



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO
USANDO CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS
DE NiMoNb/MCM-41**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

OSCAR EDUARDO FRANCO LÓPEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
VOCAL: Profa. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva
SECRETARIO: Prof. David Turcio Ortega
1^{ER} SUPLENTE: Profa. Ileana Rodríguez Castañeda
2^{DO} SUPLENTE: Prof. Rodolfo Zanella Specia

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS, LABORATORIO 222, CONJUNTO E,
EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESORA DEL TEMA:

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. FRANKLIN J. MÉNDEZ MÉNDEZ

SUSTENTANTE:

OSCAR EDUARDO FRANCO LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, máxima Casa de Estudios, por darme la oportunidad de desarrollarme académica y humanamente.

A la Honorable Facultad de Química por las experiencias, conocimientos y grandes aprendizajes que viví en ella. Jamás los olvidaré.

A la Dra. Tatiana E. Klimova por confiar en mí, por su apoyo en la realización de este trabajo de investigación y por todas las enseñanzas brindadas dentro y fuera del laboratorio de nanocatálisis. Gracias totales.

Al Dr. Franklin J. Méndez por su guía, consejos y, sobre todo, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias que, sin duda, me seguirán ayudando a lo largo de mi carrera profesional.

A los miembros del jurado Prof. Rodolfo Ruíz Trejo, Prof. David Turcio Ortega, I. Q. Ileana Rodríguez Castañeda y al Dr. Rodolfo Zanella Specia por sus importantes contribuciones y consejos recibidos en este trabajo.

Al Subprograma 127, “Formación Básica en Investigación”, por el apoyo brindado para la realización de la presente.

A la DGAPA, por su apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-113715.

Al CONACYT, por el apoyo financiero a través del proyecto CB-220175.

Al I.Q. Iván Puente Lee por los análisis de SEM y HRTEM, a la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de DRX de polvos y al técnico Antonio Morales Espino por los análisis de DRX a ángulos bajos.

A mi equipo de trabajo “Frank’s Team”, Gina y Manuel, por su apoyo y entusiasmo para llevar a cabo nuestros trabajos de investigación. Fuimos un excelente equipo.

A mis grandes amigos del laboratorio de nanocatálisis: Yaneli Osorio, Pamela Ramírez, Haydee Vargas, Melisa Arroyo, Luis Castillo, Julio Morales, Ricardo Flores, Gerardo Ramírez, Diego Ramírez, Mark Martínez, Arturo Sánchez, por su apoyo, asesoramiento e intercambio de conocimiento. Muchas gracias.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Hidrotratamiento	9
2.2. Hidrodesulfuración	10
2.2.1. Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración	13
2.2.2. Catalizadores para hidrodesulfuración	17
2.3. Familia de materiales M41S	25
2.4. MCM-41	26
2.4.1. Importancia del surfactante	26
2.4.2. Mecanismo de formación del material MCM-41	27
2.5. Importancia del Nb en catálisis	30
2.5.1. Óxido de Nb(V) como fase activa	33
2.5.2. Efecto de Nb en el soporte catalítico	34
2.5.3. Efecto promotor	34
2.5.4. Nb como componente en catalizadores de hidrodesulfuración	35
3. OBJETIVOS	37
3.1. Objetivo general	37
3.2. Objetivos particulares	37
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
4.1. Síntesis del MCM-41	38

4.2. Síntesis de los catalizadores	39
4.3 Nomenclatura de los sólidos	40
4.4. Caracterización de soportes y catalizadores	40
4.5. Evaluación catalítica	43
4.5.1. Sulfuración de catalizadores	44
4.5.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1. Caracterización de las muestras oxidadas	47
5.1.1. Difracción de rayos X	47
5.1.2. Fisisorción de nitrógeno	49
5.1.3. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico	52
5.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis	53
5.1.5. Reducción a temperatura programada	55
5.2. Caracterización de los catalizadores sulfurados	57
5.2.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	57
5.3. Evaluación catalítica	59
6. CONCLUSIONES	62
7. ANEXOS	63
Anexo A. Grado de reducción	63
Anexo B. Tarjetas JCPDS-ICDD	64
Anexo C. Energía de borde	65
Anexo D. Cálculo de las constantes de rapidez	66
8. BIBLIOGRAFIA	67

LISTADO DE ABREVIATURAS

α	Grado de reducción de las especies oxidadas
δ	Espesor de pared del soporte MCM-41
a_0	Parámetro de celda del soporte MCM-41
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
d_{100}	Distancia interplanar del plano (1 0 0) de MCM-41
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DCH	Diclohexilo
DBT	Dibenzotiofeno
DSD	Ruta de desulfuración directa
DRS UV-vis	Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-vis (Diffuse Reflectance UV-vis Spectrscopy)
E_g	Energía de borde
f_{Mo}	Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Ruta de hidrogenación
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS-ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción de Polvos
k	Constante de rapidez de reacción

Mbd	Millones de barriles por día
MCM-41	Mobil Composition Matter No.41
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
S_{BET}	Área específica
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)
TEA	Hidróxido de tetrametilamonio
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TPR-H₂	Reducción a temperatura programada con H ₂ (Temperature-Programmed Reduction with H ₂)
V_p	Volumen de poro
XRD	Difracción de rayos X de polvos (X-ray Diffraction)
XRD s.a.	Difracción de rayos X de ángulos bajos (Small- angle X-ray Diffraction)

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de petróleo en 2016 [4].	4
Figura 2. Producción de crudo en México en 2016 [6].	5
Figura 3. Consumo mundial de petróleo en 2016 [4].	5
Figura 4. Reservas probadas de petróleo en 2016 [4].	6
Figura 5. Esquema general del proceso de HDS [12].	11
Figura 6. Reactividad de compuestos organosulfurados presentes en los combustibles fósiles diferenciados por su punto de ebullición [21].	12
Figura 7. Molécula de DBT.	14
Figura 8. Mecanismo de reacción para la HDS de DBT.	14
Figura 9. Sitios activos para 1) DSD y 2) HID [43].	16
Figura 10. Mecanismo general de reacción para HDS [45].	17
Figura 11. Fenómenos fisicoquímicos asociados a una reacción química heterogénea: a) adsorción, b) reacción y c) desorción para el caso de la reacción de hidrogenación de etileno sobre un catalizador de Ni metálico.	18
Figura 12. Curva de volcán de sulfuros de diferentes metales de transición para la conversión de moléculas de DBT [50].	19
Figura 13. Morfología de los cristales de MoS ₂ [51].	20
Figura 14. Estructura de los cristales de MoS ₂ . Los átomos de Mo son representados de color magenta y los de S en amarillo [52].	20
Figura 15. Modelo triangular de los cristales de MoS ₂ . Se representan los átomos de Mo con esferas oscuras y de S con brillantes [53].	21
Figura 16. Modelo de "Rim-Edge" [23].	22
Figura 17. Representación de la fase activa NiMoS [54].	22
Figura 18. Representación de las fases de Ni(Co) en γ -alúmina [55].	23
Figura 19. (A) Escala atómica de la partícula NiMoS y (B) fase activa NiMoS vista desde arriba y desde los bordes (C y D) [56].	23

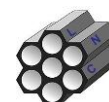
Figura 20. Morfología de cristales de MoS ₂ promovidos y no promovidos con Cu, Ni, Co y Fe [58].	24
Figura 21. Familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50.	26
Figura 22. Moléculas de surfactante, micela esférica y cilíndrica.	28
Figura 23. Representación esquemática del arreglo hexagonal del MCM-41.	29
Figura 24. Localización de Nb en la tabla periódica y sus características (radio iónico y electronegatividad) [68].	31
Figura 25. Naturaleza química y especies de Nb en catálisis heterogénea.	32
Figura 26. Diagrama general de síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores.	38
Figura 27. Sistema para el pretratamiento de las muestras: (a) reactor en forma de U, (b) lecho catalítico y (c) sistema de sulfuración.	44
Figura 28. Reactor por lotes utilizado para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	45
Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los: (A) soportes y (B) catalizadores.	47
Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las mesoestructuras: (A) soportes y (B) catalizadores.	49
Figura 31. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (A) en los soportes xNbM y catalizadores NiMoxNbM. El inserto (B) muestra la distribución de tamaño de poros para los mismos materiales.	50
Figura 32. Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM.	54
Figura 33. Termogramas de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM.	55
Figura 34. Micrografías de los catalizadores (A) NiMoM y (B) NiMo3NbM.	57
Figura 35. Distribuciones de longitud y número de pilas para los catalizadores de NiMoM y NiMo3NbM.	58
Figura 36. Selectividad de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM a diferentes valores de conversión de DBT.	61

LISTADO DE TABLAS

Tabla I. Especificaciones del diesel en 2016 [9].	8
Tabla II. Composición elemental del crudo [16].	9
Tabla III. Dibenzotiofeno y sus derivados.	15
Tabla IV. Producción mundial de Nb en toneladas [66].	30
Tabla V. Nuevos catalizadores con contenido de óxidos de Nb.	33
Tabla VI. Efecto promotor del compuesto Nb ₂ O ₅	35
Tabla VII. Estructuras del reactante y productos de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	46
Tabla VIII. Características estructurales y texturales de los soportes y catalizadores.	52
Tabla IX. Composición química de los catalizadores mesoporosos.	53
Tabla X. Consumo de H ₂ y grado de reducción	56
Tabla XI. Comportamiento catalítico de los catalizadores mesoestructurados.	59

RESUMEN

Recientemente, se ha incrementado la severidad de las nuevas regulaciones ambientales concernientes a la calidad del diesel, en especial al contenido de S. En consecuencia, se requiere de un drástico aumento en la efectividad de los procesos de hidrodesulfuración, los cuales pueden satisfacerse con el desarrollo de formulaciones catalíticas más eficientes. En el presente trabajo, catalizadores nanoestructurados de NiMo soportados sobre MCM-41 fueron modificados con Nb y probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (1300 ppm de S) a 300 °C y 7.3 MPa en un reactor por lotes. Los materiales nanoestructurados fueron denotados como NiMoxNbM, donde x representa la cantidad de Nb en los soportes (x = 0, 3, 5 y 10 % en peso). El soporte MCM-41 fue sintetizado con un procedimiento descrito en la literatura con la siguiente relación molar: Na₂SiO₃ = 1 (NaOH = 2 y SiO₂ = 1), TEA = 0.2, CTAB = 0.25 y H₂O = 40. Las especies metálicas fueron depositadas por el método de impregnación sucesiva empleando soluciones acuosas de niobato (V) oxalato de amonio hidratado, nitrato de níquel (II) hexahidratado y heptamolibdato de amonio tetrahidratado. Después del paso de impregnación de cada una de las especies metálicas, los catalizadores fueron secados a 100 °C por 6 h y calcinados a 500 °C por 4 h. Posteriormente, los materiales sintetizados en su forma oxidada fueron caracterizados por XRD, XRD s.a., fisisorción de N₂, SEM-EDX, DRS UV-Vis, TPR-H₂. Por otro lado, los materiales en su forma sulfurada se caracterizaron por HRTEM y se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados mostraron que la incorporación de Nb en los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 tuvo un efecto positivo en su desempeño catalítico. Por ejemplo, al incorporar Nb en los materiales catalíticos se incrementó la conversión de dibenzotiofeno y se promovió la selectividad hacia la ruta de hidrogenación. Este comportamiento se dio como consecuencia del incremento en la dispersión de las fases metálicas (MoO₃ y NiMoO₄), así como la disminución de la temperatura de reducción de las especies de óxido de Mo y, por ende, la formación de especies MoS₂ con una gran cantidad de sitios activos accesibles.



1. INTRODUCCIÓN

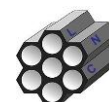
El petróleo no siempre fue la fuente principal de la energía del mundo; su uso es un fenómeno relativamente reciente en términos históricos; el comienzo de la industria petrolera se fecha habitualmente en 1859, cuando comenzó la explotación del primer pozo en Estados Unidos. Actualmente, el petróleo cubre el 40 % del consumo de energía primaria a nivel mundial, mientras que, en el transporte, la dependencia es mucho mayor y es equivalente al 90 % [1].

2

Los productos derivados del petróleo tienen varias ventajas como fuentes de energía, entre éstas se encuentra su alto contenido energético por unidad de peso, lo que tiene como consecuencia la minimización de los costos de transporte. Por esta razón, resulta bastante fácil su manejo porqué al ser un fluido, hace que su costo por almacenamiento no sea elevado y, como consecuencia, rápidamente se convirtió en la fuente principal de energía.

El comienzo del siglo XX trajo grandes descubrimientos en importantes zonas petroleras como Persia (Oriente Medio, actualmente conocido como Irán) en 1901. Ese mismo año comenzó la explotación en Texas (Estados Unidos) llevada a cabo por la compañía Texaco. De igual forma, en otras partes del mundo se formaron corporaciones que aún perduran como Shell y Exxon, y que hoy en día son las mayores compañías petroleras. Otros importantes productores comenzaron algunos años después con sus respectivas industrias, tal es el caso de México en 1910, Venezuela lo hizo en 1922 e Irak en 1927.

La explotación en Arabia Saudita, la inició la compañía Chevron en 1938. Del mismo modo, otras áreas se desarrollaron en los años 1950s, por ejemplo, Nigeria (1956) y Libia (1959). En 1960 se funda en Bagdad la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) [2]. Los fundadores fueron cinco países: Arabia Saudita, Irak, Irán, Venezuela y Kuwait. Posteriormente, se unieron Qatar (1961), Indonesia (1962), Libia (1962), Emiratos Árabes Unidos (1967) y Nigeria (1971).

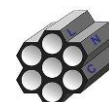


A finales de los años 1970s se descubrieron nuevas e importantes áreas de producción de petróleo. Agregando a lo anterior, en el año de 1968 en Alaska (Bahía Prudhoe) y en 1969 en las proximidades del Mar del Norte.

La nacionalización de la industria petrolera en los años 1970s da un cambio significativo porque con esto, las compañías multinacionales dejaron de ejercer monopolios y, desde entonces, son los gobiernos los que conceden licencias de explotación, autorizan los ritmos de producción y acuerdan las condiciones con las que operan las compañías en sus territorios.

En la última década se ha visto un gran desarrollo en la exploración en múltiples lugares, en particular en el Golfo de México, en las plataformas marinas de Brasil y en la costa occidental de África. Igualmente, se dio origen a la lucha por el control de las áreas geográficas que presentan la mayor cantidad de yacimientos de petróleo disponibles para su explotación. Con todo lo anterior, en pleno siglo XXI, el petróleo continua siendo la fuente de energía primaria del modelo económico mundial [3]. En lo que se refiere a la creciente demanda energética de la población, en los últimos 10 años se ha registrado un aumento en la producción de combustibles fósiles a partir del petróleo.

En la Figura 1 se ilustra que el principal productor de petróleo es Estados Unidos con un total de 15 mbd (millones de barriles por día), seguido por Arabia Saudita con 12 mbd y Rusia con 11 mbd en la tercera posición. Cabe destacar que los Estados Unidos ascendieron al lugar actual a partir del año 2013, relegando a Arabia Saudita como el segundo productor mundial de petróleo [4]. México se encuentra en la décima tercera posición con un aproximado de 3 mbd, en comparación con la novena posición que ocupaba México en el año 2013. Este descenso se dio como consecuencia del aumento en la producción en los últimos años de países como Brasil, Venezuela y Kuwait. De igual manera, no solo la sobreexplotación del complejo Cantarell ha repercutido en la disminución en la producción de petróleo en nuestro país, sino también la baja en el precio del barril internacional y con ello, de la mezcla mexicana de crudos [5].



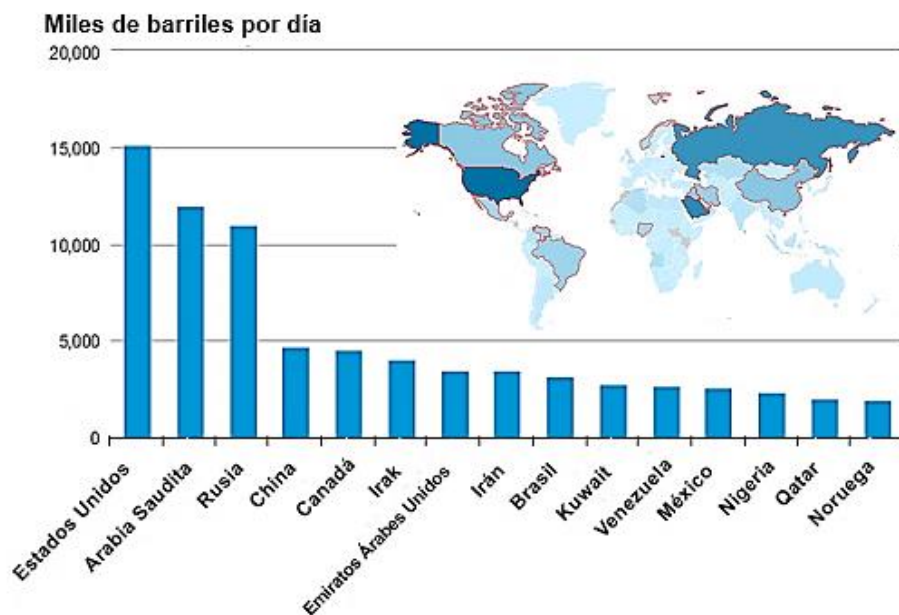
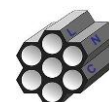


Figura 1. Producción mundial de petróleo en 2016 [4].

En el caso particular de México, en la Figura 2 se presenta la producción de crudo de acuerdo con su grado API, el cual se clasifica como pesado, ligero y superligero. El petróleo pesado obtuvo en el año 2016 una producción de 1,100 mbd. En cambio, para el crudo ligero la producción fue de 700 mbd y, por último, el crudo superligero fue el que menos se produjo con un aproximado de 250 mbd.

El crudo mexicano se clasifica en tres tipos: Maya, Istmo y Olmeca. El crudo Maya corresponde al tipo pesado con una densidad de 22 grados API, mientras que el crudo Istmo es el denominado ligero con 33.6 grados API. Es de importancia mencionar que, el crudo tipo Olmeca es el denominado superligero debido a que posee una densidad de 39.3 grados API. Por este motivo, el crudo tipo Olmeca es el de mayor valor comercial, en comparación con los otros dos tipos de crudos [6]. Desafortunadamente, la infraestructura de nuestro país ocasiona que este crudo sea el que se produzca en menor cantidad.

En el año 2016 se consumieron aproximadamente 89 mbd en todo el mundo; siguiendo esta línea, los países que consumieron la mayor cantidad de barriles de petróleo se representan en la Figura 3. Es de notar que el país que más consumió fue Estados Unidos con más de 19 mbd. Este resultado es lógico considerando



que el aumento fue derivado por la gran producción de gasolina de este país. Esta cantidad representó más del 21 % del consumo total de petróleo en todo el mundo.

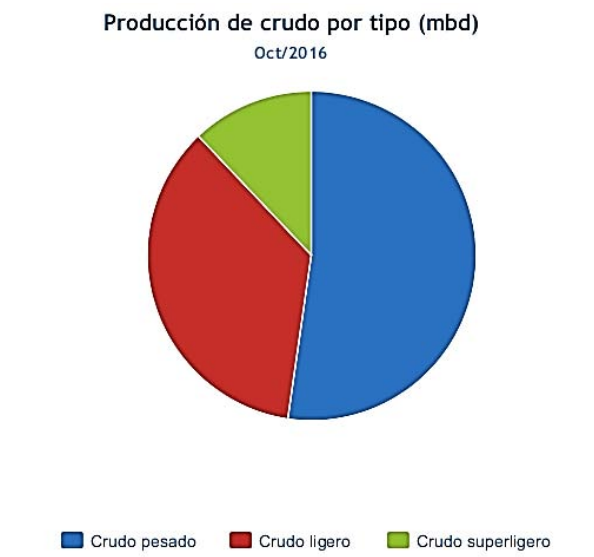


Figura 2. Producción de crudo en México en 2016 [6].

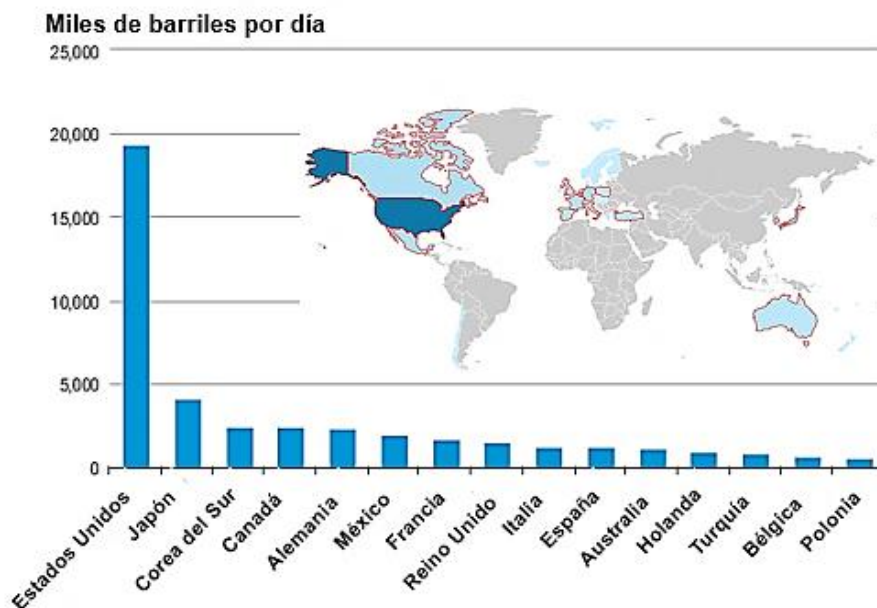
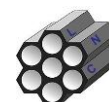


Figura 3. Consumo mundial de petróleo en 2016 [4].

