



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE ALUMINIO EN CATALIZADORES DE
NiMo SOPORTADOS EN Al-MCM-41 PARA LA
HIDRODESULFURACIÓN**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

MANUEL GONZÁLEZ MOTA



CIUDAD DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: RUIZ TREJO RODOLFO
VOCAL: KLIMOVA BERESTNEVA TATIANA EUGENIEVNA
SECRETARIO: ALVAREZ MACIEL CARLOS
1ER SUPLENTE: HERNANDEZ VARGAS SALVADOR GUADALUPE
2DO SUPLENTE: ORTIZ MORENO HUGO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Nanocatálisis, Laboratorio 222, Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química, conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR:

Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

Franklin José Méndez Méndez

SUSTENTANTE :

Manuel González Mota

AGRADECIMIENTOS

A la DGAPA, por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-115218

LISTADO DE ABREVIATURAS

API	Instituto Americano del Petróleo, por sus siglas en ingles
BF	Bifenilo
BTs	Compuestos derivados del benzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
$D_{BJH-ads}$	Diámetro de poro de adsorción (Barrett-Joyner-Halenda)
DBT	Dibenzotiofeno
DBTs	Compuestos derivados del dibenzotiofeno
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa, por sus siglas en ingles
DRX	Difracción de rayos X, por sus siglas en ingles
DSD	Desulfuración directa
E_a	Energía de activación
f_{Mo}	Fracción promedio de átomos de molibdeno en la superficie activa del cristal de MoS_2
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidroxigenación
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HID	Hidrogenación
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ppm	Partes por millón
TEA	Hidróxido de tetraetilamonio
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TPD	Desorción a temperatura programada, por sus siglas en ingles
TPR	Reducción a temperatura programada, por sus siglas en ingles
α_R	Grado de reducción

ÍNDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Marco teórico	9
2.1 Generalidades de petróleo	9
2.2 Hidrotratamiento.....	13
2.3 Hidrodesulfuración (HDS)	14
2.3.1 Compuestos de azufre.....	15
2.3.2 Reactividad de los compuestos de azufre	16
2.3.3 Mecanismo y cinética de reacción de la HDS del DBT	18
2.3.4 Catalizadores para la HDS	20
2.3.5 Fase activa	23
2.3.6 Promotor.....	28
2.3.7 Soporte	30
2.4 Familia M41S	32
2.4.1 MCM-41	32
2.4.2 Modificación superficial del MCM-41	33
3. Objetivos.....	34
3.1 Objetivo general	34
3.2 Objetivos particulares.....	34
4. Desarrollo experimental.....	35
4.1 Síntesis del MCM-41	35
4.2 Síntesis de los aluminosilicatos mesoporosos Al-MCM-41	35
4.3 Preparación de catalizadores de NiMo.....	36
4.4 Caracterización fisicoquímica de los soportes y de los catalizadores	36
4.4.1 Difracción de rayos X.....	37
4.4.2 Fisisorción de nitrógeno.....	37
4.4.3 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico	38
4.4.4 Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis	38
4.4.5 Reducción a temperatura programada	38
4.4.6 Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	39
4.4.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	39

4.5	Evaluación catalítica.....	41
4.5.1	Pretratamiento de sulfuración.....	41
4.5.2	Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	42
5.	Resultados.....	44
5.1	Caracterización de los catalizadores oxidados	44
5.1.1	Fisorción de N ₂	44
5.1.2	Difracción de rayos X.....	47
5.1.3	Microscopía electrónica de barrido con análisis químico.....	49
5.1.4	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los soportes.....	49
5.1.5	Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-vis.....	51
5.1.6	Reducción a temperatura programada	53
5.1.7	Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	55
5.2	Caracterización de los catalizadores sulfurados	57
5.2.1	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los catalizadores sulfurados	57
5.3	Evaluación catalítica.....	60
6.	Conclusiones	65
7.	Anexos.....	66
	Anexo A Determinación del grado de reducción	66
	Anexo B Desarrollo del modelo cinético.....	67
8.	Bibliografía.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demanda de combustible en el autotransporte en México.....	4
Figura 2. Producción de hidrocarburos en México.	5
Figura 3. Compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno.....	6
Figura 4. Tipos de hidrocarburos contenidos en el petróleo.....	9
Figura 5. Proceso del refinado del petróleo.....	13
Figura 6. Esquema general del proceso de HDS [37].	15
Figura 7. Tipos de compuestos de azufre.	15
Figura 8. Reactividad relativa de los compuestos de azufre para la HDS [40].	17
Figura 9. Mecanismo de reacción de HDS del DBT, donde: dibenzotiofeno (DBT), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexano (DCH) [44].	19
Figura 10. Esquema representativo del mecanismo de reacción del DBT, donde: A = DBT, B = BF, C = THDBT y D = CHB.	20
Figura 11. Pasos de una reacción catalítica heterogénea [50].	22
Figura 12. Diagrama de energía de una reacción heterogénea catalizada y sin catalizar.	23
Figura 13. Curva de volcán de sulfuros de diferentes metales de transición para la HDS del DBT.....	24
Figura 14. Estructura de la fase activa de MoS ₂ [56].	25
Figura 15. Morfología del MoS ₂ [58].	26
Figura 16. Estructura de los cristales de MoS ₂ : (a) estructura general, (b) plano (0 0 1), (c) plano (1 0 0), y (d) plano (0 1 0) [60].	27
Figura 17. Sitios activos para (a) DSD y (b) HID [65].	27
Figura 18. Modelo de "Rim-Edge" [66].	28
Figura 19. (a) Imagen de resolución atómica de un nanocristal de CoMoS; (b) esquema de un nanocristal de CoMoS (o NiMoS), plano (0 0 1); (c) borde de Mo, plano (1 0 0) y (d) borde de S.....	29
Figura 20. Fases del Co en el modelo CoMoS (ó NiMoS) en condiciones de reacción: (1) NiMoS, (2) Co ₉ S ₈ y (3) Ni contenido en el soporte.	30
Figura 21. Familia M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 y (c) MCM-50 [90].	32

