, se presentan los resultados de las propiedades texturales de los materiales pertenecientes al sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Todos los materiales impregnados con Ga exhibieron áreas superficiales superiores a los $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Así mismo se puede observar que las propiedades texturales de los materiales muestran diferencias significativas al utilizar distintos surfactantes, teniendo una variación en el área superficial, volumen y diámetro de poro, que van desde $219 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $239 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $0.20 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ a $0.26 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 31.5 \AA a 34.7 \AA .

El valor máximo de área superficial lo presentó la muestra ZT-L3-Ga ($239 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que la muestra de ZT-Ga mostró el valor mínimo con $219 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

El comportamiento de los materiales descritos en este apartado respecto a los soportes libres de aditivo puede estar relacionado con la migración de la fase metálica (Ga) hacia los poros del soporte probablemente por la formación de microporos inducidos durante el proceso de impregnación con el aditivo, lo cual provoca cambios en el volumen de sus poros, así como disminución de las áreas superficiales (Puello-Polo et al., 2020).

5.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N_2

En la **Figura 21** se presentan las isotermas de adsorción-desorción obtenidas por la técnica de Fisisorción de N_2 de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

Con base a la más reciente clasificación IUPAC, se observa que todos los materiales exhibieron isotermas de adsorción-desorción con perfiles similares de tipo IV con lazos de histéresis de tipo H1 (Thommes et al., 2015). Estas isotermas son características de materiales

mesoporosos con una distribución de poro uniforme. En el caso del soporte AT-Ga de acuerdo con su comportamiento de histéresis, el material podría presentar una doble distribución de poro.

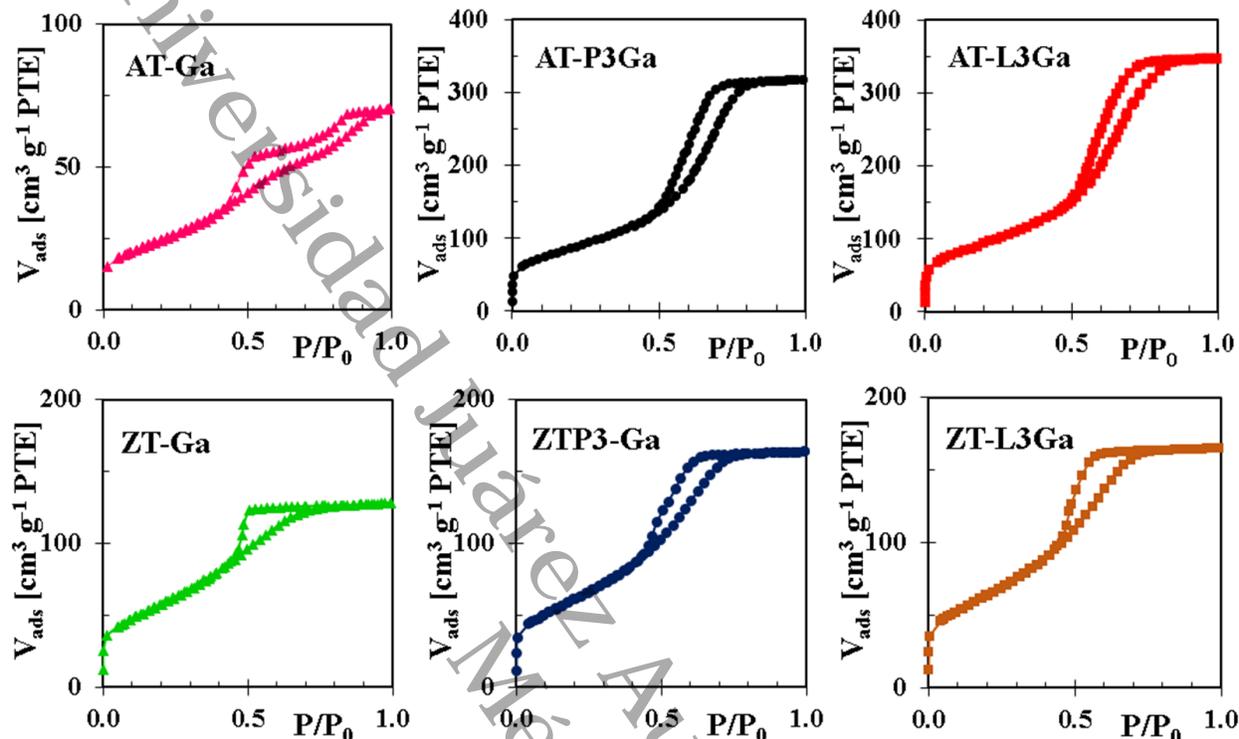


Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

5.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros

En la **Figura 22** se presentan las distribuciones de poro obtenidas por el método BJH de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

Todos los soportes presentaron distribuciones de tamaño de poro de tipo unimodal centradas entre 35 Å y 45 Å, que corresponden a materiales de tipo mesoporosos (20 Å – 500 Å). En el caso de los soportes del sistema Al₂O₃-TiO₂, la distribución relativa para la muestra AT-Ga mostraron una distribución de picos unimodal; el valor máximo resultó a 39 Å, aunque es posible observar otro pequeño hombro en torno a 100 Å. Las muestras sintetizadas utilizando tensioactivos presentaron el mismo perfil de distribución unimodal. Sin embargo, el valor máximo observado para AT-L3-Ga y AT-P3-Ga resultó en 46 Å para ambas muestras (Ver **Figura 22**).

Por otro lado, en el caso de las muestras pertenecientes al sistema ZrO₂-TiO₂, en su distribución de poro la muestra ZT-Ga mostró un pico a 31.5 Å, sin un hombro perceptible de dimensiones mayores. Para la muestra ZT-P3-Ga se observó una distribución bimodal, con un

primer pico intenso a 31.5 Å y el segundo a 50 Å, este último con baja intensidad. Perfiles similares para materiales con composiciones comparables se han descrito anteriormente (Maity et al., 2001; Thommes et al., 2015).

Los resultados obtenidos por Fisisorción de N₂, muestran que los óxidos mixtos tanto del sistema Al₂O₃-TiO₂ y ZrO₂-TiO₂, sintetizados en este proyecto de investigación, exhiben características idóneas de materiales mesoporosos con valores de áreas superficiales adecuados para su uso como soportes de catalizadores para reacciones de HDS.

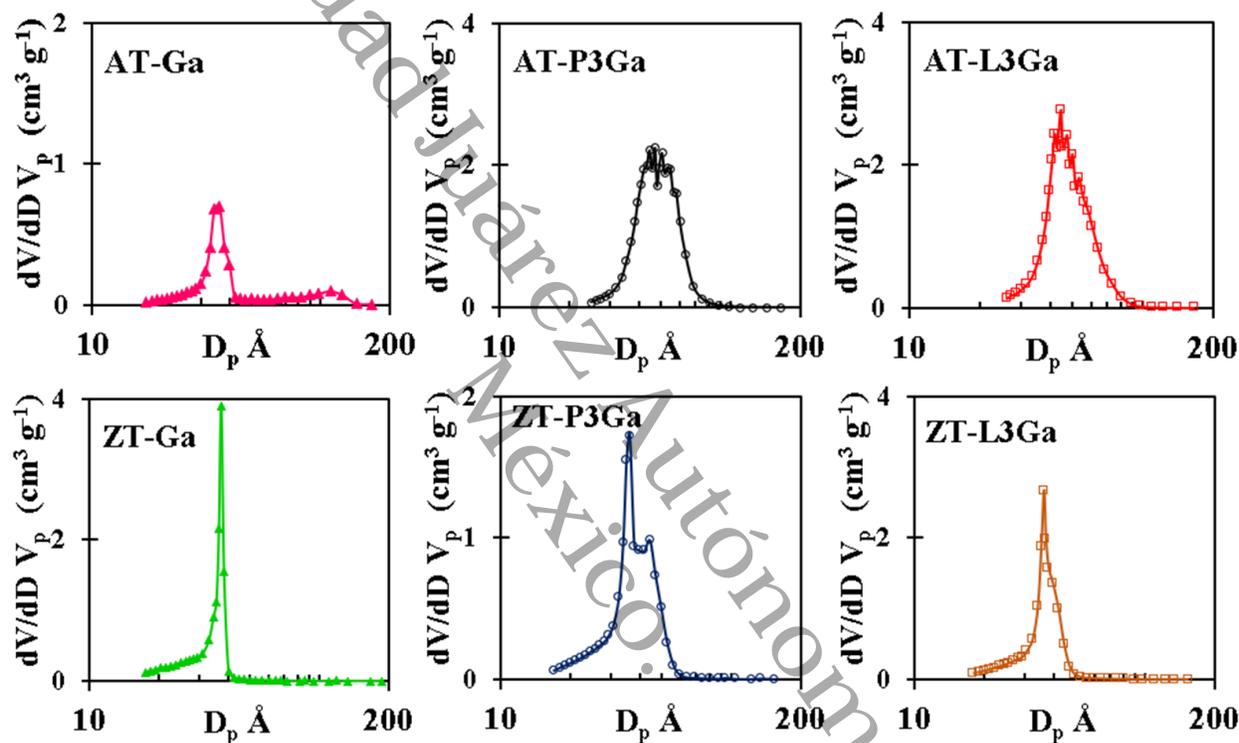


Figura 22. Distribución de tamaño promedio de poro de los de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga obtenidas por el método BJH.

5.1.2.- DRX

Se realizó el análisis cristalográfico de los soportes. Los perfiles de DRX de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, se presentan en la **Figura 23**. Como se mencionó en la sección 4.2.2, y se puede observar en la **Figura 23**, todos los materiales sintetizados del sistema Al₂O₃-TiO₂, exhibieron un comportamiento amorfo después de la impregnación con Ga a excepción del soporte AT-Ga. Las muestras AT-P3-Ga y AT-L3-Ga no exhiben cambios significativos a nivel estructural. Sin embargo, en la muestra AT-Ga se detectaron cinco picos de baja intensidad en 27° y 56° en 2θ, relacionado a los planos (101) y (211),

respectivamente, correspondientes a un sistema cristalino tetragonal, característicos de la fase Anatasa (JCDPS 01-073-1764). Los picos de difracción en 42.3° , 48.3° y 67.1° en 2θ , corresponden a un sistema cristalino hexagonal característicos de la fase GaTi_3 (JCDPS 00-051-1007), que pertenecen a la familia de planos indexados (201), (201) y (220), respectivamente. La ausencia de picos de difracción correspondiente a Ga_2O_3 en los difractogramas de las muestras AT-P3-Ga y AT-L3-Ga podría deberse a dos situaciones posibles: 1) una dispersión adecuada de los átomos de Ga en la superficie, y 2) la existencia de partículas por debajo del límite de detección de la técnica de DRX ($<4\text{-}5\text{ nm}$).

Para el caso de las muestras correspondientes al sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, las cuales pueden observarse en la **Figura 23**, como ya se discutió en la sección 4.3.2, los materiales impregnados con Ga exhibieron el mismo comportamiento haciendo énfasis en la formación de una solución sólida, propiciando que en el empaquetamiento de la red se formen enlaces Zr-O-Ti (Barrera et al., 2004, 2006; Chaudhary et al., n.d.; Maity et al., 2001). Según la literatura, cuando se incorporan bajas cantidades de Ga al soporte, este metal se dispersa de manera significativa. Además, los patrones de difracción no muestran cambios sustanciales en los materiales del sistema ZT-x-Ga (Altamirano et al., 2008).

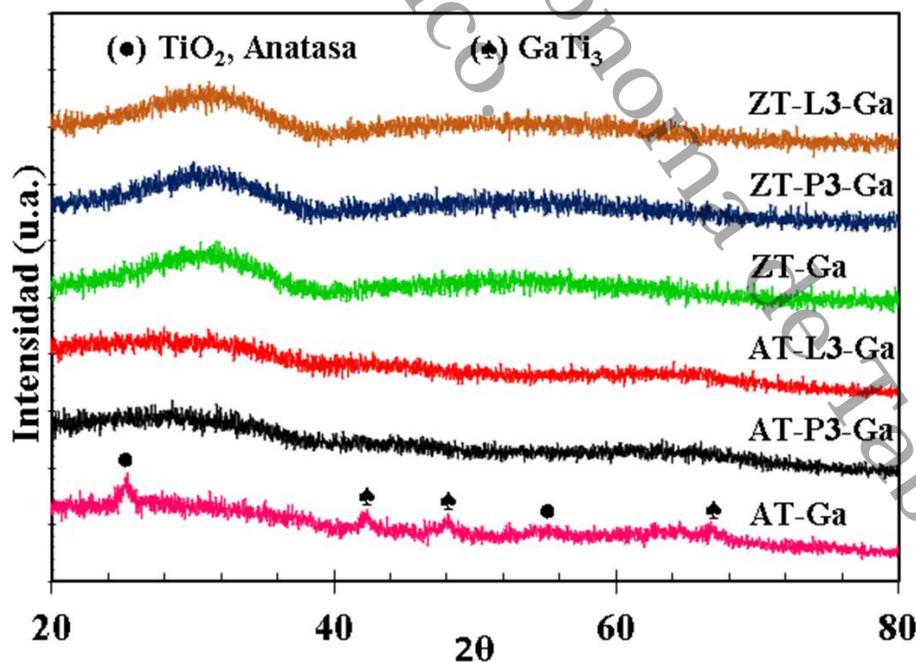


Figura 23. Difractogramas de rayos X de los materiales AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

5.1.3.- UV-vis DRS

Los espectros de UV-vis DRS para los materiales de AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, se presentan en la **Figura 24**, respectivamente. Los materiales se analizaron entre 200 nm y 800 nm para la obtención de sus propiedades electrónicas. La **Figura 24A** muestra los datos de $F(\%R)$ graficada en función de la longitud de onda para los soportes del sistema $Al_2O_3-TiO_2$. Se puede apreciar que las muestras sintetizadas con surfactante P123 y L64 exhibieron espectros similares, a diferencia del material AT-Ga el cual presentó una menor intensidad. Según la literatura, los óxidos mixtos binarios (AT) y los óxidos individuales de A y T, como ya se mencionó en la sección 4.1.3, normalmente presentan contribuciones de especies tetraédricas y octaédricas, las cuales se presentan de 200 nm a 250 nm y de 250 nm a 400 nm, respectivamente (Cruz-Perez et al., 2011). En ese sentido se puede observar que las muestras presentan bandas más intensas de absorción de energía en la zona referida a las especies octaédricas (≈ 300 nm) en comparación con las especies tetraédricas (≈ 250 nm).

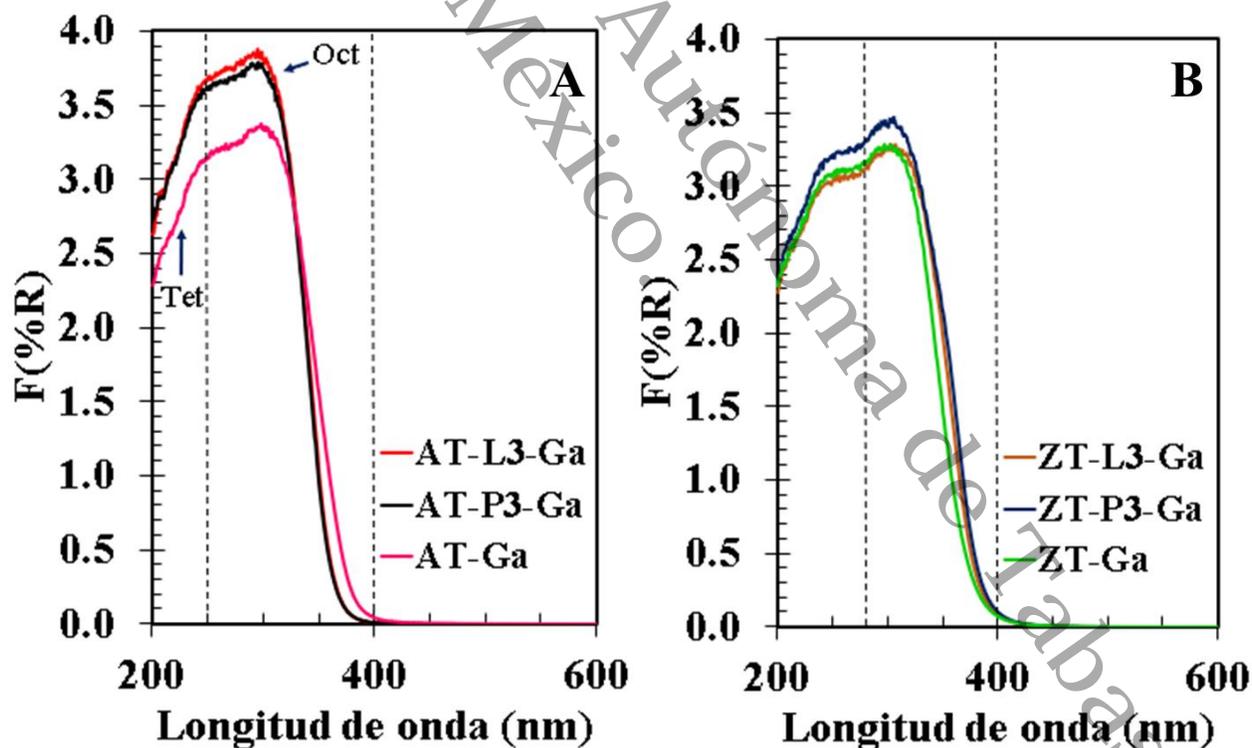


Figura 24. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales, A) AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga y B) ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.



Así mismo, para la obtención de las propiedades electrónicas de los materiales sintetizados del sistema ZrO_2-TiO_2 , estos fueron analizados entre 200 nm y 800 nm. La **Figura 24B** muestra los datos de $F(\%R)$ graficada en función de la longitud de onda. Se puede observar que los espectros para los 3 soportes presentan cierta similitud, sin embargo, la muestra ZT-P3-Ga presenta una ligera mayor intensidad. En los espectros obtenidos de los materiales mixtos de ZT se detectaron dos bandas de absorción, las cuales ya fueron referidas en la sección 4.3.3. La primera ubicada entre 200 nm y 280 nm y la segunda de 290 nm a 400 nm. Sorpresivamente, estos espectros guardan una similitud a lo exhibido y discutido para la muestra T, descrito en la sección 4.1.3. lo que indica que las transiciones predominantes van de O^{2-} a Ti^{4+} .

5.1.4.- Potencial Z

Con la técnica de análisis electroforético, se puede obtener el valor del PZ en función del pH del medio. El proceso ocurre de la siguiente forma: Es similar a una titulación ácido-base en la cual se van agregando mínimas cantidades (en mL) de solución básica para incrementar los valores de pH. A valores de pH bajos (acidez) las cargas positivas se encuentran en mayoría sobre la superficie por lo que el potencial es altamente positivo. A medida que se aumenta el pH las cargas se van equilibrando hasta que el potencial se vuelve negativo (Hutin, 2022). El punto donde el potencial es cero se le conoce como punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico y se define como el pH para el cual el valor de PZ es igual 0, y se obtienen típicamente en donde la curva corta al eje de las abscisas (x) (Instruments, 2013). En la **Figura 25** se presentan los resultados de titulación para los soportes, AT, AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, calcinados a 450 °C.

El PCC para los materiales a base del sistema $Al_2O_3-TiO_2$ fueron los siguientes: El soporte de AT y AT-P3-Ga presentaron valores de PCC de 6.9 y 6.7, respectivamente, mientras que las muestras de AT-Ga y AT-L3-Ga resultaron con valores de PCC de 7.2 y 7.3, respectivamente (ver **Tabla 10**). Como se puede observar, los valores de este sistema resultaron en el mismo rango de pH. Es importante mencionar que en la literatura señala que la $\gamma-Al_2O_3$ y TiO_2 presentan valores de PCC de 8.6 hasta 9.5 y 4.5 hasta 7.3, respectivamente (Kosmulski, 2012, 2016). Basándonos en lo anterior, resulta una leve disminución en los valores de PCC de los materiales sintetizados en comparación con los óxidos individuales, lo que podría estar asociado a una menor presencia de especies superficiales con carácter básico. Esto es claramente observable en la **Figura 25**.

De igual manera en la **Figura 25** se muestran los resultados de PCC de los materiales a base del sistema ZrO_2-TiO_2 : El soporte de ZT y ZT-Ga presentaron valores de PCC de 4 y 4.7, respectivamente, mientras que los materiales de ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, exhibieron valores de PCC de 3.8 y 2.8, respectivamente (ver **Tabla 9**). Los registros de los valores de potencial confirman que las partículas de los materiales mantienen su estabilidad en rangos desde valores inferiores de PCC de 2.8 hasta 7. La variación del PCC observada en estos óxidos mixtos, en comparación con los óxidos individuales, se asocia con un cambio en sus propiedades superficiales. Este cambio probablemente se debe a un aumento en el número de especies básicas en comparación con el soporte simple de TiO_2 .

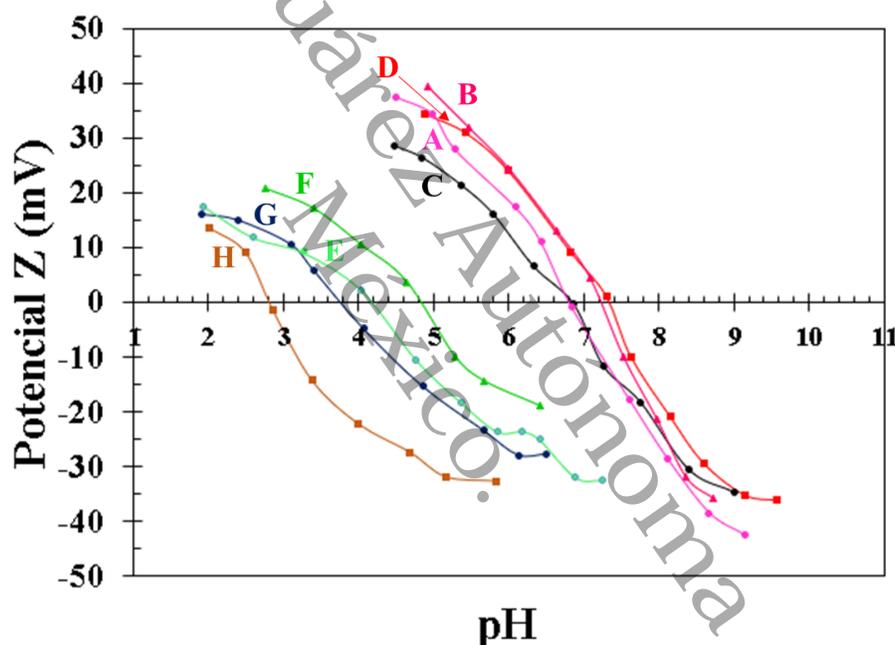


Figura 25. Curvas de PZ en función del pH para obtención de PCC de los soportes, A) AT, B) AT-Ga, C) AT-P3-Ga, D) AT-L3-Ga, E) ZT, F) ZT-Ga, G) ZT-P3-Ga y H) ZT-L3-Ga.

Los valores de PCC de los materiales AT, AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga calculados a partir del potencial de las curvas de pH (**Figura 25**) se presentan en la **Tabla 9**.

Los valores de PCC obtenidos indican que, para alcanzar una adecuada impregnación de las especies hidroxilo metálicas de Ni y W, es fundamental emplear una solución con pH ácido. Este ajuste favorece la adsorción de aniones paratungstato B, formados mediante la disociación del



precursor de W, el Metatungstato de Amonio (MTA). En síntesis, es necesario que la superficie posea una carga positiva para optimizar la interacción con las especies aniónicas de hidróxido de W, un factor esencial para facilitar la impregnación típica en catalizadores usados en procesos de HDS.

Tabla 9. Valores obtenidos de PCC de los materiales sintetizados, mediante el análisis de PZ.

Muestra	PCC
AT-	6.9
AT-Ga	7.2
AT-P3-Ga	6.7
AT-L3-Ga	7.3
ZT	4
ZT-Ga	4.7
ZT-P3-Ga	3.8
ZT-L3-Ga	2.8

5.1.5.- TPD-NH₃

La distribución de la acidez de los soportes del sistema Al₂O₃-TiO₂ y ZrO₂-TiO₂ modificados con Ga se investigó mediante TPD-NH₃. La temperatura de desorción del amoníaco está directamente relacionada con la fuerza de enlace entre el sitio ácido y las especies de amoníaco adsorbidas. Para evaluar la acidez superficial de las muestras, se han establecido los siguientes criterios: débil (100 °C-200 °C), media (200 °C-350 °C), fuerte (350 °C-450 °C) y muy fuerte (> 450 °C). Estos rangos indican las temperaturas a las que se observan distintos niveles de fuerza en la acidez superficial.

En la **Tabla 10** se presenta el recuento total ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) de los sitios ácidos presentes en los materiales, junto con la distribución de la acidez derivada de los perfiles TPD-NH₃ de las muestras modificadas con Ga. De acuerdo con los resultados obtenidos para el sistema Al₂O₃-TiO₂, se observa que el total de sitios ácidos medido para AT es de 1426.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, los óxidos mixtos modificados exhiben una cantidad total de sitios ácidos comparativamente menor, siendo de 885.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 1150.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 1417.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ para AT-Ga, AT-L3-Ga y AT-P3-Ga, respectivamente. Cabe destacar que el soporte AT presenta la mayor concentración de sitios ácidos superficiales.

De igual manera en la **Tabla 10** se presenta la cuantificación ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) del total de sitios



ácidos y las distribuciones de fuerza ácida calculadas a partir de los perfiles TPD-NH₃ de las muestras modificadas con galio pertenecientes al sistema ZrO₂-TiO₂. En la **Tabla 10** se observa que el número total de sitios ácidos medido para ZT fue de 818.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Mientras que los óxidos mixtos modificados tienen cantidades totales relativamente menores de sitios ácidos, siendo de, 813.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ y 880.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ para ZT-Ga y ZT-L3-Ga, respectivamente. Sin embargo, el soporte ZT-P3-Ga (902.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) presentó un mayor número de sitios ácidos que los materiales de esta serie. Estos resultados indican claramente que la adición de Ga modifica el número de sitios ácidos superficiales.

Tabla 10. Medición de TPD-NH₃ y distribución de acidez superficial de los soportes.

Muestra	TPD-NH ₃ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Distribución de acidez superficial ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			
		(100-200 °C) Débil	(200-350 °C) Media	(350-450 °C) Fuerte	(>450 °C) Muy fuerte
AT	1426.0	39.8	157.9	381.8	846.5
AT-Ga	885.6	19.8	128.0	309.2	428.6
AT-P3-Ga	1417.1	132.9	445.5	398.5	440.2
AT-L3-Ga	1150.2	116.6	347.8	321.4	364.4
ZT	818.1	81.4	413.0	202.7	121.0
ZT-Ga	813.5	101.4	385.5	199.1	127.5
ZT-P3-Ga	902.2	98.5	448.7	223.0	132.1
ZT-L3-Ga	800.4	91.2	373.5	203.9	131.7

La **Figura 26A** muestra los perfiles TPD-NH₃ de los materiales de AT y AT-x-Ga modificados. Los perfiles TPD-NH₃ revelaron tres picos de desorción de NH₃ para todas las muestras analizadas a aproximadamente 210 °C, 490 °C y 680 °C, lo que indica la presencia de sitios ácidos con diferentes intensidades. En general, el pico de desorción de NH₃ a 210 °C revela la existencia de sitios ácidos medios, mientras que el pico de desorción de NH₃ a 490 °C y 680 °C indica la existencia de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, respectivamente. Tras la adición de 2.4% de Ga, el pico de desorción a baja temperatura de 210 °C parece desplazarse a valores más bajos en todos los materiales excepto la muestra AT. También se observó un aumento de este pico en las muestras AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, lo que sugiere que los sitios ácidos débiles aumentan

con la incorporación de Ga. El pico de desorción a alta temperatura (480 °C) también se desplazó ligeramente a temperaturas más bajas en los materiales AT-x-Ga. Especialmente, se notó que la intensidad de este pico disminuyó en comparación con la muestra AT, indicando una reducción en la cantidad de sitios ácidos fuertes. Este efecto confirma la disminución en la fuerza del ácido, como se observa en la **Tabla 10**. Un comportamiento similar se observó en los sitios ácidos muy fuertes a 680 °C en los perfiles de las muestras AT-x-Ga. Aunque hubo un ligero aumento en todos los materiales, esto sugiere una mayor presencia de estos sitios ácidos en la superficie.

Al analizar los resultados de la acidez total de los soportes con modificaciones de Ga (**Tabla 10**), se observa la siguiente tendencia: AT>AT-P3-Ga>AT-L3-Ga>AT-Ga. A pesar de esto, el soporte AT exhibió un mayor número de sitios de acidez fuerte y muy fuerte. La introducción de Ga en las muestras AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga generó cambios en los números de distintas intensidades de acidez en comparación con sus contrapartes sin Ga. El soporte AT-L3-Ga mostró el valor más reducido de acidez fuerte en comparación con todos los soportes.