Por otro lado, Japón se encuentra en la segunda posición con aproximadamente 4 mbd y la tercera posición la ocupa Corea del Sur con más de 2 mbd. Los datos



sugieren que el país de la comunidad Europea que más barriles consumió en el 2016 fue Alemania con alrededor de 2 mbd, lo que representó cerca del 2.5 % del consumo mundial [4].

Con respecto a las diversas aplicaciones y productos que se obtienen del petróleo en la economía actual, las reservas probadas y posibles de extraer han disminuido a pasos agigantados. Como se expone en la Figura 4, el país que alberga las mayores reservas de petróleo es Venezuela con alrededor de 298 mdb (millones de barriles). Después, Arabia Saudita con aproximadamente 268 mdb y, finalmente, Canadá en la tercera posición con 172 mdb. En otro sentido, los estudios llevados a cabo en el año 2016, muestran que México se encuentra en la décima séptima posición de reservas probadas con alrededor de 9.8 mdb [4].

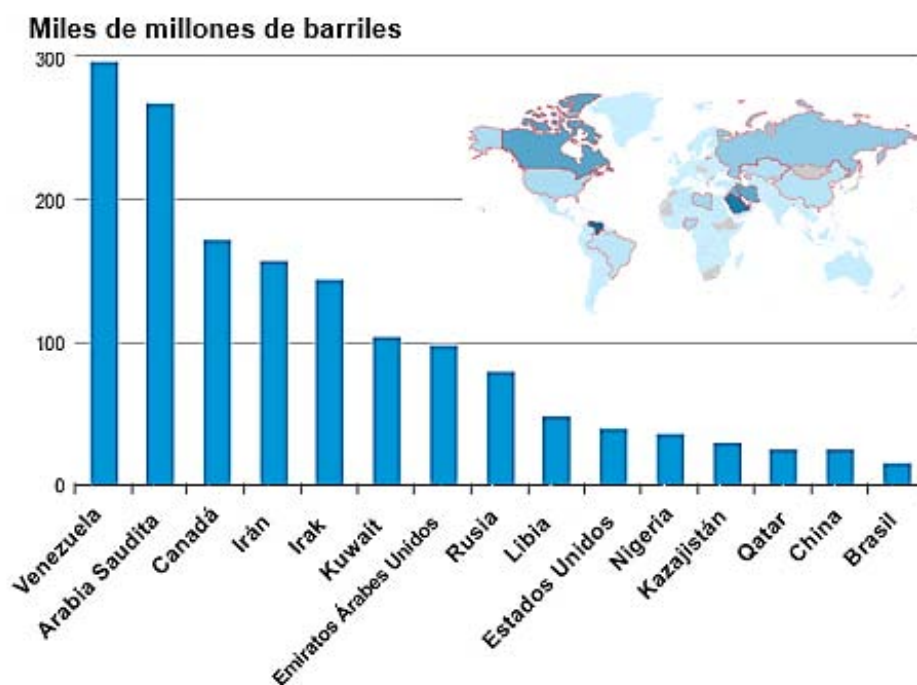
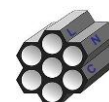


Figura 4. Reservas probadas de petróleo en 2016 [4].

El petróleo denominado como pesado (entre 10.0 y 22.3 grados API), corresponde al que se extrae con mayor frecuencia en el mundo. Un factor adverso de éste es el contenido de heteroátomos difíciles de remover como S, N, O y algunos metales como Ni o V.



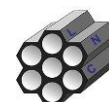
Entre estas impurezas, el S es el que se encuentra en mayor proporción en forma de diversos compuestos organosulfurados, por ejemplo, tioles, tiofenos y sus derivados policíclicos como dibenzotiofeno, así como los dibenzotiofenos alquil sustituidos [7].

En otro sentido, el número de automóviles en México está aumentando de forma alarmante y ha provocado que las emisiones que se producen por estas fuentes móviles se estén convirtiendo en una problemática de máxima urgencia. Para atender los problemas de contaminación del país es necesario mejorar la calidad en los combustibles y, en particular, en lo referente al contenido de S, con la finalidad de incluir en los vehículos los sistemas más avanzados en materia de control de emisiones.

En nuestro país se han creado normas relacionadas a la protección del medio ambiente, entre éstas se encuentran las normas NOM-EM-005-CRE-2015 [8] y la nueva norma NOM-016-CRE-2016 [9]. Para el caso de la primera, en ésta se incluyen los niveles máximos permisibles en peso de azufre de los combustibles fósiles líquidos que se comercializan en nuestro país. En el caso del diesel, el nivel permisible en la Zona Metropolitana del Valle de México es de 15 ppm, mientras que en la Zona Fronteriza Norte es de 500 ppm como máximo.

La norma NOM-016 fue publicada por la Comisión Reguladora de Energía (CRE) y con ella se busca establecer las especificaciones y estándares de calidad de los combustibles. En la Tabla I se ilustra la cantidad permisible de S en el diesel que deben cumplir los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro en territorio nacional.

El propósito de diversas investigaciones se centra en reducir el contenido de compuestos organosulfurados en los combustibles debido a que éstos al ser oxidados durante la combustión, promueven la formación y emisión de SO_2 y SO_3 a la atmósfera. Los también denominados SO_x y NO_x , reaccionan con el agua atmosférica y producen la denominada lluvia ácida, como consecuencia de la formación de ácidos minerales tales como HNO_3 y H_2SO_4 [10], ocasionando daños



a la salud, así como un grave deterioro ambiental. Otros de los problemas que se presentan a causa de los compuestos organosulfurados son: el envenenamiento de los catalizadores para reformado y la corrosión de los oleoductos que transportan estos combustibles [11].

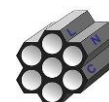
Tabla I. Especificaciones del diesel en 2016 [9].

Propiedad	Diesel automotriz	Diesel agrícola/marino
	15 ppm máximo ¹	
Contenido de azufre	Zona Metropolitana del Valle de México, Guadalajara y Monterrey	500 ppm máximo
	Resto del País	Resto del País

¹También aplica para el importado mediante ducto, buquetanque, autotanque u otro medio de transporte terrestre y el distribuido en los 11 corredores.

Debido a lo dicho anteriormente, el S debe ser removido para cumplir con las normas ambientales antes enlistadas. Por lo que se deben producir combustibles fósiles limpios con base en la implementación de nuevos catalizadores pero sin modificar las condiciones de operación (temperatura y presión) del proceso de hidrodesulfuración (HDS) [12]. Otra de las alternativas es utilizar biocombustibles para reemplazar a los combustibles fósiles actuales, por ejemplo, el biodiesel como alternativa al diesel [13] o el desarrollo de nuevos procesos enfocados en la eliminación de impurezas del petróleo [14].

La primera alternativa es la que le da significado a la realización de este trabajo, por ello, se desarrollaron nuevos catalizadores nanoestructurados para el proceso de hidrodesulfuración capaces de remover el S de los compuestos aromáticos, con la finalidad de obtener combustible diesel que cumpla con las especificaciones dictadas por las normas ambientales anteriormente mencionadas.



2. MARCO TEÓRICO

2.1. Hidrotratamiento

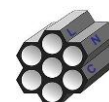
En México ha habido un amplio interés por aprovechar las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados a consecuencia de las aceleradas disminuciones de los yacimientos de crudos medianos. En este sentido, se ha intensificado el estudio de sistemas catalíticos de mayor efectividad para eliminar las fuentes de contaminación producidas por las reacciones de combustión de los productos derivados de estos crudos. La eliminación de contaminantes como el S ó N es de gran importancia debido a que éstos ocasionan efectos negativos, tanto para la industria química como para el medio ambiente, ejemplos de esto son: (i) la corrosión de las tuberías que transporta el crudo y sus derivados, (ii) el envenenamiento de algunos componentes activos, por mencionar algunos, metales nobles como Pt y Pd que se encuentran en los convertidores catalíticos de los automóviles [15] y (iii) la producción de ácidos minerales en la atmósfera responsables de la lluvia ácida.

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) son un conjunto de reacciones que involucran la eliminación de heteroátomos de las fracciones del petróleo [16] y éstos se presentan en la Tabla II.

Tabla II. Composición elemental del crudo [16].

Elemento	% en peso
Nitrógeno	0.1 - 2.0
Oxígeno	0.05 - 1.5
Azufre	0.05 - 6.0
Metales (V y Ni)	< 1000 ppm

Análogamente, el hidrotratamiento comprende dos grandes grupos; el primero de ellos se basa en la purificación y engloba fundamentalmente a la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos, tales como, la hidrodeshidrosulfuración (HDS)



cuando el enlace a romper es C-S o la hidrodesoxigenación (HDO) para el enlace C-O. El segundo grupo hace referencia a la hidroconversión que se refiere a la capacidad de transformar las estructuras de las moléculas orgánicas, por ejemplo, el hidrocrqueo (HCK) o la hidrodesaromatización (HDA), que convierten los crudos pesados en productos livianos y, finalmente, el proceso de hidrogenación de los compuestos olefínicos y aromáticos (HID) [17].

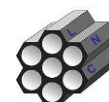
Por esta razón, los procesos de HDT son una de las principales herramientas que tienen las refinerías para adecuar los combustibles a las especificaciones ambientales y, con esto, mejorar su calidad. Cabe destacar que las características asociadas a los procesos de HDT involucran la presencia de una atmósfera de hidrógeno y de un catalizador heterogéneo.

2.2. Hidrodesulfuración

El proceso de HDS se emplea comúnmente para eliminar compuestos organosulfurados de diferentes fracciones del petróleo. En general, se realiza a temperaturas (entre 300-400°C) y presiones altas (en el intervalo de 25-100 atm), en una atmósfera de hidrógeno y, por último, en presencia de un catalizador heterogéneo. Típicamente se han usado catalizadores basados en Mo (o W) como fase activa, promovidos por Ni (o Co) y soportados en γ -alúmina [18]. Estos catalizadores presentan una buena actividad catalítica en la eliminación de algunos compuestos de S, sin embargo, su actividad es muy baja respecto a la reducción de compuestos refractarios [19].

El proceso industrial de la HDS (ilustrado en la Figura 5) consiste en mezclar dos corrientes de proceso, una con compuestos organosulfurados y la otra con hidrógeno, posteriormente son precalentadas y llevadas a un reactor de flujo continuo. Es aquí donde se lleva a cabo la reacción de eliminación de S presente en la corriente de alimentación.

Ulteriormente, la fracción ligera proveniente del efluente es removida con la ayuda de un separador de alta presión; esta fracción contiene H_2S e hidrógeno. El H_2S es



recuperado en un adsorbador y el hidrógeno es recirculado a la corriente precalentada. Con el propósito de recuperar los hidrocarburos ligeros, el efluente es llevado a un separador de baja presión y, finalmente, éstos son separados en una torre de destilación fraccionada.

Cabe destacar que en la Figura 5 los números que se encuentran en las líneas de proceso hacen referencia a la trayectoria que toman los reactivos para obtener los productos deseados.

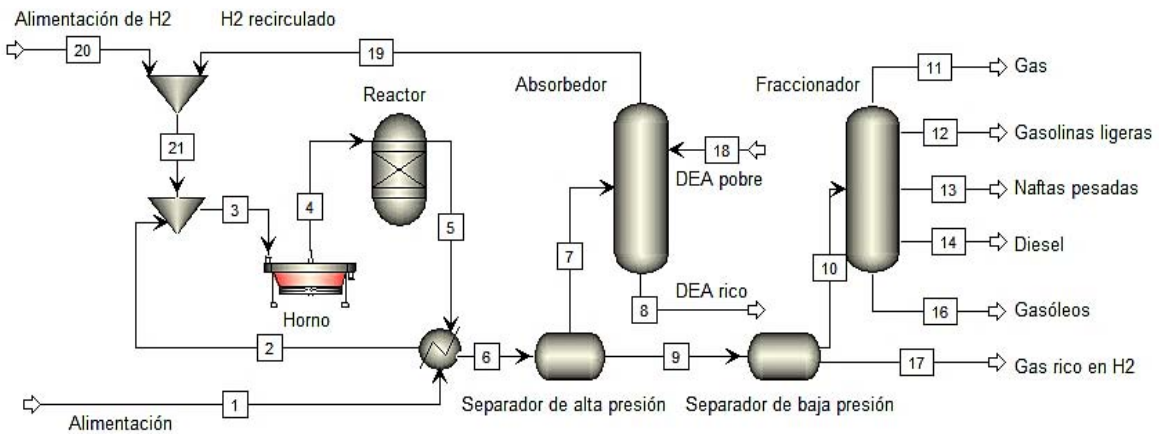


Figura 5. Esquema general del proceso de HDS [12].

En la literatura se han reportado diversas estrategias para realizar una HDS profunda (remoción de S de compuestos con alto peso molecular) empleando diferentes tecnologías con la misión de cumplir con las especificaciones ambientales referentes al diesel y a la gasolina, entre éstas se encuentran:

1. Implementación de nuevos catalizadores para HDS.
2. Operar el proceso de HDS a temperaturas y presiones mayores.
3. Utilizar un mayor número de reactores o de mayor tamaño en las refinerías.

La segunda y tercera opción representa un aumento en los costos de operación al modificar la infraestructura de las refinerías y, por ende, un peligro debido a las altas presiones de hidrógeno que serían necesarias para cumplir con estos procedimientos industriales. Por consiguiente, el esfuerzo de las investigaciones



está dirigido al desarrollo de sistemas catalíticos más activos y selectivos en comparación con los catalizadores utilizados comúnmente en la industria [20]. Los catalizadores sintetizados deben ser capaces de eliminar compuestos refractarios difíciles de remover por diferentes causas, ya sea por la complejidad en su estructura molecular, su elevado punto de ebullición que tiene como consecuencia una baja reactividad (Figura 6).

Por otra parte, el desarrollo de nuevos catalizadores se enfoca en diferentes características: (i) la modificación de la fase activa o del promotor, (ii) desarrollo de nuevos soportes o (iii) el empleo de nuevos aditivos a catalizadores convencionales.

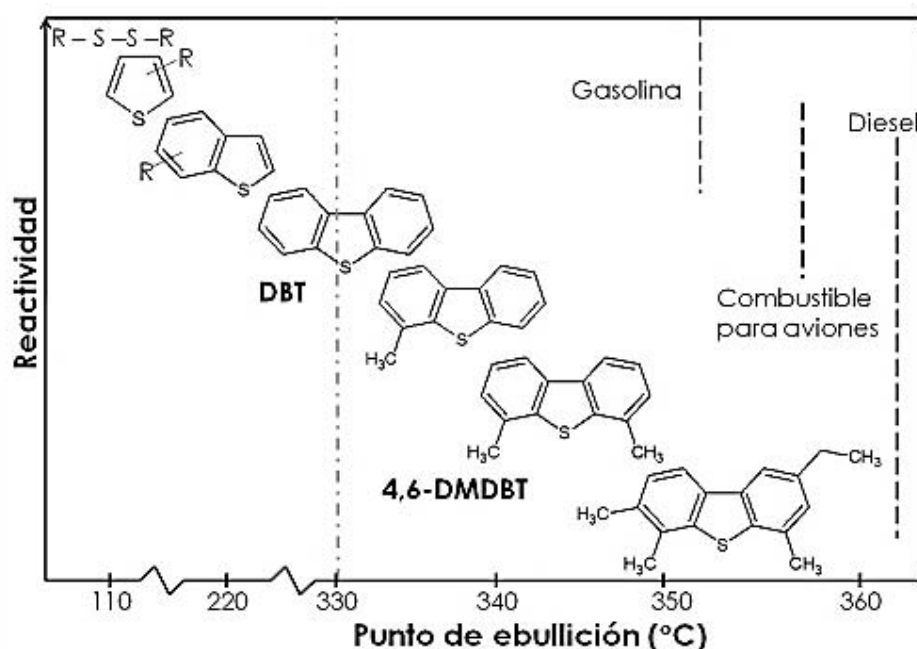
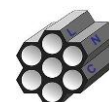


Figura 6. Reactividad de compuestos organosulfurados presentes en los combustibles fósiles diferenciados por su punto de ebullición [21].

Resultados interesantes fueron obtenidos con catalizadores bi- y tri-metálicos, éstos contenían una pequeña cantidad de metales nobles como aditivos (Pt o Pd), además de la fase activa tradicional (Mo) y del promotor (Ni). Cabe mencionar que los resultados positivos fueron atribuidos a la excepcional actividad hidrogenante de estos metales nobles [22] combinada con la habilidad hidrogenante del



promotor Ni.

La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende de las características del soporte utilizado (como su naturaleza química, propiedades texturales, la capacidad del soporte para poder dispersar las fases activas de HDS, al igual que la presencia de sitios ácidos de diferentes tipos y fuerzas) y éstas pueden ser mejoradas por medio de la modificación del soporte convencional de γ -alúmina [23, 24]. De forma similar, en los últimos años se han acumulado un gran número de resultados concernientes a nuevos soportes entre los que destacan: sílice [25, 26], titania [27, 28], carbón [29–31], nanotubos de titania [32–34], zirconia [35, 36], así como los materiales mesoporosos ordenados (SBA-15 [37, 38] y MCM-41 [39–41]).

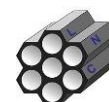
Teniendo como consideración las propiedades interesantes que presentan los catalizadores con Nb, el propósito de este trabajo se basó en evaluar la viabilidad de utilizar los materiales MCM-41 modificados con Nb como soportes catalíticos en los catalizadores de NiMo, con la finalidad de determinar el efecto que tiene el Nb sobre el desempeño catalítico en la reacción de HDS de DBT.

2.2.1. Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración

La reacción de HDS comprende la ruptura del enlace entre los átomos de carbono y azufre (C-S), lo que genera la formación de otro enlace, ahora entre carbono e hidrógeno (C-H). Durante este proceso, el átomo de S que se ilustra en la Figura 7, se enlaza con hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos de las posiciones 4 y 6 presentan mucha importancia para la reactividad de esta molécula como consecuencia de su cercanía al átomo de S. Por consiguiente, los hidrógenos que se encuentran en las demás posiciones tienen poco efecto sobre la reactividad [21]. Lo anterior se ha constatado en compuestos que reaccionan con catalizadores de NiMo/ Al_2O_3 y CoMo/ Al_2O_3 [42] en presencia de hidrógeno.

El mecanismo de reacción de eliminación del átomo de azufre presente en las



moléculas de dibenzotiofeno (DBT) está constituido por dos rutas paralelas: la desulfuración directa (DSD), la cual comprende la eliminación del átomo de S de la molécula de DBT con la ruptura del enlace C-S y el producto es el bifenilo (BF). Esta ruta se ilustra en la Figura 8.

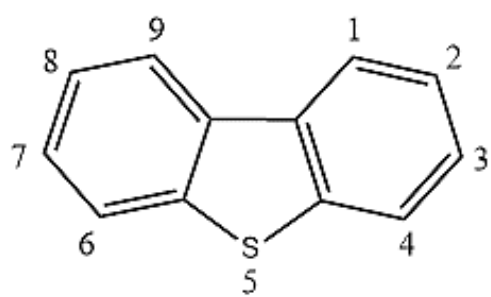


Figura 7. Molécula de DBT.

La segunda ruta es la de hidrogenación (HID), la cual está constituida por dos etapas: (i) la hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos del DBT y (ii) la hidrogenólisis del enlace C-S que deriva en la eliminación del átomo de S. Esta ruta tiene como primer producto el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y posteriormente el ciclohexilbenceno (CHB). Éstos pueden sufrir otra hidrogenación adicional, dando lugar a la formación de dicrohexilo (DCH).

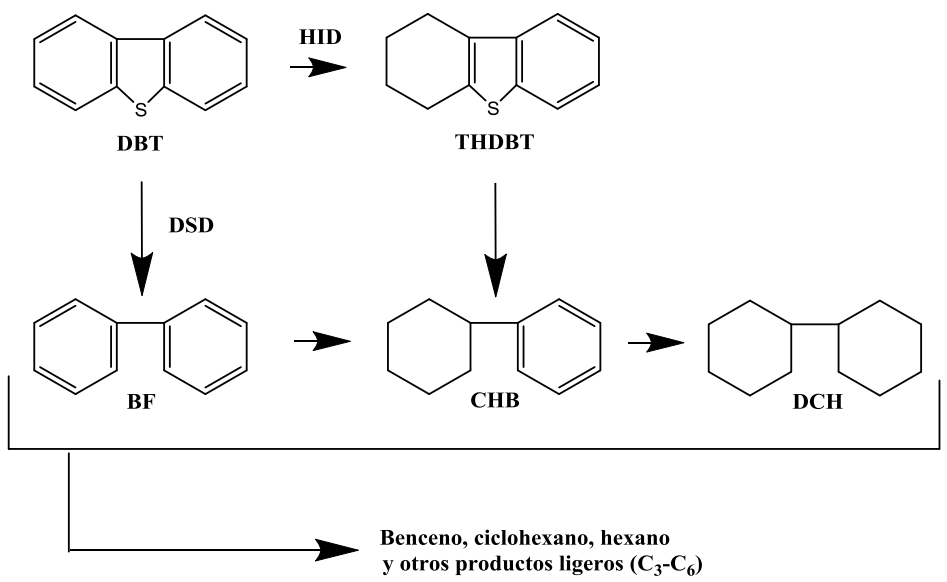


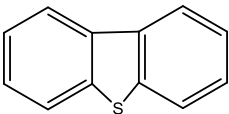
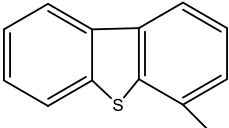
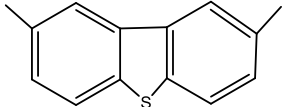
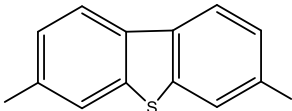
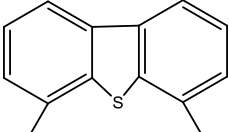
Figura 8. Mecanismo de reacción para la HDS de DBT.