Figura 22. Mecanismo de formación del MCM-41 [89].	33
Figura 23. Sistema para la sulfuración de los catalizadores.	41
Figura 24. Reactor por lotes utilizado para la hidrodesulfuración del DBT.	42
Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los (A) soportes y (B) catalizadores, donde los puntos llenos (● ◆ ▲ ▼) representa la ruta de adsorción y los puntos vacíos (○ ◇ △ ▽) la ruta de desorción.	45
Figura 26. Distribución del tamaño de poro: (A) soportes y (B) catalizadores, donde los puntos llenos (● ◆ ▲ ▼) representa la ruta de adsorción y los puntos vacíos (○ ◇ △ ▽) la ruta de desorción.	46
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los (A) soportes y (B) catalizadores.	48
Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los (A) soportes y (B) catalizadores.	49
Figura 29. Imágenes de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución correspondiente a los soportes: (A) MCM-41, (B) AIM90, (C) AIM60 y (D) AIM30.	50
Figura 30. Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de los soportes (línea punteada) y catalizadores (línea continua).	52
Figura 31. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMoM y NiMoAIMx.	54
Figura 32. Termogramas de desorción de NH ₃ de los catalizadores NiMoM y NiMoAIMx.	56
Figura 33. Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados.	58
Figura 34. Distribución de (A) longitud y (B) número de pilas de los catalizadores NiMoM y NiMoAIMx.	59
Figura 35. Estudio cinético, ajuste de datos experimentales con los teóricos.	62
Figura 36. Mecanismo de reacción de HDS para el DBT [47].	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del crudo por su densidad y °API.	5
Tabla 2. Características de crudos mexicanos.	5
Tabla 3. Límites permisibles del contenido de azufre en el diesel.	7
Tabla 4. Composición elemental del petróleo [15].	10
Tabla 5. Características de las fracciones de petróleo.	12
Tabla 6. Composición elemental, propiedades texturales y estructurales de los soportes sintetizados.	46
Tabla 7. Composición elemental y propiedades texturales de los catalizadores NiMo sintetizados.	47
Tabla 8. Consumo de H ₂ y grado de reducción de los catalizadores de NiMo.	55
Tabla 9. Propiedades ácidas de los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx caracterizadas por TPD de NH ₃	57
Tabla 10. Características promedio de las partículas de MoS ₂ en los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx sulfurados determinados por HRTEM.	60
Tabla 11. Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados.	61
Tabla 12. Constantes de rapidez de reacciones implicadas en la HDS de DBT con los catalizadores mesoporosos.	63

RESUMEN

Con la disminución de los yacimientos de crudos livianos y medianos, se ha incrementado el interés por aprovechar las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados existentes en México. Sin embargo, el crudo pesado presenta moléculas complejas y con un alto contenido de elementos contaminantes como el S y N, así como también, algunos metales como V y Ni. Al mismo tiempo, en los últimos años, las regulaciones ambientales se han hecho más estrictas por lo que es fundamental el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que posean mayor efectividad en eliminar los contaminantes de productos derivados del petróleo. Algunos de los efectos negativos de los compuestos de azufre son: (i) la corrosión en las tuberías, (ii) el envenenamiento de los convertidores catalíticos que tienen como componente activo algunos metales nobles y (iii) la formación de lluvia ácida por la reacción de los SO_x ($x = 2$ y 3) con el agua atmosférica para generar ácidos minerales. Es por esto en el presente trabajo se estudió la síntesis, caracterización y comportamiento catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores mesoporosos del tipo NiMo/MCM-41 y el efecto que tiene la incorporación de aluminio en la red hexagonal mesoporosa del soporte, usando diferentes relaciones molares ($\text{Si}/\text{Al} = 30, 60$ y 90). Los soportes y catalizadores se caracterizaron a través de una serie de técnicas experimentales como: fisisorción de N_2 , difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos, reducción a temperatura programada, desorción de amoniaco a temperatura programada, espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución. Por último, se realizaron pruebas de comportamiento catalítico en la reacción de HDS de dibenzotiofeno dando como resultado un mejoramiento de la actividad catalítica, siendo el óptimo el material con relación molar $\text{Si}/\text{Al} = 60$, alcanzando un 100% de conversión de DBT. Se observó también una relación entre la cantidad de aluminio en el soporte y la selectividad del catalizador, siendo la ruta de hidrogenación la favorecida mientras se aumentó el contenido de Al. Por otra parte, las características texturales de los materiales Al-MCM-41 se vieron modificadas, para un contenido alto de aluminio se afectó la



periodicidad del material MCM-41 reduciendo el área específica, la forma y diámetro de los poros. Finalmente se logró aumentar la interacción metal-soporte en presencia del aluminio, la condición necesaria para una mejor dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas de Mo y Ni.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el petróleo es el recurso no renovable más importante que existe y esto se debe a que de él se pueden obtener cientos de productos que son utilizados en la vida diaria. Algunos ejemplos de estos productos son las fibras sintéticas utilizadas para la industria textil; aditivos usados en alimentos enlatados, gelatinas, embutidos y harinas en la industria de los alimentos; en fármacos y equipo médico en la industria médica y farmacéutica [1]; plásticos, resinas y hules en la industria automotriz y de la construcción; fertilizantes, insecticidas y herbicidas en la agricultura, etc. Sin embargo el principal uso que se le da al petróleo es para la obtención de combustibles y producción de la energía que requieren los automóviles, trailers, aviones, barcos, etc. [2]

Por lo general, el petróleo tal y como se extrae de los pozos no sirve como energético ya que requiere de altas temperaturas para arder. Para poder aprovecharlo como energético es necesario separarlo en diferentes fracciones y obtener de él los combustibles que conocemos como el diesel, gasolina, turbosina, gasóleo ligero y gasóleo pesado.

La industria petrolera comenzó en 1846 con el geólogo Canadiense Abraham Gesner quien utilizó queroseno como combustible para las lámparas de aceite que en ese entonces utilizaban aceite de ballena. El queroseno resultaba ser mucho más barato que el aceite de ballena y no tardó mucho en sustituirlo. Pocos años después, en 1859 Edwin L. Drake perforó el primer pozo petrolero en Estados Unidos, logrando extraer veinticinco barriles por día [3]. Posteriormente se fueron encontrando diferentes utilidades para el petróleo, pero no fue hasta principios del siglo XX que éste se potencializó como recurso energético en los motores de combustión interna con la aparición de los primeros automóviles. Actualmente en México, se estima que existen alrededor de 43 millones de vehículos (automóviles, camiones de pasajeros, camiones y camionetas de carga y motocicletas) y que año con año la cantidad de vehículos en circulación aumenta y a su vez, la demanda de combustible (figura 1) [4, 5].



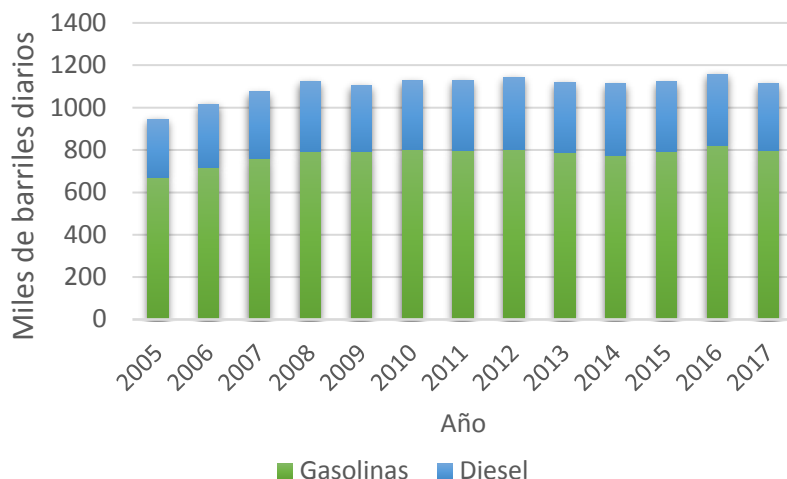


Figura 1. Demanda de combustible en el autotransporte en México.

El petróleo crudo es una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, de compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede variar el número de átomos de carbono en los componentes de 1 hasta más de 50 y es necesario separarlas para su mayor aprovechamiento. En cualquier planta de refinación de petróleo, el primer paso es la separación del crudo por el proceso de destilación [6].