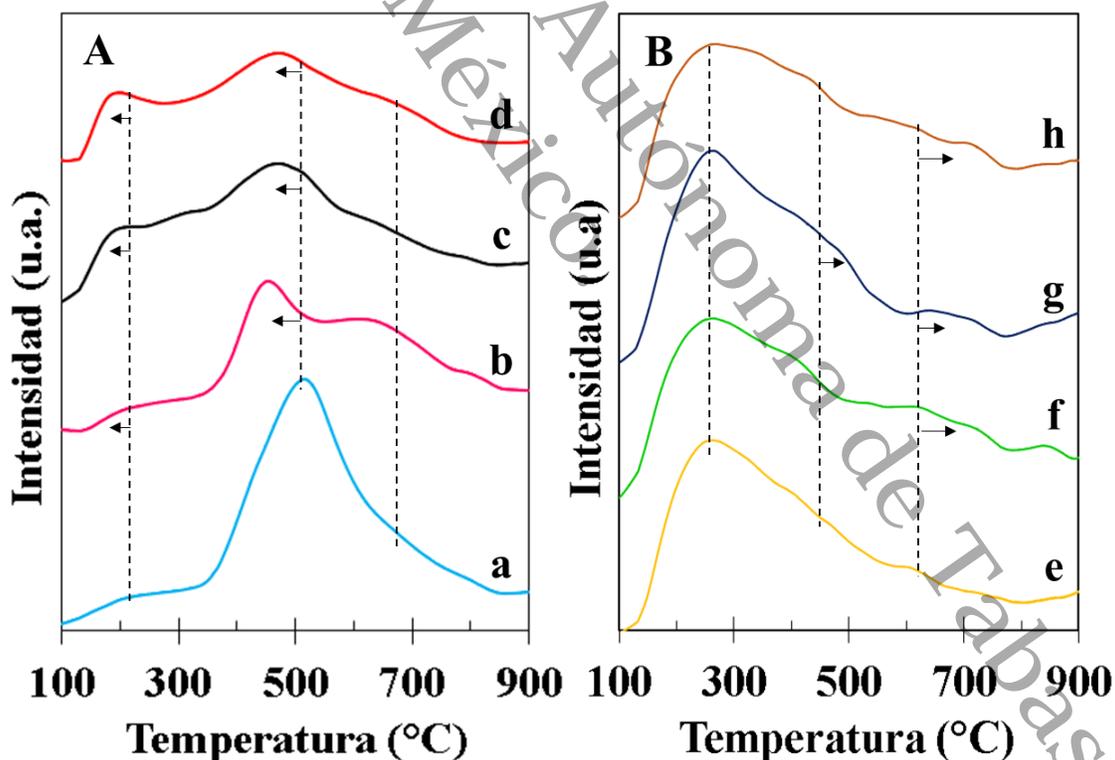


Figura 26. Perfiles de TPD-NH₃ de los materiales (A) AT (a), AT-Ga (b), AT-P3-Ga (c), AT-L3-Ga (d), y (B) ZT (e), ZT-Ga (f), ZT-P3-Ga (g), ZT-L3-Ga (h).



Asimismo, en la **Figura 26B** muestra los perfiles TPD-NH₃ de los materiales de ZT y ZT-x-Ga modificados con Ga. Los perfiles TPD-NH₃ de la **Figura 26B** revelan la presencia de tres picos de desorción de NH₃ para todas las muestras analizadas a aproximadamente 260 °C, 420 °C y 610 °C. Estos picos indican la existencia de sitios ácidos con diferentes intensidades. En general, el pico de desorción de NH₃ a 260 °C indica la existencia de sitios ácidos medios, mientras que los picos de desorción de NH₃ a 420 °C y 610 °C indican la existencia de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, respectivamente. Los perfiles TPD-NH₃ de la **Figura 26B** revelaron más de dos picos de desorción de NH₃ para las series ZT y ZT-x-Ga. La desorción de NH₃ inicia a 120 °C y termina aproximadamente a 800 °C; sin embargo, la desorción más significativa se observó a 260 °C, lo que indica la presencia de una cantidad considerable de sitios ácidos medios. Del mismo modo, los picos de desorción de NH₃ designados como fuerte y muy fuerte parecen desplazarse a temperaturas más altas. Todas las muestras de este sistema exhibieron perfiles similares.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Conclusiones del capítulo: Efecto de galio

En relación con el capítulo presentado se muestran a continuación algunos puntos significativos:

- La adición de Ga a los materiales de óxidos mixtos induce cambios en sus propiedades texturales, principalmente debido a la obstrucción de los poros y a la posible formación de especies superficiales.
- Los difractogramas de rayos X no revelaron evidencia de fases cristalinas en ninguno de los materiales de ambos sistemas que contenían Ga, a excepción de la muestra AT-Ga. Esta última exhibió picos característicos de la fase anatasa y GaTi₃.
- A través de la espectroscopía de UV-vis, se observó que los materiales AT presentan dos bandas de absorción características correspondientes a las coordinaciones Th y Oh. Asimismo, para el sistema ZT, las transiciones predominantes ocurren de O²⁻ a Ti⁴⁺. Los resultados indican que la incorporación de Ga provoca una disminución en el número de coordinaciones Th y Oh.
- Los resultados de la desorción de amoníaco revelaron un efecto evidente en las modificaciones de la acidez superficial de los materiales inducidas por la adición de Ga.



Capítulo VI

Resultados: Análisis de las propiedades
físicoquímicas de los catalizadores sintetizados y su
evaluación catalítica



En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores basados en NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, los cuales fueron calcinados a 450 °C. Para examinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados, se realizaron análisis utilizando las técnicas de Fisisorción de N₂, DRX, UV-vis DRS y TPR-H₂ en los materiales en estado óxido. Además, los catalizadores en estado sulfurado fueron caracterizados mediante HR-TEM y XPS. Finalmente, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDS del DBT.

6.1.- Propiedades de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.

6.1.1.- Fisisorción de N₂

6.1.1.1.- Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores soportados en el sistema Al₂O₃-TiO₂, tales como, área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño promedio de poros fueron obtenidos mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂. En la **Tabla 11** se presentan las propiedades de textura de los catalizadores sintetizados y calcinados a 450 °C. En términos generales, todos los materiales exhibieron cambios en sus propiedades texturales después de la adición de Ni y W. De todos los catalizadores estudiados, la muestra NiW/AT-L3-Ga exhibió los valores más altos de área superficial y volumen de poro, alcanzando 217 m²·g⁻¹ y 0.29 cm³·g⁻¹, respectivamente. En contraste, el catalizador NiW/AT registró el valor más bajo de área superficial, alcanzando los 71 m²·g⁻¹.

Tabla 11. Propiedades texturales de los catalizadores.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (Å)
NiW/AT	77	0.10	41.6
NiW/AT-Ga	71	0.10	42.6
NiW/AT-P3-Ga	191	0.28	45.1
NiW/AT-L3-Ga	217	0.29	40.5

Por consiguiente, de manera similar a la incorporación de átomos de Ga, el tratamiento térmico contribuye en parte en la disminución del área superficial de los materiales, ya que el porcentaje de variación es superior al informado en la literatura para materiales comparables.

6.1.1.2.- Isotermas de adsorción y desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga se presentan en la **Figuras 27**.

Todos los materiales exhibieron isotermas de adsorción de tipo IV, características de materiales mesoporosos con una distribución uniforme de poros. Además, los catalizadores NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga mostraron bucles de histéresis tipo H5, indicativos de mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (Thommes et al., 2015).

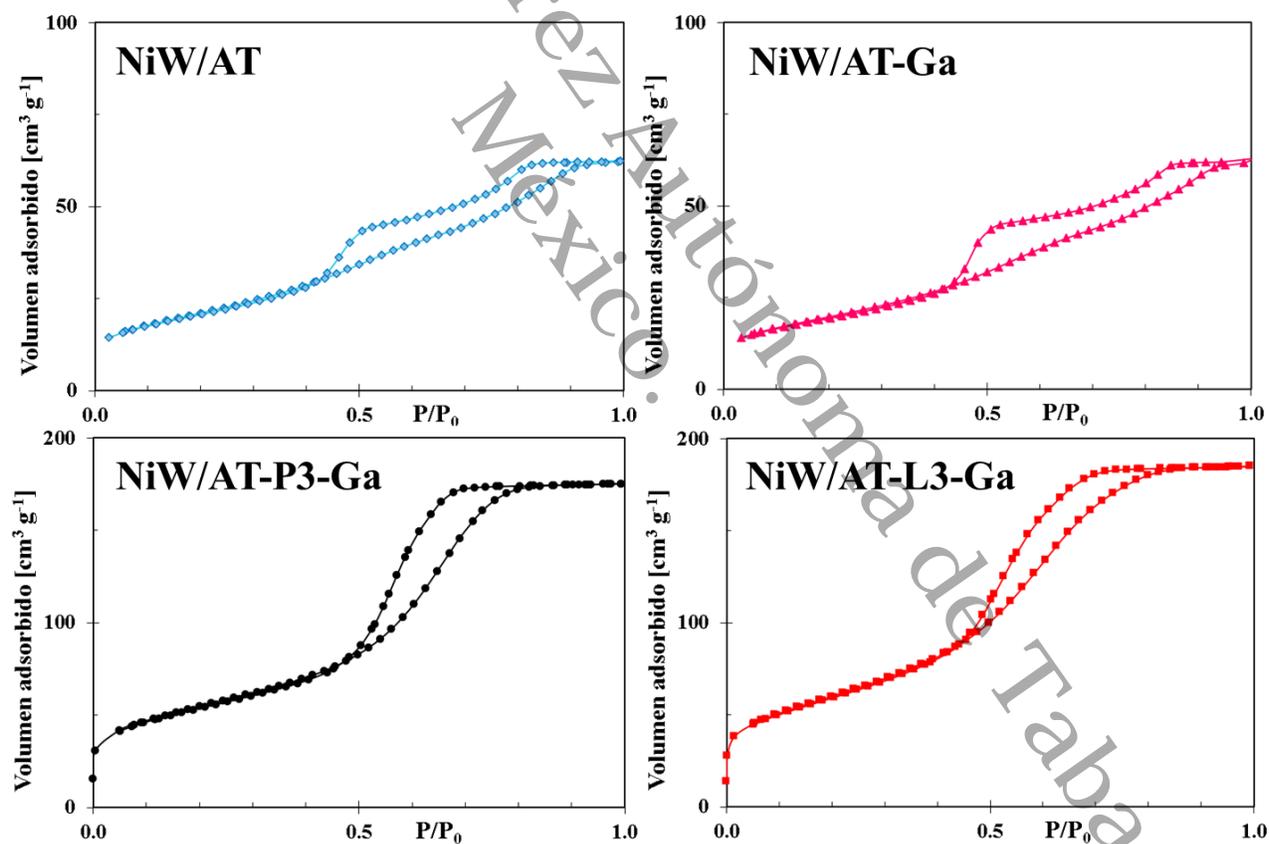


Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N₂, de los catalizadores NiW soportados AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.

6.1.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros

En la **Figura 28**, se muestran las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante el método BJH para todos los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga. Como se puede apreciar, todos los catalizadores sintetizados presentaron distribuciones de tamaño de poro de tipo unimodal, centradas en un intervalo de 35 Å a 45 Å, lo cual corresponde a materiales de tipo mesoporosos (20 Å-500 Å) (Thommes et al., 2015).

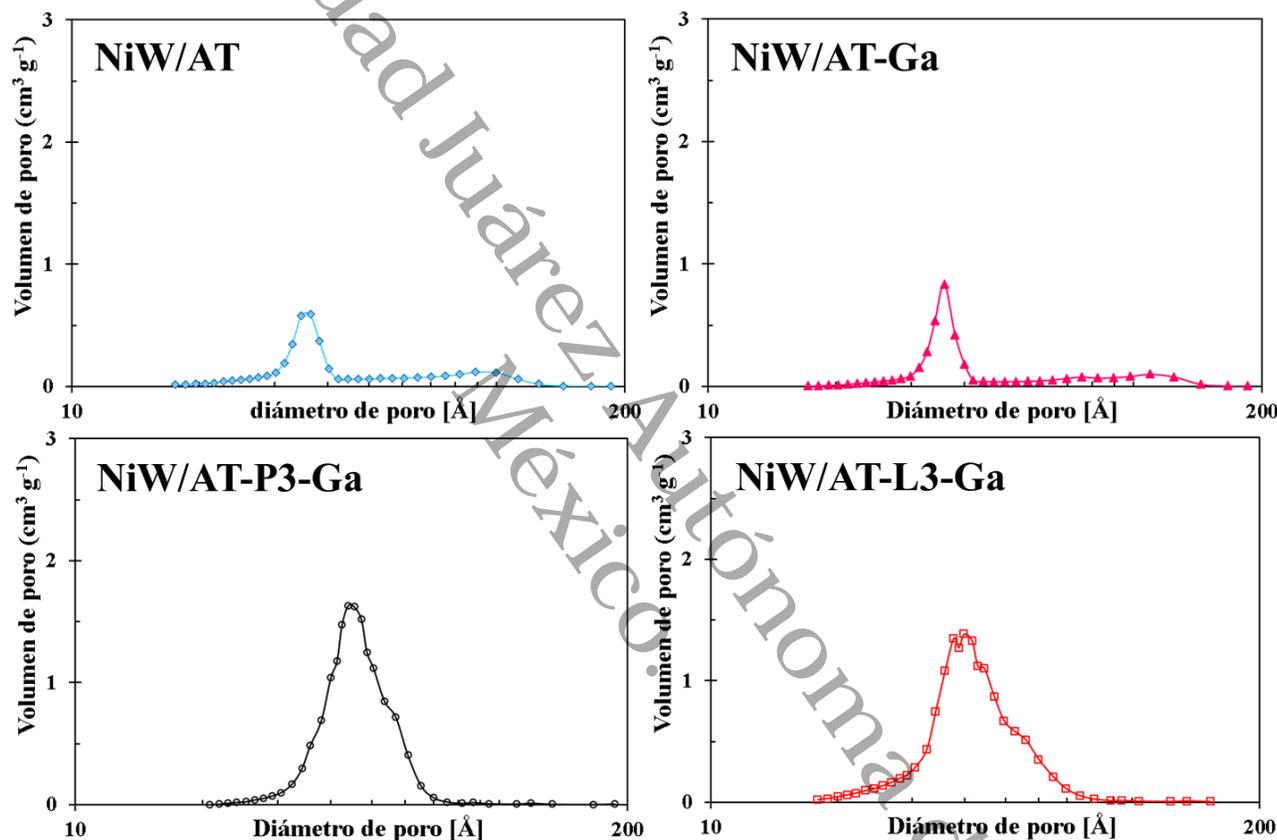


Figura 28. Distribución de tamaño promedio de poro de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, obtenidas por el método BJH.

6.1.2.- DRX

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga se presentan en la **Figura 29**.

En términos generales, los difractogramas de los catalizadores sintetizados no evidenciaron la presencia de fases características de Ga, Ni y W. Como se puede observar en la **Figura 29**, los catalizadores NiW/AT y NiW/AT-Ga exhibieron tres picos de difracción de baja intensidad. Los

picos de difracción identificados en los ángulos a 25° , 42.5° y 48° en 2θ coinciden con la fase anatasa característica del TiO_2 , la cual pertenece a un sistema cristalino tetragonal según la referencia cristalográfica JCDPS 01-073-1764. Estos picos corresponden a la familia de planos indexados en (101), (201) y (211), respectivamente. En contraste, los catalizadores NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga no mostraron ninguna señal, lo que sugiere la presencia de un sistema amorfo.

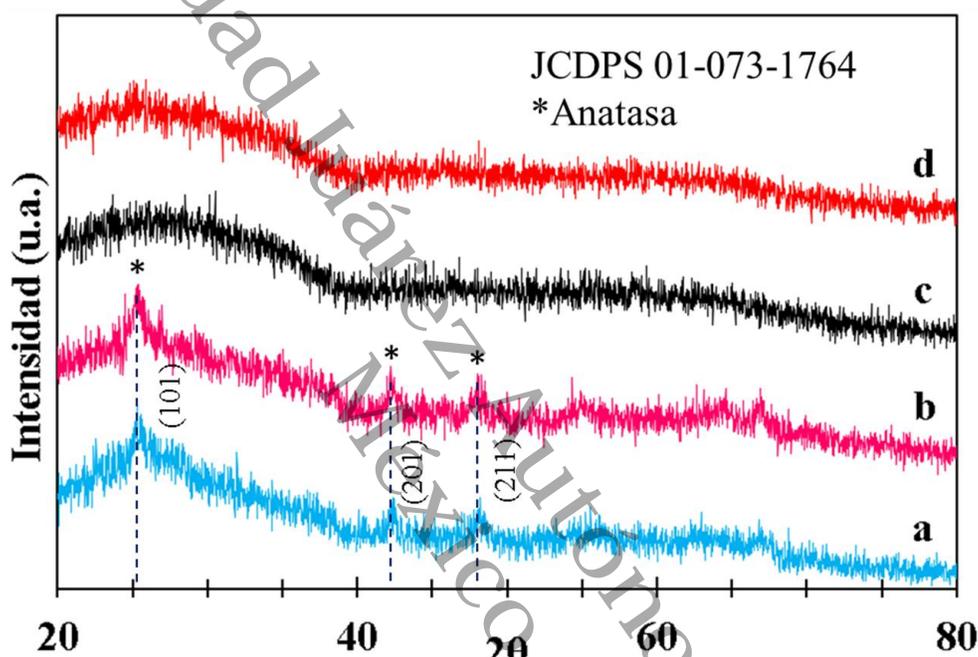


Figura 29. Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiW soportados en, a) AT, b) AT-Ga, c) AT-P3-Ga y d) AT-L3-Ga.

6.1.3.- UV-vis DRS

El ambiente de coordinación de los iones Ni^{2+} y W^{6+} en los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga se estudió mediante UV-vis DRS. Los espectros de DRS corregidos mediante la ecuación de Kubelka-Munk [$F(R_\infty) = (1-R^2/2R)$] para los catalizadores NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga, se muestran en la **Figura 30A**. Independientemente de la carga de Ga, todos los catalizadores exhiben un borde de absorción por debajo de los 400 nm, con máximos alrededor de 240 nm y 380 nm. Comúnmente, la banda entre 200 nm y 400 nm se asigna a transiciones de transferencia de carga de O^{2-} a W^{6+} , que corresponden a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (ver **Figura**

30B). En este rango, es posible identificar la existencia de especies tetraédricas (T_h) entre 200 nm y 300 nm, así como de especies octaédricas (O_h) entre 300 nm y 400 nm. De manera similar, la **Figura 30A** muestra los espectros DRS en el intervalo de 400 nm a 800 nm. Sin importar la presencia de Ni, W y Ga, la banda alrededor de 735 nm, según la literatura, señala la existencia de iones Ni^{2+} coordinados de forma octaédrica (especies $NiWO_4$ y/o NiO_x) (Guzmán et al., 2013).

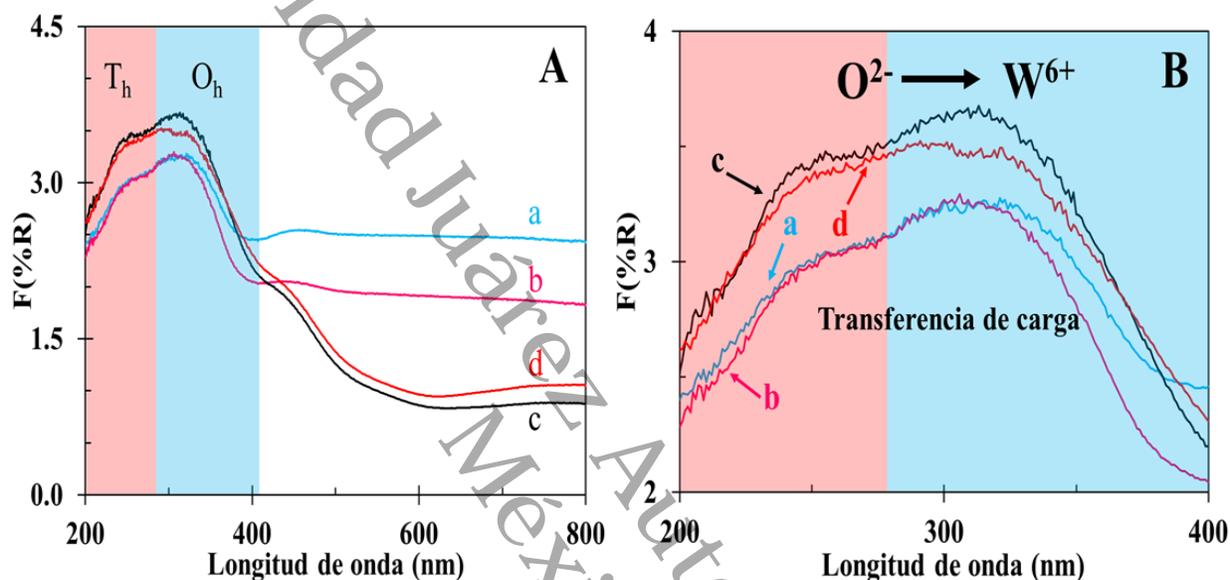


Figura 30. A) Espectros de UV-vis de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga. B) Transferencia de carga de O^{2-} a W^{6+} de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.

6.1.4.- TPR- H_2

La **Figura 31** exhibe los perfiles TPR de los catalizadores en su estado oxidado. Como se muestra en la **Figura 31** se puede identificar un pico amplio de absorción de H_2 claramente definido alrededor de los 490 °C, además de una banda extensa en la región de 600 °C a 975 °C, presente en todos los materiales catalíticos sintetizados.

Siguiendo la información de la literatura, las especies de Ni tienden a reducirse a temperaturas más bajas en comparación con las especies de tungsteno (WO_3). Por lo tanto, es posible que las especies de óxido de níquel que interactúan de manera débil con el soporte (Al_2O_3 - TiO_2) puedan ser responsables del pico alrededor de los 450 °C-490 °C. Se aprecia un pico prolongado en la región de temperaturas de 650 °C a 975 °C, y este fenómeno se ha asociado con

dos posibles escenarios de reducción: 1) La interacción entre especies de W y especies de Ni, y 2) La presencia de especies segregadas de WO_3 (que suelen reducirse a estas temperaturas). Así mismo, la presencia del pico alrededor de $700\text{ }^\circ\text{C}$ generalmente se relaciona con la reducción inicial de las especies W^{6+} a W^{4+} en coordinación octaédrica del W, que está débilmente unido a la superficie del soporte (posiblemente pequeños grupos de WO_3 que no fueron identificados por DRX) (López Cordero et al., 1991).

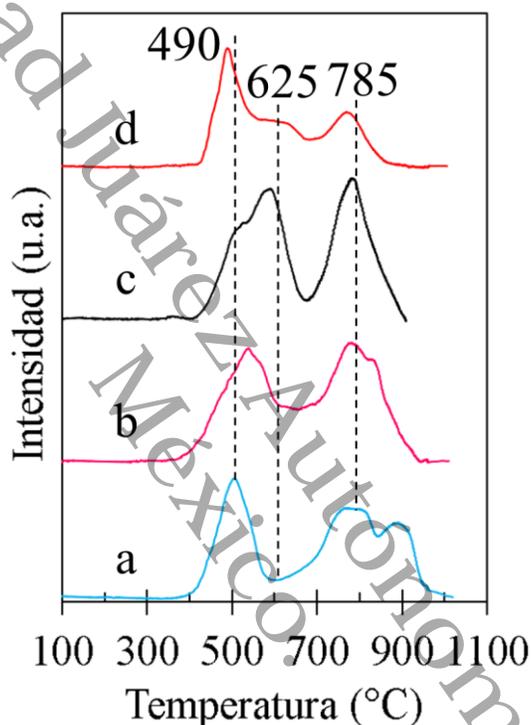


Figura 31. Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.

La reducción de las fases α -NiW(Mo)O₄ (Damyanova et al., 1995) o de las especies octaédricas de W con un mayor grado de polimerización podría ser la responsable del segundo pico de reducción, que ocurre alrededor de los $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Guzmán et al., 2013).

De acuerdo con las expectativas, la incorporación de carga de Ga en los catalizadores de NiW soportados en AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, genera modificaciones específicas en los perfiles TPR, incluyendo el desplazamiento de la posición del pico a temperaturas más elevadas (de $480\text{ }^\circ\text{C}$ a $525\text{ }^\circ\text{C}$ y $625\text{ }^\circ\text{C}$), una disminución en la intensidad del primer pico de reducción y,



finalmente, un aumento en la intensidad del segundo pico de reducción.

6.1.5.- HR-TEM

Es comúnmente aceptado que las fases MoS_2 y WS_2 , que desempeñan un papel crucial en la actividad de los catalizadores HDS, presentan una estructura laminar que consiste en láminas intercaladas tipo sándwich de S-W-S (WS_2) (Payen et al., 1994). Estas láminas se apilan unas sobre otras y están separadas por fuerzas electrostáticas repulsivas. La cantidad de láminas, la longitud promedio de estas (\bar{L}) y el número de capas apiladas (N) de las fases WS_2 en cada catalizador son factores críticos que influyen en las alteraciones de la actividad y selectividad de los catalizadores HDS. Es por estas razones que se llevó a cabo un estudio de los materiales sulfurados recién preparados utilizando HR-TEM. La **Figura 32** exhibe las micrografías de los catalizadores NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga. Se puede notar la presencia de las características líneas negras asociadas a la estructura tipo sándwich de la fase WS_2 en los catalizadores. Además, la dispersión y distribución de las láminas de WS_2 parecen variar entre ellos. Para la muestra NiW/AT, se observa que las láminas presentan una baja dispersión con una longitud promedio (\bar{L}) de 6 ± 1 nm, y el apilamiento resulta en aproximadamente 4 ± 1 láminas. El apilamiento en general parece tener una forma doblada, y en algunas áreas de la micrografía presentada en la **Figura 32a**, las láminas muestran cierta curvatura, especialmente en las esquinas. En la muestra NiW/AT-Ga (**Figura 32b**), el apilamiento resultó en aproximadamente 7 ± 1 láminas con un valor \bar{L} de 6 ± 1 nm, mostrando una dispersión ligeramente menor en comparación con la muestra NiW/AT. En este caso, la curvatura en las láminas era menos evidente. La **Figura 32c** muestra la micrografía característica obtenida del NiW/AT-P3-Ga, donde la dispersión mejoró significativamente. El apilamiento disminuyó drásticamente a 3.4 ± 0.1 láminas y el valor de \bar{L} fue de 5.5 nm. En la **Figura 32d**, se muestra la micrografía correspondiente al NiW/AT-L3-Ga, donde se observaron las láminas más pequeñas entre los materiales. El valor de \bar{L} disminuyó a 4 ± 1 nm y el apilamiento resultó en aproximadamente 3 ± 1 láminas. Se empleó el análisis de Transformada Rápida de Fourier inversa (IFFT) para calcular las distancias interplanares, obteniendo valores de 0.62 nm, característicos del plano cristalino (002) del WS_2 . En todos los catalizadores, se observó una estructura laminar con dimensiones inferiores o iguales a 5 nm.

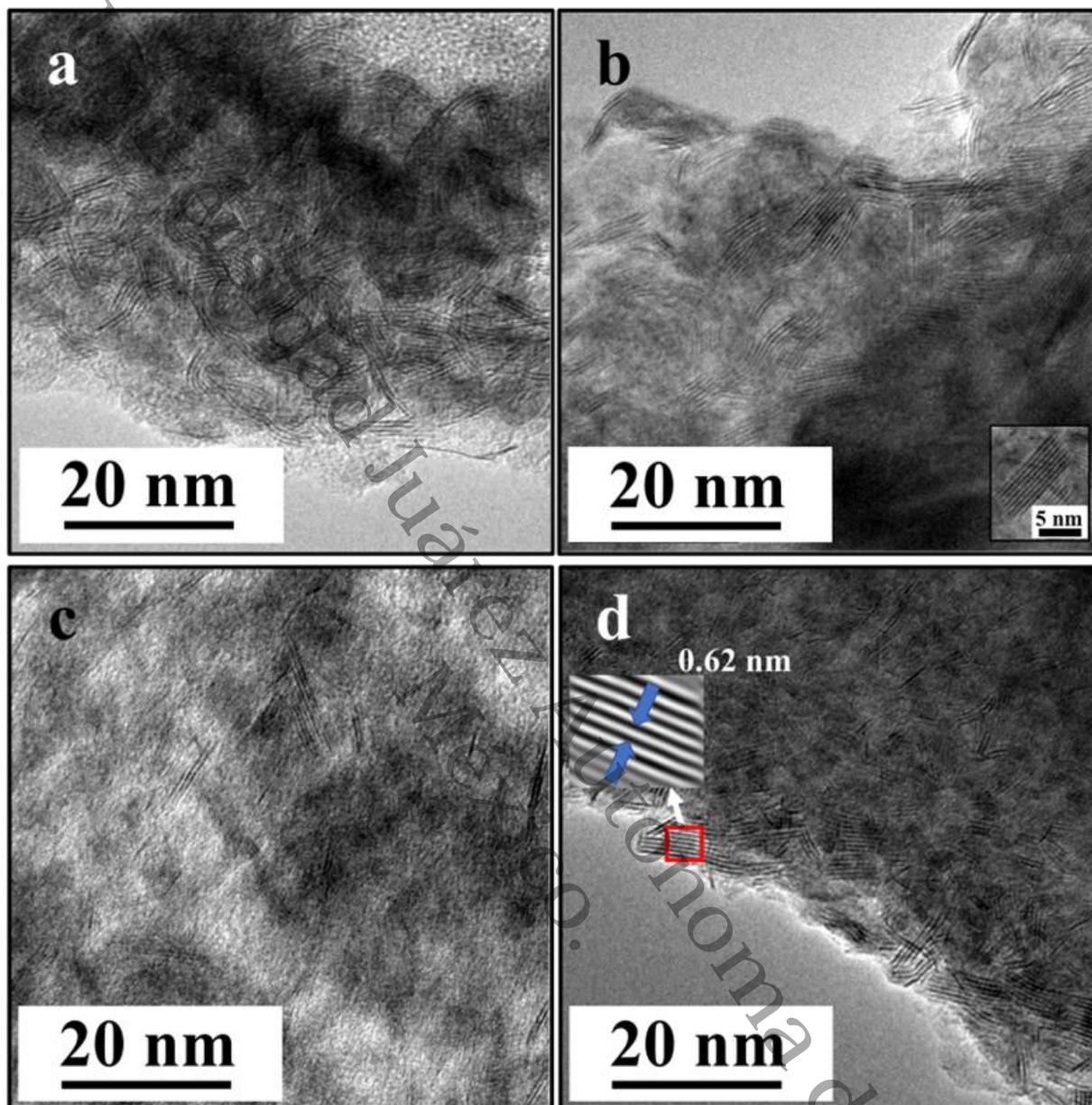


Figura 32. Micrografías HR-TEM de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga, d) NiW/AT-L3-Ga.