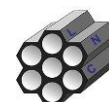
Al tener una conversión alta del reactivo DBT, existe la posibilidad de que se lleve a cabo otra hidrogenación del producto BF a CHB. La relación entre estas dos rutas depende tanto de la naturaleza de la molécula azufrada, como del catalizador utilizado [43]. De forma análoga, Vrinat *et al.* [44] explicaron que la molécula de DBT es capaz de reaccionar tanto por la ruta de hidrogenación, así como por la de desulfuración directa.

La posición de los sustituyentes alquilo en las moléculas de dibenzotiofenos sustituidos, juega un rol de suma importancia para que éstas puedan reaccionar por cualquiera de las rutas mencionadas anteriormente. Diferentes dibenzotiofenos sustituidos se muestran en la Tabla III.

Tabla III. Dibenzotiofeno y sus derivados.

Molécula	Nombre
	Dibenzotiofeno
	4-metildibenzotiofeno
	2,8-dimetildibenzotiofeno
	3,7-dimetildibenzotiofeno
	4,6-dimetildibenzotiofeno

Por otro lado, para efectuar la eliminación del átomo de S se requiere que la molécula se adsorba sobre los sitios activos presentes en el catalizador de HDS. En este sentido, existen dos tipos de adsorción que se pueden llevar a cabo: (i) la adsorción horizontal que ocurre por la deslocalización electrónica de los electrones



π de los anillos aromáticos presentes en las moléculas azufradas y (ii) la adsorción perpendicular que se produce cuando el heteroátomo de S se coordina con el par de electrones libres de la vacancia presente en el catalizador.

Además, antes de la adsorción de los reactivos, los sitios activos para ambas rutas deben poseer las mismas propiedades, en otras palabras, deben tener dos vacancias, así como un átomo de S vecino. Estos sitios pueden obtenerse eliminando átomos de S ubicados en los bordes y esquinas de MoS₂ apilados

En un estudio llevado a cabo por F. Bataille *et al.* [43], se caracterizaron los sitios que llevan al rompimiento de los enlaces C-S por hidrogenólisis (DSD) y los que promueven la hidrogenación (HID). Como resultado se obtuvo que para la DSD se necesitan vacancias asociadas con un S aniónico, mientras que para el caso de la HID se requiere de una vacancia asociada con un grupo SH y, además, con un átomo de hidrógeno adsorbido a uno de Mo (Figura 9).

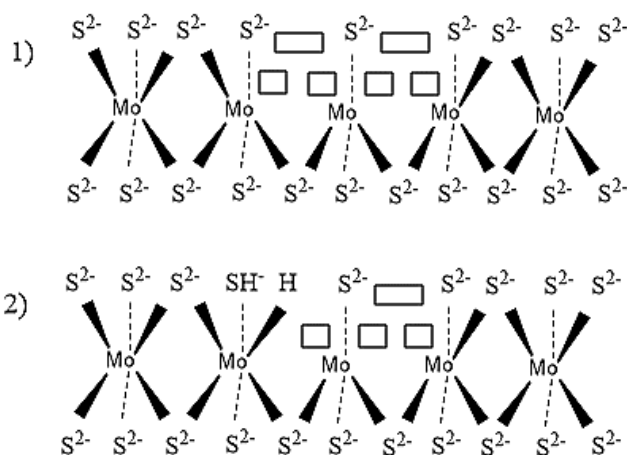
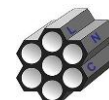


Figura 9. Sitios activos para 1) DSD y 2) HID [43].

De igual forma, Saih *et al.* [45] y Ma *et al.* [46] demostraron que la ruta de HID es favorecida hacia compuestos azufrados en la reacción de HDS y, como resultado, se lleva a cabo la formación de compuestos libres de S. De forma comparativa, la remoción de S por la ruta de DSD se efectúa en un solo paso [47].

En la Figura 10 se ilustra el mecanismo de reacción para la HDS de DBT. Los pasos intermedios presentes en la remoción de S son:



- Paso 1: Hidrogenación de los enlaces C=C insaturados.
- Paso 2: Adsorción del compuesto azufrado en el sitio activo.
- Paso 3: Ruptura del enlace C-S
- Paso 4: El compuesto libre de S sale del sitio activo.
- Paso 5: Adición de hidrógeno a los enlaces rotos de S y C pertenecientes al compuesto sin S.

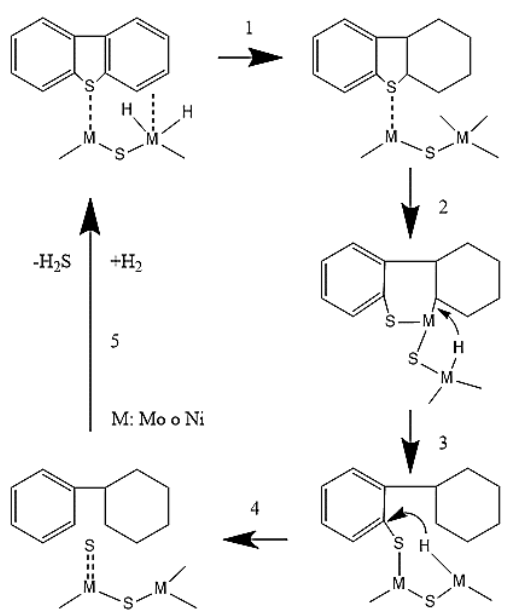
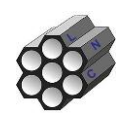


Figura 10. Mecanismo general de reacción para HDS [45].

2.2.2. Catalizadores para hidrodesulfuración

La definición de un catalizador comprende la capacidad de modificar la velocidad de una reacción química, sin consumirse en cantidades significativas, ni cambiando el equilibrio termodinámico. Por otra parte, el catalizador puede resultar envenenado y desactivado como consecuencia de las condiciones de operación en los procesos de refinación a los que está expuesto, lo que deriva en una disminución de su actividad catalítica y, por ende, de su tiempo de vida [15].

Existen catalizadores heterogéneos y homogéneos, los primeros se encuentran en una fase diferente con respecto a los reactivos, además de tener una superficie de contacto en donde se efectúa la reacción, en comparación con los segundos que están en la misma fase que los reactivos. Dado que la separación entre los



productos y reactivos presentes en los catalizadores heterogéneos es sencilla, son utilizados en la mayoría de los procesos catalíticos industriales. Además, para que se genere el fenómeno catalítico son necesarios fenómenos fisicoquímicos, como lo son la adsorción, reacción, desorción y difusión, ejemplificados en la Figura 11.

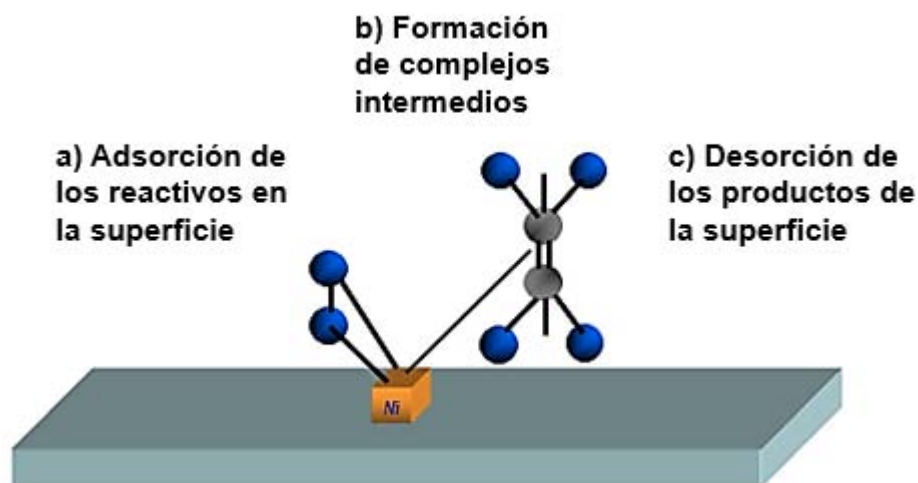
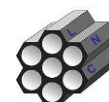


Figura 11. Fenómenos fisicoquímicos asociados a una reacción química heterogénea: a) adsorción, b) reacción y c) desorción para el caso de la reacción de hidrogenación de etileno sobre un catalizador de Ni metálico.

Los tres componentes de los catalizadores de la reacción de hidrodesulfuración son: la fase activa, el promotor y el soporte. Aunado a lo anterior, se ha reportado que la habilidad hidrogenante de diferentes catalizadores es directamente proporcional a los tres componentes antes mencionados.

2.2.2.1. Fase activa

La fase activa tiene un rol muy importante porque es la encargada de la actividad catalítica, lo que la convierte en el elemento principal de un catalizador. Del mismo modo, se requiere que la fase activa en su forma de óxido sea soportada en un material mesoporoso y, como consecuencia, se disperse e incremente la superficie de contacto con éste.



En general, las fases activas que se utilizan en los procesos de HDS corresponden a sulfuros de metales de transición, debido a la capacidad que poseen sus orbitales “d” para participar en la formación de enlaces con los electrones de los orbitales “p” del azufre. Dentro de éstos, los metales nobles como Ru, Os, Ir, Pt y Pd, han mostrado mejores actividades catalíticas en las reacciones de HDS de compuestos refractarios [48, 49], como se ilustra en la Figura 12.

Por otra parte, el uso de estos metales nobles en la reacción de HDS es limitado debido a su alto costo. Por este motivo, los sulfuros de molibdeno (MoS_2) y de tungsteno (WS_2) son los más utilizados a nivel industrial a causa de su menor costo en comparación con los metales nobles antes mencionados

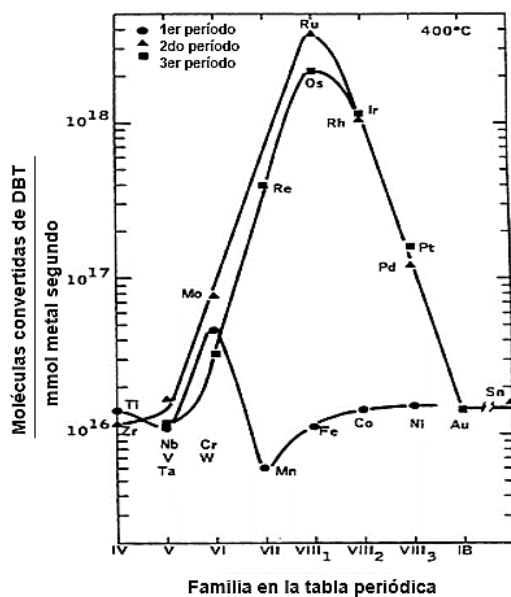
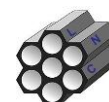


Figura 12. Curva de volcán de sulfuros de diferentes metales de transición para la conversión de moléculas de DBT [50].

La estructura de los cristales de sulfuros de Mo o W presentes en la superficie tiene un papel de suma relevancia en la actividad catalítica y selectividad del catalizador. De esta manera, en la Figura 13 se presenta la estructura de los cristales de MoS_2 , los cuales están conformados de una capa hexagonal de átomos de Mo en medio de dos capas de átomos de S. Cabe destacar que para



cada capa de MoS_2 , un átomo de Mo(IV) está coordinado en forma de prisma trigonal con seis iones de S^{2-} .

Por otro lado, otra forma de visualizar la estructura de los MoS_2 se contempla en la Figura 14, la cual, corresponde a capas apiladas compuestas de átomos S-Mo-S. Para el caso de la sección a), se presentan los dos tipos de bordes, el correspondiente de S y el de Mo, así como la estructura hexagonal que tienen los cristales de MoS_2 . De forma similar, Nørskov *et al.* [51] determinaron mediante cálculos energéticos que esta estructura es la más probable cuando se tiene un exceso de H_2S . Con respecto a la sección b), se ilustran desde otra perspectiva los bordes presentes en la estructura hexagonal de los MoS_2 apilados.

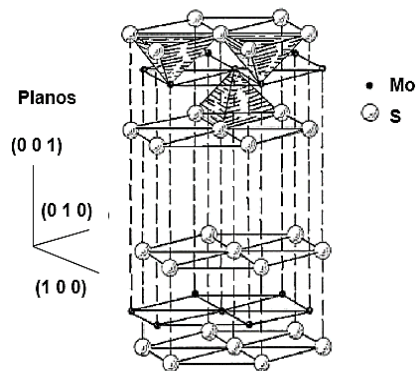


Figura 13. Morfología de los cristales de MoS_2 [51].

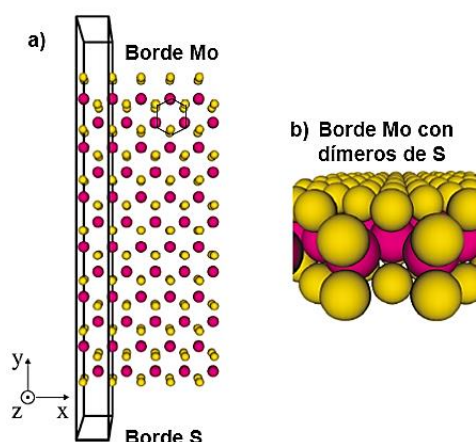
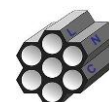


Figura 14. Estructura de los cristales de MoS_2 . Los átomos de Mo son representados de color magenta y los de S en amarillo [52].



Es de destacar que los MoS_2 sin presencia de algún promotor, adquieren una forma triangular. Por el contrario, cuando se tiene un promotor, éste entra entre los cristales y transforma la estructura triangular a hexágonos o triángulos truncados. En la Figura 15 se representa la estructura que adquieren los MoS_2 al ser depositados sobre una película de Au (1 1 1) y que se obtuvieron con la técnica de microscopía de tunelaje.

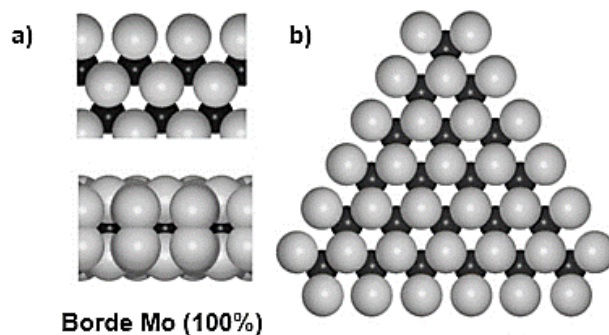
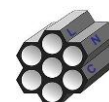


Figura 15. Modelo triangular de los cristales de MoS_2 . Se representan los átomos de Mo con esferas oscuras y de S con brillantes [53].

La sección a) corresponde al modelo de esferas visto desde la parte superior y desde una perspectiva lateral, mientras que para la sección b) se visualiza el modelo de esferas de los MoS_2 con el correspondiente arreglo triangular.

En otro sentido, los investigadores Daage y Chianelli [23] demostraron la existencia de dos tipos de sitios activos en los cristales de MoS_2 . Así, los sitios activos denominados “rim” están asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas del cristal, mientras que los sitios activos llamados “edge” son los relacionados a las esquinas de las capas internas de las pilas. Del mismo modo, en el modelo se consideró que los planos basales del cristal no presentan actividad catalítica alguna; este modelo se presenta en la Figura 16.



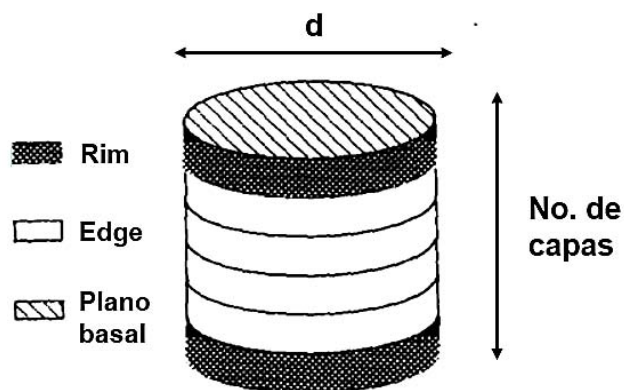


Figura 16. Modelo de "Rim-Edge" [23].

El modelo Rim-Edge establece que los sitios denominados como "edge", se relacionan con la hidrogenólisis (DSD) del enlace C-S. Por otra parte, los sitios "rim" se asocian tanto a la ruta de DSD como la de HID.

En los catalizadores promovidos, los sitios activos presentes en los cristales de MoS₂ se encuentran en coordinación con un promotor. En estos sitios, el promotor se encuentra entrelazado a las esquinas de la superficie de los cristales de MoS₂ a través de un puente de sulfuro, es por esta razón que se forma la especie NiMoS o CoMoS, tal y como puede observarse en la Figura 17.

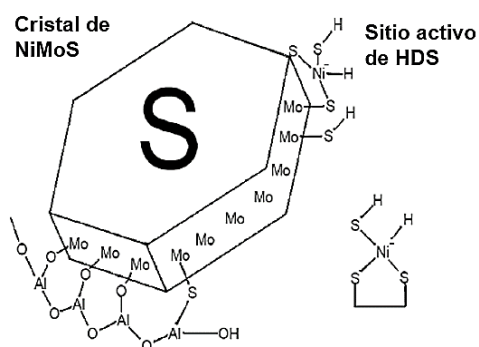
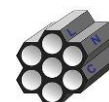


Figura 17. Representación de la fase activa NiMoS [54].

En otro sentido, en la Figura 18 se representan las distintas fases de los MoS₂ que se forman sobre la superficie de los catalizadores de Ni(Co)Mo soportados en γ -alúmina. El promotor puede encontrarse aglomerado sobre la superficie o bien, como sulfuro de níquel o cobalto. De la misma forma, el Mo puede estar en



coordinación con átomos de S y con el promotor, formando las especies MoS_2 y $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo-S}$ [55].

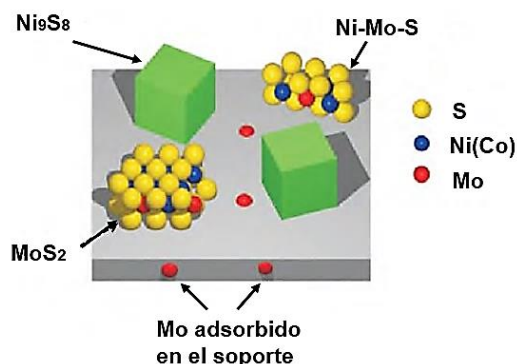


Figura 18. Representación de las fases de $\text{Ni}(\text{Co})$ en γ -alúmina [55].

2.2.2.2. Promotor

Se le denomina promotor a un elemento químico que es adicionado en pequeñas cantidades durante la síntesis de los catalizadores y que, por él mismo, no presenta alguna actividad catalítica. De manera similar, el promotor se encuentra unido en los bordes de la superficie de los cristales de MoS_2 a través de un puente de sulfuro y como consecuencia, promueve la formación de la especie NiMoS [56–58]. La fase NiMoS que se mencionó anteriormente se ilustra en la Figura 19.

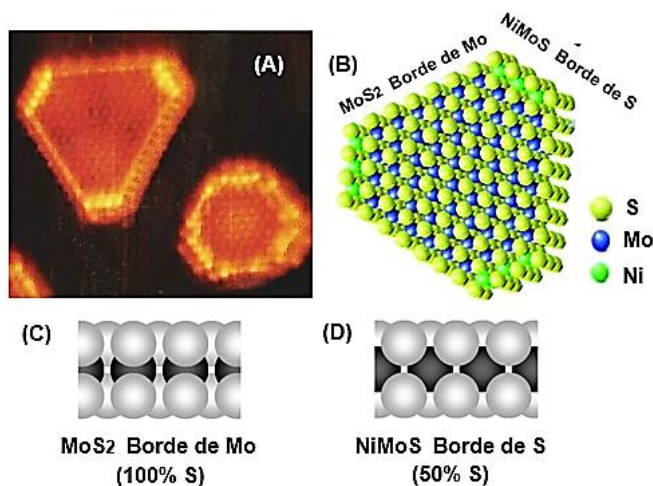
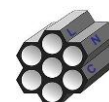


Figura 19. (A) Escala atómica de la partícula NiMoS y (B) fase activa NiMoS vista desde arriba y desde los bordes (C y D) [56].



De la misma forma, el promotor puede interactuar de forma química con la fase activa del catalizador y, con esto, desarrollar diferentes características electrónicas y fisicoquímicas en la fase activa de interacción.