Frecuentemente en la refinación del petróleo no es necesario obtener compuestos puros, ya que una mezcla de compuestos similares tendrá el mismo resultado. Los aceites lubricantes son una mezcla de compuestos de alto peso molecular, todos ellos apropiados como lubricantes; la gasolina de igual manera está conformada por cierto número de compuestos volátiles. Cuando se habla de estos productos en el proceso de refinación se les llaman fracciones o cortes [7]. Los rendimientos de estos productos varían considerablemente y dependen de donde provenga la fuente de alimentación. En muchas ocasiones incluso, un petróleo de una misma región puede variar en sus características de una forma considerable. Por esta razón, es importante caracterizar al petróleo y sus fracciones.

Una forma muy aceptable en la industria petrolera es clasificar al petróleo por sus grados API. Según sus grados API, al crudo se le ha clasificado desde el llamado “extrapesado” con compuestos de alto peso molecular y densidad superior a la del agua hasta el “superligero” (tabla 1) [8].



Tabla 1. Clasificación del crudo por su densidad y °API.

<i>Tipo de crudo</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Grados API</i>
<i>Extrapesado</i>	<i>>1.0</i>	<i><10</i>
<i>Pesado</i>	<i>1.0 – 0.92</i>	<i>10 – 22.3</i>
<i>Mediano</i>	<i>0.92 – 0.87</i>	<i>22.3 – 31.1</i>
<i>Ligero</i>	<i>0.87 – 0.83</i>	<i>31.1 – 39</i>
<i>Superligero</i>	<i>>0.83</i>	<i>>39</i>

México produce tres tipos de petróleo crudo: el pesado también conocido como “Maya”, constituye el 53% de la producción, el ligero conocido como “Istmo” que constituyen 35% y el superligero como “Olmeca” que finalmente constituye el 12% (figura 2) [9]. En la tabla 2 se mencionan los grados API y el % de azufre que contienen cada uno de estos crudos [10-12].

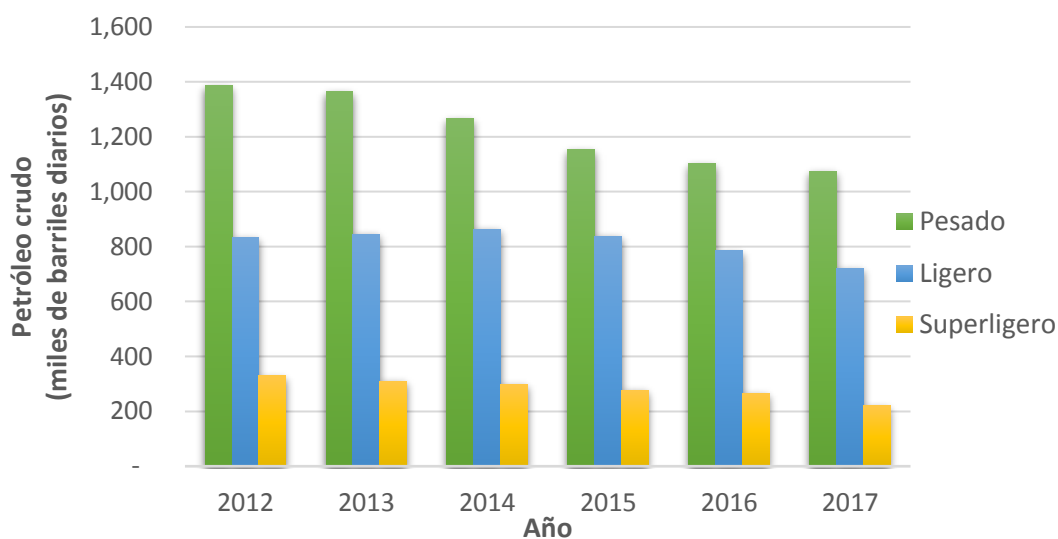


Figura 2. Producción de hidrocarburos en México.

Tabla 2. Características de crudos mexicanos.

<i>Crudo</i>	<i>Gravedad (°API)</i>	<i>Azufre (% peso)</i>
Maya (pesado)	21 - 22	3.4
Istmo (ligero)	32 - 33	1.8
Olmeca (superligero)	39	0.73 - 0.95

En los últimos años, en México y en distintas partes del mundo existe una disminución en los volúmenes de extracción de crudo (figura 2). Esto se debe a diferentes problemas y a varios factores; malas administraciones, decisiones políticas, condiciones en el mercado internacional de petróleo, pero principalmente por el agotamiento de los diferentes yacimientos de petróleo alrededor del mundo. Un ejemplo de esto es el mayor yacimiento de petróleo en México, “Cantarell”, que ha sido el origen de importantes volúmenes de hidrocarburos y que a partir del año 2004 inició su proceso de declinación [13]. Es por esta razón que para cubrir la gran demanda de combustibles en México (figura 1) y en el mundo, existe un amplio interés por aprovechar las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados [14].

Los crudos pesados están conformados por fracciones de compuestos de mayor tamaño y peso molecular que son de mayor dificultad para su eliminación, esto se debe a que en los crudos pesados y extrapesados es más frecuente encontrar diferentes tipos de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno [15].

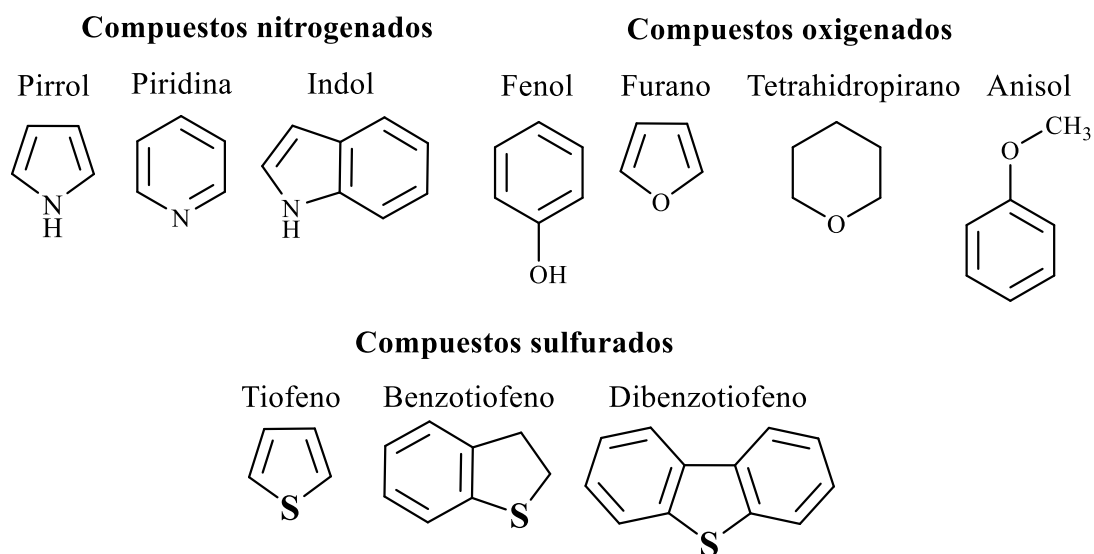


Figura 3. Compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno.

En la figura 3 se muestran algunos ejemplos de los compuestos de S, O y N que se pueden encontrar en las diferentes fracciones de petróleo. Comúnmente se utiliza la cromatografía de gases para poder identificar los diferentes componentes.