Considerando las láminas observadas en las micrografías de cada catalizador, se determinó la densidad de láminas superficiales (DLS) del WS_2 . La DLS se calculó contando las láminas presentes en un área de 500 nm^2 . Los valores obtenidos para NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga fueron 65, 33, 13 y 68 láminas $\cdot 500 \text{ nm}^2$, respectivamente. Por lo tanto, se identificó la siguiente tendencia: NiW/AT-L3-Ga > NiW/AT > NiW/AT-Ga > NiW/AT-P3-Ga.

6.1.6.- XPS

La **Figura 33** muestra los espectros XPS para los electrones procedentes de los niveles de emisión del núcleo Ni $2p_{3/2}$ y W $4f$ para todos los catalizadores evaluados en estado sulfuro. En la **Fig. 33 A** los espectros muestran claramente un amplio pico centrado en 854.3 eV (Reinhoudt et al., 2000). Este pico presenta típicamente la superposición de varias especies dependiendo de la preparación y del entorno químico del Ni. En este caso, la bibliografía informa de la presencia de Ni^{2+} en NiS_2 , NiO_x y las denominadas especies NiMoS (Díaz de León et al., 2012). Como se ha visto, los espectros de los catalizadores sulfurados de NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga contienen el ajuste propuesto de las regiones Ni $2p$ y W $4f$. En el caso del Ni $2p_{3/2}$ consideramos la presencia de especies NiO_x , NiS_2 y NiWS (Ninh et al., 2011) a 855.3 eV, 852.5 eV y 853.7 eV, respectivamente. Los picos satélites de sus especies principales se fijaron a 5.2 eV.

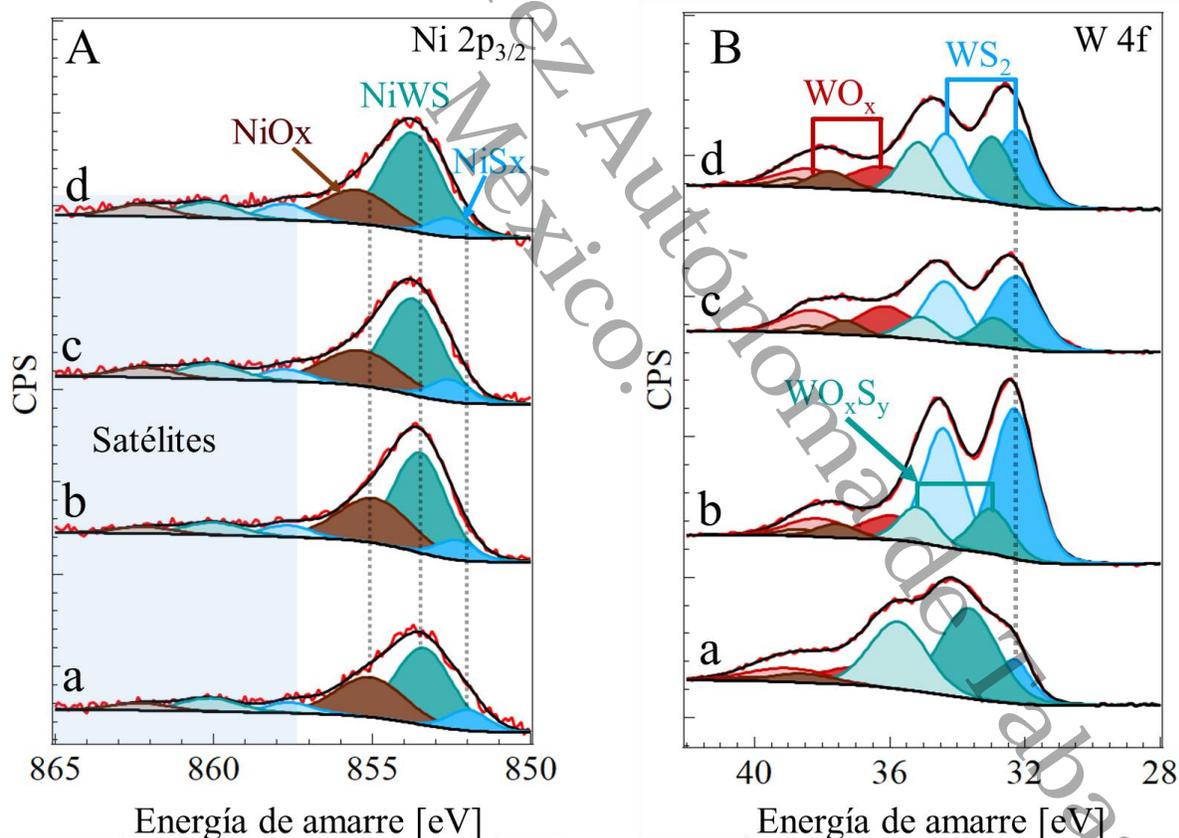


Figura 33. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del Ni $2p_{3/2}$ (A) y W $4f$ (B) de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.

En el caso de los espectros de la **Fig. 33 B** se observó inicialmente 4 hombros que podrían estar relacionados con los dobletes característicos de W $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ en al menos dos especies. Sin embargo, exploraciones posteriores confirmaron la presencia de 3 especies de W $4f$ y dobletes relacionados con Ti $3p_{3/2}$ y Ti $3p_{1/2}$. El análisis de deconvolución mostró el W^{+6} (Rodríguez-Castellón et al., 2008) en especies de WO_x a 36.0 eV, W^{+5} (Coulier et al., 2002) en WO_xSy a 32.7 eV y W^{+4} (Reinhoudt et al., 2000) en WS_2 a 32.0 eV. Los electrones procedentes del W $4f_{5/2}$ se fijaron con un delta igual a 2.18 eV desde su emisión inicial. La presencia de Ti $3p$ se fijó en 37.5 eV con un delta igual a 1.1 eV.

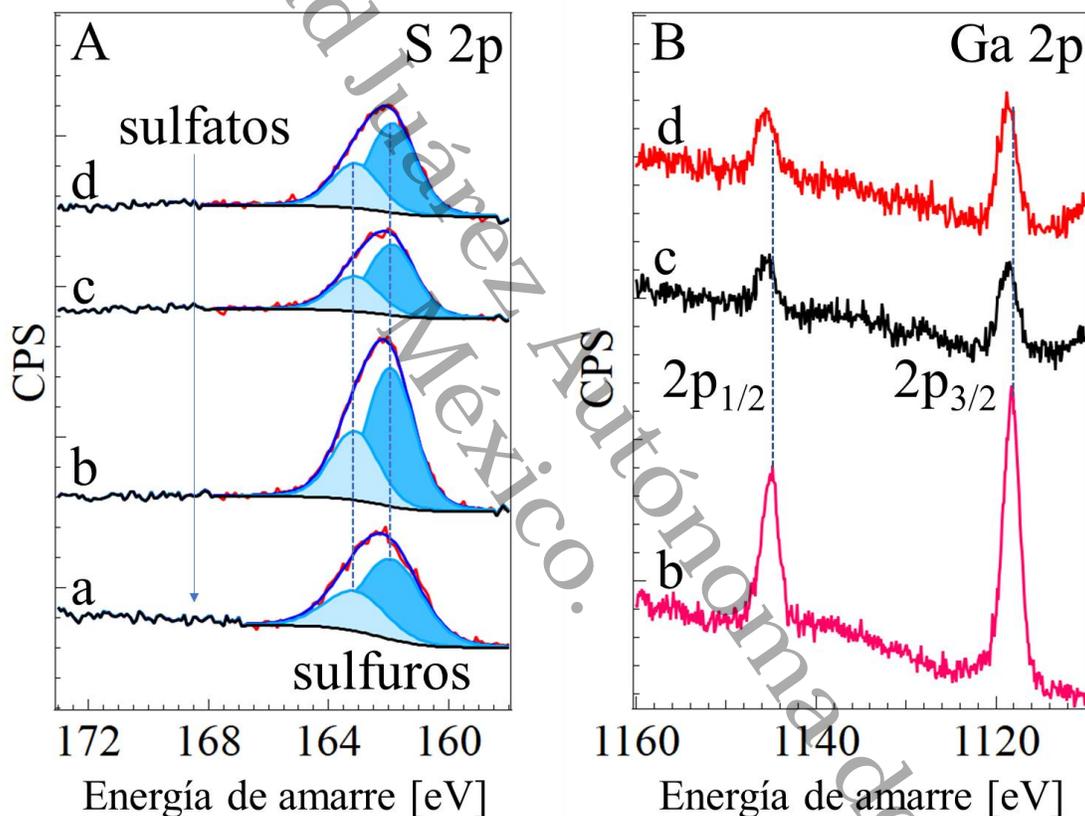


Figura 34. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del S 2p (A) y Ga 2p (B), de los catalizadores, a) NiW/AT, b) NiW/AT-Ga, c) NiW/AT-P3-Ga y d) NiW/AT-L3-Ga.

Los espectros de XPS y su análisis detallado en las regiones de emisión del S 2p y Ga 2p de los catalizadores NiW soportados en NiW/AT, NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga, en sus estados sulfuros, se muestran en la **Figura 34**. En este punto cabe destacar que los electrones de la región de la línea de emisión S 2p presentaron un solo pico, como se observa en la **Figura 34A**. Estos resultados confirman que las especies de sulfato no estaban presentes en nuestras

muestras después de la metodología de sulfuración (activación), transporte e introducción en la cámara de análisis XPS, lo que indica que todo el proceso fue un éxito para evitar el contacto de las muestras con el aire. En la **Figura 34B** se muestra la línea central Ga 2p para las muestras que contienen Ga. Tal como se aprecia, los electrones de Ga 2p presentaron el desdoblamiento espín-órbita característico con $\Delta = 26.8$ eV. Los espectros presentados en la **Figura 34B** confirmaron la presencia de Ga en las 3 muestras.

El análisis químico semicuantitativo de los catalizadores se presenta en la **Tabla 12**. Los átomos observados en las muestras fueron Ni, W, Ga, Al, Ti, O, S y C. Considerando los elementos anteriores, la cuantificación química se presenta en la **Tabla 12**. A primera vista se observa que el Ga incluido en las muestras aumenta considerablemente la disposición de %Ni en la superficie. Esto se reflejó en la relación Ni/(Ni+W), es decir, el valor de Ni/AT fue de 0.29, mientras que el de NiW/AT-Ga fue de 0.41. Para las muestras de NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga, sus valores fueron de 0.43 y 0.36, respectivamente. A pesar de que el porcentaje en peso de W en las muestras resultó bajo, esto no coincidía con la densidad nominal de impregnación de W de 2.8 átomos de W·nm². Así mismo, la relación media de Al/Ti dio como resultado 2.85; este valor sugiere un ligero enriquecimiento de la superficie con Al, ya que las muestras se prepararon con un valor nominal de 2. Cabe mencionar que el O, S y C representan alrededor del 70% de la concentración total en peso.

Tabla 12. Análisis semicuantitativo de los catalizadores sulfurados soportados en AT y AT-x-Ga.

Catalizador	% en peso							
	Ni%	W%	Ga%	Al%	Ti%	O%	S%	C%
NiW/AT	1.8	4.4	0.0	12.0	4.6	36.4	15.7	25.2
NiW/AT-Ga	4.9	7.1	4.6	8.1	2.6	26.5	30.3	16.0
NiW/AT-P3-Ga	2.2	2.9	1.1	14.5	5.2	47.2	12.5	14.3
NiW/AT-L3-Ga	1.6	2.8	1.4	14.2	4.9	45.2	11.2	18.8

Sin embargo, tanto el Ni y el W en su forma sulfurada constituyen la fase activa en los materiales. Por lo tanto, el proceso de deconvolución en las regiones centrales de Ni 2p y W 4f se llevó a cabo considerando reportes previos (Huerta-Mata et al., 2022) y se muestran en la **Tabla 13**. En la región de emisión Ni 2p, se consideró la presencia de tres especies: NiO, la fase no estequiométrica NiWS y la fase segregada NiS. Para la región W 4f, se mostró que la señal se



ajustaba perfectamente mediante dobletes característicos de $W 4f_{7/5}$ y $W 4f_{5/2}$, separados 2.2 eV entre sí. En este caso, la literatura informa de la presencia de W^{+6} , W^{+5} y W^{+4} relacionados con las especies de WO_3 , WO_xSy y WS_2 , respectivamente (Huerta-Mata et al., 2022). Los resultados del proceso de deconvolución en la región de Ni 2p mostraron un aumento en la cantidad de fase NiWS cuando se incorporó Ga a las muestras. Sin embargo, la inclusión de un surfactante en la síntesis de los soportes aumento la cantidad de fase NiWS, especialmente en el catalizador NiW/AT-L3-Ga, el cual alcanzó el 65%. La diferencia entre la presencia y ausencia de Ga es evidente al comparar con la muestra de NiW/AT, en el cual se observó un 55.2% de fase no estequiométrica de NiWS. Es importante tener en cuenta que la fase NiWS está directamente relacionada con la formación de la fase WS_2 . En este sentido, los análisis de las especies de W revelaron una interacción significativa entre el W y el soporte en la muestra NiW/AT, lo que resultó en la presencia de solo el 18.6% de especies WS_2 . Al mismo tiempo, la presencia de Ga mejoró el grado de sulfuración, alcanzando hasta el 65.6%. El catalizador más activo, NiW/AT-L3-Ga, exhibió un 35.4% de especies oxisulfuro, considerados como la fuente predominante de especies de WS_2 durante la evaluación de la actividad catalítica. Además, se observó un 42.1% de especies de WS_2 en este catalizador, lo que justifica la mayor actividad detectada en este material.

Tabla 13. Análisis semicuantitativo de las regiones centrales de Ni 2p y W 4f para los catalizadores sulfurados soportados en AT y AT-x-Ga.

Catalizador	%NiO	%NiS	%NiWS	%WO _x	%WO _x S _y	%WS ₂
NiW/AT	34.4	10.4	55.2	18.3	63.1	18.6
NiW/AT-Ga	34.6	8.5	56.9	15.7	18.7	65.6
NiW/AT-P3-Ga	29.6	9.6	60.8	27.6	18.0	54.4
NiW/AT-L3-Ga	26.7	8.3	65.0	22.6	35.4	42.1

6.1.7.- Evaluación Catalítica

En esta sección se exponen los resultados de la evaluación de los catalizadores basados en NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga, AT-L3-Ga, en reacciones de HDS de DBT.

Se reconoce que, en los destilados de gasóleo, las moléculas refractarias que contienen S son principalmente DBT y sus derivados alquílicos. Por ello, para la evaluación catalítica, se seleccionó el DBT como molécula modelo para una mezcla similar al diésel. El mecanismo de desulfuración del DBT generalmente sigue dos rutas, la primera es la desulfuración directa (DSD)



que ocasiona la ruptura del enlace C-S y conduce a la formación de BP. La segunda ruta es la hidrogenación (HYD), donde los anillos aromáticos de DBT se hidrogenan inicialmente para dar lugar a la formación de intermediarios como el THDBT y después se produce la incisión del enlace C-S, dando lugar a la formación de CHB y BCH (Egorova & Prins, 2004; Liu et al., 2015). La actividad de los catalizadores se evaluó en condiciones de operación suaves ($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P= 820\text{ Psi}$) en la HDS de DBT (500 ppm) llevada a cabo en un reactor discontinuo.

6.1.7.1.- Resultados de HDS de DBT de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.

Los datos de velocidad inicial, rendimientos de productos y selectividad de los catalizadores en el sistema AT se detallan en la **Tabla 14**. Las condiciones de reacción y el cálculo de la velocidad de reacción inicial se encuentran en la parte inferior de la tabla. De acuerdo con los datos de la **Tabla 14**, se observó que la conversión de DBT aumentaba con el tiempo para todos los materiales analizados y alcanzaba su punto máximo después de 5 h. Entre los catalizadores evaluados, el NiW soportado en AT-L3-Ga exhibió la velocidad de reacción inicial más alta, alcanzando un valor de $64.2 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$. En contraste, el catalizador NiW/AT-P3-Ga demostró la mayor selectividad en términos de la proporción de DSD e HYD. Por otro lado, el catalizador NiW/AT-Ga presentó la velocidad de reacción más baja.

Tabla 14. Velocidad de reacción inicial, rendimientos de los productos, selectividad de los catalizadores de NiW soportados en AT, AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga.

Muestra	Velocidad de reacción inicial ^{ab} x 10 ⁻⁸ mol _{DBT} · (g _{cat} · s) ⁻¹	Rendimiento de los productos (%)				DSD/HYD
		BCH	CHB	BP	THDBT	
NiW/AT	27.0	49.0	4.2	40.6	5.4	0.7
NiW/AT-Ga	17.9	55.0	3.6	37.9	3.6	0.9
NiW/AT-P3-Ga	39.6	27.2	4.3	62.7	5.9	2.7
NiW/AT-L3-Ga	64.2	38.0	0.0	57.4	4.3	2.1

^aCondiciones de reacción: 0.226 de DBT en 100 mL de *n*-hexadecano (equivalente a 500 ppm de S), 320 °C de temperatura, 56 bar de presión de H₂, 022 g de catalizador, 5 h de reacción.

^bVelocidad de reacción inicial calculada a 1 h de reacción.



6.1.8.- Discusión

6.1.8.1.- Estructura del soporte

En el capítulo 3, sección 3.1.1, se describió la preparación exitosa de óxidos puros de Al_2O_3 y TiO_2 , así como su combinación para formar un óxido mixto. Los óxidos puros de Al_2O_3 y TiO_2 presentaron propiedades texturales específicas y limitaciones que fueron mejoradas con la obtención de un óxido mixto. La alúmina pura presentó aproximadamente $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial específica y la titania alrededor de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y volúmenes de poros comparativamente bajos en comparación con las propiedades de las muestras de óxido mixto (AT). Incluso las muestras sintetizadas con surfactante demostraron propiedades texturales superiores a los óxidos puros, lo que indica la gran ventaja de los óxidos mixtos. En el caso de AT-P y AT-L, las áreas aumentaron casi tres veces más que en el soporte AT. Se observó un comportamiento similar en el volumen de poro, aunque el diámetro de poro no aumentó drásticamente, como se ve en la **Tabla 6**. Diversas investigaciones han informado que la preparación de este tipo de óxidos mixtos binarios utilizando surfactantes como agentes directores de estructura conduce a mejores propiedades texturales, como en nuestro caso (Liang et al., 2019; Sanan & Mahajan, 2013; Xu et al., 2022). Por otro lado, la impregnación con Ga en las muestras provocó una disminución en las propiedades texturales de las muestras AT-x. Sin embargo, el V_p y D_p no mostraron la misma disminución, lo que indica que la disminución en el área BET podría estar relacionada con el segundo tratamiento térmico realizado en las muestras para estabilizar los átomos de galio sobre la superficie y eliminar el precursor de galio. Díaz de León et al. reportaron que la impregnación de alúmina comercial ($260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) con 2.4% en peso de átomos de galio disminuyó las propiedades texturales en aproximadamente un 10% (Díaz de León et al., 2012). En nuestro material, la disminución observada en la superficie fue mayor, con alrededor del 47%, 33% y 27% para las muestras AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga, respectivamente. Estos resultados confirman que la incorporación de galio causó la disminución observada en las propiedades texturales. Para visualizar mejor el tipo de estructura obtenida, preparamos algunas composiciones estructurales posibles para nuestro sistema AT dopado con átomos de Ga que serán verificadas posteriormente con base en nuestros resultados de caracterización. Esta es una representación esquemática de los posibles sistemas y no representa un modelo teórico a escala (ver **Figura 35**).

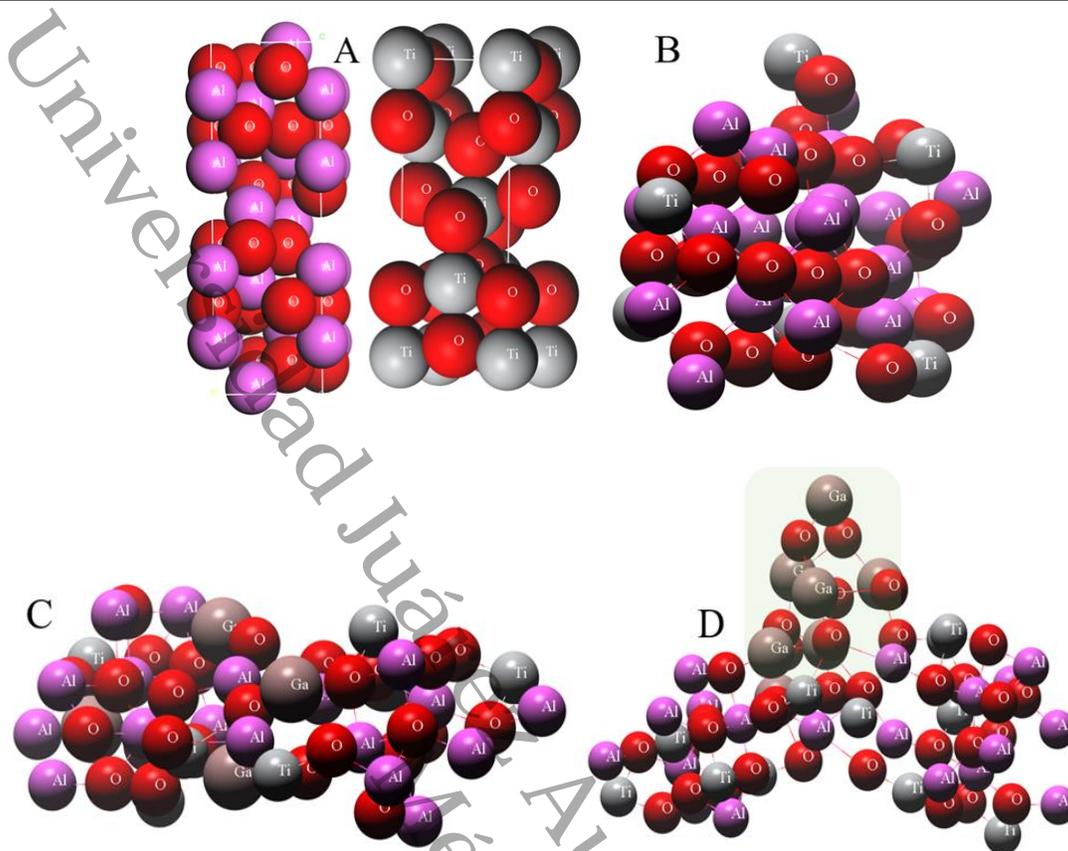


Figura 35. Esquemas representativos de las posibles interacciones de A) Al_2O_3 y TiO_2 , B) AT, C) AT con Ga en las capas externas, y D) AT con Ga depositado sobre la superficie.

En el Esquema 1A se presentan dos nanoclústeres de Al_2O_3 y TiO_2 de alrededor de 11 Å cerca el uno del otro en contacto cercano, pero sin enlaces químicos entre ellos. El Esquema 1B presenta un modelo del óxido mixto binario AT en el que los átomos de Al y Ti forman la matriz del soporte. El Esquema 1C representa una situación en la que el Ga está disperso sobre la estructura superficial del óxido mixto AT. También se consideró que algunos átomos de Ga podrían migrar y entrar en las capas sub-superficiales. Finalmente, en el Esquema 1D también se consideró la posibilidad de que se formen nanopartículas de Ga_2O_3 sobre la superficie.

Los resultados obtenidos por DRX para NiW/AT y NiW/AT-x-Ga presentados en la **Fig. 29** no mostraron picos relacionados con los óxidos de Ni o W, lo que sugiere una buena dispersión. Sin embargo, los difractogramas relacionados con NiW/AT y NiW/AT-Ga presentaron picos de baja intensidad relacionados con la fase anatasa. Estas observaciones implican que ambos soportes tienen los átomos de Al y Ti formando pequeños aglomerados de Al_2O_3 y TiO_2 cercanos al límite



de detección de la técnica de DRX, como se muestra en el Esquema 1A. Como se mencionó anteriormente, NiW/AT-3P-Ga y NiW/AT-L3-Ga no exhibieron ningún pico. En este caso, los átomos de Al y Ti podrían estar formando un óxido mixto binario, como se representa en el Esquema 1B.

Con respecto a los átomos de galio, si interactúan directamente con la superficie de los óxidos mixtos AT, entonces se podrían presentar dos casos posibles. Inicialmente, podemos considerar la posible interacción de los átomos de Ga con las capas externas del soporte AT, en las cuales los sitios tetraédricos del empaquetado podrían estar disponibles para ser ocupados, como se muestra en el Esquema 1C. Por lo tanto, podría observarse la formación de espinelas en las capas sub-superficiales del soporte, como lo evidencian los resultados de XPS. Además, la ausencia de picos de difracción de Ga_2O_3 en los espectros de las muestras AT-P3-Ga y AT-L3-Ga puede atribuirse a dos posibles escenarios: 1) los átomos de Ga están bien dispersos en la superficie, y 2) la presencia de partículas por debajo del límite de detección de la técnica de DRX (<4~5 nm).

Considerando los resultados de acidez total de los soportes modificados con Ga (**Tabla 10**), la tendencia observada es AT>AT-P3-Ga>AT-L3-Ga>AT-Ga. Sin embargo, el soporte AT presentó un mayor número de sitios de acidez fuerte y muy fuerte. La incorporación de Ga en las muestras AT-Ga, AT-P3-Ga y AT-L3-Ga provocó modificaciones en los números de diferentes niveles de acidez en comparación con su contraparte sin Ga. El soporte AT-L3-Ga presentó el valor más bajo de acidez fuerte entre todos los soportes. Así, los cambios sustanciales observados en los valores de acidez después de agregar Ga al soporte se deben posiblemente a la afinidad de los átomos de Ga para unirse con los átomos de Al y/o Ti y los radicales OH^- del soporte. Asimismo, se observaron cambios en la acidez débil y moderada en todos los materiales, posiblemente debido a que los radicales hidroxilos del soporte estaban expuestos libremente.

6.1.8.2.- Correlación de la fase activa

La literatura reporta una disminución de alrededor del 15% en el área superficial cuando las fases activas como Ni, Mo o W son impregnadas a los soportes. En nuestros materiales, la disminución fue del 22%, 38% y 36% para las muestras NiW/AT-Ga, NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga, respectivamente. Por lo tanto, al igual que en el caso de la incorporación de átomos de galio, el tratamiento térmico provoca una parte de la disminución, ya que el porcentaje de variación



es mayor que el reportado en la literatura para materiales comparables. Esto se reflejó directamente en la dispersión, como se observa en la **Figura 32**, en las cuales las micrografías de HR-TEM revelaron una pobre dispersión para los catalizadores de NiW/AT y NiW/AT-Ga, mientras que en las muestras NiW/AT-P3-Ga y NiW/AT-L3-Ga la dispersión y el apilamiento fueron menos afectados. Aun así, el catalizador sulfurado de NiW/AT-L3-Ga exhibió mejores resultados de dispersión y apilamiento de entre los materiales estudiados.

En este caso, la dispersión de la fase sulfurada es fundamental, ya que su longitud y apilamiento han sido tradicionalmente correlacionados directamente con la actividad. En ese sentido, y para presentar correlaciones actividad-estructura que nos permitan entender el efecto observado en la actividad, se modeló la morfología del WS₂. Se utilizó la longitud promedio de las láminas (\bar{L}) como la dimensión más larga de los cristalitas hexagonales de WS₂, y haciendo uso del modelo geométrico hexagonal, se obtuvo el número total promedio de átomos de W que forman las láminas (W_t), así como el número de átomos de W en los bordes de las láminas hexagonales (W_e). Las ecuaciones de Vrinat y cols., (Vrinat et al., 1994) aplicadas a nuestro sistema fueron las siguientes:

$$\bar{L} = 2n * d_{W-W} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$W_t = 3n^2 + 3n + 1 \quad \text{Ec. (6)}$$

$$W_e = 6n \quad \text{Ec. (7)}$$

Con n y d_{W-W} igual a 3.16 (Å) (Díaz de León et al., 2012). Se obtuvieron los valores presentados en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Valores de longitud promedio, n , W_e y W_t de las laminillas.

Catalizador	\bar{L} (Å) WS ₂	n	W_e	W_t
NiW/AT	60	9.5	57.0	300.3
NiW/AT-Ga	60	9.5	57.0	300.3
NiW/AT-P3-Ga	55	8.7	52.2	254.2
NiW/AT-L3-Ga	40	6.3	37.8	139.0
d_{W-W} (Å)	3.16			

Utilizando los resultados de la **Tabla 15**, se propusieron los modelos de cada catalizador para el diseño de las laminillas de WS_2 y se pueden observar en la **Figura 36**.