Asimismo, los elementos químicos que se utilizan con mayor frecuencia en la síntesis de catalizadores para HDS son el Ni, Co, Fe y Cu. Como se señaló anteriormente, el promotor tiene efecto sobre la morfología de los cristales de MoS_2 , este efecto se muestra en la Figura 20 para diferentes promotores; los valores de l_s representan la longitud del borde de S, mientras que los valores de l_{tot} simbolizan la longitud total de los bordes del cristal de MoS_2 . Adicionalmente, se ha reportado en la literatura que los cristales de MoS_2 que no están en contacto con ningún promotor adquieren una forma triangular. Por otro lado, al adicionar el promotor en la síntesis del catalizador, éste se ubica dentro de la estructura cristalina, lo que deriva en una transformación de la forma original a triángulos y hexágonos truncados que depende del promotor utilizado, así como de los bordes de S que van aumentando su tamaño conforme se modifica el promotor ($\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$).

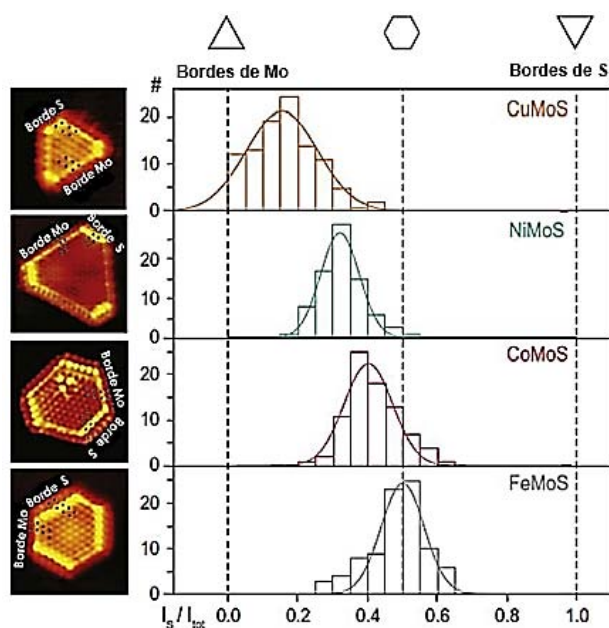
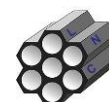


Figura 20. Morfología de cristales de MoS_2 promovidos y no promovidos con Cu, Ni, Co y Fe [58].



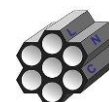
De acuerdo a un estudio de Lauritsen *et al.* [58], se identificó que el uso de catalizadores de Mo promovidos con Fe resulta en una disminución de su actividad catalítica para la reacción de HDS. En el mismo sentido, en la investigación de Liu *et al.* [59] se estudió el efecto promotor de Ni en la fase NiMo y concluyeron que esta fase aumentó la función hidrogenante de los catalizadores analizados, lo que significa que no solo los compuestos DBT son removidos en mayor proporción, sino que los compuestos del tipo DBT alquil sustituidos también incrementan su eliminación.

2.2.2.3. Soporte catalítico

En los años recientes, se han desarrollado diversas metodologías con la finalidad de sintetizar nuevos materiales mesoporosos de sílice. En consecuencia, dichas metodologías consisten en manipular las variables de proceso que se encuentran involucradas en la síntesis, por ejemplo, fuerza iónica, temperatura, composición de los reactantes, pH y el uso de diferentes fuentes de copolímeros no-iónicos que posean diferentes estructuras [60].

2.3. Familia de materiales M41S

En el año de 1992, investigadores de la *Mobil Research and Development Corporation* lograron sintetizar una nueva familia de materiales mesoporosos (silicatos y aluminosilicatos) denominada M41S. Esta familia está integrada por tres miembros ilustrados en la Figura 21. El material MCM-41 presenta un arreglo hexagonal de poros dispuestos bidimensionalmente y parámetros de red $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$, conocido como estructura de panal de abejas. Por otro lado, el material MCM-48 presenta una fase cúbica tridimensional y, finalmente, el MCM-50 presenta solamente una mesofase laminar inestable. Estas fases dependen estrechamente de las condiciones de síntesis y de la relación molar de surfactante/aluminosilicato.



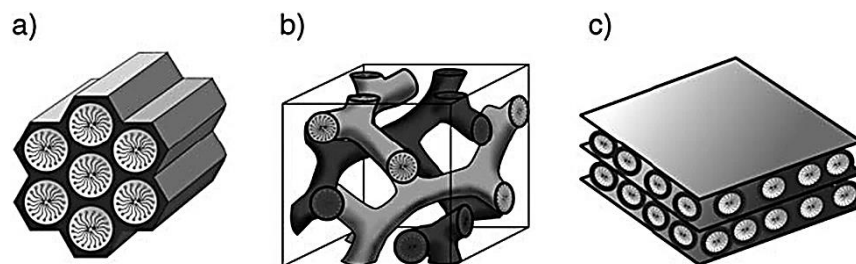


Figura 21. Familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50.

2.4. MCM-41

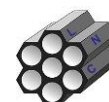
El primer material mesoporoso sintetizado fue el MCM-41, gracias a los esfuerzos de los científicos de la compañía *Mobil Oil Corporation* en el año de 1992. La síntesis planteada por Beck *et al.* [61], implicó el uso de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de hexadeciltrimetilamonio. El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como mecanismo del “*liquid-crystal templating*”. El término “*template*” se asocia con el cristal líquido porque éste determina la mesoestructura del material sólido.

De esta manera, lo más novedoso del procedimiento descrito por los investigadores de la compañía Mobil, fue el uso de moléculas de surfactante con largas cadenas hidrocarbonadas como agentes directores de la estructura, en vez de emplear las tradicionales especies catiónicas orgánicas simples. Por consiguiente, conocer el comportamiento del surfactante en disolución acuosa es imprescindible para entender la relación entre el surfactante y la formación de la mesoestructura.

Finalmente, entre las características del MCM-41 se encuentran: su alta área superficial entre 600-1300 m²/g, su estrecho intervalo de tamaño de poro con un intervalo de 2-10 nm, así como el uso de surfactantes iónicos como agentes estructurales.

2.4.1. Importancia del surfactante

Los surfactantes o agentes directores de estructura se caracterizan por ser moléculas orgánicas de carácter anfifílico, formadas por componentes hidrofílicos



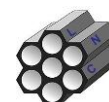
(cabeza polar) e hidrofóbicos (cadena hidrocarbonada no polar). Para la síntesis del material MCM-41, se emplean surfactantes orgánicos que alteran la estructura inorgánica, y que pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros [62]. La eliminación de estas moléculas se realiza vía post-síntesis, dejando solamente la estructura inorgánica y que puede encontrar diversas aplicaciones como adsorbentes y catalizadores, debido a que la fase metálica puede ser soportada o incorporada a su red [61].

Se ha reportado que surfactantes con cadenas alifáticas cortas (C6 y C8) no son apropiadas para la síntesis de estos materiales porque tienen una alta solubilidad y, regularmente, sólo producen materiales zeolíticos. Además, las altas temperaturas de síntesis que se llevan a cabo durante la formación del gel, inducen al aumento de la solubilidad de los surfactantes [63]. Por otro lado, con la longitud de la cadena hidrocarbonada se puede controlar el tamaño de los poros, así, cadenas más largas producen poros más grandes debido a que el volumen de la región hidrofóbica de las micelas aumenta [63].

La relación surfactante/sílice es una propiedad muy importante en la síntesis de estos materiales. Cuando esta relación es menor que la unidad, se forman arreglo hexagonal de micelas tubulares que corresponden al material MCM-41. Además, el valor de la c.m.c. (concentración micelar crítica) corresponde a la concentración más baja en que las moléculas de surfactantes pueden formar micelas. Por debajo de este valor, las moléculas de surfactantes sólo existen como moléculas individuales independientes [64].

2.4.2. Mecanismo de formación del material MCM-41

El material MCM-41 es el miembro más estudiado e importante de la familia M41S. Éste es formado en presencia de un surfactante del tipo catiónico, es decir, $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3 X^-$ (donde $X^- = Br$ o Cl), en solución acuosa y la adición de una fuente de silicio o silicio/aluminio (como fuente inorgánica) y, finalmente, en un medio ligeramente básico ($8,0 < pH < 9,5$) [62].



De esta manera, en la primera etapa las moléculas de surfactante forman micelas, las cuales corresponden a un arreglo en forma tubular que se origina para minimizar las fuerzas repulsivas entre sus partes hidrofílicas [C_nH_{2n+1}] y el agua, mientras que los grupos polares se disponen en la superficie en contacto con el medio acuoso. De esta manera, se alcanza la configuración energética mínima, en el que las micelas generadas se encuentran en equilibrio con las moléculas de surfactante, como se ilustra en la Figura 22.

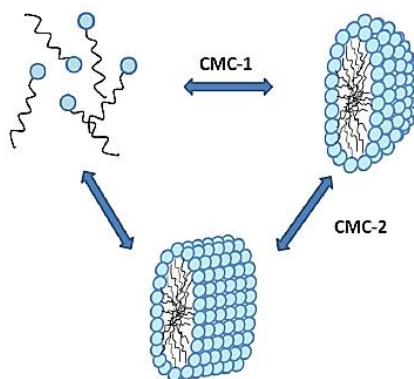
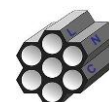


Figura 22. Moléculas de surfactante, micela esférica y cilíndrica.

La concentración micelar crítica (CMC-1) se define como la concentración más baja a la cual se observa la formación de micelas esféricas. La segunda concentración micelar crítica (CMC-2) es la concentración a la cual las micelas esféricas empiezan a transformarse en micelas cilíndricas. Análogamente, la concentración requerida para la formación de ambas micelas (esféricas y cilíndricas), depende fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como el tipo de surfactante y la temperatura de proceso.

Por otra parte, para sintetizar el material MCM-41 se utilizan surfactantes iónicos, como el hexadeciltrimetilamonio catiónico (CTA^+). Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, es una base o un ácido la que actúa como catalizador del proceso. Aunque las etapas de hidrólisis y condensación son representadas como reacciones separadas, en realidad ocurren simultáneamente. Sin embargo, la velocidad de reacción de ambos procesos tiene una dependencia diferente con el pH, lo que determina la estructura del material



de sílice. De esta manera, bajo condiciones básicas, la condensación está favorecida y la hidrólisis es la etapa determinante.

Después de la adición del precursor inorgánico, éste interacciona con la micela, creando paredes inorgánicas entre el ordenamiento hexagonal de las micelas cilíndricamente agregadas. Posteriormente, se les hace un tratamiento térmico con la finalidad de eliminar las partes orgánicas y, con esto, producir un material con ordenamiento hexagonal con tamaño de poro uniforme, que oscila entre 20-30 Å [65]; este arreglo se ilustra en la Figura 23. El mecanismo de formación de estos materiales en presencia de surfactantes iónicos involucra la interacción electrostática de la estructura de sílice con los grupos externos presentes en los surfactantes.

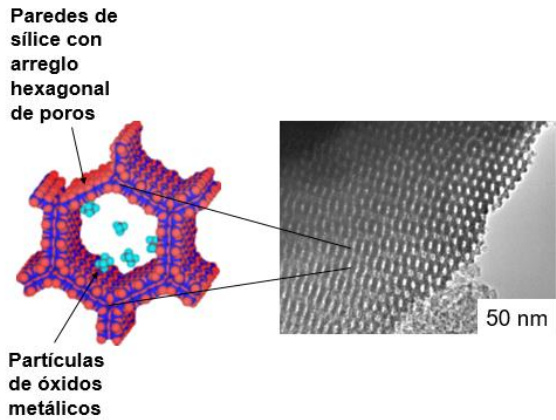


Figura 23. Representación esquemática del arreglo hexagonal del MCM-41.

En general, el método de síntesis del material mesoporoso MCM-41 se resume en las siguientes etapas:

- Precipitación de especies de sílice en solución con un surfactante con la finalidad de formar aglomeraciones de partículas precursoras.
- Cristalización hidrotérmica que origina los compuestos porosos; en esta etapa se produce la condensación y la posterior polimerización de las cadenas de sílice.
- Eliminación del material orgánico volátil vía calcinación.



2.5. Importancia del Nb en catálisis

Son diversas las aplicaciones que tiene el Nb en nuestra vida cotidiana, por ejemplo, en la electrónica, óptica, industria aeroespacial, nuclear y otras aplicaciones modernas. Igualmente, este metal es ampliamente utilizado en forma de metal y aleaciones en instrumentos quirúrgicos, técnicas de vacío, así como en la industria automotriz. En su estado oxidado encuentra otros usos, pues son empleados como catalizadores y promotores en procesos de síntesis orgánica [66].

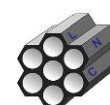
La producción mundial de Nb en 2010 fue de 63,000 toneladas, y los países productores de este metal se enlistan en la Tabla IV. Al realizar un análisis de esta tabla, se puede observar que Brasil es el responsable del 85 % de la producción mundial.

Tabla IV. Producción mundial de Nb en toneladas [66].

País	2002	2004	2006	2008	2010
Brasil	26,000	29,900	40,000	58,000	58,000
Canadá	3,400	3,400	4,200	4,400	4,400
Australia	230	200	200	Sin datos	Sin datos

De mismo modo, en la Tabla IV se aprecia que Canadá ha aumentado su producción como consecuencia de los yacimientos que recién se han descubierto; esto la posicionó como la segunda nación en producir Nb en el mundo. Por otra parte, Australia está sobreexplotando sus minas de Nb, al grado de que la producción ha disminuido dentro del periodo 2002-2010. Cabe mencionar que pocos países son productores de Nb, debido a que es un elemento raro, en otras palabras, el contenido del mismo es aproximadamente 1×10^{-3} p/p a nivel mundial.

Recientemente en la catálisis heterogénea, muchos grupos de investigación han enfocado sus estudios hacia el Nb gracias a las diversas propiedades que muestra. De igual forma, el desarrollo de estos estudios dentro de la síntesis,



caracterización y aplicación de catalizadores con este metal fue posible gracias al progreso de la espectroscopia [67].

Los compuestos de Nb exhiben propiedades especiales que no muestran compuestos de elementos químicos vecinos en la tabla periódica, entre los cuales se encuentran: V, Zr, Mo, Ta. Estas propiedades corresponden a una gran estabilidad que adquieren los materiales al contener Nb, así como una fuerte interacción metal-soporte; ésta última es de gran relevancia para el área de catálisis heterogénea puesto que resulta en una buena calidad de los catalizadores.

Por otra parte, aunque existe poca diferencia referida a la electronegatividad y radio iónico entre el Nb y sus vecinos, resulta interesante que el comportamiento catalítico de éste sea bastante diferente en comparación con los elementos químicos de sus alrededores. Estos datos se observan en la Figura 24, donde los valores sin y con paréntesis denotan la electronegatividad y el radio iónico, respectivamente.

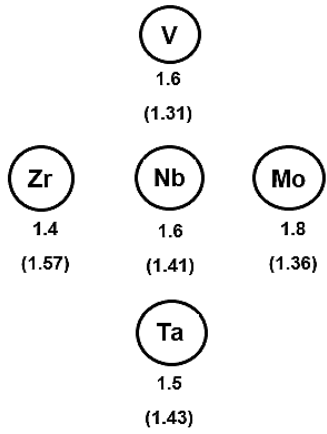


Figura 24. Localización de Nb en la tabla periódica y sus características (radio iónico y electronegatividad) [68].

En otro sentido, los óxidos de Nb han tenido un papel importante en los últimos años pues han sido estudiados de forma individual y también mezclados con otros óxidos para conocer su desempeño en los materiales. Igualmente, la interacción



de los catalizadores de Nb con sulfuros, nitruros, carburos y fosfatos también ha resultado de mucho interés en la sociedad científica.

Los catalizadores con Nb pueden ser clasificados como se muestra en la Figura 25. Al observar dicha figura no hay duda de que el grupo más grande concerniente a catalizadores está basado en especies de óxidos. Dentro de este grupo se encuentra una gran variedad de investigaciones relacionadas a las estructuras y combinaciones que se generan al interactuar con otros óxidos, además de los enlaces formados por Nb-O que han despertado interés en diversos trabajos científicos [69]. Cabe destacar que el Nb juega diversos roles en el área de catálisis debido a que puede funcionar como fase activa, soporte y promotor. Como se puede apreciar en la Figura 25, este metal ha sido foco de investigación en muchos trabajos de investigación y, en particular en el nuestro, se buscó indagar sobre el rol que desempeña éste.

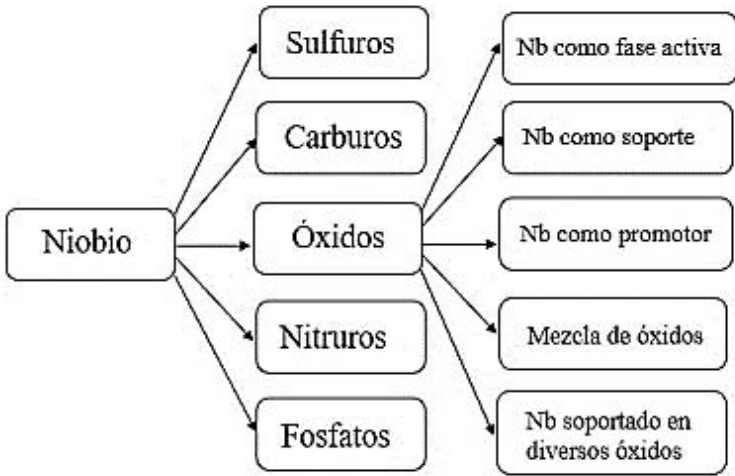


Figura 25. Naturaleza química y especies de Nb en catálisis heterogénea.

El desarrollo de catalizadores que contienen óxidos de Nb ha sido de gran importancia debido a que éstos exhiben grandes beneficios comparados con otros óxidos de diferentes elementos químicos. Ejemplos del desarrollo de materiales con Nb se enlistan en la Tabla V. En esta tabla se busca enunciar los nuevos materiales sintetizados en el ámbito científico con contenido de Nb, su preparación y su aplicación catalítica.



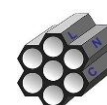
Tabla V. Nuevos catalizadores con contenido de óxidos de Nb.

Material	Preparación	Referencia
Niobisilicatos mesoporosos con estructura tipo MCM-41	Síntesis usando oxalato de Nb, silicato de sodio y cloruro de cetiltrimetilamonio	[70]
TiO ₂ soportada en óxido de niobio-vanadio	Impregnación húmeda de TiO ₂ (anatasa)	[71]
MoO ₃ /Nb ₂ O ₅	Impregnación húmeda de Nb ₂ O ₅ con heptamolidato de amonio	[72]
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	Impregnación húmeda utilizando sílice comercial y oxalato de niobio	[73]
Nanopartículas de Au/Nb ₂ O ₅	Deposición-precipitación y deposición-reducción de las nanopartículas de Au	[74]

2.5.1. Óxido de Nb(V) como fase activa

En general, las propiedades ácidas de los óxidos de Nb usados como fase activa en los catalizadores son bien conocidas. Así, el carácter ácido del óxido de niobio hidratado (Nb₂O₅·nH₂O) y del ácido nióbico están bien documentados en la literatura. De esta forma, Ushikubo [75] estudió la acidez del Nb₂O₅ mediante las técnicas de Raman e infrarrojo de piridina adsorbida, y concluyeron que en la superficie existen sitios ácidos de Lewis (las bandas en Raman se encuentran entre 850 y 1000 cm⁻¹). En otro sentido, las superficies de las especies NbO₇ y NbO₈ están asociadas a sitios ácidos de Brønsted (500-700 cm⁻¹).

Paralelamente, Weissman *et al.* [76] trabajaron con diversos óxidos de Nb(V) hidratado y demostraron que el método de preparación influía no solamente en las propiedades texturales, sino también en la estructura (fase cristalina) y, por lo tanto, también en las propiedades ácidas. En definitiva, la fuerza de los sitios ácidos depende esencialmente del método de preparación que permite formar estructuras.



2.5.2. Efecto de Nb en el soporte catalítico

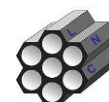
Para la formación de hidrocarburos a partir de hidrógeno y CO en un catalizador metálico soportado, el óxido del soporte tiene un efecto importante tanto en la actividad, así como en la selectividad. Siguiendo esta vertiente, Fujimori *et al.* [77] realizó estudios del catalizador Rh/Nb₂O₅ en la reacción de hidrogenación, y concluyó que se obtenían mejores actividades y selectividades en el orden de soportes que se muestra a continuación: Nb₂O₅ > ZrO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > MgO. De esta manera se puso de manifiesto el efecto del óxido de Nb en esta reacción, al tener el mejor desempeño catalítico en comparación con los otros metales estudiados. Finalmente, la conversión de CO sobre el catalizador Rh/Nb₂O₅ fue de alrededor del 76%.

Además, otros metales han mostrado buenos resultados para diferentes reacciones, por ejemplo, los siguientes metales fueron soportados en Nb₂O₅ y han sido descritos en diversos trabajos científicos: Mo [39,45], Ni [46,47], W [78], Ag [79] y Co [80]. De esta manera, se obtuvieron grandes áreas específicas que permitieron una mejor dispersión de los metales en el soporte, lo que derivó en la mejora de la actividad catalítica.