El nitrógeno, el oxígeno y el azufre son elementos que se encuentran de forma natural en el petróleo, pero es importante resaltar al azufre. El azufre es un elemento que se encuentra en abundancia en el petróleo crudo y en el gas natural, bajo la forma de sus principales derivados como son el ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros y polisulfuros [16]. Estos derivados de azufre se encuentran presentes en todas las fracciones de la destilación del crudo, esto significa que también se encuentran en los combustibles como el diesel y la gasolina. Cuando estos combustibles son oxidados durante la combustión, el azufre es emitido como SO_2 y SO_3 que generan la formación de ácidos minerales a partir de la reacción selectiva con el agua atmosférica para finalmente generar la lluvia ácida [17]. Aparte de esto, los SO_x generan graves problemas ambientales. Se ha demostrado una asociación entre los niveles de contaminantes en el aire a causa de la combustión del diesel, con diferentes problemas respiratorios [18]. Otros problemas también relacionados a causa de la presencia del azufre son la corrosión de las tuberías del transporte de derivados del petróleo, el envenenamiento de convertidores catalíticos que tienen como componente activo algunos metales nobles como platino y paladio.

Se han introducido nuevas regulaciones ambientales en muchos países alrededor del mundo [19], entre ellos México [20], para reducir el contenido de azufre en diesel a niveles ultra bajos (10-15 ppm) con la intención de reducir las emisiones nocivas y mejorar la calidad del aire (tabla 3). Las nuevas especificaciones sobre el contenido de azufre desde el punto de vista ambiental son buenas, pero cumplir con estas exigencias es un gran desafío operativo y económico para la industria de la refinación del petróleo [21-24].

Tabla 3. Límites permisibles del contenido de azufre en el diesel.

<i>País</i>	<i>Nivel permisible de S (ppmp)</i>	<i>Año de implementación</i>
Brasil	50	2009
Chile	50	2010
México	15	2009
E.U.A.	15	2006
China	50	2012
Australia	10	2009
Rusia	50	2010

Por lo antes mencionado, es necesario someter todas las fracciones a nuevos procesos económicamente rentables por los cuales se pueda remover azufre. La adsorción selectiva y la oxidación desulfurativa son algunas de las alternativas para la remoción del azufre. Sin embargo, por medio de estos métodos no se ha logrado cubrir la demanda de diesel y gasolinas. Por lo que los procesos de hidrotreatmento (HDT) constituyen las tecnologías más usadas para la remoción de azufre en combustibles, en particular, la hidrodesulfuración (HDS) donde la catálisis juega un papel importante [25].

El proceso de HDT fue desarrollado en los años 1920 en Alemania para la hidrogenación de gas y sus derivados. En la actualidad, el HDT es uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria del petróleo y la HDS de fracciones de petróleo es de relevancia en la producción de combustibles limpios. Los primeros catalizadores que se emplearon en la HDS fueron monometálicos, pero en la actualidad se utilizan catalizadores bimetálicos, tradicionalmente se han usado catalizadores de molibdeno (Mo) o tungsteno (W), promovidos por níquel (Ni) o cobalto (Co), soportados en γ -alúmina [26]. Estos catalizadores presentan una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos como el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofenos no refractarios. Sin embargo, su actividad es muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios [27].

Para lograr obtener diesel de ultra bajo contenido de azufre se requieren condiciones más severas de operación, como, por ejemplo, aumentando la presión de hidrógeno en el sistema de reacción, aumentando el volumen de catalizador o el tamaño de los reactores industriales, sin embargo, estos procedimientos son muy costosos [28]. Por lo que el esfuerzo de las investigaciones en hidrotreatmento están enfocadas en el desarrollo de sistemas catalíticos más activos a los convencionales utilizados en la industria.

Las investigaciones en el desarrollo de nuevos catalizadores se enfocan de diferentes maneras: modificando la fase activa y/o al promotor; modificando al soporte o el estudio y desarrollo de nuevos soportes, así como también, nuevos aditivos a catalizadores convencionales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE PETRÓLEO

El petróleo proviene del latín *petroleum* y significa “aceite de piedra” es una mezcla compleja de hidrocarburos que incluyen en sus moléculas pequeñas proporciones de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como algunos metales como vanadio, níquel y hierro. Estos hidrocarburos se pueden clasificar en: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, los cuales se diferencian entre sí, por su tamaño y estructura (figura 4)[29].

- Las parafinas: Son hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada.
- Las olefinas: Son aquellos hidrocarburos insaturados que en su estructura contienen uno o más pares de átomos de carbono unidos por un enlace doble.
- Los naftenos: Son hidrocarburos saturados que en su estructura contienen uno o más compuestos cíclicos, como el ciclohexano o metilciclohexano.
- Los aromáticos: Son hidrocarburos que contienen uno o más núcleos aromáticos tales como sistemas de anillos de benceno y naftaleno [15].

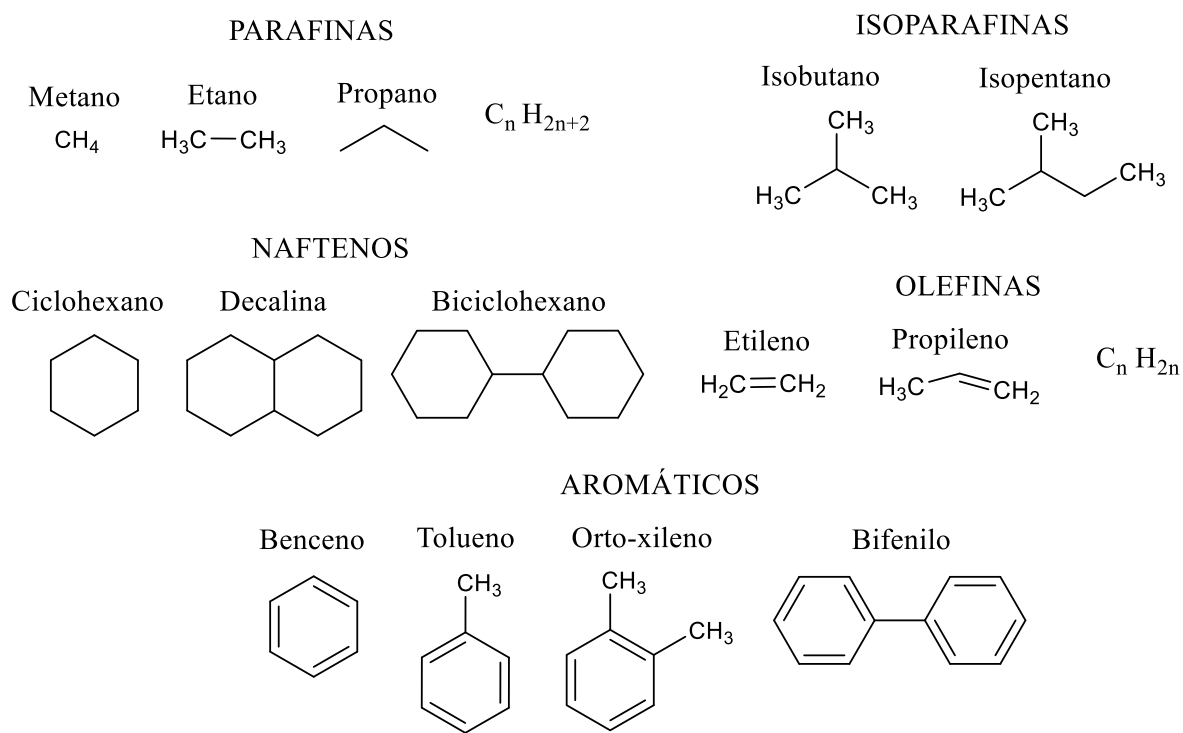


Figura 4. Tipos de hidrocarburos contenidos en el petróleo.