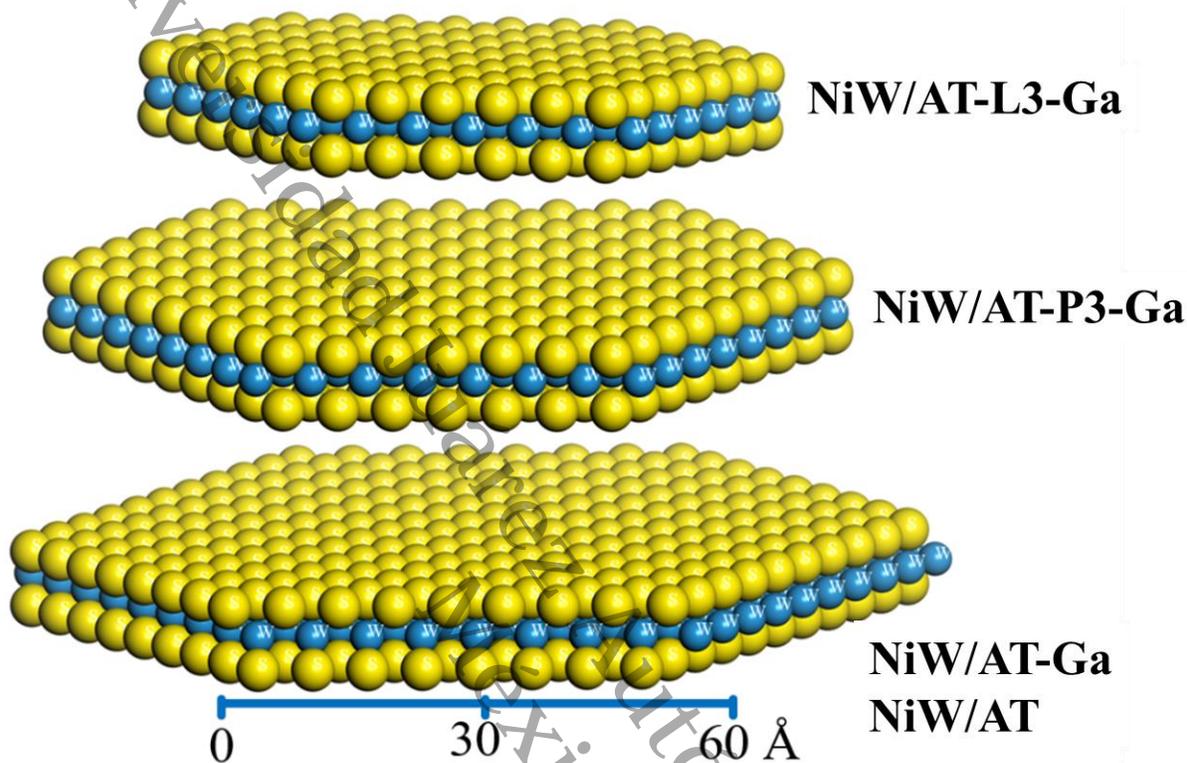


Figura 36. Ilustración comparativa del tamaño de las laminillas de WS_2 de los catalizadores sulfurados.

La clara variación en el tamaño de las partículas implica que la cantidad de láminas aumenta en el catalizador NiW/AT-L3-Ga, lo que explica en parte el incremento en la actividad observada. Otro aspecto que debe considerarse es la cantidad de átomos de Ni en la fase NiWS necesarios para promover exitosamente cada laminilla de WS_2 . En este caso, los valores obtenidos para los átomos W_e también indican la cantidad de átomos de Ni necesarios para promover estas láminas. Se observó que el valor más bajo de W_e se obtuvo para la muestra sulfurada NiW/AT-L3-Ga y, coincidentemente, el valor más alto para el NiWS, del 65%, también se obtuvo para este material. De hecho, los resultados de HR-TEM y XPS demostraron que la muestra NiW/AT-L3-Ga tiene una mejor combinación de dispersión, sulfuración y promoción entre los materiales estudiados. En este sentido, los resultados semicuantitativos de las especies de Ni que forman la fase activa no estequiométrica NiWS correlacionan bien con la actividad catalítica (Kokliukhin et

al., 2021; Zuo et al., 2004). Además, en este caso, todos los resultados de caracterización de la fase sulfurada correlacionan bien con la actividad catalítica observada, como se presenta en la **Figura 37**. También fue evidente que la presencia de Ga aumenta el grado de sulfuración de las especies de W, como se observa en la **Tabla 13**. Sin embargo, se sabe que las especies oxisulfuro se sulfurán completamente bajo condiciones de reacción, lo que incrementa la actividad catalítica.

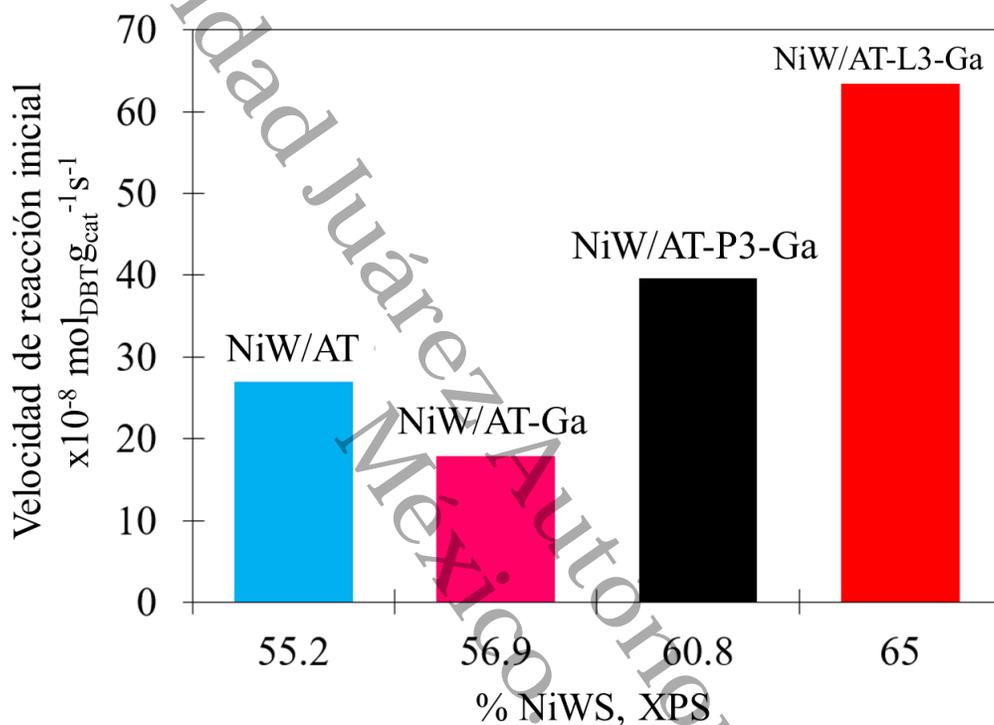


Figura 37. Correlación entre la actividad y el análisis semicuantitativo XPS de las especies de Ni.



6.2.- Propiedades de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

6.2.1.- Fisisorción de N₂

6.2.1.1.- Propiedades texturales

Las propiedades de textura de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, tales como, área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño promedio de poros fueron obtenidos mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂.

La **Tabla 16** presenta los valores de área superficial BET, volumen de poro y diámetro promedio de poros obtenidos por el método BJH. Con base en los resultados adquiridos, los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, exhibieron la misma tendencia en el área superficial ($\sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y el volumen de poros ($\sim 0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Esta consistencia de acuerdo con la literatura puede atribuirse al tratamiento térmico que, durante el proceso de impregnación probablemente modifica la estructura y morfología de los materiales (ver **Tabla 16**) (Simon et al., 2019). En cuanto al diámetro promedio de poros, el catalizador que mostró el valor más alto fue NiW/ZT-P3-Ga con 34.8 (Å) y el valor más bajo fue de 30.3 (Å) presentado por NiW/ZT. La tendencia de diámetro promedio de poro observada es la siguiente: NiW/ZT-P3-Ga > NiW/ZT-L3-Ga > NiW/ZT-Ga > NiW/ZT.

Tabla 16. Propiedades texturales de los catalizadores.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (Å)
NiW/ZT	155	0.13	30.3
NiW/ZT-Ga	150	0.13	31.0
NiW/ZT-P3-Ga	156	0.16	34.8
NiW/ZT-L3-Ga	150	0.15	33.2

6.2.1.2.- Isothermas de adsorción y desorción de N₂

En la **Figura 38** se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga. De acuerdo con la más reciente clasificación de la IUPAC, todas las isothermas de adsorción-desorción obtenidas, son de tipo de

tipo IV(a), indicativos de sólidos mesoporosos (Thommes et al., 2015). Los ciclos de histéresis observados en las isothermas son diferentes; en el caso de los catalizadores de NiW/ZT, NiW/ZT-Ga y NiW/ZT-L3-Ga, se presenta un ciclo de histéresis de tipo H2(a), atribuido a una amplia distribución de las cavidades de los poros en relación con la distribución del tamaño del cuello de los poros, mientras que el catalizador NiW/ZT-P3-Ga exhibió un bucle de histéresis de tipo H2(b), característico de una distribución estrecha del tamaño de cavidades de los poros (Cychosz et al., 2017). Estudios previos reportados por Soto-Arteaga y cols., mostraron un efecto similar en las propiedades texturales de los materiales sintetizados utilizando polímeros tribloque, PEOx–PPOx–PEOx (Soto-Arteaga et al., 2022).

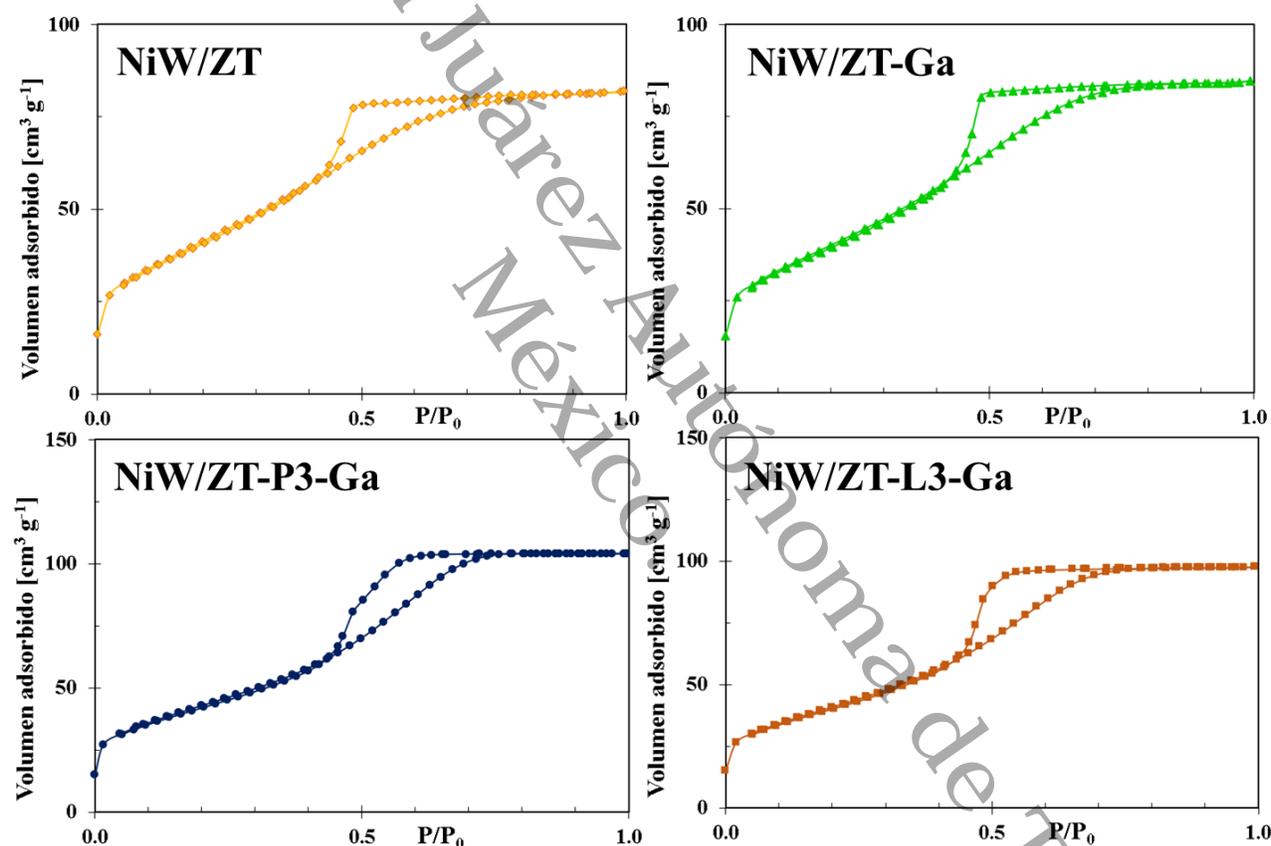


Figura 38. Isothermas de adsorción-desorción de N₂, de los catalizadores NiW soportados ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

6.2.1.3.- Distribución de tamaño promedio de poros

En la **Figura 39**, se muestran las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante el método BJH para todos los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga. Como se puede apreciar, todos los catalizadores sintetizados exhibieron distribuciones de tamaño de poro

de tipo unimodal, centradas entre 40 Å y 50 Å, lo cual corresponde a materiales de tipo mesoporosos (20 Å-500 Å).

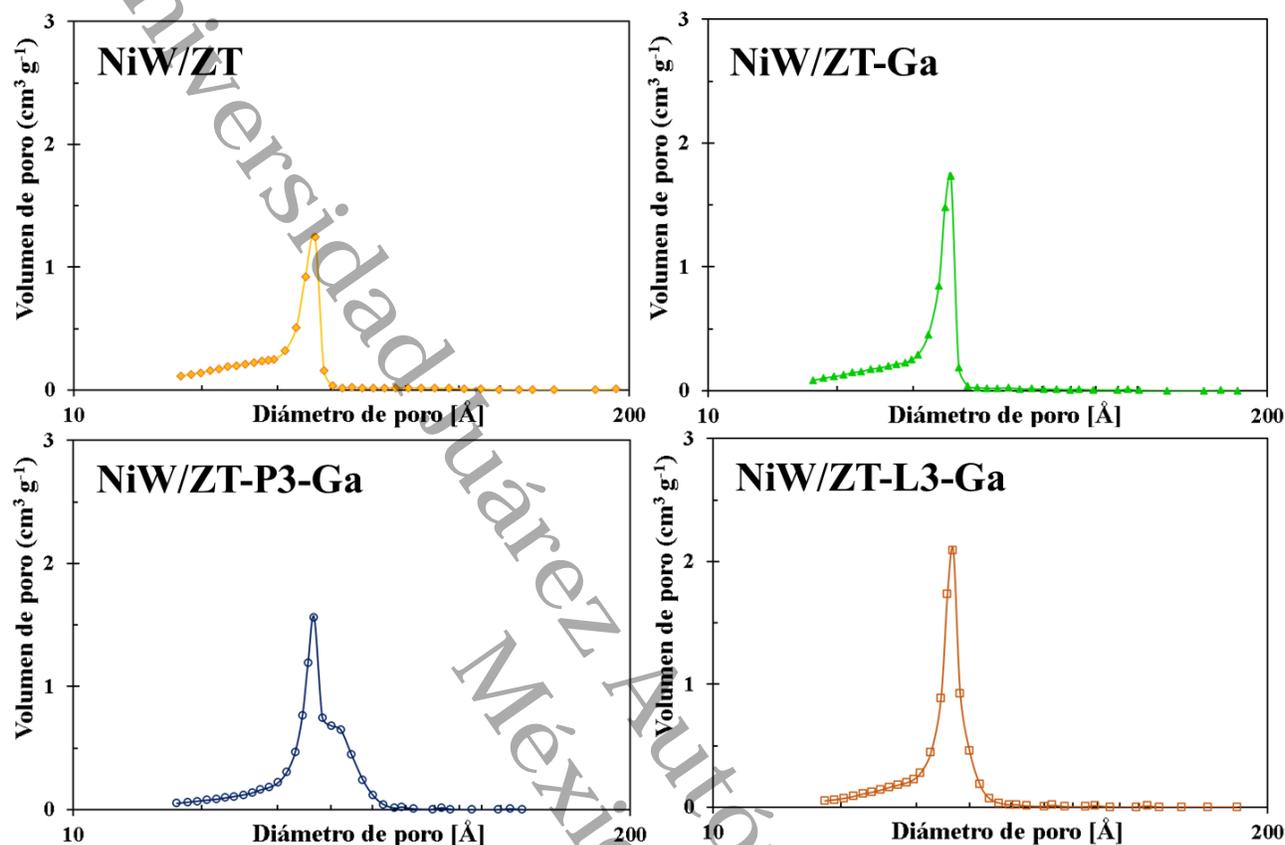


Figura 39. Distribución de tamaño promedio de poro de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga obtenidas por el método BJH.

6.2.2.- DRX

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni y W soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga se presentan en la **Figura 40**. En términos generales, los difractogramas de los catalizadores sintetizados no exhibieron la presencia de fases características de Ni y W. Como se puede observar en la **Figura 40**. Todos los difractogramas de los materiales impregnados con Ni y W exhibieron el mismo comportamiento que los soportes, destacando la formación de una solución sólida entre 22° y 38° en 2θ. Lo anterior según la literatura obedece a la creación de enlaces Zr-O-Ti en el empaquetamiento de la red (Maity et al., 2001). Por otro lado, debido a que no hay evidencia de la formación de una estructura característica mediante la impregnación de los metales, se puede asumir dos posibles escenarios: 1) que los metales están altamente dispersos, o 2) que la presencia de estas fases se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica

(<5 nm) (Maity et al., 2001).

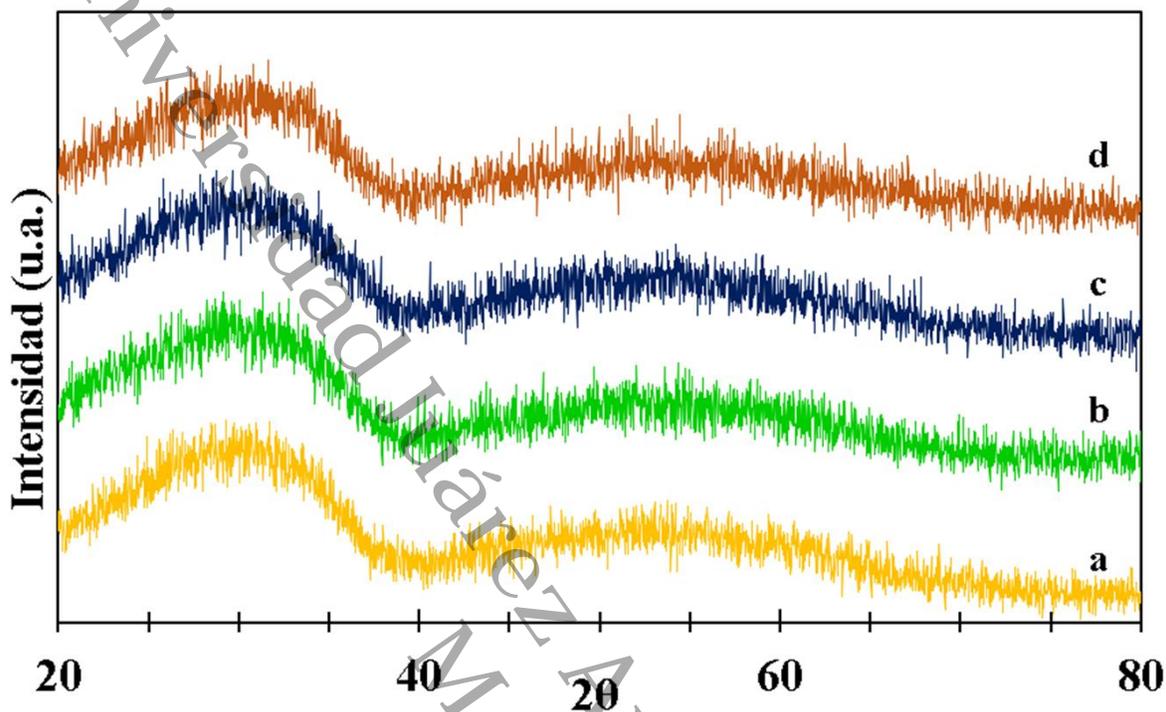


Figura 40. Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiW soportados en, a) ZT, b) ZT-Ga, c) ZT-P3-Ga y d) ZT-L3-Ga.

6.2.3.- UV-vis DRS

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-visible de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, se presentan en la **Figura 41**. Estos espectros de DRS fueron corregidos utilizando la ecuación de Kubelka-Munk $[F(R_{\infty})=(1-R^2/2R)]$ para todos los catalizadores sintetizados. En la **Figura 41** se observa que todos los materiales muestran una banda principal alrededor de 300 nm y una banda menor cerca de 250 nm. Esta región del espectro UV se relaciona con la transición de transferencia de carga de O^{2-} a W^{6+} . Según la literatura, las transiciones electrónicas asociadas a las especies octaédricas del $W(oh)$ se identifican en la región de 300 nm a 420 nm, mientras que las especies tetraédricas del $W(th)$ presentan transiciones electrónicas entre 200 nm y 300 nm (Díaz de León et al., 2012; Suárez-Toriello et al., 2015). Es importante señalar que el borde de transición de transferencia de carga del W y la titania convergen en la misma región del espectro UV, lo que complica un análisis detallado de los espectros debido al solapamiento de bandas. Además, en la región de 420 nm a 800 nm, se identificaron bandas de

absorción correspondientes a las transiciones $d-d$ del Ni^{2+} (ver **Figura 41**). Todos los materiales exhiben una banda ancha entre 600 nm y 800 nm, donde, según Woolfolk y cols., se localiza una banda de absorción que involucra dos transiciones electrónicas asociadas a especies de Ni^{2+} en simetría octaédrica con estado basal ${}^3A_{2g}$ (3F) (Woolfolk et al., 2017).

Estudios previos también sugieren que el Ni^{2+} en simetría tetraédrica podría localizarse cerca de 376 nm, 650 nm y 977 nm (Cruz-Perez et al., 2011). Sin embargo, es importa mencionar que la posición de las bandas puede sufrir desplazamientos debido a los efectos del soporte o las interacciones Ni-W. En particular, se observaron dos bandas a 460 nm y 680 nm para los catalizadores NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga. Estas bandas, entre 460 nm y 680 nm, confirman la presencia de Ni^{2+} con simetría octaédrica y tetraédrica en todos los catalizadores sintetizados (García-Mendoza et al., 2021b).

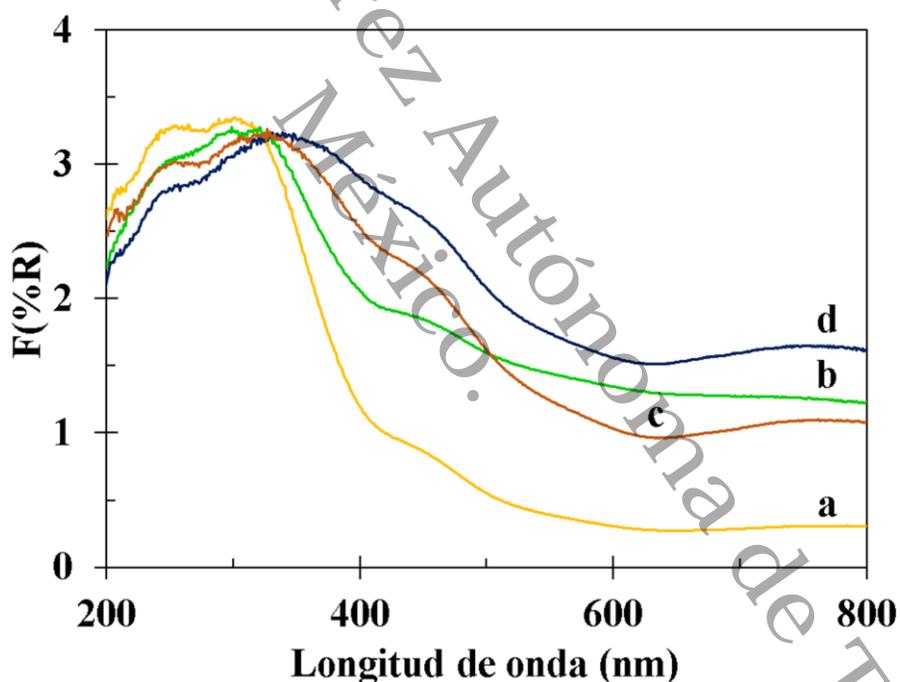


Figura 41. A) Espectros UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.

6.2.4.- TPR- H_2

Los perfiles de TPR con hidrógeno de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga se presentan en la **Figura 42**. Todas las muestras sintetizadas muestran picos

amplios centrados en 440 °C, 715 °C y 855 °C. De acuerdo con la literatura las especies de Ni²⁺ normalmente se reducen a bajas temperaturas en comparación con las especies de WO_x. Por lo anterior, el hombro amplio observado entre 440 °C y 470 °C puede atribuirse a especies de Ni interactuando con el soporte (ZrO₂-TiO₂).

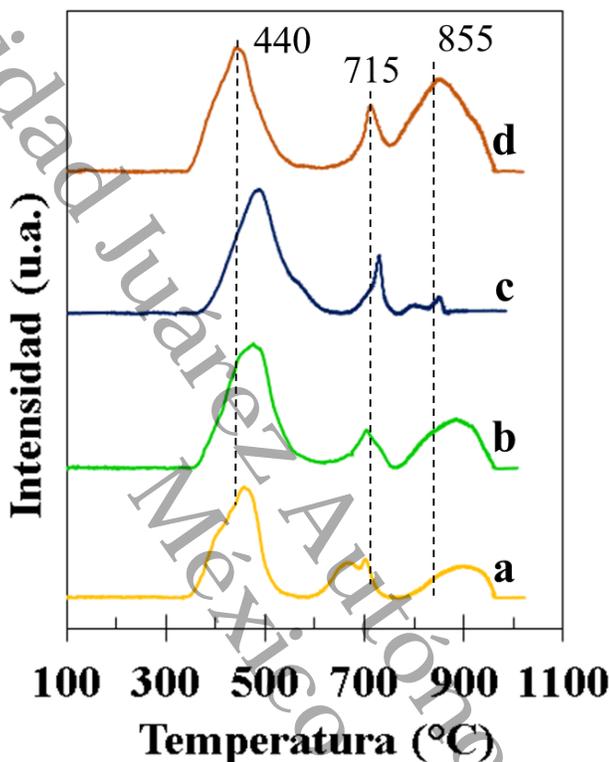


Figura 42. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores: a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.

En los estudios de García Mendoza y cols., reportaron que los picos de aproximadamente 440 °C son atribuidos a dos posibles escenarios: 1) reducción de especies de níquel en coordinación octaédrica y 2) reducción de especies de níquel que interactúan con el tungsteno (García-Mendoza et al., 2021a). También, en todos los catalizadores se observó un pico pequeño alrededor de 715 °C, el cual se ha asociado generalmente a la interacción del soporte con especies de WO_x, que da lugar a transiciones de reducción de W⁶⁺ a W⁴⁺ a W²⁺, atribuidas a especies de tungsteno en coordinación octaédrica (Vermaire & van Berge, 1989). El pico amplio observado en todas las muestras a 855 °C puede asignarse a la reducción de especies de W en coordinación octaédrica o la reducción de la fase α -NiMo(W)O₄ (Guzmán et al., 2013).

6.2.5.- HR-TEM

De acuerdo con la literatura, se sabe que WS_2 y MoS_2 son las fases responsables de la actividad catalítica en los procesos HDS. Estas fases adoptan una estructura laminar en forma de capas intercaladas S-W-S (láminas), separadas por fuerzas electrostáticas de Van der Waals, apiladas unas sobre otras en una configuración tipo sándwich. De acuerdo con la bibliografía existente, la distancia interplanar que presentan estas placas de WS_2 suele estar entre 0.61 y 0.62 nm (Payen et al., 1994). El número de láminas formadas en la superficie del catalizador, el número de capas apiladas (\bar{N}) y la longitud promedio de las láminas (\bar{L}) de WS_2 , influyen en la actividad y la selectividad de un catalizador. Teniendo en cuenta los factores antes mencionados, los materiales sulfurados frescos se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

En la **Figura 43** se presentan los resultados del análisis estadístico del número de apilamiento y la longitud promedio laminar de las nanopartículas de WS_2 . Se determinó que la longitud media de laminillas (\bar{L}) del catalizador NiW/ZT era de 3.3 ± 0.1 nm, con un número de apilamiento (\bar{N}) de 4.2 ± 0.2 . El catalizador NiW/ZT-Ga presentó un \bar{L} de 4.8 ± 0.1 nm y un \bar{N} de 4.4 ± 0.1 . El catalizador NiW/ZT-P3-Ga presentó un \bar{L} de 3.2 ± 0.1 nm y un \bar{N} de 4.2 ± 0.1 . De forma similar, el catalizador NiW/ZT-L3-Ga presentó una longitud promedio laminar de 3.6 ± 0.1 nm y un número de apilamiento medio de 4.3 ± 0.1 .