La fuerte interacción entre la superficie de Nb₂O₅ y el metal soportado no siempre es favorable para el proceso catalítico [81]. En muchas reacciones, como en la oxidación de etileno, el catalizador de V/Nb₂O₅ no mostró suficiente actividad al ser comparado con otros soportes como la alúmina, titania o zirconia, esto como consecuencia de la interacción en la superficie de las especies de V con el soporte Nb₂O₅ [82]. Finalmente, este fenómeno ocasionó efectos negativos en la naturaleza de los sitios activos del catalizador.

2.5.3. Efecto promotor

Al agregar pequeñas cantidades de óxido de Nb al catalizador, éste puede desarrollar un rol de promotor debido a que el potencial redox del Nb₂O₅ incrementa las propiedades de óxido-reducción de muchos óxidos de metales (Mo,



V, Cr, etc.) si son soportados en Nb₂O₅. En estos casos sucede algo muy interesante, el Nb₂O₅ se comporta tanto como promotor, como soporte.

Por otra parte, el efecto promotor de los óxidos de Nb es utilizado en diversas reacciones, por ejemplo, en la oxidación, isomerización e hidrogenación. En la Tabla VI se muestran diferentes aplicaciones y consecuencias de utilizar Nb₂O₅ como agente promotor en diversos artículos científicos.

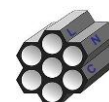
Tabla VI. Efecto promotor del compuesto Nb₂O₅

Catalizador	Rol del Nb ₂ O ₅ como promotor	Referencia
Pd/Al ₂ O ₃	Favorece la proporción de Pd ⁰ /Pd ²⁺ en la superficie gracias a la existencia de estructuras poliméricas de NbO	[83]
NiW/Al ₂ O ₃	Aumento de la actividad hidrogenante en la reacción de isomerización de ciclohexano.	[84]
MoO ₃ -V ₂ O ₅	Incremento en la actividad catalítica y selectividad en la deshidrogenación de etano.	[85]
Mo/V/Te/Nb	Mejoría de la actividad catalítica en la oxidación de propano a ácido acrílico.	[86]
Nb-NaY	Alto desempeño catalítico en la zeolita NaY para el cracking de cumeno a benceno y propileno.	[87]

2.5.4. Nb como componente en catalizadores de hidrodesulfuración

Desde inicios del siglo XXI ha habido un gran interés en la síntesis de materiales de sílice mesoporosos con Nb [69]. El comportamiento catalítico de éste como soporte ha sido estudiado en muchas reacciones heterogéneas [88], comenzando con las aplicaciones en las reacciones de HDT [89–91].

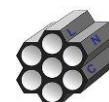
Allali *et al.* [90] y Geantet *et al.* [92], reportaron que la actividad de los catalizadores de Al₂O₃ soportados y no soportados con NbS₂ fueron más activos que los que solo contenían MoS₂. Además, el mejor comportamiento catalítico se obtuvo con los catalizadores que fueron sintetizados con la impregnación de



oxalato de niobio [89]. Weissman *et al.* [76] demostraron que las composiciones del soporte (Nb- Al_2O_3) poseen una acidez superficial máxima y corresponden a aquellos que tienen actividades máximas de eliminación tanto de S como de N. Asimismo, Faro Jr. y Dos Santos [93] reportaron que el comportamiento catalítico en la reacción de HDS de los catalizadores de Ni soportados en materiales con Nb fue mayor en comparación con los soportados en Al_2O_3 . No fue observado el efecto sinérgico en los catalizadores de NiMo soportados con Nb, en contraste con los catalizadores de Al_2O_3 . Resultados similares fueron obtenidos por Rocha *et al.* [94]; aunque estos autores explicaron que la ausencia del efecto sinérgico entre el Ni y el Mo hacía con el Nb, se debió a la interacción de cada metal con éste último.

Del mismo modo, se reportó que la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo soportados sobre $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para las reacciones de HDS y HDN, eran mejores que las de los catalizadores de NiMo soportados solo en alúmina. El mejoramiento del rendimiento catalítico se atribuyó al aumento de la acidez de la superficie del soporte [95].

El uso del niobio en catalizadores de HDT se ha limitado en la modificación de soportes convencionales, como lo es la Al_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el estudio de la modificación de los materiales mesoestructurados de sílice con Nb aún es escasa. Un estudio de esta naturaleza fue realizado por Palcheva *et al.* [91]. En este trabajo, se utilizaron materiales como el SBA-15 y HMS, los cuales fueron modificados con Nb y fueron probados como soportes de catalizadores de NiMo en reacciones de HDS. No obstante, la investigación se centró en el efecto de la adición de ácido tioglicólico en diferentes etapas de la síntesis de los catalizadores mientras que el efecto del Nb en el soporte no fue discutido.



3. OBJETIVOS

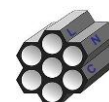
3.1. Objetivo general

Desarrollar una serie de catalizadores bimetalicos nanoestructurados nuevos basados en NiMo, soportados en MCM-41 y modificados con Nb para estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

37

3.2. Objetivos particulares

1. Evaluar el efecto de la cantidad de Nb adicionado al soporte MCM-41 sobre sus características fisicoquímicas y determinar el tipo de interacción de Nb con el soporte de sílice.
2. Sintetizar y caracterizar catalizadores de NiMo/MCM-41 con diferentes cantidades de Nb.
3. Evaluar la actividad catalítica de los materiales de NiMo/MCM-41 modificados con Nb en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.
4. Determinar la cantidad óptima de Nb necesaria para mejorar el desempeño catalítico de los catalizadores de NiMo/MCM-41 en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno.
5. Explicar el rol que desempeña el Nb en los catalizadores de NiMo/MCM-41.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos realizados para la síntesis del soporte mesoporoso MCM-41, su modificación con diferentes contenidos de Nb y la preparación de los catalizadores de NiMo que se desarrollaron en este trabajo de investigación. En la Figura 26 se muestra un esquema general del procedimiento utilizado para el proceso de síntesis, caracterización, activación y evaluación de la actividad catalítica.

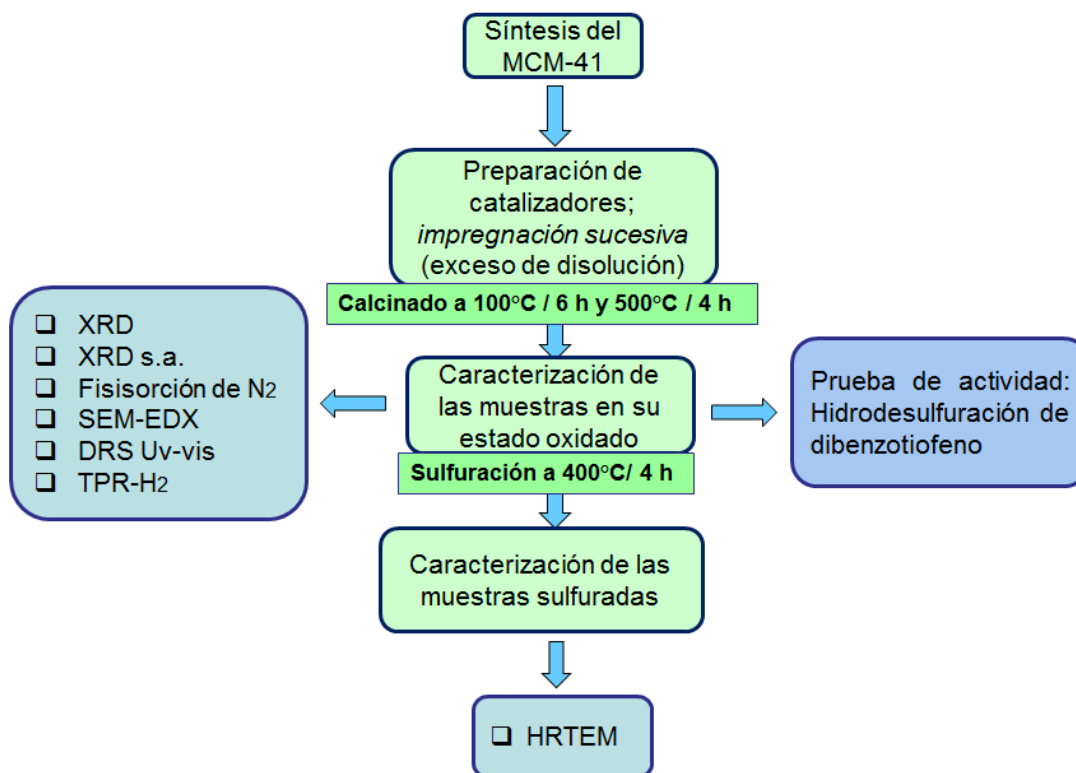
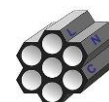


Figura 26. Diagrama general de síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores.

4.1. Síntesis del MCM-41

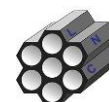
La síntesis del material MCM-41 se realizó con una metodología previamente establecida [41]. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. En una



síntesis típica, se preparó un silicato de sodio (Na_2SiO_3) a partir de la reacción de hidróxido de sodio (NaOH , $\geq 97.0\%$, *Reactivo Química Meyer*) disuelto en agua y sílice fumante (SiO_2 , tamaño de partícula = $0.2\text{-}0.3\ \mu\text{m}$, *Sigma-Aldrich*), lo que se denominó como “*Disolución I*”. En paralelo, se preparó una disolución del surfactante disolviendo hidróxido de tetraetilamonio (TEA, *Sigma-Aldrich*) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, $\geq 98.0\%$, concentración micelar crítica = 0.92 a $1\ \text{mM}$, *Sigma Aldrich*) en medio acuoso, y que fue denominada como “*Disolución II*”. Posteriormente, la *Disolución I* se añadió lentamente a la *Disolución II*, se ajustó el pH entre 9 y 10 con ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4 , $95\text{-}98\%$, *J.T. Baker Chemicals*) con el propósito de inducir la reacción de hidrólisis de micelas. Después, se dejó en añejamiento por 24 h, se filtró y lavó con agua destilada. Se secó a temperatura ambiente por 12 h y se pulverizó en partículas finas. Por último, se calcinó a $550\ \text{°C}$ por 8 h en aire estático con una velocidad de calentamiento de $1\ \text{°C}/\text{min}$. La composición molar del gel para la síntesis del material mesoestructurado fue: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1$ (formado a partir de $\text{NaOH} = 2$ y $\text{SiO}_2 = 1$), TEA = 0.2, CTAB = 0.25 y $\text{H}_2\text{O} = 40$.

4.2. Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados usando el método de impregnación sucesiva con exceso de disolvente y realizando calcinaciones intermedias. El primer precursor en ser impregnado fue el de Nb, proveniente del niobato(V) oxalato de amonio hidratado ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$, 99.99% , *Sigma-Aldrich*). Después de la impregnación de este metal, las muestras fueron secadas a $100\ \text{°C}$ por 6 h y calcinadas a $500\ \text{°C}$ por 4 h, con una rampa de calentamiento de $1\ \text{°C}/\text{min}$. Una vez obtenidos los soportes modificados con Nb, éstos fueron co-impregnados con heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $81\text{-}83\%$ MoO_3 , *Sigma-Aldrich*) y nitrato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% , *Sigma-Aldrich*). Seguidamente, fueron secados y calcinados a las mismas condiciones anteriormente mencionadas en la síntesis del material MCM-41. La composición nominal de los materiales nanoestructurados fue de 2.4% y 10% en peso de Ni y Mo, respectivamente. Esta composición permitió obtener un radio atómico



Ni/(Ni+Mo) igual a 0.28, el cual representó a la composición metálica usada en catalizadores industriales. El contenido de Nb en el soporte fue variado de la siguiente manera: 0, 3, 5 y 10 % en peso.

4.3 Nomenclatura de los sólidos

Las muestras fueron denotadas como **M** para el soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, **xNbM** para los soportes modificados con Nb (xNb/MCM-41), donde x representa la carga de Nb en los soportes y, finalmente, **NiMoxNbM** para los catalizadores (NiMoxNb/MCM-41), donde x representa la cantidad de Nb (x = 0, 3, 5 y 10 % en peso).

4.4. Caracterización de soportes y catalizadores

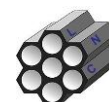
El soporte MCM-41, los soportes modificados xNbM y los catalizadores NiMoM, así como NiMoxNbM en estado oxidado y sulfurado, fueron caracterizados con la intención de conocer sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas. A continuación, se presenta una descripción experimental de cada una de estas técnicas.

4.4.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Advance a temperatura ambiente y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a 35 kV y temperatura ambiente. Por otro lado, las fases cristalinas observadas en los patrones de difracción de polvos se identificaron con la ayuda de la biblioteca del Centro Internacional de Datos de Difracción de Polvos (JCPDS-ICDD) usando el número de tarjeta del archivo de difracción de polvos (PDF) [96].

4.4.2. Fisisorción de nitrógeno

En análisis textural se llevó a cabo utilizando un analizador automático Micromeritics-ASAP 2020. Antes de los experimentos, las muestras fueron desgasificadas durante 12 h con presión de vacío inferior a 5 μmHg y a una



temperatura de 270 °C, todo esto con el objetivo de eliminar los gases y agua fisisorbidos en el sólido. El área específica fue calculada empleando el método matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por otro lado, el volumen de poro (V_p) fue obtenido a una presión relativa de 0.98; se eligió este valor porque supone que todos los poros están inundados con nitrógeno condensado. Por último, el diámetro de poro se obtuvo con la rama de adsorción de la isoterma y con ayuda del método de Barrett-Joyner-Halenda ($D_{ads-BJH}$).

4.4.3. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico

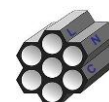
La composición elemental en los catalizadores fue determinada usando un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X Jeol 5900 LV con un microanalizador elemental Oxford ISIS. Antes del análisis, las muestras fueron depositadas en un soporte de carbón y, finalmente, sometidas a bajo vacío.

4.4.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de las muestras fueron medidas usando un espectrofotómetro Varian 100 equipado con una esfera de reflectancia difusa, para esto se usó una pastilla de politetrafluoroetileno como referencia.

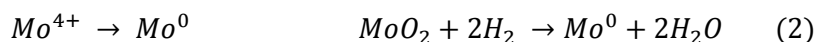
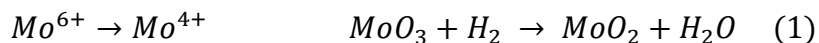
4.4.5. Reducción a temperatura programada

Antes del análisis de TPR, las muestras de los catalizadores fueron pretratadas a 400 °C durante 2 h, con aire estático y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Los datos se obtuvieron utilizando un analizador automático Micromeritics AutoChem II 2920 equipado con un detector TCD con un flujo de 50 mL/min de H_2/Ar (10 % en mol de H_2). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 1000 °C con una velocidad de 10 °C/min.



Los catalizadores sintetizados presentan dos etapas de reducción para las especies de Mo^{6+} y una sola etapa para la especie de Ni^{2+} , estas etapas se ilustran en las Ecuaciones 1, 2 y 3.

Etapas de reducción de MoO_3



Etapas de reducción de NiO :



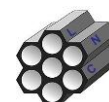
Como se puede observar en las reacciones de reducción, para obtener una reducción completa de Mo^{6+} se requieren tres moles de H_2 por cada mol de Mo . Por otro lado, para que se efectúe la reducción de Ni es necesario un mol de H_2 por un mol de este metal. En este caso, el consumo de H_2 experimental se calculó en dos intervalos de temperatura: 200-600 °C y 600-1000 °C. Finalmente, se estimó el valor del grado de reducción (α), mediante la Ecuación 4. En el Anexo A se presentan los cálculos realizados para determinar el consumo teórico

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } \text{H}_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de } \text{H}_2 \text{ teórico}} \quad (4)$$

4.4.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Se utilizó un microscopio JOEL 2010 para caracterizar los catalizadores sulfurados. El voltaje de aceleración fue de 200 kV y la resolución de punto a punto de 1.9 Å. Antes del análisis, las muestras sulfuradas se dispersaron en heptano en un baño de ultrasonidos y una gota de esta suspensión se depositó sobre una rejilla revestida de carbono.

Se utilizaron más de 300 cristales de MoS_2 para la determinación de la distribución de la longitud y apilamiento de las capas formadas en los diferentes materiales



nanoestructurados. Para determinar la longitud (L) y el número de pilas (N) de los cristales de MoS₂, se utilizó la Ecuación 5, propuesta por Hayden y Dumesic [99].

$$L \text{ o } N = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i M_i)}{\sum_{i=1}^n (X_i)} \quad (5)$$

Donde:

M_i – valor de la longitud (L) o número de capa (N) de apilamiento del cristal MoS₂

X_i – número de pilas en un rango de longitud o capa de apilamiento

La dispersión de la fase activa fue caracterizada usando un promedio de la fracción de átomos de Mo en la superficie de los cristales MoS₂, y ésta se denominó como f_{Mo} . El valor de f_{Mo} fue calculado con la Ecuación 6 [100], y asumiendo que los cristales son totalmente hexagonales [101]. En esta ecuación, el numerador corresponde al número de átomos en la fase activa (Mo_{borde}) y el denominador es el número total de átomos de Mo en el cristal (Mo_{total}).

$$f_{Mo} = \frac{Mo_{borde}}{Mo_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (6)$$

Donde:

t – número de pilas en los cristales de MoS₂.

n_i – número de átomos de Mo en el borde.

El valor de n_i se determinó con la Ecuación 7 y utilizando la longitud promedio (L) de los cristales de MoS₂.

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (7)$$

4.5. Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada mediante la reacción de hidrodesulfuración y utilizando hexadecano (C₁₆H₃₄, 99 %, *Sigma-Aldrich*) como disolvente y dibenzotiofeno (C₁₂H₈S, 98 %, *Sigma-Aldrich*) como sustrato. Para



esto primeramente se llevó a cabo un proceso de activación y, posteriormente, la reacción en estudio.

4.5.1. Sulfuración de catalizadores

Antes de realizar las pruebas de actividad catalítica, se realizó la etapa de activación de los catalizadores con el objetivo de formar las especies sulfuradas de los compuestos metálicos. La activación se efectuó *ex situ* en un reactor de vidrio en forma de “U” (Figura 27a), con 0.15 g del catalizador (Figura 27b). Después se puso en contacto con un flujo de H₂S/H₂ (15 % v/v de H₂S) de 15 mL/min a 400 °C durante 4 h y a presión atmosférica (Figura 27c).

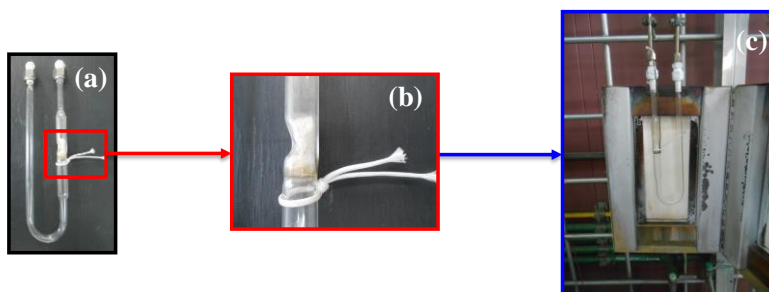
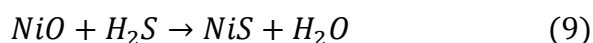
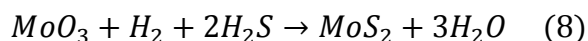


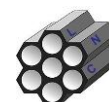
Figura 27. Sistema para el pretratamiento de las muestras: (a) reactor en forma de U, (b) lecho catalítico y (c) sistema de sulfuración.

Las reacciones de sulfuración de las especies metálicas de Ni y Mo (Ecuaciones 8 y 9) que ocurren durante la etapa de activación de los catalizadores son las siguientes:



4.5.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Los catalizadores activados fueron transferidos a un reactor por lotes (Figura 28) con 40 mL de la disolución de DBT (1300 ppm de S) en hexadecano, bajo las siguientes condiciones de reacción: 300 °C de temperatura, a una presión de 7.3 MPa y en un tiempo de reacción igual a 8 h.



Las muestras pertenecientes a los catalizadores sintetizados fueron analizadas en un cromatógrafo Agilent Technologies modelo GC 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés) y una columna capilar HP-1 de 50 m.

Los cromatogramas se integraron con el software *ChemStation Plus* para cuantificar la concentración de productos y reactantes en función de sus tiempos de retención.



Figura 28. Reactor por lotes utilizado para la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Con la información conseguida del cromatógrafo, se identificó el reactante y los productos involucrados en la reacción de HDS del compuesto DBT; en la Tabla VII se ilustran estas especies químicas.

El porcentaje de conversión de dibenzotiofeno se calculó mediante la Ecuación 10 para cada hora de reacción.

$$\text{Conversión DBT (\%)} = \frac{[\text{DBT}]_0 - [\text{DBT}]_t}{[\text{DBT}]_0} \times 100\% \quad (10)$$

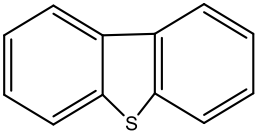
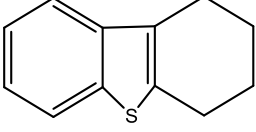
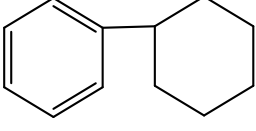
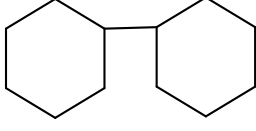
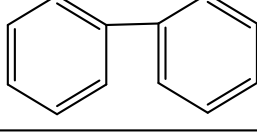
Para determinar la relación de productos se estableció el cociente HID/DSD, que se definió como la suma de los productos de hidrogenación entre el producto de la ruta de desulfuración directa, como se ilustra en la Ecuación 11.