A pesar de que no existe ningún petróleo en el mundo con las mismas características físicas y las mismas concentraciones de productos se puede decir que su composición elemental es uniforme (tabla 4) [15].

Tabla 4. Composición elemental del petróleo [15].

<i>Elemento</i>	<i>% peso</i>
Carbono	83.0 – 87.0%
Hidrógeno	10.0 – 14.0%
Nitrógeno	0.1 – 2.0%
Oxígeno	0.05 – 1.5%
Azufre	0.05 – 6.0%
Metales (Ni, Va, Cu)	~0.1%

Es de amplio interés el aprovechamiento de los crudos pesados, que generalmente contienen grandes cantidades de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno (figura 3). El azufre es el heteroátomo más importante en el petróleo y el contenido de azufre es un factor que afecta directamente su valor y precio en el mercado, por todos los problemas que genera al ambiente y su refinación, ésta es una de las razones por lo cual es importante caracterizar el petróleo, aunque no la única.

Varias características y parámetros del petróleo son requeridos, ya que, son importantes para el diseño y la operación de las plantas de refinación. Propiedades físicas y termodinámicas de los fluidos son calculadas a través de ecuaciones de estado o correlaciones tales como sus temperaturas y presiones críticas, pesos moleculares, etc. Para varios componentes puros de hidrocarburos, estos valores ya se conocen y son reportados en diferentes fuentes, pero si es un sistema multicomponente como, por ejemplo, una fracción de petróleo es necesario calcular sus propiedades pseudocríticas a través de su composición. Reportes de laboratorio generalmente contiene ciertas propiedades medidas, como la curva de destilación, grados API (por sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*) o la gravedad específica (SG). En algunos casos, se reporta también la viscosidad a una



determinada temperatura, el porcentaje de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos [30, 31].

Al petróleo crudo es necesario refinarlo y obtener productos de mucho mayor valor. El proceso de refinación básicamente se puede describir en tres etapas: (1) la separación, (2) la conversión, y (3) el tratamiento. La separación es un proceso físico, donde diferentes componentes de interés son removidos de alguna mezcla por medio de diferentes técnicas. El proceso de separación más importante es la destilación, donde los componentes son separados por sus diferentes puntos de ebullición. La conversión consiste en la transformación de algún tipo de hidrocarburo de bajo valor en algún otro de mucho mayor valor, como, por ejemplo, el crackeo catalítico, donde se rompen las moléculas de hidrocarburos de cadenas largas para formar hidrocarburos de cadenas cortas. Otros tipos de reacciones que se llevan a cabo es la de isomerización o alquilación [2]. Finalmente, el tratamiento es la purificación de los diferentes cortes por procesos tales como la desulfuración, para remover contaminantes o impurezas.

En una planta de refinación, el petróleo crudo entra en una columna de destilación atmosférica, donde los componentes son separados de acuerdo con sus puntos de ebullición. En el crudo existen una gran variedad de hidrocarburos y cada uno cuenta con un punto de ebullición diferente. Por ejemplo, desde el metano, con punto de ebullición de -160°C hasta de componentes más pesados con puntos de ebullición superiores a los 600°C . Para tener un mejor rendimiento, las fracciones más pesadas son enviadas a una columna de destilación a vacío, en esta columna la presión de operación está en un rango de entre 0.066 – 0.133 Bar donde disminuyen los puntos de ebullición a temperaturas más bajas. Por otra parte, a pesar de esto, es muy complicado obtener de esta separación componentes puros. Se obtienen mezclas de componentes muy parecidas llamadas fracciones o cortes de petróleo. Estas fracciones no son más que mezclas de un limitado número de hidrocarburos con similares puntos de ebullición.

En la tabla 5 se describen de forma general el número de carbonos que contienen las diferentes fracciones de petróleo y sus rangos de puntos de ebullición [2, 30].



Tabla 5. Características de las fracciones de petróleo.

<i>Fracción</i>	<i>Núm. de átomos de C por molécula</i>	<i>Rango aproximado de temp. de ebullición (°C)</i>
Gas incondensable	$C_1 - C_4$	<20
Éter de petróleo	$C_5 - C_7$	20 - 80
Gasolina	$C_5 - C_{12}$	35 - 220
Querosina	$C_{12} - C_{16}$	200 - 315
Gasóleo ligero	$C_{15} - C_{18}$	250 - 375
Gasóleo pesado	$C_{18} - C_{28}$	315 - 425
Lubricantes	$>C_{25}$	>400
Cera	$C_{18} - C_{36}$	315 - 500
Asfaltos	$>C_{39}$	---

Cada petróleo crudo es diferente, pero en general cada planta de refinación es parecida en su diseño y configuración. Cuentan con torres de destilación, una atmosférica y otra a vacío; columnas de absorción, reactores catalíticos para el hidrotratamiento, isomerización, reformación, hidrocraqueo y desintegración catalítica; separadores, bombas, compresores, calentadores, condensadores, intercambiadores de calor, mezcladores, válvulas, unidades de control, etc. De todo lo que conlleva la refinación del petróleo, como se ha visto en las secciones anteriores, es importante resaltar el hidrotratamiento, este proceso es de vital importancia para el cumplimiento en la obtención de combustibles más limpios y de alto valor agregado.

En la figura 5 se muestra de forma esquemática el diseño de una refinería de petróleo, mostrando de manera sencilla cada parte del proceso, sus productos principales y algunos usos.