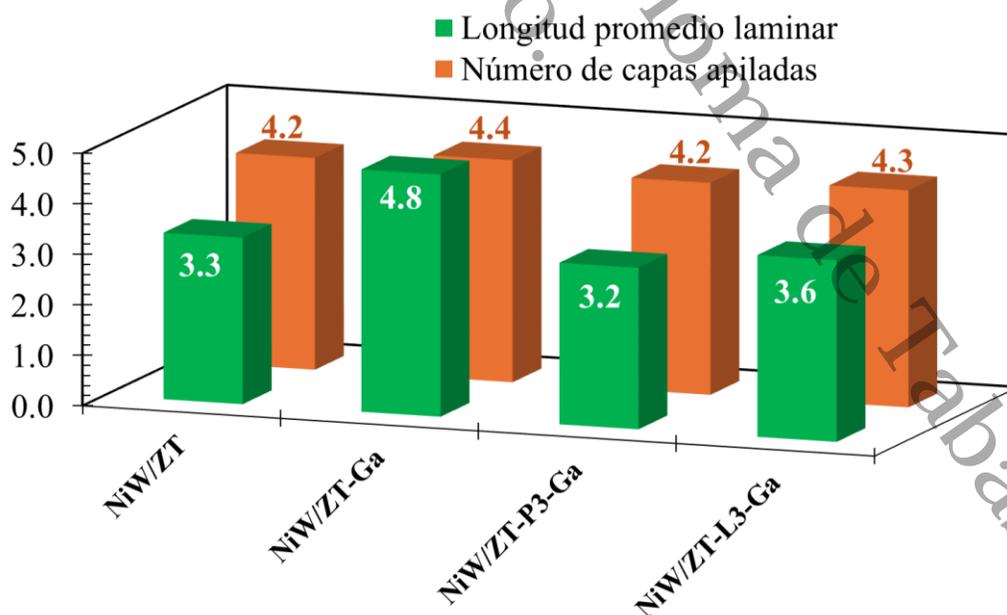


Figura 43. Longitud promedio laminar y número de capas apiladas de todos los catalizadores

En la **Figura 44** se presentan las micrografías HR-TEM de la serie de catalizadores en estado sulfurado. En general, todos los materiales sintetizados exhiben estructuras laminares características de la fase WS_2 , como muestran las líneas negras. Las distancias interplanares medidas en los catalizadores recién sulfurados para las capas de WS_2 fueron consistentes con la separación estándar de 0.62 nm mencionada en la literatura. Las muestras exhibían láminas que aparentaban estar curvadas en ciertas áreas, lo que probablemente se debe a la presencia de átomos de Ti (Díaz de León et al., 2018).

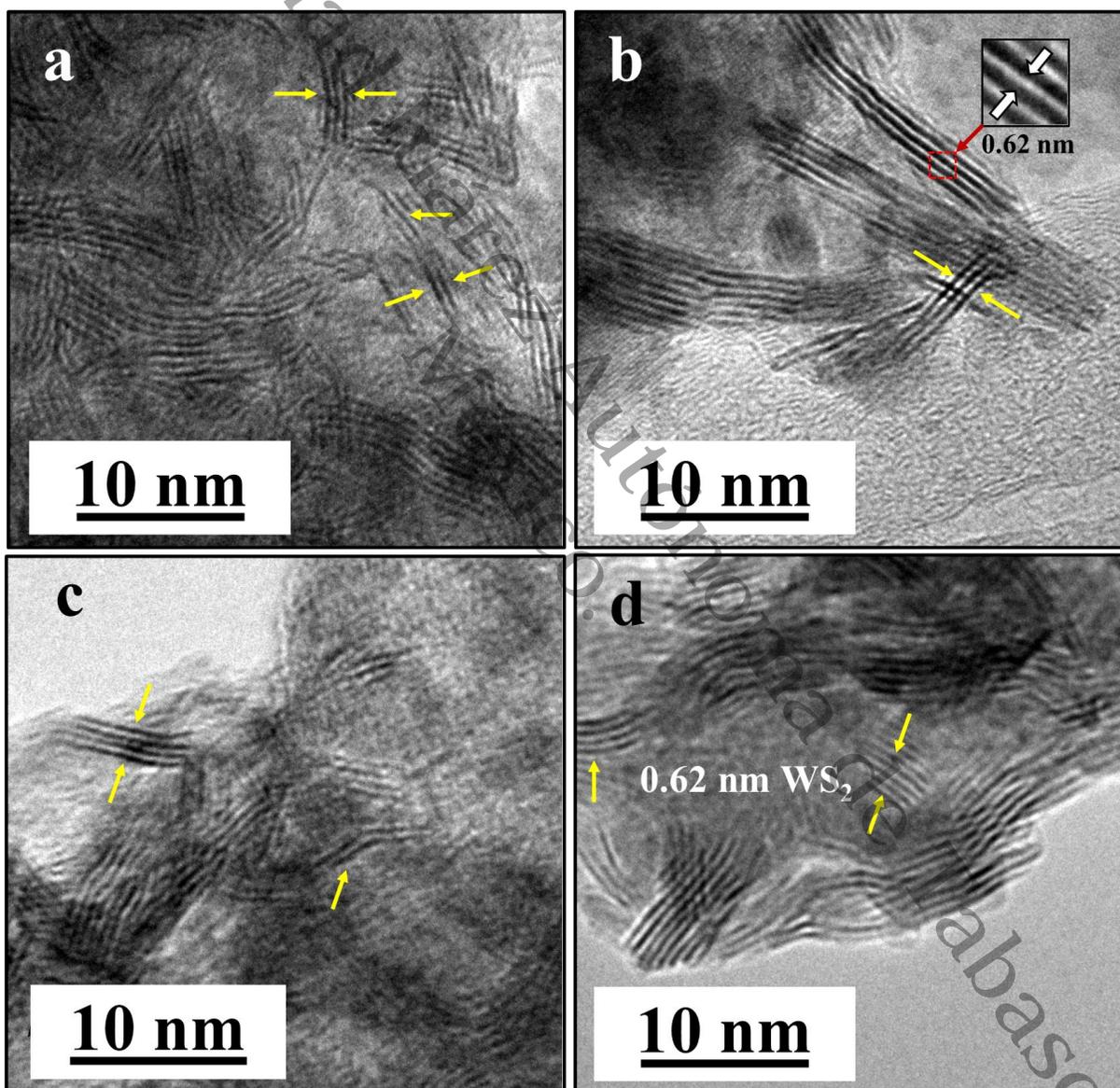


Figura 44. Micrografías HR-TEM de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga, d) NiW/ZT-L3-Ga.



6.2.6.- XPS

La **Figura 45** muestra los espectros XPS para los electrones procedentes de los niveles de emisión del núcleo S 2p, Ni 2p_{3/2} y W 4f para todos los catalizadores evaluados en estado sulfuro.

Las muestras de NiW/ZT y NiW/ZT-x-Ga se sulfuraron ex situ siguiendo el protocolo descrito en la sección 3.4.8. Por lo tanto, para verificar la validez de este protocolo se adquirieron inicialmente los electrones provenientes del núcleo S 2p para verificar la validez del protocolo. La **Figura 45A** muestra que sólo una señal alrededor de 162 eV está relacionada con la especie S²⁻ asociadas a la formación de sulfuros. La ausencia de la señal asociada a los sulfatos alrededor de 169 eV, válida el protocolo; este pico de sulfato suele ser producto de la re-oxidación exotérmica de metales sulfurados por contacto con el oxígeno ambiental. Una vez validado el protocolo de sulfuración, se realizó el análisis de las muestras en las otras regiones de interés. Los espectros de barrido (no mostrados aquí) revelaron la presencia de electrones de los elementos núcleo C, O, Ni, W, Ti, Ga y Zr en sus respectivas energías de enlace (BE) características. En el caso de la fotoemisión de electrones del núcleo de Ni, los espectros obtenidos se presentan en la **Figura 45B**. El perfil general de la ventana de alta resolución reveló una división de espín-órbita de Ni 2p_{3/2} a 854 eV y Ni 2p_{1/2} a 871.2 eV. Para el ajuste de los espectros en la región de emisión de Ni 2p_{3/2}, se utilizó una forma de línea GL(30) para cada especie, iniciando con NiS₂ a 852.2 eV, NiWS a 853.8 eV y NiO a 855.1 eV. En el caso de W 4f, en la **Figura 45C** se muestran los espectros obtenidos. Los espectros revelaron la superposición típica de las especies de W, con un doblete principal relacionado con W 4f_{7/2} y W 4f_{5/2} a 32.3 eV y 34.5 eV, respectivamente. En este caso, se utilizó contribuciones del doblete WO_x a 35.3 eV, WO_xS_y a 32.9 eV y WS₂ a 32.3 eV. También se observó que en esta región están presentes foto-picos relacionados con Ti 3p y Zr 4p. Por lo tanto, se consideró una contribución a los espectros relacionada con estas especies. Primero, el pico relacionado con Ti 3p_{3/2} se estableció en 37.8 eV, con un desplazamiento de 1.1 eV para Ti 3p_{1/2}. Finalmente, para Zr 4p_{3/2}, el pico se estableció en 30.3 eV, con un desplazamiento similar en Zr 4p_{1/2} al de Ti 3p_{1/2}.

La **Tabla 17** se presenta el análisis semicuantitativo de la superficie para todas las muestras. El porcentaje atómico del soporte resultó en valores bajos, aunque la relación Zr/Ti se mantuvo cerca del valor esperado en todas las muestras. El Ga nominal depositado sobre la superficie fue el mismo para todas las muestras (2.4 at%); sin embargo, el valor obtenido fue, en promedio, 1.53% para las muestras que contienen galio. Además, la relación de promoción

nominal para Ni/(Ni+W) fue de 0.41, aunque los valores obtenidos fueron relativamente bajos en las muestras NiW/ZT, NiW/ZT-Ga y NiW/ZT-L3-Ga, con un valor promedio de 0.24. Por otro lado, para la muestra NiW/ZT-P3-Ga, el valor de la relación de promoción fue aproximadamente el valor nominal (0.32).

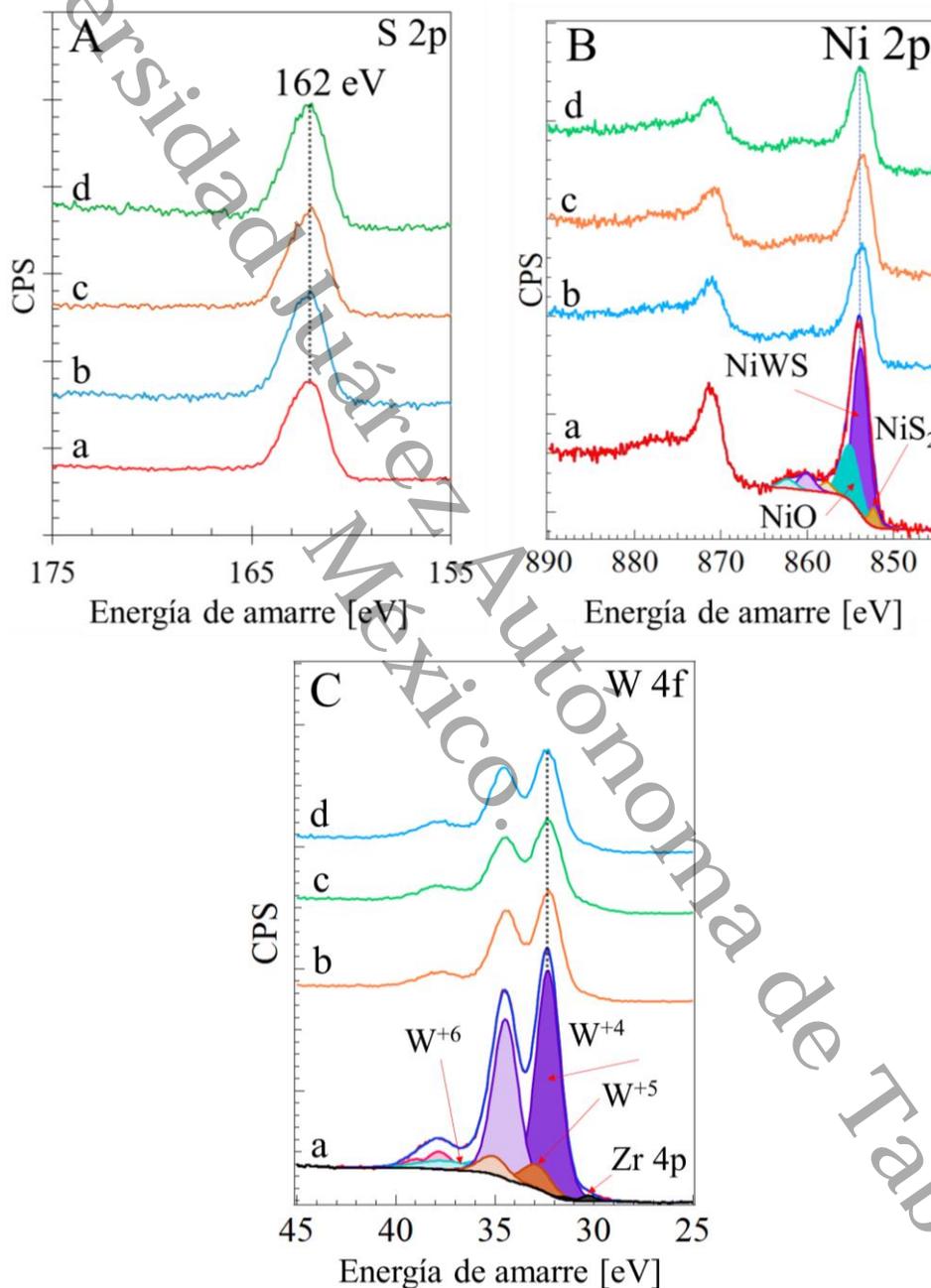


Figura 45. Espectros de XPS y su descomposición en zonas de emisión del S 2p (A), Ni 2p_{3/2} (B) y W 4f (C), de los catalizadores, a) NiW/ZT, b) NiW/ZT-Ga, c) NiW/ZT-P3-Ga y d) NiW/ZT-L3-Ga.

Tabla 17. Análisis semicuantitativo de los catalizadores sulfurados soportados en ZT y ZT-x-Ga.

átomos	NiW/ZT	NiW/ZT-Ga	NiW/ZT-P3-Ga	NiW/ZT-L3-Ga
	at%	at%	at%	at%
S	43.6	31.0	33.5	32.2
O	19.1	29.9	27.1	32.2
C	8.3	11.9	11.4	7.3
Ni	4.7	3.6	5.2	3.5
Ti	2.9	4.4	4.1	3.7
Zr	4.8	6.9	6.1	8.6
W	16.7	10.9	11.1	10.8
Ga	0.0	1.5	1.7	1.5
Zr/Ti	1.68	1.57	1.50	2.31
Ga/(Zr+Ti)	0.0	0.13	0.163	0.12
Ni/(Ni+W)	0.22	0.25	0.32	0.25

En la **Tabla 18** se presenta el análisis semicuantitativo de las regiones centrales de Ni 2p y W 4f para los catalizadores sulfurados ZT y ZT-x-Ga.

El análisis semicuantitativo reveló que el óxido mixto ZT permitió una sulfuración de hasta el 80.4% de W a especies de WS₂, aproximadamente un 10.4% de formación de la fase oxisulfuro (WO_xS_y) y un 9.3% de WO₃. Este resultado confirmó en informes previos por Soto y cols., sobre la baja interacción entre el metal y el soporte en los óxidos mixtos ZT, lo que permite un alto grado de sulfuración en las especies de W (Soto-Arteaga et al., 2022). La presencia de galio en la superficie incrementa las especies WO_xS_y, lo que podría estar relacionado con un aumento en la interacción con el soporte a través de los sitios ácidos de Lewis (Ga⁺) durante la etapa de impregnación.

Tabla 18. Análisis semicuantitativo de las regiones centrales de Ni 2p y W 4f para los catalizadores sulfurados soportados en ZT y ZT-Ga.

%	WO ₃	WO _x S _y	WS ₂	NiO	NiWS	NiS
NiW/ZT	9.3	10.4	80.4	34.5	60.1	4.7
NiW/ZT-Ga	11.0	21.9	67.1	26.2	64.0	9.8
NiW/ZT-P3-Ga	8.3	21.2	70.5	24.3	67.2	8.5
NiW/ZT-L3-Ga	11.7	20.8	67.5	30.5	59.6	9.9

Además, este efecto también se refleja en el aumento de las especies segregadas de NiS, como se muestra en la **Tabla 18** para las muestras que contienen galio. La cantidad de especies de



NiS casi se duplicó en comparación con la muestra sin galio. Debido a su carga positiva, los cationes Ni²⁺ en la solución no interactúan con los sitios ácidos de galio en la superficie durante la etapa de impregnación. Sin embargo, este efecto fue benéfico, ya que las especies de NiO disminuyeron y la fase promovida de NiWS aumentó en presencia de galio.

6.2.7.- Evaluación Catalítica

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los catalizadores a base de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga, ZT-L3-Ga, en reacciones de HDS de DBT.

6.2.7.1.- Resultados de HDS de DBT de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga.

En la **Tabla 19**, se proporcionan los resultados de la velocidad inicial, los rendimientos de los productos y la selectividad de los catalizadores evaluados para el sistema ZT.

Tabla 19. Velocidad de reacción inicial, rendimientos de los productos, selectividad de los catalizadores de NiW soportados en ZT, ZT-Ga, ZT-L3-Ga y ZT-P3-Ga.

Muestra	Velocidad de reacción inicial ^{ab} x 10 ⁻⁸ mol _{DBT} ·(g _{cat} ·s) ⁻¹	Rendimiento de los productos (20%)				DSD/HYD
		BCH	CHB	BP	THDBT	
NiW/ZT	29.4 ± 4.8	46.7	0.0	47.9	6.0	0.9
NiW/ZT-Ga	19.0 ± 2.6	38.3	0.0	57.4	4.3	0.6
NiW/ZT-P3-Ga	37.1 ± 3.5	52.8	3.7	37.8	5.5	0.6
NiW/ZT-L3-Ga	35.8 ± 2.4	45.5	0.0	47.4	5.9	0.9

^aCondiciones de reacción: 0.226 de DBT en 100 mL de *n*-hexadecano (equivalente a 500 ppm de S), 320 °C de temperatura, 56 bar de presión de H₂, 0.22 g de catalizador, 5 h de reacción.

^bVelocidad de reacción inicial calculada a 1 h de reacción.

Como se puede observar en la **Tabla 19**, los materiales sintetizados con surfactantes, NiW/ZT-P3-Ga y NiW/ZT-L3-Ga presentaron mayores velocidades de reacción inicial que sus contrapartes sin surfactante. El catalizador NiW/ZT-P3-Ga exhibió la velocidad de reacción inicial más favorable, con un valor de $37.1 \pm 3.5 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$. Con respecto a la formación de



productos al 20% de conversión, los materiales libres de surfactantes (NiW/ZT y NiW/ZT-Ga) mostraron mejores resultados, indicando la formación de bifenilo, un compuesto característico de la ruta de desulfuración directa. En contraste, los materiales con surfactantes presentaron valores análogos a los observados en la ruta de hidrogenación, es decir, la formación de grupos biciclohexilo.

6.2.8.- Discusión

6.2.8.1.- Estructura del soporte

Se llevó a cabo con éxito la síntesis de óxidos puros de ZrO_2 y TiO_2 , así como su combinación para la formación de un óxido mixto. Posteriormente, y sobre la base de las propiedades texturales favorables observadas en los óxidos mixtos, se investigó el impacto de la adición de surfactantes durante la etapa de síntesis. La incorporación de los surfactantes P123 y L64 en el soporte mixto ZT resultó en aumentos del área superficial del 14% y 12%, respectivamente. No se observaron diferencias sustanciales en el diámetro de poro entre las muestras. Los resultados descritos anteriormente demuestran la ventaja significativa de preparar óxidos mixtos con ZrO_2 y TiO_2 mediante el método sol-gel. Estos resultados coinciden con publicaciones recientes de nuestro grupo de investigación, en las que se observaron resultados prometedores relacionados con la preparación de óxidos mixtos utilizando agentes directores de estructura (Díaz de León et al., 2021; Soto-Arteaga et al., 2022).

En cuanto al volumen de poro (V_p) después de la adición de Ga, se observó un aumento del 30% en comparación con la muestra sin surfactante. Zhou y cols., reportaron la impregnación de alúmina mesoporosa ($305 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) con diferentes cantidades de Ga. Se observó una disminución del 5.5% en las propiedades texturales con 2% en peso de Ga (Zhou, Zhang, Tao, et al., 2018). En nuestro material, la disminución del área superficial fue más pronunciada, con valores de aproximadamente 6.8%, 14.5% y 9.5% para las muestras ZT-Ga, ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga, respectivamente. Nuestros soportes ZT-P3-Ga y ZT-L3-Ga se utilizaron en la preparación de los catalizadores NiW. Claramente, no se observaron cambios significativos en las propiedades texturales de los catalizadores después de la estabilización del material.

Los resultados de DRX presentados en la **Figura 23** indican la ausencia de picos asociados con alguna fase cristalina, lo que sugiere la formación de una solución sólida y la dispersión efectiva de Ga. Como se documenta en la literatura, esta solución sólida es el resultado de la



interacción entre los óxidos simples de ZrO_2 y TiO_2 cuando la relación atómica Zr/Ti es aproximadamente una unidad (Lu et al., 2000). En comparación con sus contrapartes sin Ga, la incorporación de Ga en las muestras ZT-P3-Ga, ZT-L3-Ga y ZT-Ga resultó en modificaciones en los valores de acidez. Los cambios sustanciales observados en la acidez débil después de la adición de Ga al soporte se deben probablemente a la interacción de los átomos de Ga a través de enlaces Ti-O-Ga o Zr-O-Ga. Un estudio reciente de Guzmán y cols., reportó un comportamiento comparable en materiales mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 modificados con Ga (Guzmán-Cruz et al., 2024). Los resultados de TPD- NH_3 presentados en la **Tabla 10** indican la siguiente tendencia para las muestras que contienen galio: ZT-P3-Ga>ZT-Ga>ZT-L3-Ga, lo que sugiere una mejor incorporación de Ga en la superficie cuando el surfactante fue Pluronic P-123. Notablemente, el soporte ZT-P3-Ga resultó en la mayor cantidad de NH_3 absorbido entre la serie.

6.2.8.2.- Correlación de la fase activa

La incorporación de Ni y W en los soportes modificados se logró con éxito. La adición de los metales activos provocó modificaciones en las áreas superficiales de los catalizadores, con una disminución típica de aproximadamente el 30 % en promedio para todas las muestras preparadas. El análisis de DRX reveló la ausencia de fases cristalinas relacionadas con fases metálicas u óxidos asociados a los metales activos, lo que indica una buena dispersión y homogeneidad. Los resultados de UV-Vis indicaron la presencia de bandas características relacionadas con la coordinación octaédrica y tetraédrica tanto para Ni como para W. Sin embargo, el comportamiento observado de las bandas puede atribuirse a interacciones entre los metales y el soporte.

El análisis de las muestras sulfuradas reveló una longitud media de las laminillas de WS_2 de 3.2 ± 0.1 nm para la muestra NiW/ZT-P3-Ga, como se ilustra en la **Figura 43**. En comparación con las otras muestras sulfuradas, las muestras NiW/ZT, NiW/ZT-L3-Ga y NiW/ZT-Ga presentaron longitudes promedio laminar aproximadamente 3%, 12.5% y 50% más largas, respectivamente. El análisis de micrografías reveló que todos los catalizadores sulfurados exhibieron patrones de dispersión y distribución distintos para las láminas de WS_2 . Sin embargo, es importante señalar que el estudio estadístico indicó un número de apilamiento de aproximadamente 4.3 para todas las muestras sintetizadas. Esto posiblemente está relacionado con la presencia de más sitios ácidos disponibles en la superficie durante la etapa de impregnación. Estos sitios, proporcionados por los iones de galio, impactan la acidez superficial y permiten el

crecimiento de especies polioxo de WO_x como puntos de nucleación. No obstante, la presencia de Ni aumenta y potencia la dispersión de W durante la segunda etapa de la preparación. De hecho, la actividad suele estar correlacionada directamente con la promoción de Ni en los bordes y esquinas de las laminillas de WS_2 . La **Figura 46** presenta la correlación entre la actividad catalítica y la cantidad total de la fase NiWS observada en cada catalizador. La cantidad total de la fase NiWS observada en los catalizadores se obtuvo directamente a partir del análisis de XPS, en el cual el porcentaje atómico total de Ni (**Tabla 17**) se multiplicó por el análisis semicuantitativo presentado en la **Tabla 18**. Las muestras presentaron un comportamiento lineal con un grado creciente de promoción en cada catalizador. Sin embargo, el catalizador de NiW/ZT-L3-Ga parece estar menos promovido, pero con una actividad alta en comparación con las otras muestras, lo que reduce la tendencia observada en las otras tres muestras. Esto podría estar relacionado con las diferencias en la morfología y número de apilamiento de las laminillas de WS_2 presentadas en la **Figura 44**. Cabe destacar que la actividad de este tipo de catalizadores siempre es un equilibrio entre el grado de sulfuración, la formación de la fase NiWS que promueve las láminas de WS_2 y la modulación de la interacción metal-soporte.

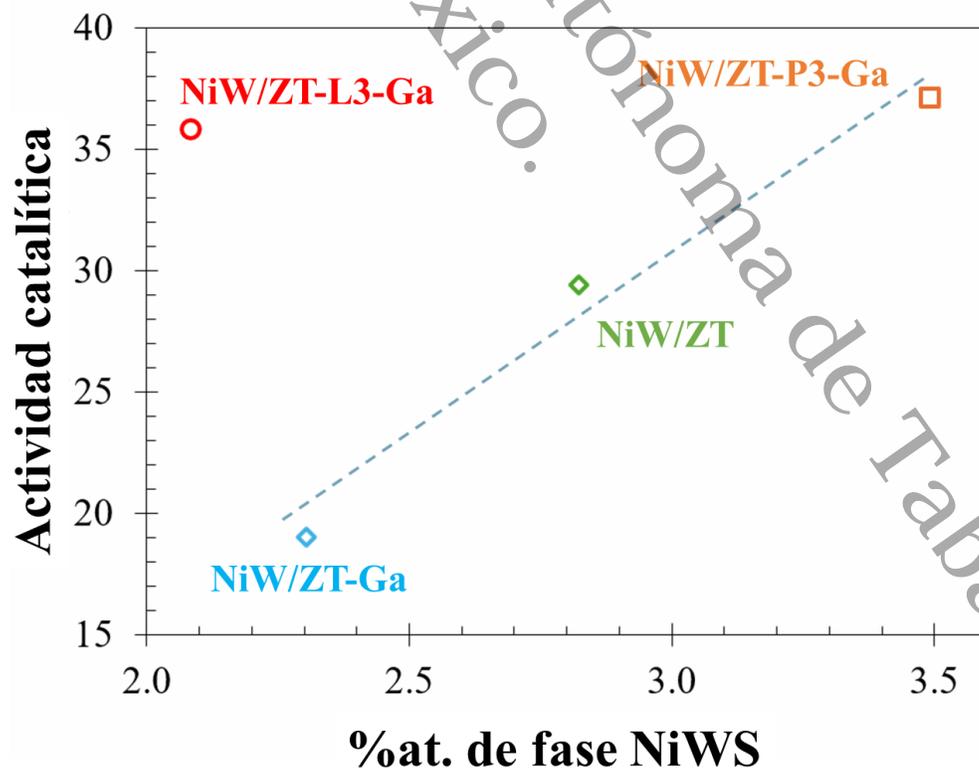


Figura 46. Actividad catalítica en función del %at. de la fase NiWS.



Conclusiones del capítulo: Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

- La incorporación del Ni y W sobre los materiales de óxidos mixtos modificados con Ga ocasionó cambios en sus propiedades texturales en todos los materiales debido a la oclusión de los poros y a la posible formación de especies superficiales.
- Los difractogramas de rayos X de los catalizadores no mostraron evidencia de fases cristalinas con presencia de Ni y W en ambos sistemas, a diferencia de los catalizadores NiW/AT y NiW/AT-Ga que exhibieron picos característicos de la fase anatasa.
- Mediante espectroscopía de UV-vis, se observó que los materiales presentan dos bandas de absorción características a coordinaciones Th y Oh del W. Para ambos sistemas hay indicios de transiciones predominantes que van de O^{2-} a W^{6+} . Así mismo, se observó la presencia de coordinaciones Oh de iones de Ni^{2+} .
- Los resultados de reducción (por TPR) en los catalizadores independientemente de la carga de Ga, Ni y W, mostraron presencia de especies características de Ni y W en todos los materiales.
- Los espectros de XPS mostraron un aumento en la cantidad de fase NiWS al incorporar el Ga, sin embargo, incluir un surfactante en la síntesis del soporte permitió incrementar la cantidad de fase NiWS.
- El análisis de HR-TEM reveló que los catalizadores sulfurados presentan estructuras laminares de WS_2 con una dispersión adecuada. Los resultados indicaron que la longitud y el apilamiento de las láminas de WS_2 influyen directamente en la actividad catalítica, siendo los catalizadores con menor apilamiento los más activos.
- En los sistemas $Al_2O_3-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2 , la adición de galio promovió una mayor sulfuración de las especies de tungsteno y níquel, lo que permitió un mayor rendimiento catalítico. El galio actuó como promotor, mejorando la interacción metal-soporte y facilitando la nucleación



de las especies polioxo de WO_x , favoreciendo la reactividad en la reacción de HDS.

- Los catalizadores NiW soportados en ambos sistemas y sintetizados con surfactante, presentaron una mayor velocidad de reacción inicial con respecto a los materiales de referencia esto puede atribuirse a la mayor estabilidad térmica y mejor dispersión de las fases activas NiWS similares a las de tipo CoMoS.