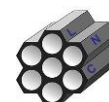


$$\text{Relación entre rutas} = \frac{HID}{DSD} = \frac{THDBT + CHB + DCH}{BF} \quad (11)$$

Utilizando los valores de conversión en las primeras 4 h de reacción obtenidos para cada catalizador, se determinaron los coeficiente de rapidez de reacción (k) de los catalizadores sintetizados [102]. Para este fin, se realizó un gráfico de $-\ln(1-x)$ vs t. A continuación, se trazó una línea recta sobre los puntos experimentales y se determinó la pendiente (m). Dicha pendiente corresponde al valor del coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden con respecto a cada compuesto azufrado, debido a que la concentración del hidrógeno se encuentra por lo menos 80 veces en exceso con respecto a la concentración del dibenzotiofeno (Anexo D).

Tabla VII. Estructuras del reactante y productos de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Molécula	Nombre y abreviatura
	Dibenzotiofeno (DBT)
	Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)
	Ciclohexilbenceno (CHB)
	Diciclohexilo (DCH)
	Bifenilo (BF)



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de las muestras oxidadas

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de los soportes modificados (xNbM), los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM sintetizados en este trabajo de investigación, así como los resultados de la evaluación de la actividad catalítica.

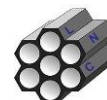
47

5.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 29 se presentan los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos tanto de los soportes, como de los catalizadores mesoestructurados. El material MCM-41 (denominado como M) exhibe una marcada reflexión en $2\theta = 2.2^\circ$ y dos más débiles en 3.8° y 4.3° (Figura 29A). Estas reflexiones típicas corresponden a los planos de Bragg (100), (110) y (200) del material MCM-41, respectivamente. Este resultado es consistente con mesoestructuras con arreglo bidimensional hexagonal de poros y simetría de grupo espacial del tipo $p6mm$ [61].

Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los: (A) soportes y (B) catalizadores.

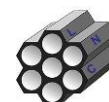
Se puede observar que la estructura hexagonal de poros ordenados se conservó después de la impregnación de Nb (Figura 29A), así como que la intensidad



relativa de las reflexiones características del MCM-41 fue disminuyendo en función del contenido de Nb agregado. Esto puede ser atribuido a la modificación de las paredes de los poros del MCM-41 con cristales de Nb_2O_5 , lo que reduce el contraste de dispersión entre los poros y las paredes de la estructura de soporte [103]. Por otro lado, los parámetros estructurales iniciales del MCM-41 no fueron modificados por la incorporación de Nb (Tabla VIII). En dicha tabla se presentan los valores de la distancia interplanar (d_{100}) que resultó de $40.4 (\pm 0.3 \text{ \AA})$, mientras que para el parámetro de celda (a_0) se obtuvo $46.6 (\pm 0.4 \text{ \AA})$ y, por último, el espesor de pared (δ) con valores de $20 (\pm 2 \text{ \AA})$.

En la Figura 29B se evidencian los difractogramas de los catalizadores mesoestructurados, los cuales muestran una reflexión principal en alrededor de $2.2^\circ (2\theta)$. Ésta es asociada a la reflexión del plano (100) del soporte MCM-41. Sin embargo, la intensidad relativa de esta señal en los catalizadores fue menor en comparación con los soportes catalíticos de la Figura 29A. Asimismo, desaparecen las señales del material de partida en 3.8° y $4.3^\circ (2\theta)$. Solamente se puede observar una señal débil alrededor en $4^\circ (2\theta)$, que, por su proximidad, podría asociarse al plano (110). Lo anterior puede ser atribuido a la pérdida del ordenamiento hexagonal de poros en los catalizadores mesoestructurados derivado del bloqueo de algunos poros o de la destrucción parcial del material MCM-41 como consecuencia de la impregnación de las especies oxidadas de Ni y Mo.

En la Figura 30 se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes y catalizadores. Se observa que el material MCM-41 muestra una señal ancha entre 15 y $40^\circ (2\theta)$ característica de sílice amorfa (Figura 30A) [104]. Esta señal se mantiene tanto en los soportes modificados con Nb, como en los catalizadores mesoestructurados. Cabe mencionar que no fueron observadas señales de difracción de los cristales de Nb_2O_5 lo que indica que estos cristales son menores de 5 nm apuntando a una buena dispersión de esta especie depositada. Para el caso de los difractogramas de los catalizadores (Figura 30B) se destaca la señal característica de la sílice amorfa entre 15 y $40^\circ (2\theta)$ [104].

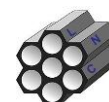


Además, se aprecian pequeñas señales que fueron asignadas con la ayuda de la librería de JCPDS-IDCC a través de sus tarjetas PDF [96], a la presencia de fases cristalinas de óxido de Mo y de molibdato de níquel. Dichas señales se identificaron en 22.7° y 28.5° (2θ) en los catalizadores de NiMo5NbM y NiMo10NbM, las cuales se asocian a las reflexiones de los planos (110) y (220) de la fase MoO_3 (PDF #76-1003). Asimismo, en los catalizadores de NiMoM, NiMo5NbM y NiMo10NbM se observa una señal adicional a 26.7° (2θ) y que corresponde al plano (220) de la especie NiMoO_4 (PDF #45-0142). Las tarjetas se presentan en el Anexo B.

Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las mesoestructuras: (A) soportes y (B) catalizadores.

5.1.2. Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 31 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en los soportes y catalizadores mesoestructurados. En el inserto se presentan las distribuciones de tamaño de poro. El soporte puro de óxido de silicio (M), mostró una isoterma del Tipo IV típica de materiales mesoporosos [105]. En ésta se presentan cuatro regiones bien definidas: (i) un lento incremento en el consumo de nitrógeno para bajas presiones relativas, que corresponde a la adsorción de las primeras moléculas de nitrógeno (cobertura de la superficie inferior a la monocapa) en las paredes de los poros, (ii) un escalón a presiones relativas



intermedias que indica la condensación capilar de nitrógeno líquido dentro de los mesoporosos, (iii) una meseta con una ligera inclinación positiva y que se asocia con la adsorción de nitrógeno en las multicapas y, por último, (IV) el taponamiento de los espacios entre poros [105].

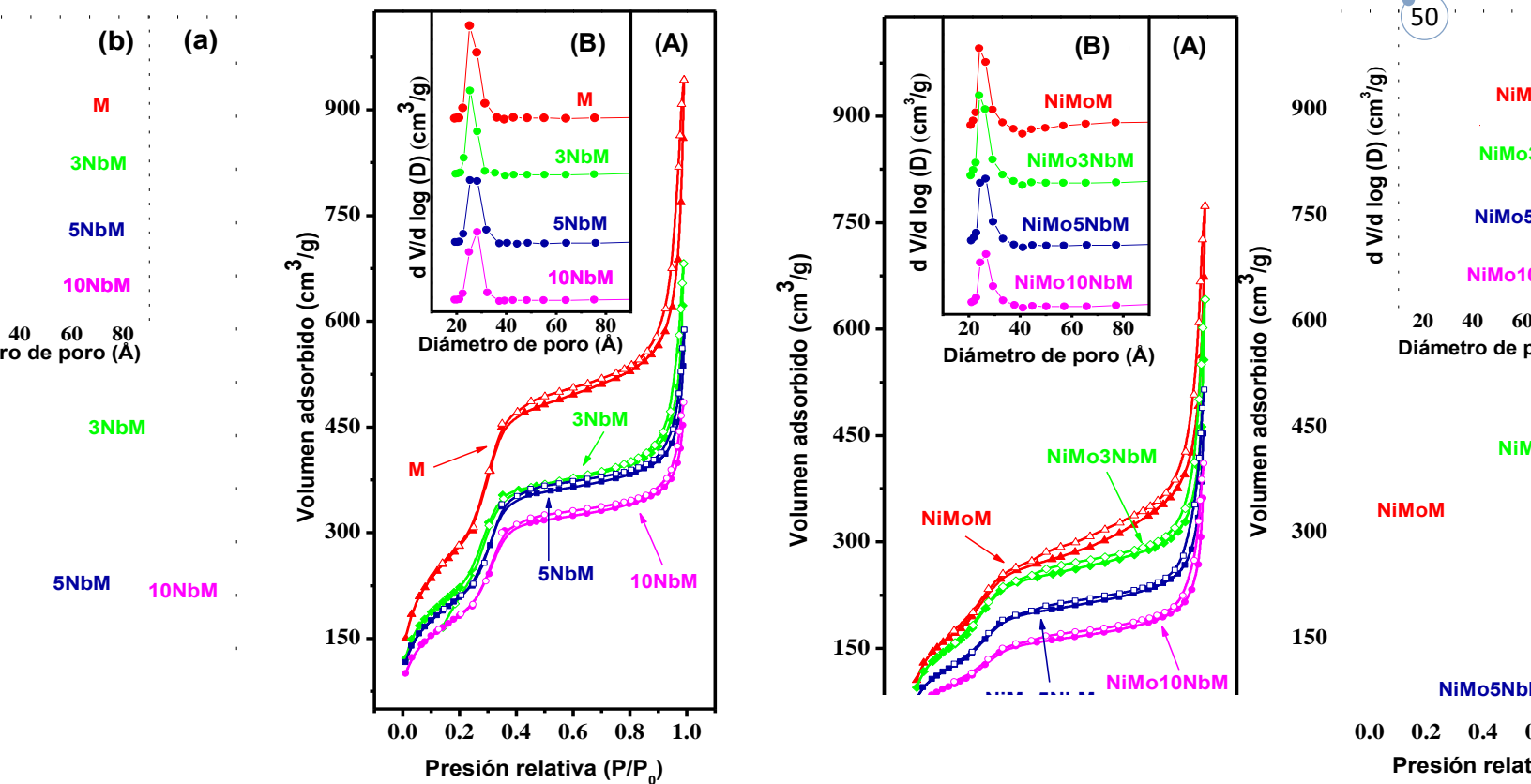
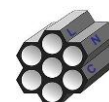


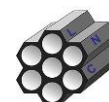
Figura 31. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (A) en los soportes xNbM y catalizadores NiMoxNbM. El inserto (B) muestra la distribución de tamaño de poros para los mismos materiales.

Los soportes (Figura 31A) y los catalizadores (Figura 31B) presentaron el mismo patrón de isoterma de fisisorción (Tipo IV) que el mostrado por el MCM-41 puro de óxido de silicio, la única diferencia radicó en la cantidad de nitrógeno adsorbido debido a que éste fue menor. Este hecho puede ser causado por la incorporación de los óxidos de Nb, Ni y Mo en el material MCM-41, como consecuencia del aumento en la densidad de los materiales al incorporar las especies de óxidos metálicos en la superficie del material MCM-41.



La Tabla VIII muestra las características texturales y estructurales de los soportes catalíticos y de los catalizadores sintetizados. Al comparar las características texturales del material inicial MCM-41 (M) con las de los soportes modificados con Nb (xNbM) y los catalizadores (NiMoxNbM), se observa que las incorporaciones metálicas provocaron una disminución significativa en el área específica (S_{BET}) y en el volumen de poro (V_p), como, por ejemplo, cuando se incorporó 3 % en peso de Nb al MCM-41, el área específica del soporte disminuyó de 1027 a 810 m^2/g (es decir, un 21 %), mientras que el volumen de poro cambió de 1.06 a 0.78 cm^3/g (una disminución del 26 % con respecto al valor original). La disminución de las características texturales del soporte MCM-41 después de la incorporación de los óxidos metálicos (Nb, Ni y Mo) puede ser atribuida a la aglomeración de las especies oxidadas depositadas dentro de los poros del soporte, y que pudo provocar taponamiento de los mismos. Sin embargo, tampoco se descarta que estas disminuciones también fueron influenciadas por el método de impregnación que se utilizó en este trabajo de investigación, en otras palabras, al impregnar los precursores de los óxidos metálicos se utilizó un exceso de disolución acuosa y, después, el solvente (agua) fue evaporado por calentamiento. En la literatura se encuentran diversos trabajos [107-109] donde han hecho hincapié en que las características texturales de los materiales mesoporosos basados en sílice, como SBA-15, HMS o MCM-41, pueden verse afectadas drásticamente por la exposición al agua o inclusive a la humedad durante un largo periodo de almacenamiento.

Para probar esta suposición, se realizó un experimento adicional, en el cual el material MCM-41 se impregnó con la misma cantidad de agua destilada (sin el precursor de Nb), y siguiendo el método de preparación descrito con anterioridad. La muestra obtenida fue denotada como el material "M-T". Se observó que la muestra M-T mostró una notable disminución en el área específica y en el volumen de poros (17 y 20 %, respectivamente) en comparación con el soporte MCM-41 (M). Este material tuvo un ligero incremento en el diámetro de los poros ($\sim 1 \text{ \AA}$), así como una disminución del grosor de pared de los poros ($\sim 4 \text{ \AA}$). Estos resultados sugieren que el método de impregnación podría ser parcialmente responsable de la disminución en las características texturales de los



catalizadores xNbM [110]. Resultados similares han sido obtenidos por Pham *et al.* [109], especialmente a valores de pH neutros o básicos. Estos efectos se pueden apreciar durante la preparación de los soportes (Figura 31 y Tabla VIII), cuando la carga de Nb varía entre 3 y 10 % en peso, el diámetro de poro aumenta de 25 a 28 Å y el espesor de pared de poro disminuye de 22 a 18 Å para el soporte 10NbM.

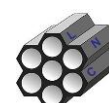
Tabla VIII. Características estructurales y texturales de los soportes y catalizadores.

Muestra ^(a)	S _{BET} ^(b) (m ² /g)	V _p ^(c) (cm ³ /g)	D _{ads-BJH} ^(d) (Å)	d ₁₀₀ ^(e) (Å)	a ₀ ^(f) (Å)	δ ^(g) (Å)
M	1027	1.06	25	40.7	47.0	22.0
3NbM	810	0.78	25	40.5	46.8	21.8
5NbM	758	0.71	27	40.1	46.3	19.3
10NbM	663	0.62	28	40.5	46.8	18.8
NiMoM	713	0.76	25	40.3	46.5	21.5
NiMo3NbM	655	0.63	25	38.9	44.9	19.9
NiMo5NbM	522	0.52	26	38.2	44.1	18.1
NiMo10NbM	410	0.41	26	37.8	43.6	17.6

^(a) M = MCM-41, xNb y NiMoxNbM = xNb/MCM-41 y NiMoxNb/MCM-41, donde x = 0, 3, 5 y 10 % en peso de Nb. ^(b) Área específica determinada por el método BET. ^(c) Volumen de poro obtenido en la presión relativa de 0.98. ^(d) Diámetro de poro obtenido de la isoterma de adsorción por el método de BJH. ^(e) Distancia interplanar (d₁₀₀). ^(f) Parámetro de celda (a₀) para poros de arreglo hexagonal: a₀ = 2d₁₀₀/√3. ^(g) Espesor de pared (δ) estimado como: δ = a₀ - D_{ads-BJH}.

5.1.3. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico

El contenido real de los metales soportados en los catalizadores de NiMo y NiMoxNb impregnados en MCM-41 fue obtenido usando microscopia electrónica de barrido acoplado a un analizador de rayos X, estos resultados se pueden mostrar en la Tabla IX. En ésta se puede observar que las cantidades de Ni, Mo y Nb se encuentran dentro de la composición nominal establecida. Asimismo, la



relación atómica Ni/(Ni+Mo) obtenida experimentalmente, revela solo pequeñas variaciones respecto al valor nominal de 0.28.

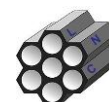
Tabla IX. Composición química de los catalizadores mesoporosos.

Muestra ^(a)	Composición elemental (% en peso) ^(b)			Relación atómica ^(c)	
	Ni	Mo	Nb	Ni/(Ni+Mo)	Nb/Mo
NiMoM	2.2	10.7	---	0.27	---
NiMo3NbM	2.4	9.6	3.0	0.29	0.3
NiMo5NbM	2.0	10.6	5.3	0.26	0.5
NiMo10NbM	2.0	10.7	10.5	0.27	1.0

^(a) NiMoxNbM = NiMoxNb/MCM-41; x = 0, 3, 5 y 10 % en peso de Nb. ^(b) Composición nominal de los catalizadores: 2.4 y 10 % en peso de Ni y Mo, respectivamente. ^(c) Relación atómica nominal: Ni/(Ni+Mo) = 0.28 y Nb/Mo = 0.0, 0.4, 0.6 y 1 para x = 0, 3, 5 y 10 % en peso de Nb, respectivamente

5.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis

Esta técnica se empleó con la finalidad de obtener más información acerca de la coordinación y estado de agregación de las especies oxidadas de Ni, Mo y Nb. En la literatura se ha reportado [111, 112] que la especie Mo⁶⁺ posee una configuración electrónica d^0 , por lo que las bandas de absorción dentro del espectro UV-vis de los catalizadores basados en Mo son ocasionadas por la transferencia de carga del ligando al metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$). Asimismo, diferentes especies de Mo pueden encontrarse en los soportes catalíticos, por ejemplo, los cristales de MoO₃ y NiMoO₄, en donde el Mo tiene una esfera de coordinación octaédrica (O_h) o una tetraédrica (T_d), respectivamente. Cabe mencionar que las especies de Mo⁶⁺ generalmente absorben a longitudes de onda que se encuentran en el intervalo entre 220 y 330 nm [113]. En agregado, la posición exacta de las bandas de absorción y la energía de borde (E_g) indican la coordinación y el grado de aglomeración correspondiente a las especies de Mo en los catalizadores sintetizados [28]. Un ejemplo de cómo se calcularon las energías de borde se muestra en el Anexo C.



Los resultados de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM se muestran en la Figura 32. En esta se forman dos señales de absorción superpuestas. La primera banda es localizada a 260 nm y la segunda es situada alrededor de 330 nm. La primera señal puede ser atribuida a especies de óxido de Mo coordinadas tetraédricamente (tales como $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$), así como especies de óxido de Mo^{6+} coordinadas octaédricamente en estado de polimerización. Asimismo, esta señal también puede asociarse a la transferencia de carga proveniente de las especies de óxidos de Ni coordinados octaédricamente. Cabe destacar que, al comparar la intensidad de las bandas, la correspondiente a Mo es mayor que su contraparte de Ni.

La segunda señal observada en todos los espectros pertenecientes a los catalizadores de la Figura 32 puede asignarse inequívocamente a la presencia de especies de óxido de molibdeno octaédricas aglomeradas (presentes como pequeños grupos de MoO_3 o polimolibdatos). La incorporación de óxido de niobio(V) en el soporte mesoporoso MCM-41 no produjo un cambio notable con respecto al tipo de las especies de óxido de molibdeno depositadas en los catalizadores, ni en la energía de borde (E_g) que tuvo un valor de 2.8 eV para todas las muestras catalíticas.

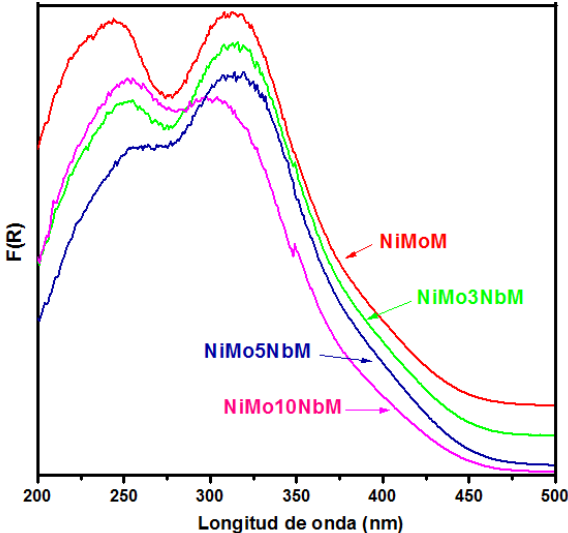


Figura 32. Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM.



5.1.5. Reducción a temperatura programada

Los termogramas de reducción de los catalizadores sin modificar (NiMo) y modificados con Nb (NiMoxNbM) se presentan en la Figura 33. Éstos se muestran entre 200 y 1000 °C. Asimismo, en la Tabla X se presenta el consumo de hidrógeno, así como el grado de reducción para cada una de las muestras. Se debe mencionar que en contraste con un trabajo publicado previamente [71], en esta investigación no se detectaron señales atribuidas a la reducción de especies de óxidos de Nb(V) en los termogramas de los soportes catalíticos.

Los termogramas de reducción de los catalizadores NiMoM y NiMoxNbM tienen un perfil semejante (Figura 33). Estos muestran una señal de reducción bien definida en la región de bajas temperaturas (en el intervalo de 200-600 °C, Zona I), además de otra señal de reducción de pequeña intensidad a altas temperaturas (en el intervalo de 600-1000 °C, Zona II). El primera señal se observa a temperaturas bajas (entre 412 y 436 °C) y está asociada a la primera etapa de reducción del Mo ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$) de las especies de óxido de Mo octaédrico, Mo^{6+} (O_h), probablemente generadas por la aglomeración de especies de polimolibdatos o pequeños cristales de MoO_3 , observados en los difractogramas de polvos (Figura 30).