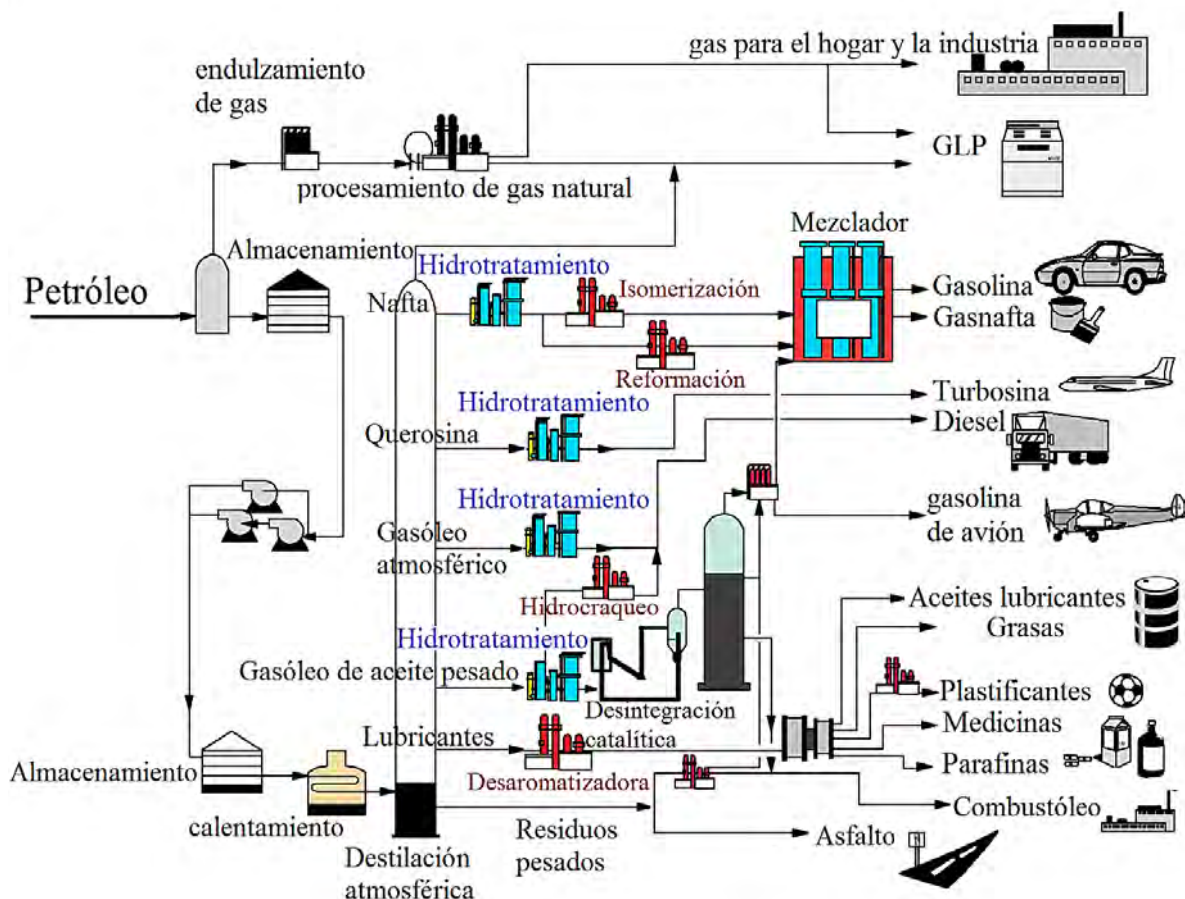


Figura 5. Proceso del refinado del petróleo.

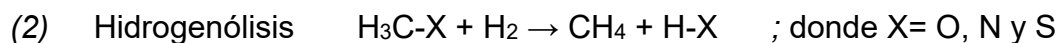
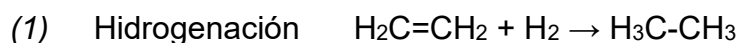
2.2 HIDROTRATAMIENTO

Con el aumento constante en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros el hidrot ratamiento es uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, el cual consiste en la adición de H_2 en presencia de un catalizador para inducir la reacción de hidrogenación o hidrogenólisis, con la finalidad de saturar los compuestos aromáticos y remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos derivados son altamente perjudiciales para el medio ambiente.

En la hidrogenación se adiciona hidrógeno a un enlace no saturado, en otras palabras, es un método general para convertir un doble enlace carbono-carbono en uno simple, en todo tipo de compuestos. Convertir un alqueno en un alcano, un alcohol no saturado en uno saturado, etc. Por otra parte, la hidrogenólisis es la



ruptura de un compuesto por medio del hidrógeno. Este tratamiento esencialmente busca eliminar nitrógeno, oxígeno y azufre en forma de amoníaco, agua y sulfuro de hidrógeno [15, 32-34].



Los procesos de HDT se subdividen en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o los elementos a remover [35].

2.3 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

La HDS es un proceso que se utiliza en las refinerías para eliminar el azufre de las diferentes fracciones del petróleo. Generalmente, se lleva a cabo en una atmósfera de H_2 , un catalizador sólido, a condiciones de temperatura entre los 290 y 455 °C, y una presión entre 10 y hasta 200 atm [36].

En la figura 6 se presenta un esquema del proceso de HDS, el cual consiste en la mezcla de una corriente de H_2 con la alimentación (fracción de petróleo correspondiente), esta mezcla es precalentada por el efluente del reactor por medio de un intercambiador de calor, la corriente continua al horno de calentamiento y después es enviada al reactor catalítico, donde se lleva a cabo la remoción del azufre. Después de pasar por el reactor, el efluente se enfría con la alimentación, y pasa a un separador de alta presión, donde se separa el gas compuesto de H_2 remanente y H_2S , posteriormente esta mezcla de gases pasa a un absorbedor, donde se separa el H_2S y el H_2 se recircula.

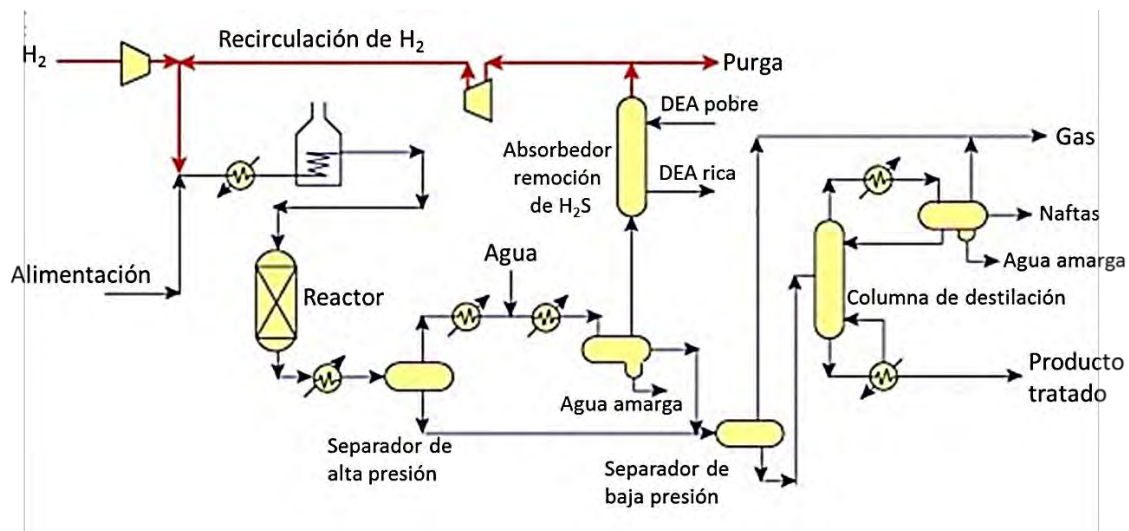


Figura 6. Esquema general del proceso de HDS [37].

Cada fracción de petróleo contiene una mezcla compleja de una gran variedad de compuestos de azufre con diferentes reactividades. Para mejorar la HDS y producir combustibles de ultra bajo contenido de azufre es necesario conocer: el tipo de compuestos de azufre, las reactividades de dichos compuestos, las rutas de reacción, la cinética y el mecanismo de la HDS; los efectos de inhibición también son muy importantes.