- Los catalizadores que incluyeron surfactantes y galio, como NiW/ZT-P3-G, y NiW/AT-L3-Ga exhibieron las tasas de reacción inicial más altas en la reacción de HDS de DBT. Además, presentaron una selectividad hacia la ruta de hidrogenación, mientras que los catalizadores sin surfactantes favorecieron la desulfuración directa.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Capítulo VII

Conclusiones Generales y perspectivas

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Conclusiones generales y perspectivas

Con relación a las conclusiones por capítulo presentadas, se muestran a continuación las conclusiones generales para cada sistema:

- Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$:

En este trabajo de investigación, se sintetizó con éxito óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración. Las propiedades texturales de las muestras de AT-P(L)-x superaron a sus contrapartes individuales preparadas con el uso de surfactantes durante la síntesis. En particular, las muestras AT-Px y AT-Lx mostraron un aumento significativo en el área superficial en comparación con la AT de referencia. La adición de galio (Ga) a las muestras redujo las propiedades texturales debido al tratamiento térmico secundario destinado a estabilizar los átomos de galio en la superficie. Los resultados de DRX sugirieron que no se formaron pequeños aglomerados de Al_2O_3 y TiO_2 en las muestras AT, AT-Px y AT-Lx. En los soportes AT-P3 y AT-L3, las interacciones con el Ga pueden ocurrir en los sitios tetraédricos, lo que influye en la acidez superficial. El análisis de HR-TEM mostró una mejor dispersión de las fases activas en el catalizador sulfurado NiW/AT-L3-Ga, lo que se asoció con un aumento de la actividad. El modelado morfológico del WS_2 explicó además la variación en la actividad entre los catalizadores sulfurados, siendo NiW/AT-L3-Ga el que mostró las propiedades más prometedoras. Estos hallazgos resaltan la compleja relación entre la estructura del catalizador, su composición y su actividad, lo que indica un compromiso necesario entre la interacción metal-soporte y las propiedades superficiales. Finalmente, observamos que la adición de Ga incrementó las propiedades catalíticas de las muestras, mejorando la sulfuración de las fases activas, su distribución y dispersión.

- Sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$:

En este proyecto, se sintetizó y caracterizó una serie de óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ modificados con galio y surfactantes, así como catalizadores de NiW soportados en estos materiales. Los resultados demostraron que la incorporación de los surfactantes P123 y L64 mejoró las características texturales de los óxidos mixtos, aumentando su área superficial en comparación con los soportes con ausencia de surfactantes. Además, la incorporación de galio en los soportes resultó en cambios significativos en las propiedades ácidas y en las interacciones metal-soporte,



lo que a su vez facilitó la dispersión de las fases activas de Ni y W. Con respecto a la actividad catalítica, los catalizadores preparados con surfactantes presentaron mayores tasas iniciales de reacción en la HDS de DBT, siendo el catalizador NiW/ZT-P3-Ga el que mostró el desempeño más notable. La presencia de galio también favoreció una mayor sulfuración de las especies metálicas, mejorando la formación de la fase activa NiWS, que es crucial para la promoción de las laminillas de WS₂. En resumen, este estudio destaca el potencial de los sistemas modificados de ZrO₂-TiO₂ como soportes en catalizadores de HDS, especialmente cuando se optimizan con la adición de surfactantes y galio, representando un avance en el diseño de catalizadores más eficientes para procesos industriales.

- La hipótesis propuesta, que plantea que la variación en el peso y tipo de surfactante, junto con la adición de galio (Ga), modula de manera efectiva las propiedades de los soportes basados en Al₂O₃-TiO₂ y ZrO₂-TiO₂, ha sido confirmada por los resultados obtenidos en este estudio. Estas modificaciones no solo mejoran las propiedades texturales y la dispersión de las fases activas, sino que también optimizan las interacciones metal-soporte y la acidez superficial. Estos factores son decisivos para mejorar la sulfuración de las especies metálicas de Ni y W, lo que, a su vez, promueve la formación de la fase activa NiWS, esencial para la promoción de laminillas de WS₂.

El efecto positivo de estas modificaciones se refleja en un rendimiento catalítico superior en la reacción de HDS del DBT, especialmente en los catalizadores modificados con surfactantes y galio. Esto demuestra que el ajuste preciso de las propiedades de los soportes, a través de la incorporación de surfactantes y aditivos como el galio, es una estrategia prometedora para diseñar catalizadores más eficientes, con aplicaciones industriales potenciales en la eliminación de compuestos de azufre refractarios presentes en los combustibles. En resumen, este estudio destaca la importancia de la ingeniería de soportes catalíticos para optimizar procesos críticos como la HDS.



Publicaciones y participación en congresos



A continuación, se muestran los artículos (publicado y enviado) resultantes del tema de investigación de la tesis, junto con aquellos publicados en revistas indexadas en los que participé como colaborador. También se incluyen los certificados de participación en congresos, tanto en formato de ponencia como de cartel.

8.1.- Artículos

- I. Publicación en revista indizada, “Selective removal of sulfur from 3-methyl thiophene under mild conditions over NiW/Al₂O₃-TiO₂ modified by surfactants”. J. N. Díaz de León, A. L. Castañeda-García, C. E. Soto-Arteaga, G. Torres-Otañez, Y. Esqueda-Barrón, M. A. Guzmán-Cruz, G. Alonso-Núñez, S. Fuentes-Moyado. *Catalysis Today*, vol. 377, pp. 59–68, Oct. 2021, <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.072>.
- II. Publicación en revista indizada: “Triblock copolymer effect during the synthesis of ZrO₂-TiO₂ mixed oxides supports for NiW hydrodesulfurization catalysts”. C. E. Soto-Arteaga, M. A. Guzmán-Cruz, Y. Esqueda-Barrón, G. Alonso-Núñez, T. A. Zepeda, S. Fuentes-Moyado, J. N. Díaz de León. *Topics in Catalysis*, Jun. 2022, <http://doi.org/10.1007/s11244-022-01649-8>.
- III. Publicación en revista indizada, “Defects in local atomic structure of ZnO films sensitized with tinto and mangrove organic dyes”. Marcela Arellano Cortaza, Germán Pérez Hernández, Erik Ramírez Morales, Richart Falconi, Lizeth Rojas Blanco, José Miguel Mora Fonz, Jorge Alberto Acosta Alejandro, Mario Alberto Guzmán-Cruz, José Muestre de León y Manuel Acosta Alejandro. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 171, (2024) 100042, Dic. 2023, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108042>.
- IV. Publicación en revista indizada, “Archaeometric study of Maya pottery from Comalcalco, Tabasco, México”. Susana Chávez-Cruz, Miriam J. Gallegos-Gómora, Ricardo Armijo-Torres, Mario Alberto Guzmán-Cruz, Richart Falconi-Calderón y Manuel Acosta Alejandro. *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 54, (2024) 104458, Febrero 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2024.104458>.
- V. Publicación en revista indizada, “Systematic analysis of the gallium ions and structure-directing agents in the preparation of NiW HDS catalysts over mixed oxides of Al₂O₃-TiO₂”. Mario Alberto Guzmán-Cruz, J. G. Pacheco Sosa, L. Morales de la Garza, A. I. Gochi Bautista, J. A. Medina-Cervantes, E. D. Gutiérrez-López, S. Fuentes-Moyado y J. N. Díaz de León. *Materials Research Express*, vol. 11, (2024) 05507, Mayo 2024, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad48e0>.
- VI. Publicación en revista indizada, “Direct obtaining of pure anatase TiO₂ nanostructures, characterization, size-tuning, and applications”. E. D. Gutiérrez-López, D. Domínguez, C. Ortiz-Domínguez, U. Caudillo-Flores, Mario Alberto Guzmán-Cruz, S. Fuentes-Moyado, L. Morales de la Garza y J. N. Díaz de León. *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 39, (2024) 101215, Junio 2024, <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101215>.



- VII. Publicación en revista indizada, “La-Modified SBA-15 Prepared by Direct Synthesis: Importance of Determining Actual Composition”. Gloribel Morales Hernández, José Escobar Aguilar, J. G. Pacheco Sosa, Mario A. Guzmán Cruz, José G. Torres Torres, Paz del Ángel Vicente, María C. Barrera, Carlos E. Santolalla Vargas y Hermicenda Pérez Vidal. Catalysts, vol. 14, (2024) 436, Julio 2024, <https://doi.org/10.3390/catal14070436>.
- VIII. Publicación en revista indizada, “Sol-gel ZrO₂-TiO₂ supports modified with gallium cations to prepare NiW HDS catalysts”. Mario Alberto Guzmán-Cruz, J. G. Pacheco Sosa, E. D. Gutiérrez-López, K. I Carrera-Gutiérrez, M. Acosta-Alejandro, D. Domínguez-Vargas, S. Fuentes-Moyado y J. N. Diaz de León. Topics in Catalysis, **Manuscrito enviado**, Septiembre 2024.

8.2.- Trabajos presentados en congresos

- I. Participación con el trabajo, **“HIGH SELECTIVITY OF OXYGENATED COMPOUNDS BASE ON THE HYDROGENATION OF CO₂ ON ZRO₂-FE₂O₃”**, presentado en el XXVIII IMCR, por Francisco Alejandro De la Rosa Priego, Mario Alberto Guzmán Cruz, Manuel Acosta Alejandro, Lenin Badal Torres, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León. Cancún, México, 18-23 de agosto 2019.
- II. Participación con el trabajo: **“Síntesis de nanovarillas de titanato de sodio, dopadas con aluminio y sus aplicaciones como potenciales catalizadores para la hidrogenación de CO₂”**, presentado en el III Foro: Avances de la Nanotecnología en Biomedicina y Medio Ambiente, por Mario Alberto Guzmán Cruz. Villahermosa, Tabasco, 26-30 de agosto 2019.
- III. Participación con el trabajo: **“Síntesis de materiales catalíticos de WO_x/ZrO₂ y su evaluación en la eliminación de compuestos azufrados”**, presentado en el II Foro de Procesos de Transformación de Hidrocarburos, por María Cecilia Ortiz Domínguez, Enelio Torres García, José Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, Mario Alberto Guzmán Cruz y Jorge Ulises Reyes López. Villahermosa, Tabasco, 4-6 de septiembre 2019.
- IV. Participación con el trabajo: **“SYNTHESIS OF ALUMINIUM DOPED N-TITANATE NANORODS AND ITS APPLICATION AS POTENTIAL CO₂ HYDROGENATION CATALYST”**, presentado en el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, por Mario A. Guzmán Cruz, Ch. Ramesh-Kumar, M. Acosta-Alejandro, D. M. Frías Márquez, F. A De la Rosa Priego, D. Domínguez, T. A. Zepeda, S. Fuentes Moyado y J. N. Diaz de León. Villahermosa, Tabasco, 10-15 de noviembre 2019.
- V. Participación con el trabajo: **“Óxidos binario de Fe₂O₃-ZrO₂ para la obtención de Metano y Metanol”**, en el VII Congreso internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, por F. A De la Rosa Priego, Mario A. Guzmán Cruz, M. Acosta-Alejandro, José Guadalupe Pacheco Sosa, T. A. Zepeda, S. Fuentes Moyado y J. N. Diaz de León. Villahermosa, Tabasco, 10-15 de noviembre 2019.



- VI. Participación con el trabajo: **“Hidrogenación de CO₂ sobre materiales mixtos de Fe₂O₃-Al₂O₃”**, en el VII Congreso internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, por F. A. De la Rosa Priego, Mario A. Guzmán Cruz, M. Acosta-Alejandro, José Guadalupe Pacheco Sosa, T. A. Zepeda, S. Fuentes Moyado y J. N. Díaz de León. Villahermosa, Tabasco, 10-15 de noviembre 2019.
- VII. Participación con el trabajo: **“SYNTHESIS OF LIGHT HYDROCARBONS FROM CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER Fe₂O₃-Al₂O₃ CATALYSTS”**, presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por Francisco Alejandro De la Rosa Priego, Manuel Acosta Alejandro, Mario Guzmán, Sergio Fuentes Moyado, Trino Zepeda, A. M. Venezia, Barbara Pawelec y Jorge Noé Díaz de León. Modalidad virtual del 26 al 28 de octubre de 2020.
- VIII. Participación con el trabajo: **“EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE NiMoW, EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO”**, presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por Mario Alberto Guzmán Cruz, María Cecilia Ortiz Domínguez, Francisco Alejandro De la Rosa Priego, José Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, Maritza Echeverría, Andrea Paola Toro Chalen, Gildardo Torres Otañez, Sergio Fuentes Moyado y Noé Díaz. Modalidad virtual del 26 al 28 de octubre de 2020.
- IX. Participación con el trabajo: **“SELECTIVE REMOVAL OF GASOLINE SULFUR MODEL COMPOUNDS UNDER MILD CONDITIONS OVER NiW/Al₂O₃-TiO₂ MODIFIED BY SURFACTANTS”**, presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por Jorge Noé Díaz de León, Ana Luisa Castañeda Garcés, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Gildardo Torres-Otañez, Yazmin Esqueda-Barrón, Mario Guzmán, David Domínguez y Sergio Fuentes-Moyado. Modalidad virtual del 26 al 28 de octubre de 2020.
- X. Participación con el trabajo: **“OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO MEDIANTE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO₂ CON CATALIZADORES DE Fe₂O₃-Al₂O₃”**, presentado en el 1er. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental por Francisco Alejandro de la Rosa Priego, Mario Alberto Guzmán Cruz, Manuel Acosta Alejandro, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León Hernández. Modalidad virtual del 1 al 4 de diciembre de 2020.
- XI. Participación con el trabajo: **“EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS (NiMoW), PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO”**, presentado en el 1er. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental por Mario Alberto Guzmán Cruz, Francisco Alejandro de la Rosa Priego, José Guadalupe Pacheco Sosa, Yasmin Esqueda Barrón, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León Hernández. Modalidad virtual del 1 al 4 de diciembre de 2020.
- XII. Participación con el trabajo: **“Efecto Del Soporte En Catalizadores Trimetálicos De NiMoW, Para La Hidrodesulfuración De Dibenzotiofeno”**, presentado en el



- #LatinXChem Twitter Conference por M. A. Guzmán Cruz, M. R. Echeverría, A. P. Toro Chalen, Y. Esqueda-Barrón, S. Fuentes-Moyado and J. N. Díaz de León. Modalidad virtual, 20 de septiembre de 2021.
- XIII. Participación con el trabajo: **“HIGHLY SELECTIVE SULFUR REMOVAL FROM 3-METHYL THIOPHENE UNDER MILD CONDITIONS OVER NiW/ZrO₂-TiO₂ MODIFIED BY SURFACTANTS”**, presentado en el VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis, por Carlos Eduardo Soto Arteaga, Mario Alberto Guzmán Cruz, Sergio Fuentes Moyado y Noé Díaz. Modalidad virtual, del 11 al 12 de noviembre de 2021.
- XIV. Participación con el trabajo: **“EFECTO ANTIOXIDANTE Y ANTIDIABÉTICO DE HIDROLIZADO PROTEICO DE LA INFLORESCENCIA DE ASTROCARIUM MEXICANUM”**, presentado en el 2do. Congreso Internacional de Química, por JAZMÍN PÉREZ TRINIDAD, JUAN GUZMÁN CEFERINO, MARIO ALBERTO GUZMÁN CRUZ, JUAN CARLOS CONTRERAS ESQUIVEL, PEDRO GARCÍA ALAMILLA Y CAROLINA DEL CARMEN PÉREZ SÁNCHEZ. Modalidad virtual, del 06 al 10 de diciembre de 2021.
- XV. Participación con el trabajo: **“Síntesis de Catalizadores de Pt Soportados en SBA-15 Modificados Con Lantano Para La Hidrodesoxigenación de Fenol”**, presentado en el 3er. Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental, por Gloribel Morales Hernández, José Guadalupe Pacheco Sosa, José Escobar Aguilar, Jorge Noé Díaz de León Hernández, Mario Alberto Guzmán Cruz y José Gilberto Torres Torres. Modalidad virtual, del 28 de noviembre al 2 de diciembre de 2022.
- XVI. Participación con el trabajo: **“SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HDS (NiW) SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS ZrO₂-TiO₂: UN ANÁLISIS A LOS EFECTOS DE LA ADICIÓN DE GALIO Y SURFACTANTES”**, presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis, por, Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León. Morelia Michoacán, del 8 al 13 de octubre de 2023.
- XVII. Participación con el trabajo: **“SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN SBA-15 MODIFICADO CON LANTANO PARA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL”**, presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis, por Gloribel Morales Hernández, José Guadalupe Pacheco Sosa, José Escobar Aguilar, Jorge Noé Díaz de León, Mario Alberto Guzmán Cruz y José Gilberto Torres Torres. Morelia Michoacán, del 8 al 13 de octubre de 2023.
- XVIII. Participación con el trabajo: **“ANÁLISIS SISTEMÁTICO DE LOS EFECTOS DEL GALIO Y SURFACTANTES EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE HDS (NiW) SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS Al₂O₃-TiO₂”**, presentado en el IX Congreso Internacional y XVIII Congreso Mexicano de Catálisis, por Mario Alberto



- Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León. Morelia Michoacán, del 8 al 13 de octubre de 2023.
- XIX. Participación con el trabajo: **“SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN SBA-15 MODIFICADO CON LANTANO PARA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL”**, presentado en el 4to. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental, por Gloribel Morales Hernández, José Guadalupe Pacheco Sosa, José Escobar Aguilar, Mario Alberto Guzmán Cruz y José Gilberto Torres Torres. Modalidad virtual, del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.
- XX. Participación con el trabajo: **“ESTUDIOS DE LOS EFECTOS DEL SURFACTANTE Y GALIO EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE NiW SOPORTADOS EN ZrO₂-TiO₂”**, presentado en 4to. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental, por Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Gloribel Morales Hernández, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León. Modalidad virtual, del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.
- XXI. Participación con el trabajo: **“ÓXIDOS MIXTOS NANOESTRUCTURADOS DE AlGa-x Y AlY-x CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO SOPORTES DE CATALIZADORES PARA LA WGS”**, presentado en 4to. Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energética y Ambiental, por María Cecilia Ortiz Domínguez, Jorge Ulises Reyes López, Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa y Jorge Noé Díaz de León. Modalidad virtual, del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.



Bibliografía

- Altamirano, E., De Los Reyes, J. A., Murrieta, F., & Vrinat, M. (2005). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃ sulfided catalysts. *Journal of Catalysis*, 235(2), 403–412. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2005.09.011>
- Altamirano, E., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., & Vrinat, M. (2008). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS₂ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. *Catalysis Today*, 133–135(1–4), 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.085>
- Barrera, M. C., Escobar, J., de los Reyes, J. A., Cortés, M. A., Viniestra, M., & Hernández, A. (2006). Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports. *Catalysis Today*, 116(4), 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.030>
- Barrera, M. C., Viniestra, M., Escobar, J., Vrinat, M., De Los Reyes, J. A., Murrieta, F., & García, J. (2004). Highly active MoS₂ on wide-pore ZrO₂-TiO₂ mixed oxides. *Catalysis Today*, 98(1-2 SPEC. ISS.), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.027>
- Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L., & Iglesia, E. (1999). Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(4), 630–640. <https://doi.org/10.1021/jp983555d>
- Bing, L., Tian, A., Li, J., Yi, K., Wang, F., Wu, C., & Wang, G. (2018). The Effects of Chelating Agents on CoMo/TiO₂-Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts. *Catalysis Letters*, 148(5), 1309–1314. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2331-6>
- Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., & Vrinat, M. (2003). Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 86(1–4), 5–16. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00400-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00400-0)
- Breyse, M., Geantet, C., Afanasiev, P., Blanchard, J., & Vrinat, M. (2008). Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 130(1), 3–13. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2007.08.018>
- Carrera, A. (n.d.). PEMEX Incrementa Ventas de Gasolinas un 8.1% en mayo - La Chispa de Tabasco. Retrieved September 17, 2024, from <https://lachispadetabasco.com/nacional/pemex-incrementa-ventas-de-gasolinas-un-8-1-en-mayo/>
- Castillo-Villalón, P., Ramirez, J., & Castañeda, R. (2012). Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co-Mo-S sites: Infrared study of adsorbed CO. *Journal of Catalysis*, 294, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.002>
- Chandra Srivastava, V. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances*, 2(3), 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- Chaudhary, M., Shen, P.-F., & Chang, S.-M. (n.d.). The roles of phosphate and tungstate species in surface acidities of TiO₂-ZrO₂ binary oxides-A comparison study. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.269>
- Chianelli, R. R., Berhault, G., & Torres, B. (2009). Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, 147(3–4), 275–286. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.09.041>
- Cimino, A., Lo Jacono, M., & Schiavello, M. (1975). Effect of zinc, gallium, and germanium ions on the structural and magnetic properties of nickel ions supported on alumina. *Journal of Physical Chemistry*, 79(3), 243–249. <https://doi.org/10.1021/j100570a010>
- Congreso, E. L., Estados, G. D. E. L. O. S., Mexicanos, U., & Reforman. (2007). *DOF - Diario Oficial de la Federación* (Vol. 5002338, pp. 1–14). https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016&print=true
- Coulier, L., Kishan, G., Van Veen, J. A. R., & Niemantsverdriet, J. W. (2002). Influence of Support-Interaction on the Sulfidation Behavior and Hydrodesulfurization Activity of Al₂O₃-Supported W,



- CoW, and NiW Model Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(23), 5897–5906. <https://doi.org/10.1021/JP0136821>
- Cruz-Perez, A. E., Guevara-Lara, A., Morales-Ceron, J. P., Alvarez-Hernandez, A., Reyes, J. A. D. L., Massin, L., Geantet, C., & Vrinat, M. (2011). Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃-TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 172(4), 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.027>
- Cychoz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., & Thommes, M. (2017). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 389–414. <https://doi.org/10.1039/C6CS00391E>
- Daage, M., & Chianelli, R. R. (1994). Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: The “Rim-Edge” model. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414–427. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1308>
- Damyanova, S., Spojakina, A., & Jiratova, K. (1995). Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 125(2), 257–269. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00006-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00006-2)
- Das, D., Mishra, H. K., Pradhan, N. C., Dalai, A. K., & Parida, K. M. (2005). Studies on structural properties, surface acidity and benzene isopropylation activity of sulphated ZrO₂-TiO₂ mixed oxide catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1–3), 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.013>
- Díaz de León, J. N., Antunes-García, J., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Galvan, D. H., de los Reyes, J. A., & Fuentes, S. (2018). Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.059>
- Díaz de León, J. N., Castañeda-García, A. L., Soto-Arteaga, C. E., Torres-Otañez, G., Esqueda-Barrón, Y., Guzmán-Cruz, M. A., Alonso-Núñez, G., & Fuentes-Moyado, S. (2021). Selective removal of sulfur from 3-methyl thiophene under mild conditions over NiW/Al₂O₃-TiO₂ modified by surfactants. *Catalysis Today*, 377, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.072>
- Díaz de León, J. N., Petranovskii, V., de los Reyes, J. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Fuentes, S., & García-Fierro, J. L. (2014). One dimensional (1D) γ -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application. *Applied Catalysis A: General*, 472, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.005>
- Díaz de León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & de los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.006>
- Díaz de León, J. N., Zavala-Sánchez, L. A., Suárez-Toriello, V. A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Yocupicio, R. I., de los Reyes, J. A., & Fuentes, S. (2017). Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 167–176. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.014>
- Díaz de León, J. N., Zepeda, T. A., Alonso-Núñez, G., Galván, D. H., Pawelec, B., & Fuentes, S. (2015). Insight of 1D γ -Al₂O₃ nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Catalysis*, 321, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.001>
- 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. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417–427. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2004.05.002>
- Escobar, J., De Los Reyes, J. A., & Viveros, T. (2003). Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol-gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties. *Applied Catalysis A: General*, 253(1), 151–163. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00501-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00501-5)
- Furimsky, E. (1980). Role of MoS₂ and WS₂ in Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*, 22(3), 371–400. <https://doi.org/10.1080/03602458008067538>
- Galindo, I. R., & de los Reyes, J. A. (2007). Effect of alumina-titania supports on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd-Pt catalysts for hydrorefining applications. *Fuel Processing Technology*, 88(9),



- 859–863. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.04.005>
- Gallegos-Hernández, A. Y., Martínez-Rosales, M., Rico, J. L., & Avalos-Borja, M. (2020). Improvement in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over supported NiMoW catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01909-2>
- Galo, G. J., Sanchez, C., de A. A., S.-I. G. J., & Sanchez, C. (2000). Interactions between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites. *New Journal of Chemistry*, 24(7), 493–499. <https://doi.org/10.1039/b002518f>
- García-Mendoza, C., Santolalla-Vargas, C. E. E., Woolfolk, L. G., del Ángel, P., & de los Reyes, J. A. A. (2021a). Effect of TiO₂ in supported NiWS catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Catalysis Today*, 377, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.026>
- García-Mendoza, C., Santolalla-Vargas, C. E., Woolfolk, L. G., del Ángel, P., & de los Reyes, J. A. (2021b). Effect of TiO₂ in supported NiWS catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Catalysis Today*, 377, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.026>
- Guevara-Lara, A., López-Benítez, A., Berhault, G., Melo-Banda, J. A., & Silva-Rodrigo, R. (2022). Addition of Cerium to Alumina-Supported NiMo Catalysts for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Application. *Topics in Catalysis*, 65, 1286–1300. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01682-7>
- Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., & Busca, G. (1998). The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy. *Catalysis Letters*, 56(1), 29–33. <https://doi.org/10.1023/A:1019076121915>
- Guzmán, M. A., Huirache-Acuña, R., Loricera, C. V., Hernández, J. R., Díaz de León, J. N., de los Reyes, J. A., & Pawelec, B. (2013). Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalysts. *Fuel*, 103, 321–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.005>
- Guzmán-Cruz, M. A., Pacheco-Sosa, J. G., Morales de la Garza, L., Gochi Bautista, A. I., Medina-Cervantes, J. A., Gutiérrez-López, E. D., Fuentes-Moyado, S., & Díaz de León, J. N. (2024). Systematic analysis of the gallium ions and structure-directing agents in the preparation of NiW HDS catalysts over mixed oxides of Al₂O₃-TiO₂. *Materials Research Express*, 11(5), 055507. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AD48E0>
- He, Z., & Que, W. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*, 3, 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
- Houalla M., Nag N. K., Sapre A.V., Broderick D.H., & Gates B.C. (1978). Hydrodesulphurization. *AIChE* 24: 1015.
- Huang, M., Huang, W., Li, A., Yang, H., Jia, Y., Yu, Z., Xu, Z., Wang, X., Zhou, Y., & Wei, Q. (2022). Effect of Gallium as an Additive Over Corresponding Ni–Mo/γ-Al₂O₃ Catalysts on the Hydrodesulfurization Performance of 4,6-DMDBT. *Frontiers in Chemistry*, 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.865375>
- Huerta-Mata, C. A., Chowdari, R. K., Soto-Arteaga, C. E., Infantes-Molina, A., Alonso-Núñez, G., Fuentes-Moyado, S., Huirache-Acuña, R., & Díaz de León, J. N. (2022). Hydrothermal synthesis of bulk Ni impregnated WO₃ 2D layered structures as catalysts for the desulfurization of 3-methyl thiophene. *Chemical Engineering Journal Advances*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100312>
- Hutin, A. (2022). Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP). *ZENODO*, 1–5. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6346860>
- Infobae. (n.d.). *En 2023 México producirá toda la gasolina que se consume en el país: AMLO - Infobae*. Retrieved September 17, 2024, from <https://www.infobae.com/america/mexico/2022/03/03/en-2023-mexico-producira-toda-la-gasolina-que-se-consume-en-el-pais-amlo/>
- Instruments, M. (2013). Zetasizer Nano User Manual. In *Malvern Instruments Ltd. Malvern* (Vol. 4, Issue 5). <https://www.malvernpanalytical.com/es/learn/knowledge-center/user-manuals/man0485en>
- Ji, Y., Afanasiev, P., Vrinat, M., Li, W., & Li, C. (2004). Promoting effects in hydrogenation and



- hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257(2), 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.07.004>
- Knudsen, K. G., Cooper, B. H., & Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 205–215. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00277-X)
- Kokliukhin, A., Nikulshina, M., Mozhaev, A., Lancelot, C., Blanchard, P., Briois, V., Marinova, M., Lamonier, C., & Nikulshin, P. (2021). Study of hydrotreating performance of trimetallic NiMoW/Al₂O₃ catalysts prepared from mixed MoW Keggin heteropolyanions with various Mo/W ratios. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.02.019>
- Kosmulski, M. (2012). IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vols. 171–172, pp. 77–86). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.01.005>
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
- Liang, Q., Liu, X., Zeng, G., Liu, Z., Tang, L., Shao, B., Zeng, Z., Zhang, W., Liu, Y., Cheng, M., Tang, W., & Gong, S. (2019). Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. *Chemical Engineering Journal*, 372, 429–451. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.168>
- Liu, H., Liu, C., Yin, C., Chai, Y., Li, Y., Liu, D., Liu, B., Li, X., Wang, Y., & Li, X. (2015). Preparation of highly active unsupported nickel–zinc–molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 264–276. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.02.009>
- Lo Jacono, M., Schiavello, M., De Beer, V. H. J., & Minelli, G. (1977). Effect of gallium ions and of preparation methods on the structural properties of cobalt-molybdenum-alumina catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 81(16), 1583–1588. https://doi.org/10.1021/J100531A014/ASSET/J100531A014.FP.PNG_V03
- Lónyi, F., Valyon, J., Engelhardt, J., & Mizukami, F. (1996). Characterization and catalytic properties of sulfated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides. *Journal of Catalysis*, 160(2), 279–289. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0146>
- López Cordero, R., Gil Llambias, F. J., & López Agudo, A. (1991). Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Applied Catalysis*, 74(1), 125–136. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)90013-X)
- López, R., & Gómez, R. (n.d.). *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- López-Benítez, A., Berhault, G., Silva-Rodrigo, R., Rodríguez-Ávila, J. A., Vrinat, M., & Guevara-Lara, A. (2019). Evaluation of the Interest of NiMo Catalysts Supported on MgO–TiO₂ for Hydrodesulfurization Applications. *Catalysis Letters*, 149(10), 2656–2670. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02831-6>
- Lu, C. M., Lin, Y. M., & Wang, I. (2000). Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂–ZrO₂ and the behavior of strong metal–support interaction (SMSI). *Applied Catalysis A: General*, 198(1–2), 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00515-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00515-3)
- Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, S. K., Ancheyta-Juárez, J., Dhar, G. M., & Rao, T. S. R. P. (2001). TiO₂–ZrO₂ mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. *Catalysis Letters*, 72(1/2), 115–119. <https://doi.org/10.1023/A:1009045412926>
- Marafi, M., & Stanislaus, A. (2008). Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. In *Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 53, Issues 1–2, pp. 1–26). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.08.005>
- Martin, C., Martin, I., Rives, V., Damyanova, S., & Spojakina, A. (1995). Catalytic activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ systems in thiophene hydrodesulfurization. *Reaction Kinetics & Catalysis*



- Letters*, 54(1), 203–208. <https://doi.org/10.1007/BF02071199>
- Martínez-Cornejo, V., López-Luna, M., & Luis Cedeño-Caero, . . (2022). Promoting Effect of P in MoV Oxide-based Catalysts for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Compounds. *Topics in Catalysis*, 65, 1273–1285. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01609-2>
- Mashayekhi, M., Soltanali, S., Mohadecy, S. R. S., & Rashidzadeh, M. (2020). Activity Study of NiMoW, NiCoMo Trimetallic Catalysts for Heavy Gas Oil Hydrotreating. *Petroleum Chemistry*, 60(7), 785–793. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070099>
- Mogica-Betancourt, J. C., López-Benítez, A., Montiel-López, J. R., Massin, L., Aouine, M., Vrinat, M., Berhault, G., & Gueyara-Lara, A. (2014). Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al₂O₃–MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, 313, 9–23. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2014.02.009>
- Moviliza Golfo de México petróleo al mercado exterior*. (n.d.). Retrieved January 21, 2024, from https://novedadesdetabasco.com.mx/2024/01/21/moviliza-golfo-de-mexico-petroleo-al-mercado-exterior/?utm_source=rss&utm_medium=rss&utm_campaign=moviliza-golfo-de-mexico-petroleo-al-mercado-exterior
- 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. <https://doi.org/10.3390/MA15196780>
- Ninh, T. K. T., Massin, L., Laurenti, D., & Vrinat, M. (2011). A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1–2), 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.019>
- NOM 016-CRE-2016 Especificaciones de calidad de los petrolíferos | Comisión Reguladora de Energía | Gobierno | gob.mx*. (n.d.). Retrieved January 19, 2024, from <https://www.gob.mx/cre/documentos/nom-016-cre-2016-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos-134909?idiom=es>
- Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O., & Grimblot, J. (1994). Morphology Study of MoS₂- and WS₂-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy. *Journal of Catalysis*, 147(1), 123–132. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1994.1122>
- PEMEX. (2021). *Estadísticas petroleras julio 2021*. <https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>
- Puello-Polo, E., Reales, Y. P., Marquez, E., Larruded, D. G., Arzuza, L. C. C., & Toloza, C. A. T. (2020). Effect of Gallium and Vanadium in NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ Catalysts on Indole Hydrodenitrogenation. *Catalysis Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03438-y>
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2010.279>
- Ramírez, J., Rayo, P., Gutiérrez-Alejandre, A., Ancheyta, J., & Rana, M. S. (2005). Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides: Effect of the incorporation method of Ti. *Catalysis Today*, 109(1–4), 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.018>
- Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedeno, L., Harle, V., Vrinat, M., & Breyse, M. (1993). Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 93(2), 163–180. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85191-Q](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85191-Q)
- Rayo, P., Ramírez, J., Torres-Mancera, P., Marroquín, G., Maity, S. K., & Ancheyta, J. (2012). Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 100, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.004>
- Reinhoudt, H. R., Crezee, E., van Langeveld, A. D., Kooyman, P. J., van Veen, J. A. R., & Moulijn, J. A. (2000). Characterization of the Active Phase in NiW/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS. *Journal of Catalysis*, 196(2), 315–329. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3042>
- Rezaee, S., Ranjbar, K., & Kiasat, A. R. (2018). The effect of surfactant on the sol-gel synthesis of alumina-zirconia nanopowders. *Ceramics International*, 44(16), 19963–19969.



- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.263>
- Rocha, A. S., Faro, A. C., Oliviero, L., Lefias, M. A., Travert, A., van Gestel, J., Francoise, F., & Maugeb, M. (n.d.). *Effect of the electronic properties of Mo sulfide phase on the hydrotreating activity of catalysts supported on Al₂O₃, Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃*.
<https://doi.org/10.1007/s10562-006-0126-7>
- Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., & Eliche-Quesada, D. (2008). Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization. *Fuel*, 87(7), 1195–1206. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2007.07.020>
- Rondinini, S., Ardizzone, S., Cappelletti, G., Minguzzi, A., & Vertova, A. (2009). Materials | Sol-Gel Synthesis. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 613–624). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00054-X>
- Roukoss, C., Laurenti, D., Devers, E., Marchand, K., Massin, L., & Vrinat, M. (2009). Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on catalytic activities. *Comptes Rendus Chimie*, 12(6–7), 683–691. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.018>
- Salmeron, M., Somorjai, G. A., Wold, A., Chianelli, R., & Liang, K. S. (1982). The adsorption and binding of thiophene, butene and H₂S on the basal plane of MoS₂ single crystals. *Chemical Physics Letters*, 90(2), 105–107. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83620-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83620-8)
- Sanan, R., & Mahajan, R. K. (2013). Polyethylene glycol assisted micellar, interfacial and phase separation studies of triblock copolymer-nonionic surfactant mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 433, 145–153.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.003>
- Satterfield: Heterogeneous catalysis in practice*. (n.d.). Retrieved June 26, 2021, from [https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Heterogeneous Catalysis in Practice&author=C.N. Satterfield&publication_year=1991](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Heterogeneous+Catalysis+in+Practice&author=C.N.+Satterfield&publication_year=1991)
- Simon, S. M., George, G., Chandran, A., Prakashan, V. P., Sajna, M. S., Saritha, A. C., Biju, P. R., Joseph, C., & Unnikrishnan, N. V. (2019). Morphological and thermal studies of mesoporous TiO₂-ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂-polymer composites as potential self cleaning surface. *Materials Today: Proceedings*, 33(1–2), 1327–1332. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.181>
- Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102(11), 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>
- Song, C., & Ma, X. (2004). Ultra-deep Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels: Chemistry and Process. *International Journal of Green Energy*, 1(2), 167–191. <https://doi.org/10.1081/ge-120038751>
- Soto-Arteaga, C. E., Guzmán-Cruz, M. A., Esqueda-Barron, Y., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T. A., Fuentes-Moyado, S., & Díaz de León, J. N. (2022). Triblock Copolymer Effect During the Synthesis of ZrO₂-TiO₂ Mixed Oxides Supports for NiW Hydrodesulfurization Catalysts. *Topics in Catalysis*, 65, 1516–1529. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01649-8>
- Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1–2), 1–68.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.05.011>
- Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., De Los Reyes, J. A., Vázquez-Zavala, A., Vrinat, M., & Geantet, C. (2015). Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404–405, 36–46.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.04.005>
- Tanimu, A., & Alhooshani, K. (2019). Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis. *Energy and Fuels*, 33(4), 2810–2838.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- Tavizón-Pozos, J. A., Suárez-Toriello, V. A., De Los Reyes, J. A., Guevara-Lara, A., Pawelec, B., Fierro,



- J. L. G., Vrinat, M., & Geantet, C. (2016). Deep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes over NiW Sulfide Catalysts Supported on Sol-Gel Titania-Alumina. *Topics in Catalysis*, 59(2–4), 241–251. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0437-2>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Topsøe, H., & Clausen, B. S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1-2 C), 273–293. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81246-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81246-4)
- Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J. K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., & Knudsen, K. G. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 107–108, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.165>
- Van Haandel, L., Smolentsev, G., Van Bokhoven, J. A., Hensen, E. J. M., & Weber, T. (2020). Evidence of octahedral Co-Mo-S sites in hydrodesulfurization catalysts as determined by resonant inelastic X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy. *ACS Catalysis*, 10(19), 10978–10988. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C03062>
- Vermaire, D. C., & van Berge, P. C. (1989). The preparation of WO₃TiO₂ and Wo₃Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis*, 116(2), 309–317. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90098-5)
- Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramirez, J., & Massoth, A. (1994). Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. In *Catalysis Letters* (Vol. 26).
- Waquier J.-P. (2004). *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de fabricación* (D. de Santos, Ed.). Instituto Superior de la Energía. <https://books.google.com.mx/books?id=dwkgtr8u2MmIC&printsec=frontcover&dq=waquier&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwinrf7tq93uAhVDR60KHcvMB4UQ6AEwAHoECAIQAg#v=onepage&q=waquier&f=false>
- Woolfolk, L. G., Geantet, C., Massin, L., Laurenti, D., & De los Reyes, J. A. (2017). Solvent effect over the promoter addition for a supported NiWS hydrotreating catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 331–338. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.07.052>
- Xu, Z., Wei, Q., Zhao, L., Kang, H., Wang, H., Liu, X., Zhou, Y., & Huang, W. (2022). Surfactant-confined synthesis of novel W-precursor and its application in the preparation of efficient hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 414, 209–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.032>
- Zepeda, T. A., Pawelec, B., Díaz de León, J. N., de los Reyes, J. A., & Olivas, A. (2012). Effect of gallium loading on the hydrodesulfurization activity of unsupported Ga₂S₃/WS₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.008>
- Zhou, W., Zhang, Q., Zhou, Y., Wei, Q., Du, L., Ding, S., Jiang, S., & Zhang, Y. (2018). Effects of Ga- and P-modified USY-based NiMoS catalysts on ultra-deep hydrodesulfurization for FCC diesels. *Catalysis Today*, 305, 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.006>
- Zhou, W., Zhang, Y., Tao, X., Zhou, Y., Wei, Q., & Ding, S. (2018). Effects of gallium addition to mesoporous alumina by impregnation on dibenzothiophene hydrodesulfurization performances of the corresponding NiMo supported catalysts. *Fuel*, 228, 152–163. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.084>
- Zhou, W., Zhou, Y., Wei, Q., Du, L., Ding, S., Jiang, S., Zhang, Y., & Zhang, Q. (2017). Gallium Modified HUSY Zeolite as an Effective Co-support for NiMo Hydrodesulfurization Catalyst and the Catalyst's High Isomerization Selectivity. *Chemistry - A European Journal*, 23(39), 9369–9382. <https://doi.org/10.1002/chem.201701307>
- Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., & Vrinat, M. (2004). Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: Relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization



reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 211(1–2), 179–189.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.018>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Anexo 1

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	“Modificación de las propiedades fisicoquímicas de sistemas basados en óxidos mixtos binarios ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y su aplicación en hidrodesulfuración”
Autor o autores de la Tesis	M.C.A. Mario Alberto Guzmán Cruz Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa
ORCID	0000-0003-4580-358X 0000-0002-5828-8583 0000-0001-8074-9705
Resumen de la Tesis	<p>En este estudio, se evaluaron dos tipos de sistemas para la síntesis de catalizadores NiW en reacciones de eliminación de azufre. El primer sistema utilizó óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT), preparados con surfactantes, y se les incorporó galio (2.4 % en peso) para modificar sus capas superficiales. Los análisis mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) mostraron una mejora en la dispersión, sulfuración y promoción de la fase activa en el catalizador NiW/AT-L3-Ga, resultando en una mayor actividad catalítica.</p> <p>El segundo sistema se centró en óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, modificados con galio y surfactantes (P123 y L64), sintetizados por el método sol-gel. La adición de surfactantes aumentó el área superficial y mejoró la estructura de poros, facilitando la dispersión de las fases activas. El galio también promovió la sulfuración de las especies de W y la formación de la fase activa NiWS. El catalizador NiW/ZT-P3-Ga, preparado con surfactantes, demostró la mayor actividad catalítica y selectividad en la hidrodesulfuración (HDS) de DBT, particularmente en la ruta de hidrogenación.</p> <p>Ambos sistemas mostraron que la combinación de surfactantes e incorporación de galio mejora significativamente el rendimiento de los catalizadores de NiW. Estos resultados proporcionan nuevas</p>



	oportunidades para el diseño de catalizadores más eficientes en la eliminación de compuestos refractarios de azufre en los combustibles, un desafío clave en los procesos industriales de HDS.
Palabras claves de la Tesis:	NiW, Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , Surfactantes, Galio, ZrO ₂ -TiO ₂ , HDS
Referencias citadas	Las referencias consultadas se pueden observar en el apartado de bibliografía de esta obra de investigación.

Anexo 2

Artículos y constancias de participación



Selective removal of sulfur from 3-methyl thiophene under mild conditions over NiW/Al₂O₃-TiO₂ modified by surfactants

J.N. Díaz de León^{a,*}, A.L. Castañeda-García^a, C.E. Soto-Arteaga^a, G. Torres-Otañez^a,
Y. Esqueda-Barrón^a, M.A. Guzmán-Cruz^{a,b}, G. Alonso-Nuñez^a, S. Fuentes-Moyado^a

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, B.C., Mexico

^b Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta, C.P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
HDS
3-Methyl
Mixed oxides
Alumina
Titania
NiW

ABSTRACT

Here we reported an experimental analysis of Al₂O₃-TiO₂ binary mixed oxides used as supports of NiW hydrodesulfurization catalysts. The series of supports were prepared by soft template sol-gel synthesis assisted by four different surfactants (P-123(P), F-68(F), L-64(L) and CTAB(C)). The characterization results showed substantial differences in the formation of the mixed oxide, the surface, and the electronic. Noteworthy was the sharp unimodal pore-size distribution obtained in all cases. The surface composition measured by XPS confirmed surface enrichment with alumina, changing the activity of the NiW catalysts. The morphology of the active NiWS phase presented average slab length and stacking of about 2.3 nm and 2 slabs. Meanwhile, large quantities of curved slabs were observed. This fact confirmed that the WSx cluster interacts preferentially with the Al atoms instead with the Ti atoms. The highest activity was observed in the NiW/AlTi-P and NiW/AlTi-F sulfided catalysts. We noticed that the activity is related not only with the sulfidation degree, the Ni promotion, or the slabs length and staking but also with the slab shape and the interaction with the support. The results of this work confirm that these AlTi-x samples are suitable to be used as supports of hydrodesulfurization catalysts.

1. Introduction

It has been observed that modifying a catalyst, active phase, or support could improve the activity and selectivity in the hydrodesulfurization reactions [1]. Different modifications have been tested and reported in the literature to modify the catalytic properties of HDS catalysts such as the synthesis method [2], pH of preparation [3], the modification of the carrier material [4] and addition of surfactant during synthesis [5].

In that sense, surfactants could act as structural directors or micelle-creating agents. Hence several authors have reported the synthesis of different supports using cationic or anionic surfactants [6,7]. Díaz de León et al. studied the effect in the synthesis of sol-gel alumina using triblock copolymer-type surfactants (ethylene polyoxide - propylene polyoxide - ethylene polyoxide) known as "Pluronic" [5]. Authors have reported the obtaining of 1D nanostructures, and they suggested that surfactants polymeric blocks could interact through the oxygen atoms of the [(EO)_n(PO)_m(EO)_n] headgroups with boehmite layers forming the

preferential growth of a planar lattice structure. The authors reported an encouraging catalytic activity results of the NiW catalysts prepared with using the 1D nanostructures using P123 in different ratios. Results comparing the catalytic activity of NiW commercial catalysts with one supported on 1D Al₂O₃ nanorods were also published, indicating the great advantage of using nanostructured support to prepare catalysts for diesel model compound HDS [8]. Typically, to evaluate the activity of the catalysts at the laboratory level, hydrodesulfurization (HDS) reactions of dibenzothiophenes and alkyl thiophenes model compounds are performed to simulate diesel and gasoline real feedstocks respectively. In that sense, recently, it was studied NiW catalysts supported in different materials and their effect on HDS behavior using 3-methylthiophene (3 M T) as a sulfur compound of gasoline cuts [9]. The authors used Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, and binary mixed oxides Al₂O₃-TiO₂ and ZrO₂-TiO₂. It was observed that NiW catalysts, regardless of the material in which they are supported, have excellent activity and high selectivity to direct hydrodesulfurization under mild conditions. Although, the catalysts supported in the Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides

* Corresponding author.

E-mail address: noejd@cnyn.unam.mx (J.N. Díaz de León).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.072>

Received 1 February 2020; Received in revised form 12 May 2020; Accepted 12 June 2020

Available online 8 July 2020

0920-5861/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Triblock Copolymer Effect During the Synthesis of ZrO₂-TiO₂ Mixed Oxides Supports for NiW Hydrodesulfurization Catalysts

C. E. Soto-Arteaga^{1,2} · M. A. Guzmán-Cruz³ · Y. Esqueda-Barron¹ · Gabriel Alonso-Nuñez¹ · T. A. Zepeda¹ · S. Fuentes-Moyado¹ · J. N. Díaz de León¹

Accepted: 31 May 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

Surfactant addition during support synthesis resulted in materials with defined porosity, smaller particle size, and the absence of segregated ZrO₂ and TiO₂ crystalline phases at least to the XRD detection limit. The data obtained by N₂ physisorption showed improved textural properties compared with the individual pure oxides. The Ultraviolet–visible (UV–Vis) diffuse spectroscopy revealed broadband assigned to the mixed-phase. Meanwhile, the micrographs obtained by transmission electron microscopy showed nanometric domains of crystallinity and a worm-like morphology in all the samples. Raman spectroscopy showed the possible formation of the TiZrO₄ forming the mixed oxides support. The chemical analysis performed by ICP-OES corroborates the expected equimolar relation Zr/Ti and the atomic ratio Ni/(Ni + W) approximately equal to 0.31. The support properties intrinsically influenced the WS₂ nano slabs, as observed by TEM micrographs for the NiW/ZT-x sulfided series. The XPS analysis revealed that sulfidation degree increases and the highest amount of NiWS phase among all the materials are observed when the NiW system is deposited on the mixed oxides prepared with pluronic. The latter was also related to the reaction rates, where the sulfided NiW/ZT-x catalysts presented higher values than the NiW/ZT reference material. NiW/ZT-P sulfided sample showed the maximum reaction rate among the series studied.

Keywords Sulfided · HDS · Sulfur removal · Mixed oxides · ZrO₂ · TiO₂

1 Introduction

The catalyst manufactory industry is continuously searching for new catalyst supports to help improve catalytic activity. Over the years, different approaches have emerged to substitute or enhance the properties of the commonly used oxides such as alumina and zeolites to improve their performance as

supports of hydrodesulfurization (HDS) catalysts. Although textural, mechanical, and thermal properties are essential, other factors could enhance the intrinsic catalytic activity. Studies have shown that the chemical properties of the support influence the catalytic activity by providing catalytic sites that may alter the selectivity and kinetics. Moreover, the interaction between a support and an active phase may modify the catalytic behavior depending on the support nature [1, 2].

The binary mixed oxide, ZrO₂-TiO₂, prepared by the sol–gel method, has shown different properties and catalytic activity from its component oxides ZrO₂ and TiO₂ [3, 4]. Maximum values for surface area, acidity, and basicity appeared at equal components: a 1:1 ratio of oxides (ZrO₂:TiO₂ = 1:1) [5]. This enhancement could be the result of the generation of new surface catalytic sites due to the strong interaction between the individual oxides, which brings forth a mixed oxide with surface acid–base properties and high thermal stability. The degree of interaction largely depends on the preparation method and synthesis conditions [6]. Studies performed by Drisko et al. showed

✉ J. N. Díaz de León
noejd@ens.cnyn.unam.mx

¹ Centro de Nanociencias Y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Tijuana-Ensenada, Km. 107, C. P. 22800 Ensenada, Baja California, México

² Centro de Investigación Científica Y de Educación Superior de Ensenada, Posgrado en Nanociencias, Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Zona Playitas, Ensenada, Baja California 2280, México

³ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta, C.P. 86205 Jalpa de Méndez, Tabasco, México



Defects in local atomic structure of ZnO films sensitized with tinto and mangrove organic dyes

Marcela Arellano-Cortaza^{a,b}, Germán Pérez-Hernández^a, Erik Ramírez-Morales^a,
 Richart Falconi^a, Lizeth Rojas-Blanco^a, José Miguel Mora-Fonz^a,
 Jorge Alberto Acosta-Alejandro^c, Mario Alberto Guzmán-Cruz^a, José Mustre de León^d,
 Manuel Acosta-Alejandro^{a,*}

^a Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/n Zona de la Cultura, Colonia Magisterial, CP 86690, Villahermosa Centro, Tabasco, Mexico

^b Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Hermosillo, Sonora, 83000, Mexico

^c Universidad Politécnica del Centro, Carretera Federal, Villahermosa-Teapa Km 22.5, Tumbulushal, Centro, Tabasco, 86290, Mexico

^d Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, 97310, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnO/Dye
 Natural dye
 Photosensitizers
 FT-IR
 XANES
 EXAFS

ABSTRACT

In this work, the dye/ZnO complex was prepared, using natural dyes extracted from the red tree (*Haematoxylum campechianum* L.) and mangrove tree (*Rhizophora Mangle*), with a concentration of 5×10^{-3} M, impregnation time of 2 and 6 h, using a mixture of ethanol-water and ethanol as solvents. The ZnO particles were obtained by sol gel method and deposited on Corning glass by the doctor blade technique. X-ray diffraction indicates that these particles belong to the wurtzite-type hexagonal crystalline structure. Anthraquinone and anthocyanin molecules were identified in the natural dyes used. The results of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the complexes show the band associated with the functional group of the carboxyls, which represents evidence of the presence of the dyes in the semiconductor. X-ray absorption spectroscopy shows changes in the local environment around the Zn atoms. Both dyes introduce a greater quantity of electrons in the unoccupied p states of Zn. The simulation developed and the analysis of the EXAFS signals show the formation of new bonds between Zn and O with dye atoms thus reducing the Zn-O and Zn-Zn bond lengths. Also, the distribution of the bonds of the neighbors closest to the Zn, in the ZnO matrix, is modified due to the generation of vacancies of O and Zn. These results imply that the obtained dyes can effectively be used as photosensitizers in ZnO-based solar cells.

1. Introduction

Since 1988 the dye-sensitized solar cells (DSSC) discovered by Grätzel and O'Regan have been widely studied due to that these must convert solar energy into electricity, as well as their low manufacturing cost, ease of assembly, optical properties, and high-power conversion efficiency [1,2]. These cells have received great attention [3], given that the TiO₂ nanoparticles are commonly used [4,5], however, this material has the disadvantage of having a slow transport of electrons [6], therefore, the use of other semiconductors is of great relevance, such as ZnO nanoparticles, which is one of the best alternatives to increase the mobility of electrons when it is sensitized by dyes [7,8].

Another essential element, in a DSSC is the molecular design of the used dyes, which requires an adequate selection for its optoelectronic

properties, such as absorption coefficient, in addition to the assembly in the semiconductor of the photoanode [9–11]. Many organic and organometallic dyes have a good conversion efficiency [12]. Many studies have focused on dyes based on ruthenium (Ru) [13–15], however, Ru is an expensive metal, and its synthesis and purification process are complicated, therefore they have less potential for practical applications on a large scale [16,17].

During the last decades, metal-free organic dyes have been widely used because they are friendly to the environment, have an easy extraction process, and reduce the excessive cost of metal complex sensitizers [18,19]. The most used natural dyes as sensitizers in the DSSC are the carotenoids [20], tannins [21], flavonoids [22,23], chlorophylls [24,25], anthocyanins [26,27], and anthraquinones [28,29]. These two elements, ZnO nanoparticles, and organic dyes are essential for the

* Corresponding author.

E-mail addresses: manuel.acosta@ujat.mx, maa690502@gmail.com (M. Acosta-Alejandro).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108042>

Received 17 August 2023; Received in revised form 30 November 2023; Accepted 3 December 2023

1369-8001/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Archaeometric study of Maya pottery from Comalcalco, Tabasco, Mexico

Susana Chávez-Cruz^a, Miriam J. Gallegos-Gómora^b, Ricardo Armijo-Torres^b,
 Mario A. Guzmán-Cruz^c, Richart Falconi-Calderón^d, Manuel Acosta-Alejandra^{d,*}

^a Universidad Mundo Maya, Carr. Villahermosa-Buenavista km 4.5, Miguel Hidalgo, Villahermosa, Tabasco 86126, México

^b Instituto Nacional de Antropología e Historia, Centro INAH Tabasco, Plutarco Elías Calles No. 401, Col. Jesús García, Tabasco 86040, México

^c División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carr. Villahermosa-Comalcalco km 27, Jalpa de Méndez, Tabasco 86205, México

^d División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, km 1.5 Carr. Cunduacán - Jalpa de Méndez, Cunduacán, Tabasco 86690, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Archaeological pottery
 Ceramics
 Type-variety
 XRD
 FTIR
 SEM
 EDS

ABSTRACT

In this paper, structural, morphological, and mineralogical characterizations of Maya archaeological pottery from Comalcalco, Tabasco, Mexico are presented. The fired clay ceramic samples were taken from Maya settlements, previously classified in traditional way, using the type-variety method from physical and cultural features. It is shown that the ceramics studied have some similarities and differences, indicating that the classification by type-variety must be complemented with physicochemical characterization techniques to issue more compelling proposals about Maya ceramics. Physicochemical analysis revealed that the raw materials used by ceramic groups to manufacture different types of pottery such as vases, cups, incense burners and pots have the same composition and origin than the raw materials located in the surrounded region of the archaeological site. Quite similar mineralogical compositions were found between the various studied ceramic materials which indicate a great knowledge of the manufactured materials type. However, significant differences in fired temperatures and carbon concentration were observed which may be related to type of materials used as fuel (organic materials) and whether such ceramics were fired in open or pit ovens.

1. Introduction

Since the middle of last century, the type-variety method applied to archaeological materials has been applied to the classification of Maya pottery (Gifford, 1960; Smith et al., 1960). The type-variety system classifies Maya ceramics into class (paste attributes and surface finishes), group (surfaces shape and color), type (surface finishing techniques and decorations), and variety (decorative techniques and vessel shapes) (Sabloff and Smith, 1969; Robert E Smith et al., 1960). It distinguishes and groups all the sherds that are decorated with the same ornamental techniques and sharing fashions in production, within a certain classified area, and in a specific time. (Gifford et al., 1976). Each type of variety may itself contain or be composed of other varieties. From the standpoint of its space distribution, the types configure a ceramic system, which characterizes a region. Such classification allows chronologically to locate the sherds and associated materials, and it is also useful for elucidating mechanisms of circulation and consumption of ceramics from various settlements and regions (Smith, 1955). The use

of clay for manufacturing ceramic objects is one of the great advances of humanity (Sinopoli, 1991), hence ceramics are one of the most abundant cultural materials in the archaeological record of Maya culture. A macroscopic classification of ceramics considers aspects such as shape, decoration, manufacturing technique, wall thickness, interior and external color, firing type and temperature (identification of reducing or oxygenated atmosphere), besides evaluating its spatial context and association with other materials. However, the physicochemical characterization techniques applied to Maya archeology have allowed more complete analysis of ceramics, and get other data such as firing temperatures, methods of manufacturing, types of used materials, magnetic behavior, composition, among others (Douglas et al., 2021; Paris et al., 2021). Such studies provide new insights about the manufacturing process of certain types of containers that were made with fired clay for a specific function, for example cooking food and thus expose it to heat, place offerings, consuming food, or for use in ceremonies (Bishop et al., 2005, 1982; Gómora and Torres, 2017) Accordingly, it is possible to identify both local and foreign clays and get information on patterns of

* Corresponding author.

E-mail addresses: susanachavez@umma.com.mx (S. Chávez-Cruz), miriam_gallegos@inah.gob.mx (M.J. Gallegos-Gómora), ricardo_armijo@inah.gob.mx (R. Armijo-Torres), mario.guzman@ujat.mx (M.A. Guzmán-Cruz), richart.falconi@ujat.mx (R. Falconi-Calderón), manuel.acosta@ujat.mx (M. Acosta-Alejandra).

<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2024.104458>

Received 31 July 2023; Received in revised form 15 February 2024; Accepted 19 February 2024
 2352-409X/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Materials Research Express



PAPER

OPEN ACCESS

RECEIVED
22 March 2024REVISED
29 April 2024ACCEPTED FOR PUBLICATION
8 May 2024PUBLISHED
15 May 2024

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



Systematic analysis of the gallium ions and structure-directing agents in the preparation of NiW HDS catalysts over mixed oxides of Al₂O₃-TiO₂

M A Guzmán-Cruz^{1,2}, J G Pacheco-Sosa², L Morales de la Garza³, A I Gochi Bautista⁴, J A Medina-Cervantes³, E D Gutiérrez-López³, S Fuentes-Moyado³ and J N Díaz de León³

¹ Div. Acad. Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carr. Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco KM. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta, C. P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, Mexico

² Div. Acad. Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carr. Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda, C. P. 86690, Cunduacán, Tabasco, Mexico

³ Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, Mexico

⁴ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, Mexico

E-mail: noejd@ens.cnyn.unam.mx

Keywords: mixed oxides, hydrodesulfurization, alumina, titania, sulfides

Supplementary material for this article is available [online](#)

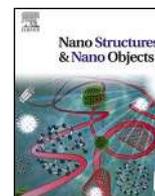
Abstract

In this study, we prepared Al₂O₃-TiO₂ (AT) mixed oxides to synthesize NiW catalysts for sulfur removal reactions. The AT support samples were prepared with various surfactants. Additionally, gallium atoms (2.4 wt%) were introduced as an additive to coat the outer surface layers of AT support that lacked Al³⁺ or Ti²⁺ cations. Characterization results showed substantial differences in textural properties, chemical composition, and surface acidity. The x-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) results demonstrated that the NiW/AT-L-Ga sample has a better combination of dispersion, sulfidation, and promotion among materials. The sulfided NiW/AT-L-Ga catalyst had the highest catalytic activity. After incorporating Ga, XPS observed that the activity could be associated with an increase in the NiWS active phase; however, including a surfactant in the synthesis of the support allowed an increase in the amount of NiWS phase. The active phase was modeled considering the HR-TEM results for the slab length, revealing the atoms at the border susceptible to promotion.