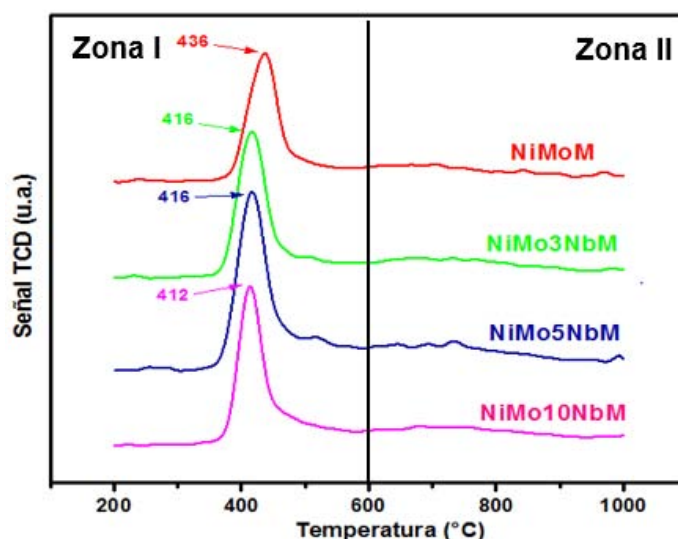
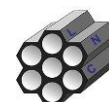


Figura 33. Termogramas de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM.

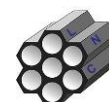


La incorporación de Nb en los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41, modificó ligeramente el comportamiento de reducción. Sin embargo, las designaciones de las señales de reducción pueden ser las mismas que la del catalizador que no fue modificado (NiMoM). El comportamiento de reducción de los catalizadores NiMo3NbM, mostró una diferencia en comparación con el catalizador NiMoM debido a que éste produjo una ligera disminución en la temperatura de reducción de 436 °C a 416 °C. Por lo tanto, se puede inferir que la incorporación de Nb en el catalizador de NiMo3NbM facilitó la reducción de la especie de molibdeno en coordinación octaédrica depositada. Por otra parte, la presencia de Nb en el soporte MCM-41 tuvo como consecuencia un incremento en el consumo de hidrógeno en la Zona I y una disminución de éste en la Zona II (Tabla X). El consumo de hidrógeno en la Zona II es ligado a la segunda etapa de reducción (de Mo⁴⁺ a Mo⁰) de las especies poliméricas de óxido de Mo octaédrico, además de la primera etapa de reducción de las especies aisladas de Mo tetraédrico, Mo⁶⁺ (T_d), que se encuentra con una fuerte interacción con el soporte de sílice [117, 118].

Tabla X. Consumo de H₂ y grado de reducción de los catalizadores mesoestructurados

Muestra ^(a)	Consumo de H ₂ (mmol/g) ^(b)			α _R ^(c)
	200-600°C	600-1000°C	Total	
NiMoM	2.09	0.60	2.68	0.76
NiMo3NbM	2.35	0.40	2.75	0.78
NiMo5NbM	2.62	0.29	2.91	0.82
NiMo10NbM	2.32	0.32	2.64	0.75

^(a) NiMoxNbM = NiMoxNb/MCM-41; x = 0, 3, 5 y 10 % en peso de Nb. ^(b) Consumo de hidrógeno determinado con los resultados de TPR. ^(c) α_R = grado de reducción de las especies metálicas que fueron determinados del consumo total de H₂ para cada muestra y con el correspondiente valor teórico para completar la reducción (3.5 mmol/g).



5.2. Caracterización de los catalizadores sulfurados

5.2.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Las imágenes obtenidas por esta técnica son de las más efectivas para examinar la morfología de los sulfuros, como es el caso de cristales de MoS₂ que se encuentran en la superficie del soporte catalítico como componentes activos. Para esta técnica de caracterización, fueron seleccionados dos catalizadores para caracterizarlos (NiMoM y NiMo3NbM). La selección se realizó con base en el desempeño catalítico mostrado en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Las micrografías muestran líneas oscuras separadas por una distancia interplanar de 6.2 Å, que es característica de la formación de cristales de MoS₂ (Figura 35 y su inserción correspondiente). Anteriormente, se reportó que las especies de Nb sulfurado, NbS₂, tienen una estructura cristalográfica similar a la fase MoS₂, pero con una distancia interplanar ligeramente mayor (6.3 Å). Sin embargo, la formación de dicha fase (NbS₂) no es posible en el caso de los catalizadores sintetizados en este trabajo de investigación porque se forma a una temperatura alta (aproximadamente a 950 °C y seguido por un enfriamiento a 750 °C) [119].

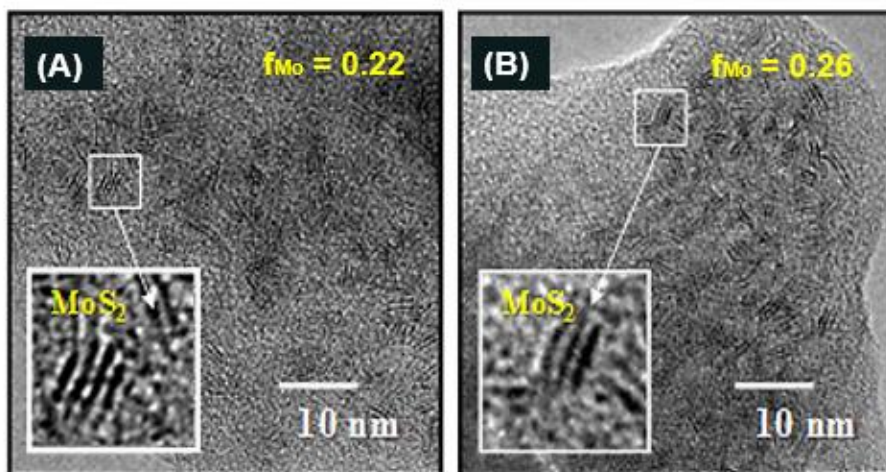
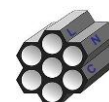


Figura 34. Micrografías de los catalizadores (A) NiMoM y (B) NiMo3NbM.



Por otro lado, se observó una gran cantidad de partículas de MoS₂ en la superficie externa de los catalizadores mesoporosos, lo que provocó que se bloquearan algunos poros; esto se verificó al obtener un diámetro medio de poro de solo 25 Å (Tabla VIII). Tanto la longitud, como la distribución de apilamiento fue más amplia para el catalizador NiMoM en comparación al modificado con Nb (NiMo3NbM) (Figura 35).

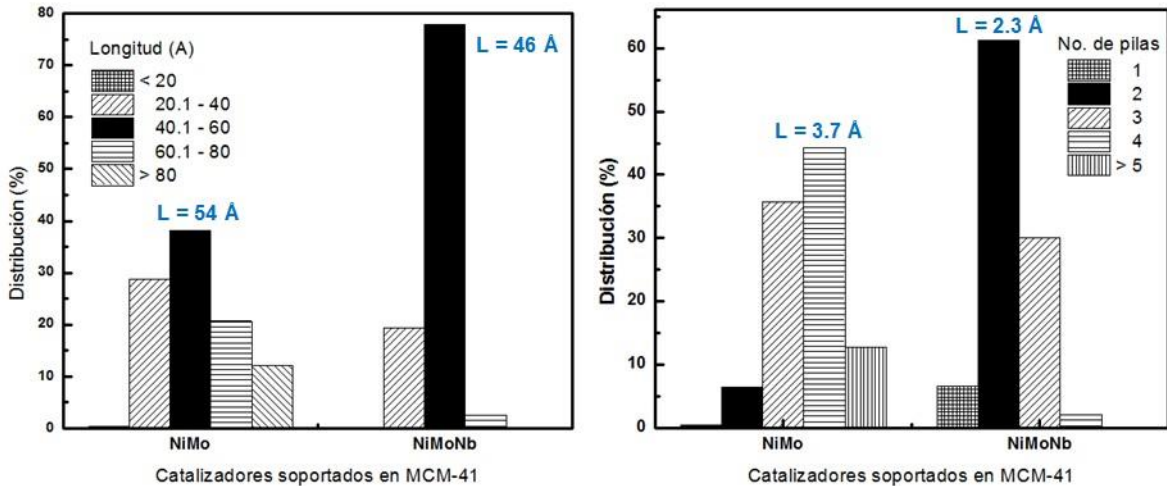


Figura 35. Distribuciones de longitud y número de pilas para los catalizadores de NiMoM y NiMo3NbM.

En el catalizador de NiMoM, los cristales de MoS₂ mostraron una longitud entre 40 y 80 Å, así como un apilamiento entre 3 y 4 capas. Por otro lado, en el catalizador NiMo3NbM se observaron cristales de MoS₂ de 20.1 a 60 Å de longitud y de 1 a 3 capas de apilamiento. Estas observaciones se confirmaron mediante el cálculo de la morfología media (longitud promedio de losa, L, y el número de apilamiento, N) de los cristales de MoS₂ de los dos catalizadores. Se observó que el tamaño medio de los cristales de la fase MoS₂ en los catalizadores disminuyó después de la adición en el catalizador de 54 a 46 Å. Esta incorporación también resultó en una disminución en el apilamiento promedio de capas de MoS₂ de 3.7 a 2.3 del catalizador NiMoM al de NiMo3NbM.

Para determinar la fracción promedio de átomos de Mo (f_{Mo}) sobre la superficie del borde de los cristales de MoS₂, se asumió que los cristales de MoS₂ son



hexágonos perfectos [101]. Se ha reportado en la literatura que estos valores pueden ser considerados como un indicador de la cantidad de especies de MoS₂ localizadas en la superficie activa de la fase catalítica [99–101].

El catalizador con Nb incorporado mostró el valor de f_{Mo} más alto (Figura 34). Por ende, se puede concluir que la presencia de éste en el soporte mesoporoso MCM-41 dio como resultado una mejora en la dispersión de la fase activa MoS₂ (lo que consistió en una disminución de la longitud del cristal y el grado de apilamiento, así como un aumento en la fracción de Mo).

5.3. Evaluación catalítica

Las pruebas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En la Tabla XI se presentan los resultados de conversiones de DBT que se obtuvieron para los diferentes catalizadores a tres tiempos de reacción (2, 4 y 8 h), así como los productos a dos conversiones y las constantes de velocidad global.

Tabla XI. Comportamiento catalítico de los catalizadores mesoestructurados.

Catalizador	Conversión de DBT ^(a)			Composición de productos							$k \cdot 10^5$ (L/s·g _{cat})
				40% de conversión			80% de conversión				
				DBT			DBT				
	2 h	4 h	8 h	THDBT	BF	CHB	BF	CHB	DCH	B+C	
NiMoM	28	52	88	8.8	42.2	49.0	37.6	59.6	2.8	0.0	1.38
NiMo3NbM	39	73	95	11.8	36.0	52.2	31.2	65.4	3.4	0.0	2.34
NiMo5NbM	33	68	93	12.8	34.4	52.8	29.4	67.4	3.2	0.0	2.09
NiMo10NbM	35	66	93	13.0	31.2	55.8	25.6	68.4	3.6	2.4	1.99

^(a) Tiempo de reacción; *n.d.* = no detectado; DBT = dibenzotiofeno; THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno; BF = bifenilo; CHB = ciclohexilbenceno; BCH = biciclohexilo.

Los productos principales fueron el BF (producido por la ruta de DSD) y el CHB (proveniente de la ruta de HID), como se puede observar en la Tabla XI. Al comienzo de la reacción, a una conversión del 40 % de DBT, se aprecian cantidades considerables del producto intermedio THDBT para los catalizadores

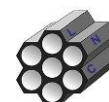


modificados con Nb (NiMoxNbM). Este producto desaparece gradualmente al aumentar los valores de conversión de DBT.

Para el caso de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM, se encontraron trazas de DCH a altas conversiones de DBT (80 %). En el catalizador NiMo10NbM se formaron productos de craqueo en pequeñas cantidades (por debajo del 2 %). Por otro lado, los resultados también muestran que el catalizador NiMo3NbM resultó ser el más activo de toda la serie de catalizadores evaluados, al tener en el tiempo 2, 4 y 8 h de reacción, las mayores conversiones para el DBT. Además, se puede observar que el catalizador de NiMo3NbM fue el que tuvo el valor más grande de la constante cinética ($2.34 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$). Este valor fue 1.7 veces más grande que el del catalizador NiMoM que presentó un valor de $1.38 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$. En el caso del catalizador NiMo10NbM, en donde el valor de la constante cinética fue menor, lo que puede ser atribuido a la disminución de la dispersión de la fase MoS_2 (fracción f_{Mo}).

Los resultados de la prueba catalítica muestran que este comportamiento depende de un efecto principal: la adición de Nb en pequeñas cantidades al soporte mesoestructurado favorece la eliminación de DBT en comparación con el catalizador sin Nb (NiMoM), siguiendo una tendencia en los valores de conversión de DBT y de velocidad global de la reacción, en el siguiente orden: NiMo3NbM > NiMo5NbM \approx NiMo10NbM > NiMoM. A partir de estos resultados, se puede asegurar que la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo soportados en xNbM tienen su máximo con contenidos de Nb de alrededor del 3-5 % en peso.

Una vez estudiada la actividad catalítica se determinó el camino de la reacción para todos los catalizadores sintetizados. Estos valores se calcularon siguiendo el esquema presentado en la Figura 8 y Ecuación 11, el cual indica dos posibles rutas de reacción: la desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID). La figura 36 muestra los resultados concernientes a la selectividad, los cuales fueron calculados a 20, 50 y 80 % de conversión de DBT con la finalidad de ser comparados.



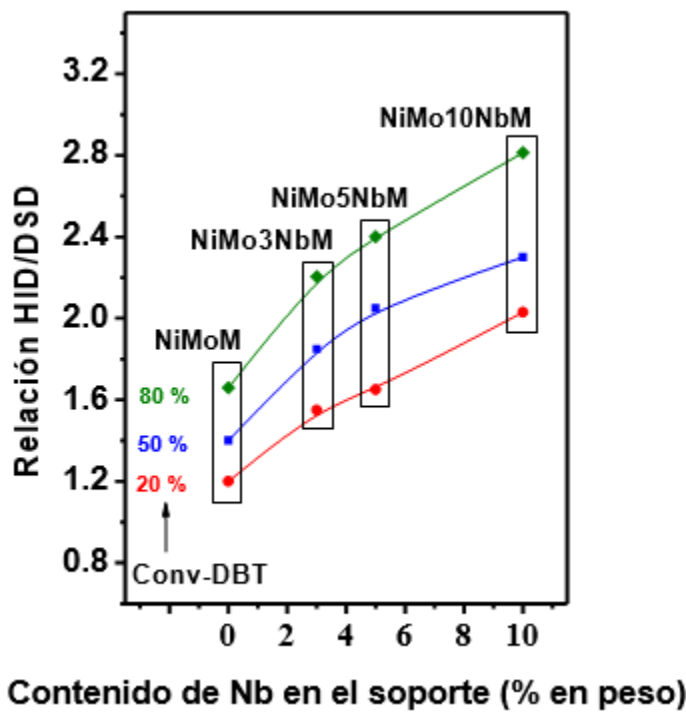
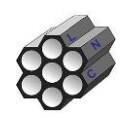


Figura 36. Selectividad de los catalizadores de NiMoM y NiMoxNbM a diferentes valores de conversión de DBT.

Es de notar que, si el valor del cociente es superior a la unidad (Figura 36), confirma que el producto que se formó prioritariamente durante la reacción en el que proviene de la ruta de HID, en otras palabras, al tener mayor porcentaje de Nb en el catalizador, el cociente entre rutas también tuvo un incremento lo cual se traduce en una tendencia.

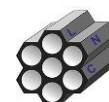
Finalmente, fue claramente observado que la adición de Nb en el soporte MCM-41, incrementa la habilidad hidrogenante de los catalizadores de NiMo. Previamente, algunos investigadores han asociado la acidez del soporte con el aumento de dicha habilidad hidrogenante en los catalizadores, esta acidez afecta el carácter deficiente de electrones del metal, lo que favorece la adsorción de los compuestos aromáticos y su hidrogenación [123].



6. CONCLUSIONES

Los catalizadores de NiMo soportados sobre MCM-41, fueron preparados con diferentes contenidos de Nb y probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. De acuerdo con los resultados de las caracterizaciones realizadas, los catalizadores mesoporosos tuvieron altas áreas específicas. Sin embargo, el arreglo de poros hexagonal de los soportes MCM-41 fue afectado por la incorporación de las especies metálicas de Nb, Ni y Mo, lo que fue atribuido a la aglomeración de las especies metálicas depositadas (MoO_3 y NiMoO_4), observado por difracción de rayos X de polvos. Para los catalizadores de NiMoxNbM también fueron afectas las características morfológicas (longitud promedio de pila y el número de apilamiento) de la fase MoS_2 , esto fue corroborado con las imágenes de HRTEM.

Los catalizadores de NiMoxNbM fueron más activos en la reacción de hidrodesulfuración que su contraparte sin Nb. El mejor desempeño catalítico fue obtenido con contenido de 3-5 % en peso de Nb en el soporte MCM-41. Finalmente, la adición de Nb incrementó de forma significativa la selectividad vía la ruta de hidrogenación en los catalizadores de NiMoxNbM.



7. ANEXOS

Anexo A. Grado de reducción

En este anexo se presentan los cálculos concernientes al grado de reducción (α). En la sección 4.4.5 se abordan las reacciones de reducción correspondientes a la fase activa y al promotor. De esta forma, se hace énfasis que para lograr una reducción completa de Mo^{6+} a Mo^0 se necesitan tres moles de H_2 , mientras que para reducir el NiO se requiere de un mol de H_2 . Considerando que la composición nominal de los catalizadores fue de 15% de MoO_3 y 3% de NiO , se determinó la cantidad estequiométrica para efectuar la reducción de dichas especies.

63

$$0.15 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{95.9 \text{ g Mo}}{143.9 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.9 \text{ g Mo}} \right) = 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}$$

$$1.04 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} \left(\frac{3 \text{ moles H}_2}{1 \text{ mol Mo}} \right) = 3.12 \times 10^{-3} \text{ moles H}_2$$

$$0.03 \text{ g NiO} \left(\frac{58.6 \text{ g Ni}}{74.6 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{58.69 \text{ g Ni}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 4.01 \times 10^{-4} \text{ moles H}_2$$

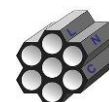
Por consiguiente, el consumo de H_2 teórico es:

$$3.52 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}} \left(\frac{22400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} \right) = 78.8 \text{ mL H}_2/\text{g cat}$$

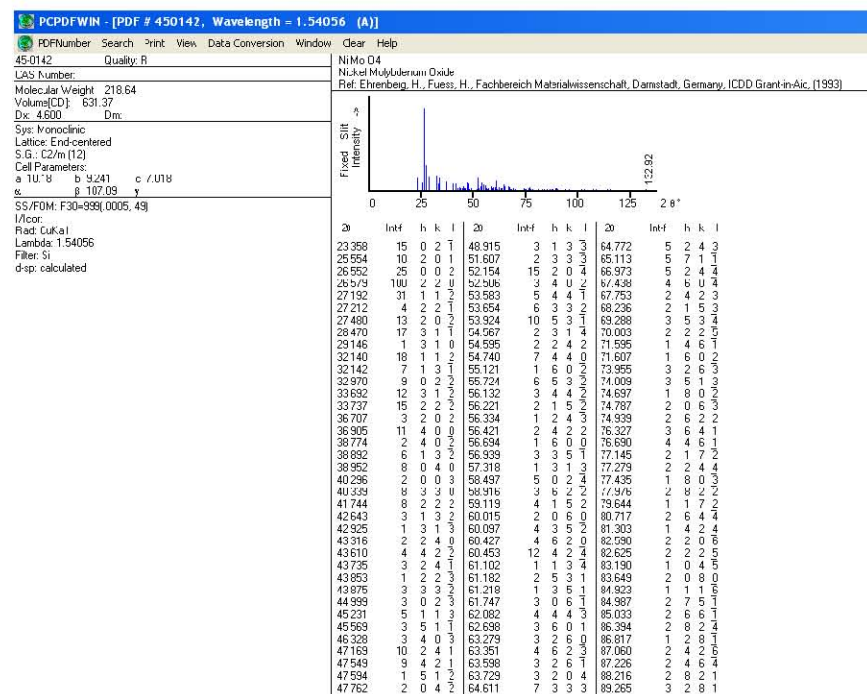
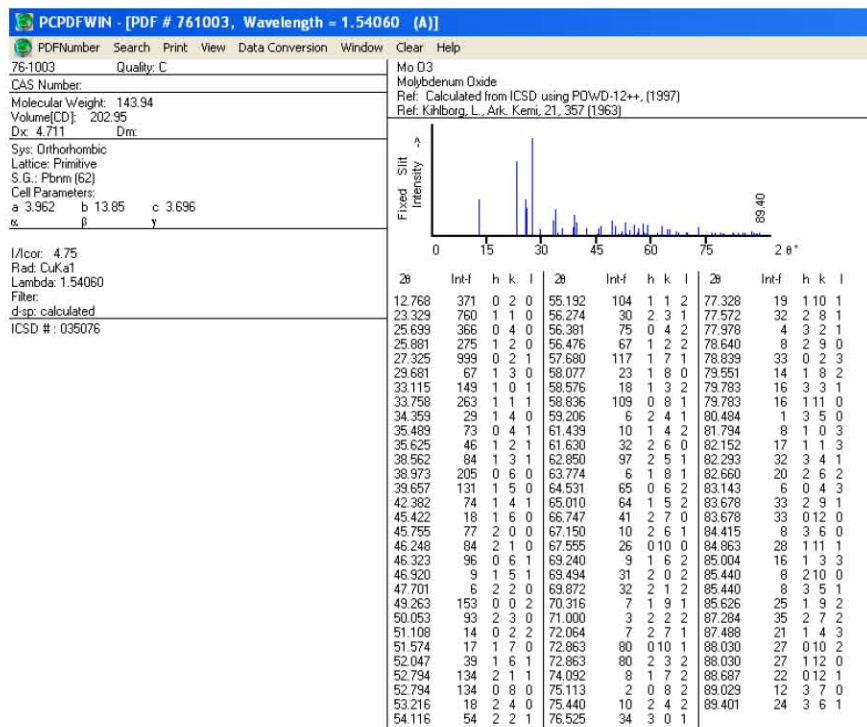
Para conocer la cantidad de hidrógeno consumido en cada catalizador, es necesario calcular el área bajo la curva que se encuentra en los termogramas correspondientes, con dicha se determina la cantidad a través de una curva de calibración interna.