2.3.1 Compuestos de azufre

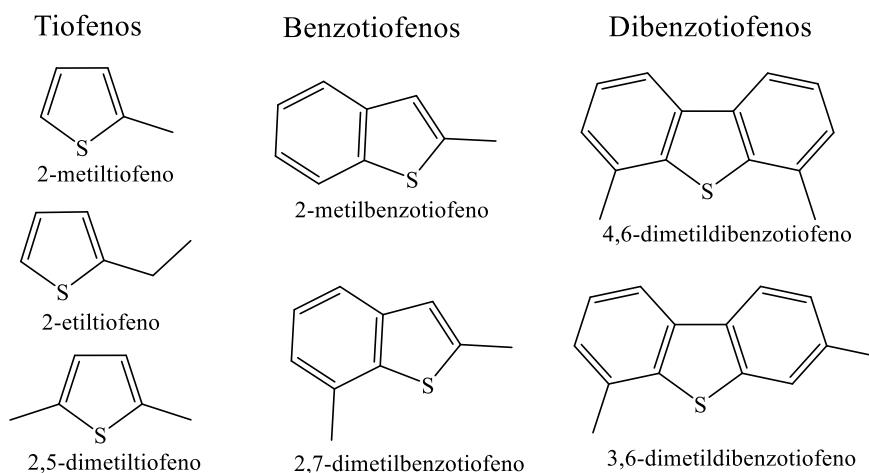


Figura 7. Tipos de compuestos de azufre.

El azufre se encuentra presente en una gran variedad de especies químicas. Estos compuestos son causantes de diferentes problemas ambientales y deben ser

retirados de las diferentes fracciones de petróleo. Los compuestos de azufre típicos que se encuentran en el petróleo son: mercaptanos (R-S-H), sulfuros (R-S-R'), polisulfuros (R-S-S-R'), donde R y R' son grupos alquilo y diferentes compuestos tiofénicos aromáticos figura 7 [16].

Con el gran número de especies químicas presentes en una corriente de petróleo, no es una tarea fácil analizar los diferentes compuestos de azufre que se encuentren presentes. Desde los años 1960 se han desarrollado diferentes métodos para el análisis y la identificación de los diferentes componentes del crudo, la cromatografía de gases, espectroscopía de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas de alta resolución son algunos ejemplos de estas técnicas, pero a pesar de todos estos avances solamente se han podido identificar ciertas fracciones. Por ejemplo, el gasóleo ligero de Kuwait se analizó y se identificó un gran número de componentes de azufre los cuales se clasificaron en dos grupos. En el primer grupo se incluyeron a los benzotiofenos (BTs) con sustituyentes alquilo de 1 a 7 átomos de carbono (C_n), y en el segundo grupo se incluyeron a los dibenzotiofenos (DBTs) con sustituyentes alquilo de 1 a 5 átomos de carbono (figura 7). Las distribuciones de los alquil-benzotiofenos (C_n -BTs) y de los alquil-dibenzotiofenos (C_n -DBTs) dependen de sus respectivos puntos de ebullición. En las fracciones cuyos puntos de ebullición son menores a 300 °C, los C_n -BTs se encuentran mayormente concentrados, mientras que los C_n -DBTs están en fracciones cuyos puntos de ebullición están por encima de los 300 °C [38].

Los sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos están presentes en los diferentes tipos de crudos, aunque no en igual concentración. La distribución de estos compuestos en las diferentes fracciones es diferente y depende principalmente del origen del crudo [21].

2.3.2 Reactividad de los compuestos de azufre

Se han realizado diferentes estudios que demuestran que la reactividad relativa de los compuestos de azufre como, por ejemplo, los tiofenos, varía en función de

sus puntos de ebullición y la facilidad para remover al azufre de estos componentes también se relaciona con su tamaño y estructura de las moléculas [21, 28, 39].

La HDS de los BTs y sus derivados alquilo es más rápida y sencilla de realizar en comparación a los DBTs. En otras palabras, la reactividad de los compuestos de azufre con 1 a 3 anillos decrece con el aumento del sistema conjugado de la molécula, de estos tres los tiofenos son los más reactivos, después los benzotiofenos y al final y los menos reactivos, los dibenzotiofenos [27]. En la figura 8 se muestra la relación que existe entre el tamaño de las moléculas y su dificultad en la remoción del azufre con la reactividad de los compuestos de azufre que comúnmente se encuentran en la gasolina, en el combustible para avión y el diesel [40].

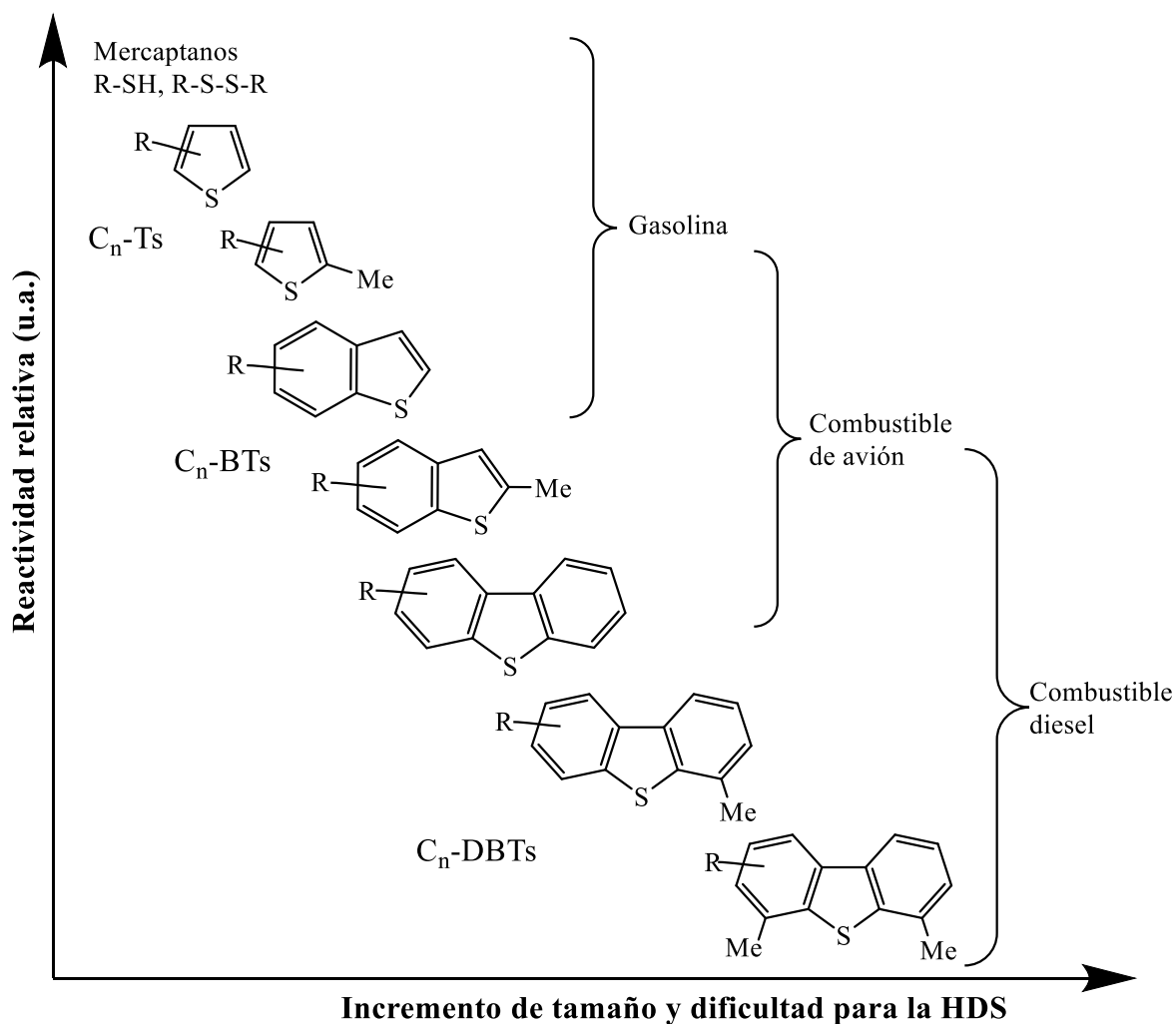


Figura 8. Reactividad relativa de los compuestos de azufre para la HDS [40].