1. Introduction

Hydrodesulfurization (HDS) has been the primary method used to remove sulfur-containing compounds from petroleum-derived products for several decades. Environmental legislation is becoming more and more stringent regarding S content in diesel fuels, which is why it continues to be a latent problem in refineries [1]. Modifying reaction operation conditions and searching for new catalysts and supports for HDS reactions could be viable options to handle this problem. The catalysts for these sulfur removal reactions are traditionally prepared with Mo or W atoms in a sulfided state, promoted by Ni or Co, and using Al₂O₃ as support [2].

In the exploration for more active catalysts, several strategies have been studied, such as modulation of the active phase (NiMoS or CoMoS) [3–7], changing to NiWS active phases [8], modification of the support [9–11], and use of new supports with specific physicochemical properties [12, 13]. Several investigations have shown that the physicochemical properties of supports have influenced catalytic activity, generating catalytic sites that could alter kinetics and selectivity [14–16]. Rodríguez-Castillo et al recently showed that preparing nanocomposites of TiO₂-Nb₂O₅ with variable composition could increase the activity of NiMo system [17]. The



Direct obtaining of pure anatase TiO₂ nanostructures, characterization, size-tuning, and applications

E.D. Gutiérrez-López^{a,b}, D. Domínguez^b, C. Ortiz-Dominguez^c, U. Caudillo-Flores^b,
M.A. Guzmán-Cruz^c, S. Fuentes-Moyado^b, L. Morales de la Garza^b, J.N. Díaz de León^{b,*}

^a Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, BC, Mexico

^c Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanospheres
TiO₂
Photocatalysis
Dye degradation
Parametric analysis
WS₂
Fullerene-like

ABSTRACT

Research on nanoparticles and their applications in pollutant elimination and transformation has proven to be a practical approach to dealing with these environmental problems. However, effectively tuning the nanoparticle size and shape is still challenging. This article mainly focused on the synthetic approach for pure anatase TiO₂ systems, their characterization, size tuning optimization, and their application in dye photodegradation and as support of WS₂ nanoslabs. The synthesis parametric analysis allowed us to obtain nanoparticles from 6.5 μm to 15 nm via the hydrothermal method assisted by urea. The mechanism of nanoparticles formation is discussed in light of the surfactant (TX-100) and urea effects observed. Urea in high concentrations allows the formation of hexagonal and cuboctahedron-shaped nanocrystals of around ~20 nm that function as a seed for large spherical microparticles. XRD results confirmed the presence of high intensity (101) family planes of anatase. Also, the XPS results revealed that the Ti 2p signal does not shift due to the particle size effects. However, raising urea quantities in the synthesis procedure increases the adsorbed carbon species at the surface of nanoparticles. This effect was also observed in the photocatalytic degradation of red amaranth dye. The smallest titania nanoparticles were used as support for WS₂ nano slabs, demonstrating that it would be possible to generate sulfide fullerene-like structures at the surface. These curved nanoparticles allowed dislocations on the WS₂ nano slabs to form new active sites at typically hydrodesulfurization inactive basal planes.

1. Introduction

Titanium oxide is an important material with several applications, such as support [1], photodegradation catalyst [2–4], cytotoxic agent [5], and energy storage [6]. Nowadays, the evolving technology to synthesize materials at the nanoscale has allowed us to obtain several oxides with specific morphologies for a wide variety of metal oxides [7, 8]. Due to the paramount importance of TiO₂, this system has been the subject of several studies in which specific particle size and morphologies have been the objective. Therefore, different shapes of TiO₂ nanoparticles could be found in the recent literature, such as nanospheres [6,9,10], nanoplatelets [11,12], nanotubes [13–16], nanofibers [17,18], and nanosheets [19]. Their preparation is also very varied and can range from hydrothermal or solvothermal methods, sol-gel synthesis (using or not structure directing agents), and others like electro-spun [20] or chemical methods [7]. Nevertheless, obtaining nanoparticles

with specific, precise shapes is still challenging, as in the case of solid TiO₂ nanospheres. Wang et al. prepared TiO₂ nanospheres via aqueous Ti peroxy solution with commercial titanium nitride (TiN) [6]. These nanospheres ranged from 20 to 1500 nm, adjusting the solvent content and Ti species in the solution. Meanwhile, Li et al. prepared TiO₂ nanospheres using the hydrothermal method, obtaining diameters from 400 nm to 500 nm [10]. In this case, the authors used hydro fluoronic acid (HF) combined with temperature and time to perform the parametric synthesis analysis. They also presented a growth mechanism in which the commercial powder agglomerates in the solution. These agglomerates formed at first squared-like morphologies, and after 10 hours, the spheres were already obtained. Recently, Nikam et al. reported the use of solvothermal synthesis to obtain TiO₂ nanospheres [21]. The authors used tetra-n-butyl orthotitanate and acetylacetonate as solvents to prepare their nanoparticles at 170°C, varying from 8 to 14 hours. Their results exhibited an increase in the band gap with an increase in reaction

* Corresponding author.

E-mail address: noejd@ens.cnyn.unam.mx (J.N. Díaz de León).

Article

La-Modified SBA-15 Prepared by Direct Synthesis: Importance of Determining Actual Composition

Gloribel Morales Hernández ¹, José Escobar ^{2,*}, José G. Pacheco Sosa ¹, **Mario A. Guzmán Cruz** ³, José G. Torres Torres ¹, Paz del Ángel Vicente ², María C. Barrera ⁴, Carlos E. Santolalla Vargas ⁵ and Hermicenda Pérez Vidal ¹

- ¹ División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, km. 1 Car. Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, Cunduacán 86690, Tabasco, Mexico; gloribel_mh04@hotmail.com (G.M.H.); jose.pacheco@ujat.mx (J.G.P.S.); gilberto.torres@ujat.mx (J.G.T.T.); hermicenda.perez@ujat.mx (H.P.V.)
- ² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, G. A. Madero 07730, Cd. de México, Mexico; pangel@imp.mx
- ³ División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carr. Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco km. 27000 s/n Ranchería Ribera Alta, Jalpa de Méndez 86205, Tabasco, Mexico; mario.guzman@ujat.mx
- ⁴ Centro de Investigación en Recursos Energéticos y Sustentables, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, Av. Universidad km. 7.5, Col. Santa Isabel, Coatzacoalcos 96538, Veracruz, Mexico; cobarrera@uv.mx
- ⁵ Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), Instituto Politécnico Nacional, 30 de Junio de 1520 s/n, La Laguna Ticomán, G. A. Madero 07340, Cd. de México, Mexico; sparda426@hotmail.com
- * Correspondence: jeaguila@imp.mx



Citation: Morales Hernández, G.; Escobar, J.; Pacheco Sosa, J.G.; Guzmán Cruz, M.A.; Torres Torres, J.G.; del Ángel Vicente, P.; Barrera, M.C.; Santolalla Vargas, C.E.; Pérez Vidal, H. La-Modified SBA-15 Prepared by Direct Synthesis: Importance of Determining Actual Composition. *Catalysts* **2024**, *14*, 436. <https://doi.org/10.3390/catal14070436>

Academic Editor: Lucjan Chmielarz

Received: 20 May 2024

Revised: 16 June 2024

Accepted: 26 June 2024

Published: 8 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Lanthanum (La) integration (at various nominal contents) in SBA-15 prepared under acidic medium was intended from corresponding direct nitrate addition during mesoporous silica formation. Materials were impregnated with Pt (1.5 wt%) and studied through several textural (N₂ physisorption), structural (XRD, TG-DTG), and surface (FTIR, STEM-HAADF, SEM-EDS, NH₃, and CO₂ TPD) instrumental techniques. Pt-impregnated solids were tested in phenol hydrodeoxygenation (HDO, T = 250 °C, 3.2 MPa, batch reactor, *n*-decane as solvent). Catalytic activity (in pseudo-first-order kinetic constant, *k*_{HDO} basis) was not directly related to Pt dispersion, which was not determined by nominal rare earth content. Determining the actual composition of modified SBA-15 materials is crucial in reaching sound conclusions regarding their physicochemical properties, especially when La modifier is directly added during mesoporous matrix formation, where efficient interaction among constituents could be difficult to get. Otherwise, results from some characterization techniques (N₂ physisorption and FTIR, for instance) could be misleading and even contradictory. Indeed, extant modifier precursors, when under SBA-15 synthesis conditions, could affect the properties of prepared materials even though they were absent in obtained formulations. Performing simple compositional analysis could eliminate uncertainties regarding the role of various modifiers on characteristics of final catalysts. However, several groups have failed in doing so.

Keywords: SBA-15; lanthanum; materials composition; platinum; phenol HDO

1. Introduction

SBA-15 materials possess interesting textural characteristics related to high surface area, tunable pore size, and large pore volume. Also, thick walls (3–6 nm) could impart significant hydrothermal stability. Those Si-based mesostructured solids have been used as supports of various catalyst types due to their uniform porous network that could enhance reactant/product diffusion/counter diffusion to/from active sites. However, SBA-15 surface is not particularly suitable for dispersing impregnated phases, mainly due to

[Click here to view linked References](#)

Sol-gel ZrO₂-TiO₂ supports modified with gallium cations to prepare NiW HDS catalysts

M.A. Guzmán-Cruz^{1,2*}, J.G. Pacheco-Sosa², E. D. Gutiérrez-López³, K. I. Carrera-Gutiérrez⁴, M. Acosta-Alejandro², D. Dominguez-Vargas⁵, S. Fuentes-Moyado⁵, J.N. Díaz de León^{5**}

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco KM. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta, C. P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.

² Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda, C. P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

³ Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, km. 107, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, México.

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, Mexico

⁵ Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, km. 107, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, México.

*Corresponding author: Tel.: +52 6463845717

E-mail address: [*mario.guzman@ujat.mx](mailto:mario.guzman@ujat.mx), [**noeid@ens.cnyn.unam.mx](mailto:noeid@ens.cnyn.unam.mx)

Abstract

This study focuses on the fabrication and characterization of ZrO₂-TiO₂ mixed oxides modified with gallium and surfactants and their potential application as supports for NiW hydrodesulfurization (HDS) catalysts. The mixed oxides were synthesized via the soft template sol-gel method with the incorporation of triblock copolymers as surfactants (P123 and L64). We focus on the incorporation of gallium into the supports to modify their surface properties and acidity. The NiW catalysts were evaluated in the HDS of DBT under conditions of high pressure. The results demonstrated that the incorporation of surfactants resulted in an increase in surface area and an improvement in pore structure within the oxides, which in turn led to enhanced dispersion of the active phases. Additionally, gallium facilitated the sulfidation of the W species and the formation of the NiWS active phase. The catalytic test demonstrated that the catalyst prepared with surfactants, particularly the NiW/ZT-P-Ga catalyst, exhibited the highest initial reaction rates and selectivity toward the hydrogenation pathway. The study demonstrated that the combination of surfactants and gallium ions in the preparation of ZrO₂-TiO₂ supports can significantly enhance the performance of NiW catalysts for.



August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Francisco Alejandro de la Rosa Priego, Mario Alberto Guzmán Cruz, Manuel Acosta Alejandro, Lenin Badal Torres, Sergio Fuentes, Jorge Noe Diaz de Leon* presented the contribution: **HIGH SELECTIVITY OF OXYGENATED COMPOUNDS BASED ON THE HYDROGENATION OF CO₂ ON ZrO₂-Fe₂O₃ BINARY OXIDES** as **Poster** modality, in the Materials and Technologies for Energy Conversion, Saving and Storage (MATECSS) Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez
President



**UNIVERSIDAD
JUÁREZ
AUTÓNOMA
DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División Académica
De Ingeniería y
Arquitectura



División Académica
Multidisciplinaria de
Jalpa de Méndez

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
a través de la
División Académica de Ingeniería y Arquitectura

Otorga la presente

CONSTANCIA a:

Mario Alberto Guzmán Cruz

Por haber presentado la conferencia con el título:

Síntesis de nanovarillas de titanato de sodio, dopadas con aluminio y sus aplicaciones como potenciales catalizadores para la hidrogenación de CO₂

en el III Foro: Avances de la Nanotecnología en Biomedicina y Medio Ambiente, llevado a cabo en Villahermosa, Tabasco, del 26 al 30 de Agosto de 2019.


Dr. Germán Pérez Hernández
Director

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



DIRECCIÓN


Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus
Comité organizador

CDCE/2019/246-242



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



Otorga la presente

CONSTANCIA

A: **María Cecilia Ortiz-Domínguez, Enelio Torres-García, José Guadalupe Pacheco-Sosa, Dora María Frías-Márquez, Mario Alberto Guzmán-Cruz, Jorge Ulises Reyes-López.**

Por la presentación en cartel del trabajo

"SINTESIS DE MATERIALES CATALITICOS DE WO_x/ZrO_2 Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS"

Durante el 8° Simposio Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica Aplicada – 2° Foro de Procesos de Transformación de Hidrocarburos, que se llevó a cabo en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco del 4 al 6 de septiembre de 2019.

Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez

Director



DIVISIÓN ACADÉMICA
MULTIDISCIPLINARIA DE
JALPA DE MÉNDEZ



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

La Academia de Catálisis A.C. y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, otorgan la presente:



CONSTANCIA

A: Francisco Alejandro De la Rosapriego, **Mario Alberto Guzmán Cruz**, Manuel Acosta Alejandro, José Guadalupe Pacheco Sosa, Trino A. Zepeda, Sergio Fuentes-Moyado, Jorge Noé Díaz de León

Por la presentación del trabajo:

HIDROGENACIÓN DE CO₂ SOBRE MATERIALES MIXTOS DE Fe₂O₃-Al₂O₃

durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 10 al 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa, Tabasco.



Academia de Catálisis A.C.

Dr. Rodolfo Zanella Specia
Presidente de la Academia de Catálisis

Dr. José Escobar Aguilar
Presidente del Comité Científico

Dr. José Gpe. Pacheco Sosa
Presidente del Comité Organizador

VII CONGRESO INTERNACIONAL

XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

La Academia de Catálisis A.C. y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, otorgan la presente:



CONSTANCIA

A:

Francisco Alejandro De la Rosapriego, **Mario Alberto Guzmán Cruz**, Manuel Acosta Alejandro, José Guadalupe Pacheco Sosa, Trino A. Zepeda, Sergio Fuentes-Moyado, Jorge Noé Díaz de León

Por la presentación del trabajo:

ÓXIDOS BINARIOS DE $Fe_2O_3 - ZrO_2$ PARA LA OBTENCIÓN DE METANO Y METANOL

durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 10 al 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa, Tabasco.



Academia de Catálisis A.C.

Dr. Rodolfo Zanella Specia
Presidente de la Academia de Catálisis

Dr. José Escobar Aguilar
Presidente del Comité Científico

Dr. José Gpe. Pacheco Sosa
Presidente del Comité Organizador

VII | CONGRESO
INTERNACIONAL

XVI | CONGRESO
MEXICANO DE CATÁLISIS

La Academia de Catálisis A.C. y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, otorgan
la presente:



CONSTANCIA

A:

M.A. Guzmán-Cruz, Ch. Ramesh-Kumar, M. Acosta-Alejandro, D.M. Frías-Márquez, F.A. De la Rosa Priego, D. Domínguez, T. A. Zepeda, S. Fuentes-Moyado, J.N. Díaz de León

Por la presentación del trabajo:

Synthesis of aluminium doped Na-Titanate nanorods and its application as potential CO₂ hydrogenation catalysts

durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 10 al 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa, Tabasco.



Academia de Catálisis A.C.

Dr. Rodolfo Zanella Specia
Presidente de la Academia de Catálisis

Dr. José Escobar Aguilar
Presidente del Comité Científico

Dr. José Gpe. Pacheco Sosa
Presidente del Comité Organizador



XXVII
CONGRESO
IBEROAMERICANO
DE CATÁLISIS 2020

México
Octubre 2020

A quien corresponda:

Por medio de la presente certificamos que el trabajo "SELECTIVE REMOVAL OF GASOLINE SULFUR MODEL COMPOUNDS UNDER MILD CONDITIONS OVER NiW/AL₂O₃-TiO₂ MODIFIED BY SURFACTANTS" fue presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por *Jorge Noé Díaz de León, Ana Luisa Castañeda Garcés, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Gildardo Torres-Otañez, Yasmin Esqueda-Barrón, Mario Guzmán, David Dominguez and Sergio Fuentes-Moyado* en la modalidad de **presentación oral**.

Agradecemos su entusiasta participación en esta primera edición del CICAT en modalidad virtual realizada del 26 al 28 de octubre de 2020.

Atentamente,


Dr. Sergio Fuentes Moyado
Presidente del comité científico


Dra. Aida Gutierrez Alejandre
Presidenta del comité organizador

ID-230



XXVII
CONGRESO
IBEROAMERICANO
DE CATÁLISIS 2020

México
Octubre 2020

A quien corresponda:

Por medio de la presente certificamos que el trabajo "EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE NIMOW, EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO" fue presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por *Mario Alberto Guzmán Cruz, María Cecilia Ortíz Domínguez, Francisco Alejandro De la Rosa Priego, José Guadalupe Pacheco Sosa, Dora María Frías Márquez, Maritza Echeverría, Andrea Paola Toro Chalen, Gildardo Torres Otañez, Sergio Fuentes Moyado and Noé Día* en la modalidad de **poster**.

Agradecemos su entusiasta participación en esta primera edición del CICAT en modalidad virtual realizada del 26 al 28 de octubre de 2020.

Atentamente,


Dr. Sergio Fuentes Moyado
Presidente del comité científico


Dra. Aida Gutierrez Alejandre
Presidenta del comité organizador

ID-324



XXVII
CONGRESO
IBEROAMERICANO
DE CATÁLISIS 2020

México
Octubre 2020

A quien corresponda:

Por medio de la presente certificamos que el trabajo "SYNTHESIS OF LIGHT HYDROCARBONS FROM CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER $Fe_2O_3-Al_2O_3$ CATALYSTS" fue presentado en el XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis por *Francisco Alejandro De la Rosa Priego, Manuel Acosta Alejandro, Mario Guzmán, Sergio Fuentes Moyado, Trino Zepeda, A.M. Venezia, Barbara Pawelec and Jorge Noé Díaz de León* en la modalidad de **poster**.

Agradecemos su entusiasta participación en esta primera edición del CICAT en modalidad virtual realizada del 26 al 28 de octubre de 2020.

Atentamente,


Dr. Sergio Fuentes Moyado
Presidente del comité científico


Dra. Aida Gutierrez Alejandre
Presidenta del comité organizador

ID-348



Aula
Virtual
UJAT

1er CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA

SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Y AMBIENTAL
DR. MARIO MOLINA HENRIQUEZ



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



Otorga el presente

Reconocimiento

A: Francisco Alejandro de la Rosa Priego, Mario Alberto Guzmán Cruz, Manuel Acosta Alejandro, Sergio Fuentes Moyado, Jorge Noé Díaz de León Hernández.

Por haber presentado el cartel experimental : “Obtención de productos de valor agregado mediante la reacción de hidrogenación de CO_2 con catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, dentro de las actividades del 1er Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental “Dr. Mario Molina Henriquez”, modalidad virtual, llevado a cabo del 1 al 4 de Diciembre de 2020.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Cunduacán, Tabasco, 4 de diciembre 2020

Dr. José Gilberto Torres Torres
Presidente del Comité Organizador



Aula
Virtual
UJAT

1er CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA

SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Y AMBIENTAL
DR. MARIO MOLINA HENRIQUEZ



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



Otorga el presente

Reconocimiento

A: Mario Alberto Guzmán Cruz, Francisco Alejandro de la Rosa Priego, José Guadalupe Pacheco Sosa, Yasmín Esqueda Barrón, Sergio Fuentes Moyado, Jorge Noé Díaz de León Hernández.

Por haber presentado el cartel experimental : **“Efecto del soporte en catalizadores trimetálicos (NiMoW), para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”**, dentro de las actividades del 1er Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental **“Dr. Mario Molina Henriquez”**, modalidad virtual, llevado a cabo del 1 al 4 de Diciembre de 2020.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. José Gilberto Torres Torres
Presidente del Comité Organizador

Cunduacán, Tabasco, 4 de diciembre 2020



Ensenada B.C. a 24 de agosto de 2021

El grupo de **Catálisis Ambiental** del Centro de Nanociencias y Nanotecnología otorga el presente reconocimiento a:

M.C. Mario Alberto Guzmán Cruz

Por su entusiasta participación en el ciclo de seminarios dedicados a la discusión de diversos temas de catálisis.

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández
Investigador Titular A de T.C.
"Por mi raza hablará el espíritu"



**CENTRO DE NANOCIENCIAS
Y NANOTECNOLOGIA
U.N.A.M.
ENSENADA, BAJA CFA.**

September 24, 2021

Universidad Juárez

This is to certify that

M. A. Guzmán-Cruz, M. R. Echeverría, A. P. Toro-Chalen, Y. Esqueda-Barrón, S. Fuentes-Moyado, and J. N. Díaz de León

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2021 on Sept. 20, 2021 with the poster #Mat060 entitled:

Efecto Del Soporte En Catalizadores Trimetálicos De NiMoW, Para La Hidrodesulfuración De Dibenzotiofeno

Autonoma de Tabasco.



Gabriel Merino
on behalf of the
#LatinXChem Organizing Committee



Diego Solís
#LXChemMat organizer



Galo Soler
#LXChemMat organizer



Jesús Velázquez
#LXChemMat organizer



La Academia de Catálisis A.C.

Otorga la presente:

CONSTANCIA

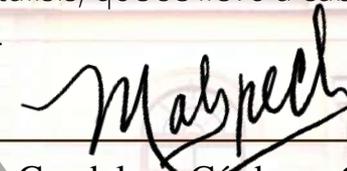
A: Carlos Eduardo Soto Arteaga, Mario Alberto Guzmán Cruz, Sergio Fuentes Moyado and Jorge Noé Díaz de León Hernández

Por la presentación oral titulada:

HIGHLY SELECTIVE SULFUR REMOVAL FROM 3-METHYLTHIOPHENE UNDER MILD CONDITIONS OVER NiW/ZrO₂-TiO₂ MODIFIED BY SURFACTANTS

Presentada durante el VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo del 7 al 12 de noviembre del 2021 en San Luis Potosí, S.L.P.


Jorge Noé Díaz de León Hernández
Presidente del Comité Científico


María Guadalupe Cárdenas Galindo
Presidente del Comité Organizador

“Nuevas fronteras en Catálisis”



Academia de Catálisis A.C.

2DO CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA

SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Y AMBIENTAL
DR. MARIO MOLINA HENRIQUÉZ



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



Otorga el presente

Reconocimiento

**A: JAZMIN PEREZ TRINIDAD, JUAN GUZMAN CEFERINO,
MARIO ALBERTO GUZMAN CRUZ, JUAN CARLOS CONTRERAS
ESQUIVEL, PEDRO GARCIA ALAMILLA Y CAROLINA DEL CARMEN
PEREZ SANCHEZ.**

Por haber presentado el trabajo titulado: **"EFECTO ANTIOXIDANTE Y ANTIDIABÉTICO DE HIDROLIZADO PROTEICO DE LA INFLORESCENCIA DE ASTROCARIUM MEXICANUM"**, dentro de las actividades del 2do Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental "Dr. Mario Molina Henríquez", modalidad virtual, llevado a cabo del 6 al 10 de diciembre de 2021.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón

Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Luis F. Roa de la Fuente

Presidente del Comité Organizador

Cunduacán, Tabasco, 10 de diciembre 2021.

3er CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA,

SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Y AMBIENTAL

DR. MARIO MOLINA HENRÍQUEZ



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



Otorga el presente

Reconocimiento

A GLORIBEL MORALES HERNÁNDEZ, JOSE GUADALUPE PACHECO SOSA, JOSE ESCOBAR AGUILAR, JORGE NOÉ DIAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ, MARIO ALBERTO GUZMÁN CRUZ, JOSE GILBERTO TORRES TORRES

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

Por haber presentado el cartel: “SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE PT SOPORTADOS EN SBA-15 MODIFICADO CON LANTANO PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL”, dentro de las actividades del 3er Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental “Dr. Mario Molina Henriquez”, modalidad virtual, llevado a cabo del 28 de noviembre al 2 de diciembre de 2022.


Dra. Hermicénda Pérez Vidal
Directora



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS


Dr. Adrián Cervantes Uribe
Presidente del Comité Organizador

Cunduacán, Tabasco a 2 de diciembre de 2022

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Mario Alberto Guzmán Cruz, José G. Pacheco Sosa, Sergio Fuentes Moyado and Jorge Noé Díaz de León Hernández

Por su presentación oral O-30 el día **miércoles 11 octubre**, en el **XVIII Congreso Mexicano de Catálisis y IX Congreso Internacional**, con el tema: **“Análisis sistemático de los efectos del galio y surfactantes en la preparación de catalizadores de hds (NiW) soportados en óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂”**, evento organizado por la **Facultad de Ingeniería Química**, celebrado del 8 al 13 de Octubre del 2023, en el **Centro Cultural Universitario** perteneciente a la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**.

Morelia, Mich. a 13 de Octubre, 2023



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa, Carlos Eduardo Soto Arteaga, Sergio Fuentes Moyado and Jorge Noé Díaz de León Hernández

Por su presentación del póster P2-23 expuesto el día martes 10 de octubre , en el XVIII Congreso Mexicano de Catálisis y IX Congreso Internacional, con el tema: “*Síntesis de catalizadores de hds (NiW) soportados en óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂: un análisis a los efectos de la adición de galio y surfactantes*”, evento organizado por la Facultad de Ingeniería Química, celebrado del 8 al 13 de Octubre del 2023, en el Centro Cultural Universitario perteneciente a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Morelia, Mich. a 13 de Octubre, 2023



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Gloribel Morales Hernández, Jose Guadalupe Pacheco Sosa, Jose Escobar Aguilar, Jorge Noé Díaz de León, Mario Alberto Guzmán Cruz and José Gilberto Torres Torres

Por su presentación del póster P1-01 expuesto el día **lunes 09 octubre** , en el **XVIII Congreso Mexicano de Catálisis y IX Congreso Internacional**, con el tema: **“Síntesis de catalizadores de pt soportados en SBA-15 modificado con lantano para la hidroxigenación de fenol”**, evento organizado por la **Facultad de Ingeniería Química**, celebrado del 8 al 13 de Octubre del 2023, en el **Centro Cultural Universitario** perteneciente a la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**.

Morelia, Mich. a 13 de Octubre, 2023





OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

*Gloribel Morales Hernández, José Guadalupe Pacheco
Sosa, José Escobar Aguilar, Mario Alberto Guzmán
Cruz y José Gilberto Torres Torres*

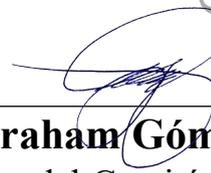
Por haber presentado la Ponencia Oral: "Síntesis de catalizadores de Pt soportados en SBA-15 modificado con lantano para la hidroxilación de fenol", dentro de las actividades del 4º Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental "Dr. Mario Molina Henríquez", modalidad virtual, llevado a cabo del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.



Dra. Hermicenda Pérez Vidal
Directora de la División Académica
de Ciencias Básicas



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS



Dr. Abraham Gómez Rivera
Presidente del Comité Organizador



OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

Mario Alberto Guzmán Cruz, José Guadalupe Pacheco Sosa, María Cecilia Ortiz Domínguez, Gloribel Morales Hernández, Sergio Fuentes Moyado y Jorge Noé Díaz de León Hernández

Por haber presentado el cartel: "Estudio de los efectos del surfactante y galio en la preparación de catalizadores de NiW soportados en ZrO₂-TiO₂", en la categoría Experimental a nivel posgrado, dentro de las actividades del 4º Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental "Dr. Mario Molina Henríquez", modalidad virtual, llevado a cabo del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.



Dra. Hermicenda Pérez Vidal
Directora de la División Académica
de Ciencias Básicas



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS



Dr. Abraham Gómez Rivera
Presidente del Comité Organizador

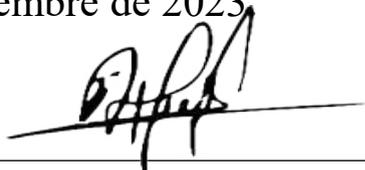


OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

María Cecilia Ortiz Domínguez, Jorge Ulises Reyes López, Mario Alberto Guzmán Cruz, Dora María Frías Márquez, José Guadalupe Pacheco Sosa y Jorge Noé Díaz de León

Por haber presentado el cartel: "Óxidos mixtos nanoestructurados de AlGa-x y AlY-x con potencial aplicación como soportes de catalizadores para la WGS", en la categoría Experimental a nivel posgrado, dentro de las actividades del 4º Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental "Dr. Mario Molina Henríquez", modalidad virtual, llevado a cabo del 27 de noviembre al 01 de diciembre de 2023.



Dra. Hermicenda Pérez Vidal
Directora de la División Académica
de Ciencias Básicas



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS



Dr. Abraham Gómez Rivera
Presidente del Comité Organizador