La Ecuación 12 se utilizó para calcular el grado de reducción (α) por gramo de cada catalizador mesoestructurado:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo exp. de H}_2 \text{ del cat}}{78.8 \text{ mL } \frac{\text{H}_2}{\text{g}}} \quad (12)$$



Anexo B. Tarjetas JCPDS-ICDD



Anexo C. Energía de borde

El cálculo de la energía de borde (E_g) se llevó a cabo a partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-vis. Para estimar el valor de E_g , se necesitó transformar el espectro en un gráfico de E_g con respecto al cuadrado de las funciones, es decir, $F(R)$ (constante de Planck, $h = 4.13 \times 10^{-15}$ eV, y la frecuencia, ν), ilustrado en las Ecuaciones 13 y 14.

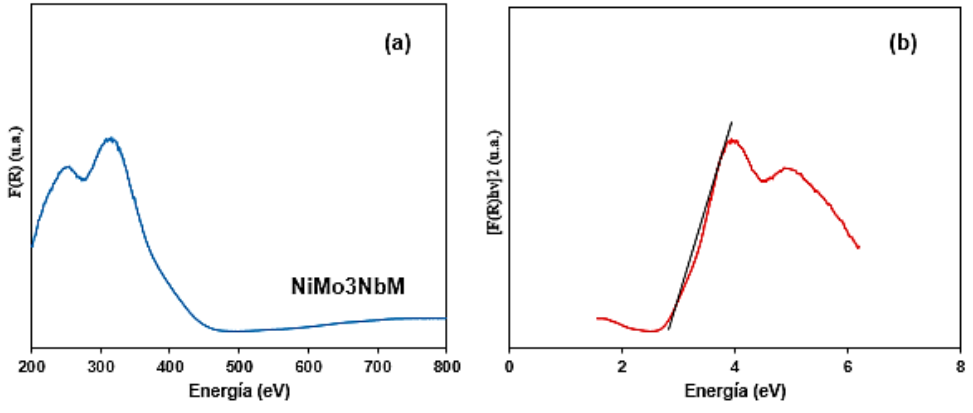
$$E = h * \nu \quad (13)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (14)$$

donde $c = vel. luz = 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$

En la Figura C1 se observa la sección (a) que corresponde al espectro de reflectancia difusa obtenido para el catalizador NiMo3NbM, el cual fue utilizado como ejemplo. En la sección (b) se aprecia el gráfico de la transformación del espectro, en el cual se usan la mayor cantidad de puntos al realizar una regresión lineal y determinar la pendiente, así como la ordenada al origen. Gracias a estos valores se puede determinar la E_g de la forma siguiente:

$$E_g = \frac{b}{m} = \frac{16201}{5786.2} = 2.8 \text{ eV}$$



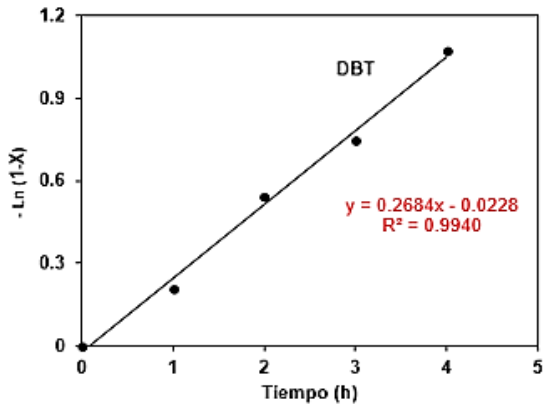
Anexo C1. (a) Espectro de absorción del catalizador NiMo3NbM y (b) transformación del espectro.

El mismo procedimiento se aplicó a los demás catalizadores y no se presentó un cambio significativo en el valor de E_g .



Anexo D. Cálculo de las constantes de rapidez

El método por el cual se realizó la determinación de las constantes de rapidez de reacción corresponde a la cinética de una reacción irreversible de pseudo-primer orden con respecto al DBT y suponiendo que el orden de reacción es cero para hidrógeno debido a que se toma un gran exceso. De esta manera, se emplean los valores de conversión (x) obtenidos de la reacción de HDS de DBT en presencia de cualquier catalizador. Posteriormente, se graficó el tiempo (t) vs $-\ln(1-x)$, como se ilustra en el Anexo D1.



Anexo D1. Método para obtener la constante de rapidez de reacción para el catalizador NiMo10NbM.

De este gráfico se obtiene la ecuación $y = 0.2684x - 0.0228$, donde “x” corresponde a la conversión de DBT a un tiempo dado. Para llegar a dicha ecuación se trazó una línea sobre los puntos experimentales y se determinó la pendiente (m). Así, el valor de “m” representa al coeficiente de rapidez de reacción de una cinética de primer orden, calculado en h^{-1} .

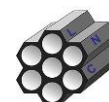
Del mismo modo, el valor calculado se normalizó (Ecuación 15) con respecto a 40 mL (es el volumen inicial de la solución de DBT en hexadecano empleado en la reacción de HDS) y con la cantidad de catalizador (0.15 g).

$$k_1 = m \left[\frac{1}{h} \right] \left(\frac{1 h}{3600 s} \right) * 0.266 \left[\frac{L}{g_{cat}} \right] \quad (15)$$

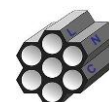


8. BIBLIOGRAFIA

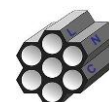
- [1] Lyon W. S. "Working Guide To Petroleum and Natural Gas Production Engineering." Ed. Elsevier, 1ª edición. Nueva York, 2010.
- [2] Parra F. "Oil Politics: A Modern History of Petroleum." Ed. MacMillan, 1ª edición. Nueva York, 2004.
- [3] S. Shafiee, E. Topal. *Energy Pol.*, 37 (2009) 181-189.
- [4] Administración de Información de Energía (AIE). Informe Anual 2016 [Página electrónica] Fuente: <https://www.eia.gov/petroleum/data.php#crude> Fecha de consulta: 01/marzo/2017.
- [5] C. R. Rowland, J. W. Mjelde. *Energy Res. Soc. Sci.*, 11 (2016) 209-224.
- [6] Base de Datos Institucional (BDI) de PEMEX [Página electrónica] Fuente: <http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do?action=temas>. Fecha de consulta: 09/marzo/2017.
- [7] G. Froment. *Catal. Today*, 98 (2004) 43-54.
- [8] "DOF - Diario Oficial de la Federación." [Página electrónica] Fuente: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5413788. Fecha de consulta: 10/marzo/2017.
- [9] "DOF - Diario Oficial de la Federación." [Página electrónica] Fuente: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=545087. Fecha de consulta: 19/marzo/2017.
- [10] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A Gen.*, 189 (1999) 205-215.
- [11] M. Østberg, V. F. Andersen. *Catal. Today*. 272 (2016) 19-24.
- [12] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. "*Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*". Ed. Springer-Verlag. Alemania, 1996.
- [13] H. Bang-Quan. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 60 (2016) 570-586.
- [14] Y. Lou, P. He, L. Zhao, H. Song. *Fuel*, 183 (2016) 396-404.
- [15] A. Kolpin, G. Jones, S. Jones, W. Zheng, J. Cookson, A. P. E. York, P. J. Collier, S. C. E. Tsang. *ACS Catal.*, 7 (2017) 592-605.
- [16] R. A. Meyers. "Handbook of Petroleum Refining Processes". Ed. MacGraw-Hill. Nueva York, 1997.
- [17] A. Startsev. *Catal. Rev. Sci.*, 37 (1995) 3-27.
- [18] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida. *Catal. Today*, 39 (1997) 13-20.
- [19] H. Schulz, W. Böhringer, P. Waller, F. Ousmanov. *Catal. Today*, 49 (1999) 87-97.
- [20] B. C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, 16 (1997) 3213-3217.
- [21] R. Shafi, G. J. Hutchings. *Catal. Today*, 59 (2000) 423-442.



- [22] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. W. Qian, T. Kabe. *Appl. Catal. A Gen.*, 289 (2005) 163-173.
- [23] M. Daage. *J. Catal.*, 149 (1994) 414-427.
- [24] H. Shimada. *Catal. Today*, 86 (2003) 17-29.
- [25] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. Vanzon, M. P. Vandijk, A. M. Vanderkraan, V. H. J. Debeer, J. A. R. Vanveen, D. C. Koningsberger. *J. Catal.*, 146 (1994) 375-393.
- [26] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, 197 (2001) 26-33.
- [27] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada. *J. Catal.*, 207 (2002) 361-370.
- [28] T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, J. Amezcua. *Micro. Meso. Mater.*, 133 (2010) 91-99.
- [29] A. Calafat, J. Laine, A. López-Agudo, J. M. Palacios. *J. Catal.*, 162 (1996) 20-30.
- [30] H. Farag, D. D. Whitehurst, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 3533-3539.
- [31] J. J. Lee, S. Han, H. Kim, J. H. Koh, T. Hyeon, S. H. Moon. *Catal. Today*, 86 (2003) 141-149.
- [32] H. I. Meléndez-Ortiz, L. A. García-Cerda, Y. Olivares-Maldonado, G. Castruita, J. A. Mercado-Silva, Y. A. Perera-Mercado. *Ceram. Int.*, 38 (2012) 6353-6358.
- [33] R. A. Ortega-Domínguez, J. Arturo Mendoza-Nieto, Patricia Hernández-Hipólito, Flor Garrido-Sánchez, José Escobar-Aguilar, Sami A. I. Barri, David Chadwick, Tatiana E. Klimova. *J. Catal.*, 329 (2015) 457-470 .
- [34] M. A. García-Contreras, S. M. Fernández-Valverde, J. R. Vargas-García, M. A. Cortés-Jácome, J. A. Toledo-Antonio, C. Ángeles-Chavez. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6672-6680.
- [35] S. K. Maity, M. S. Rana, B. N. Srinivas, S. K. Bej, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasada Rao. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 153 (2000) 121-127.
- [36] M. Jia, P. Afanasiev, M. Vrinat. *Appl. Catal. A Gen.*, 278 (2005) 213-221.
- [37] P. Rayo, M. S. Rana, J. Ramírez, J. Ancheyta, A. Aguilar-Elguézabal. *Catal. Today*, 130 (2008) 283-291.
- [38] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova. *Catal. Today*, 116 (2006) 485-497.
- [39] X. Li, A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Y. Liu, Y. Hu. *Catal. Lett.*, 84 (2002) 107-113.
- [40] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez. *Appl. Catal. A Gen.*, 240 (2003) 29-40.
- [41] F. J. Méndez, E. Bastardo-González, P. Betancourt, L. Paiva, J. L. Brito. *Catal. Lett.*, 143 (2013) 93-100.
- [42] M. J. Girgis, B. C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021-2058.
- [43] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz,

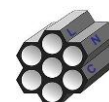


- Mi. Breyse, S. Kasztelan. *J. Catal.*, 191 (2000) 409-422.
- [44] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez. *Catal. Today*, 107-108 (2005) 570-577.
- [45] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa. *Appl. Catal. A Gen.*, 295 (2005) 11-22.
- [46] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2487-2494.
- [47] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukulka. *Catal. Today*, 111 (2006) 84-93.
- [48] Q. Wang, Z. Wang, X. Yin, L. Zhou, M. Zhang. *Mater. Res. Bull.*, 74 (2016) 98-102.
- [49] J. Escobar, S. Núñez, A. Montesinos-Castellanos, J. A. de los Reyes, Y. Rodríguez, O. A. González. *Mater. Chem. Phys.*, 171 (2016) 185-194.
- [50] R. R. Chianelli, G. Berhault, and B. Torres. *Catal. Today*, 147 (2009) 275-286.
- [51] L. S. Byskov, M. Bollinger, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 163 (2000) 117-122.
- [52] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 196803.
- [53] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher. *J. Catal.*, 224 (2004) 94-106.
- [54] M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot. *Catal. Rev.*, 44 (2002) 651-735.
- [55] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, E. Laegsgaard, F. Besenbacher. *Nature*, 111 (2007) 53-58.
- [56] B. M. Vogelaar, N. Kagami, T. F. Van Der Zijden, A. D. Van Langeveld, S. Eijsbouts, J. A. Moulijn. *J. Mol. Catal. A*, 309, (2009) 79-88.
- [57] C. E. Scott, M. Josefina Perez-Zurita, L. A. Carbognani, H. Molero, G. Vitale, H. J. Guzmán, P. Pereira-Almao. *Catal. Today*, 250 (2015) 21-27.
- [58] A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *J. Catal.*, 308 (2003) 306-318.
- [59] H. Liu, C. Yin, X. Li, Y. Chai, Y. Li, C. Liu. *Catal. Today*, 282 (2017) 222-229.
- [60] M. Choi, F. Kleitz, D. Liu, Y. L. Hee, W. S. Ahn, R. Ryoo. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 1924-1932.
- [61] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Sclenker. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- [62] R. Mokaya. "Mesoporous Materials, Synthesis and Properties". *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (2002 ed.) 371-375.
- [63] J. Beck, J. Vartuli, G. Kennedy, W. Schramm. *Chem. Mat.*, 6 (1994) 1816-1821.
- [64] C. F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J. S. Goncalves, L. F. Gladden. *J. Phys.*

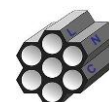


Chem., 100 (1996) 390-396.

- [65] A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breyse, S. Brunet, K. Fajerweg, C. Louis, G. Pérot. *Catal. Today*, 107-108 (2005) 537-544.
- [66] A. Agulyonski, "The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds." Ed. Elsevier. Amsterdam, 2004.
- [67] M. Ziolk. *Catal. Today*, 78 (2003) 47-64.
- [68] K. Tanabe. *Catal. Today*, 78 (2003) 65-77.
- [69] M. Ziolk I. Sobczak. *Catal. Today*, 56 (2017) 510-519.
- [70] M. Ziolk, I. Sobczak, A. Lewandowska, I. Nowak, . Decyk, M. Renn, B. Jankowaska. *Catal. Today*, 70 (2001) 169-181.
- [71] P. Viparelli, P. Ciambelli, J. C. Volta, J. M. Herrmann. *Appl. Catal. A Gen.*, 182 (1999) 165-173.
- [72] T. Bhaskar, K. R. Reddy, C. P. Kumar, M. R. V. S. Murthy, K. V. R. Chary. *Appl. Catal. A Gen.*, 211 (2001) 189-201.
- [73] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio. *Catal. Today*, 254 (2015) 99-103.
- [74] T. Murayama, W. Ueda, M. Haruta. *ChemCatChem*, 8 (2016) 2620-2624.
- [75] T. Ushikubo. *Catal. Today*, 57 (2000) 331-338.
- [76] E. I. Ko, J. G. Weissman. *Catal. Today*, 8 (1990) 27-36.
- [77] S. Ito, T. Fujimori, K. Nagashima, K. Yuzaki, K. Kunimori. *Catal. Today*, 57 (2000) 247-254.
- [78] J. M. Jehng, A. M. Turek, I. E. Wachs. *Appl. Catal. A Gen.*, 83 (1992) 179-200.
- [79] M. M. Pereira, E. B. Pereira, L. Y. Lau, M. Schmal. *Catal. Today*, 57 (2000) 291-296.
- [80] A. Śrębowata. *Recycl. Catal.*, 2 (2015) 61-69.
- [81] M. Ziolk, A. Lewandowska, B. Grzybowska. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 80 (2003) 199-206.
- [82] M. A. Bañares, M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs. *Catal. Today*, 61 (2000) 295-301.
- [83] F. B. Noronha, D. G. Aranda, A. P. Ordine, M. Schmal. *Catal. Today*, 57 (2000) 275-282.
- [84] K. Bouadjadja-Rohan, A. Bonduelle-Skrzypczak, A. Hugon, M. Fournier, C. Lamonier, C. Lancelot. *ChemCatChem*, 7 (2015) 297-302.
- [85] R. Burch, R. Swarnakar. *Appl. Catal.*, 70 (1991) 129-148.
- [86] P. Botella, J. M. L. Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez. *J. Catal.*, 209 (2002) 445-455.



- [87] I. Nowak, M. Ziolek. *Chem. Rev.*, 99 (1999) 3603-3624.
- [88] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres. *Appl. Catal. B Environ.*, 108-109 (2011) 161-167.
- [89] N. Allali, A. M. Marie, M. Danot, C. Geantet, M. Breyse. *J. Catal.*, 156 (1995) 279-289.
- [90] V. Gaborit, N. Allali, C. Geantet, M. Breyse, M. Vrinat, M. Danot. *Catal. Today*, 57 (2000) 267-273.
- [91] R. Palcheva, L. Kaluža, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jirátová, A. Spojakina. *Appl. Catal. A Gen.*, 520 (2016) 24-34.
- [92] C. Geantet, J. Afonso, M. Breyse, N. Allali, M. Danot. *Catal. Today*, 28 (1996) 23-30.
- [93] A. C. Faro, A. C. B. dos Santos. *Catal. Today*, 118 (2006) 402-409.
- [94] A. S. Rocha, A. C. Faro, L. Oliviero, J. Van Gestel, F. Maugé. *J. Catal.*, 252 (2007) 321-334.
- [95] J. G. Weissman. *Catal. Today*, 28 (1996) 159-166.
- [96] International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.O2 PDF-2 Data Base, Newton Philadelphia, 1995.
- [97] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [98] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [99] T. F. Hayden, J. A. Dumesic. *J. Catal.*, 103 (1987) 366-384.
- [100] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen. *J. Catal., Particles*, 199 (2001) 224-235.
- [101] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, D. Lille. *Appl. Catal.*, 13 (1984) 127-159.
- [102] W. W. Cleland. *Biochim. Biop.*, 22 (1962) 188-196.
- [103] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies. *Micro. Mat.*, 6 (1996) 375-383.
- [104] K. C. Souza, D. S. Mohallem, E. M. B. Sousa. *J. Sci. Tech.*, 53 (2010) 418-427.
- [105] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, 41 (1998) 207-219.
- [106] R. K. Rana, B. Viswanathan. *Catal. Lett.*, 52 (1998) 25-29.
- [107] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, A. Gedeon. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 8268-8277.
- [108] C. P. Guthrie, E. J. Reardon. *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 3386-3398.
- [109] A. L. T. Pham, D. L. Sedlak, F. M. Doyle. *Appl. Catal. A Environ.*, 126 (2012) 258-264.



- [110] F. J. Méndez, O. E. Franco-López, X. Bokhimi, D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcon, T.E. Klimova, Appl. Catal. B Environ., 219 (2017) 479-491.
- [111] N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vaghi, G. Martinotti, A. Castellan. J. Catal., 36 (1975) 81-92.
- [112] Z. Liu, Y. Chen. J. Catal., 177 (1998) 314-324.
- [113] C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs. J. Phys. Chem., 95 (1991) 8791-8797.
- [114] S. Shen, J. Chen, R. T. Koodali, Y. Hu, Q. Xiao, J. Zhou, X. Wang, L. Guo. Appl. Catal. B Environ., 150-151 (2014) 138-146.
- [115] M. Ziolek, I. Sobczak. Catal. Today, 285 (2017) 211-225.
- [116] P. Carraro, V. Elías, A. G. Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M. Olivia, G. Eimer. Micro. Meso. Mater., 191 (2014) 103-111.
- [117] R. López Cordero, F. J. Gil Llambias, A. López Agudo. Appl. Catal., 74 (1991) 125-136.
- [118] B. Y. Jibril, S. Ahmed. Catal. Commun., 7 (2006) 990-996.
- [119] J. Ramírez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zárate, R. Luna. Appl. Catal. A Gen., 197 (2000) 69-78.
- [120] U. T. Turaga, C. Song. Catal. Today, 86 (2003) 129-140.
- [121] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan, T. Chevreau. Appl. Catal. A Gen., 238 (2003) 167-183.
- [122] M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J. C. Lavalley, F. Mauge, J. L. Portefaix, J. L. Zotin. J. Catal., 168 (1997) 143-153.
- [123] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan. Appl. Catal. A, 238 (2003) 167-183