Debido a la baja reactividad de estos compuestos se requieren de catalizadores más eficientes ya que los empleados actualmente sólo cubren una quinta parte de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales y son susceptibles a la degradación térmica, química, mecánica, envenenamiento catalítico debido a la adsorción de algún metal o deposición de coque en el sitio activo, lo que conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo [41, 42].

2.3.3 Mecanismo y cinética de reacción de la HDS del DBT

La reacción de HDS del DBT a la fecha es bien conocido que ocurre por medio de dos rutas principales: la ruta de desulfuración directa (DSD) y la ruta de hidrogenación (HID). En la ruta de DSD se lleva a cabo la remoción del átomo de azufre de forma directa (hidrogenólisis) con la ruptura del enlace C-S produciendo bifenilo (BF) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), posteriormente se hidrogena uno de los anillos bencénicos del bifenilo (hidrogenación) para formar ciclohexilbenceno (CHB). En la ruta de HID, como primer paso se hidrogena uno de los anillos bencénicos produciendo tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y como segundo paso se desulfura el THDBT produciendo CHB y H_2S . Por último el CHB se transforma en dicitclohexano (DCH), aunque este paso es muy lento [27, 43]. En la figura 9 se muestra el mecanismo de reacción del DBT propuesto por Houalla et al. [44] con la formación de cada producto de cada ruta incluyendo la eliminación de H_2S e incluyendo las constantes de rapidez (k_1 , k_2 , k_3 y k_4).

Como se muestra en la figura 9 la HDS del dibenzotiofeno (DBT) se lleva a cabo por medio de dos rutas las cuales dan como resultado la producción principalmente de cuatro componentes: tetrahidrodibenzotiofeno, como producto intermediario, bifenilo, ciclohexilbenceno y dicitclohexilo como productos finales. Por lo que el mecanismo de reacción del DBT se considera como una red de reacciones secuenciales y paralelas, donde es importante conocer el comportamiento cinético para su evaluación catalítica y selectividad del catalizador. Para el estudio cinético de esta reacción, es aceptado que ésta se considere como una reacción de pseudo-primer orden, ya que la concentración del H_2 se encuentra en gran exceso y al término de la reacción, esta concentración no cambia considerablemente [45].

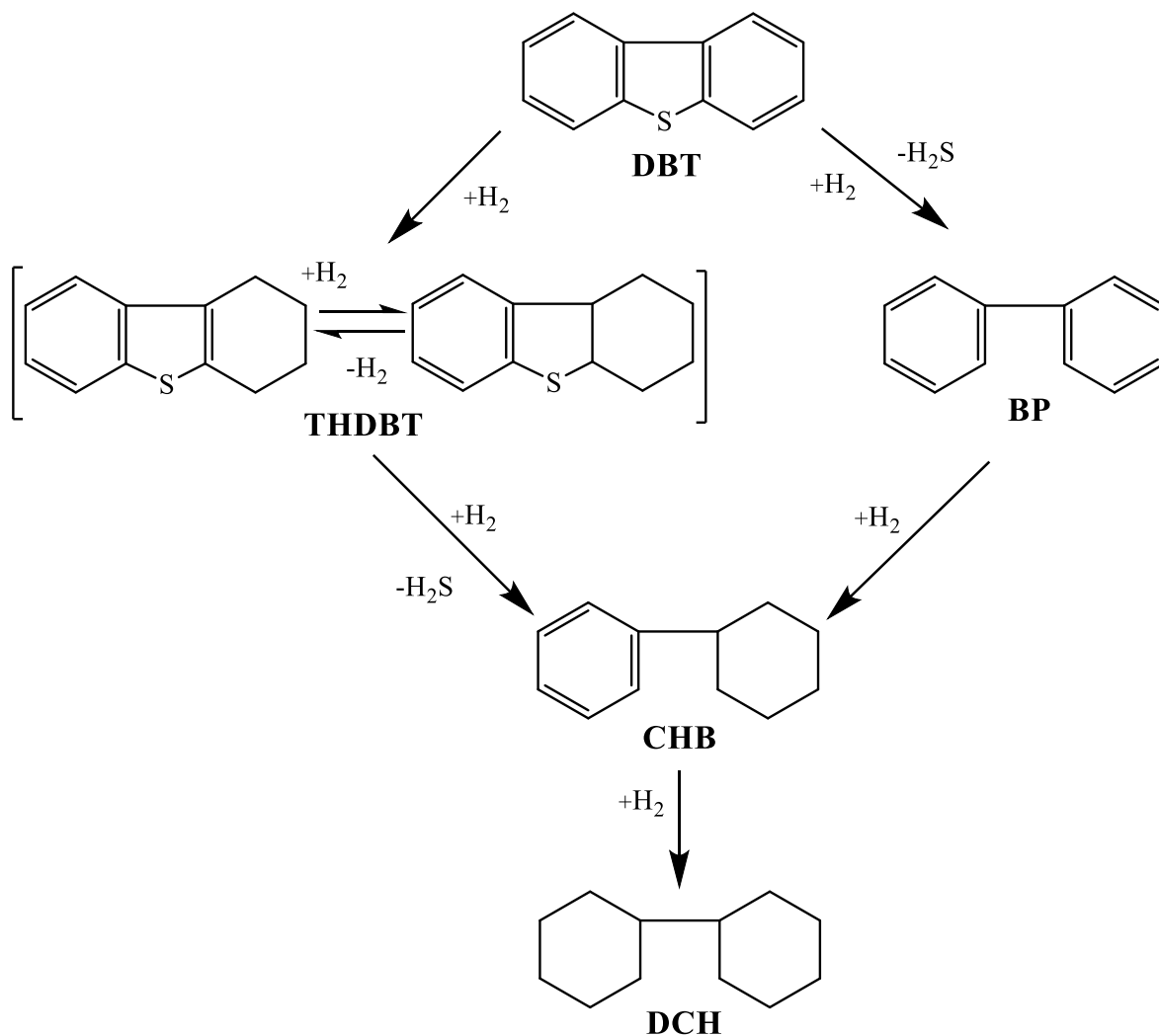


Figura 9. Mecanismo de reacción de HDS del DBT, donde: dibenzotiofeno (DBT), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitlohexano (DCH) [44].

A conversiones de DBT menores a 50%, el DCH generalmente no se observa con los productos por lo que se puede simplificar el mecanismo considerando solamente cuatro reacciones (sin tomar en cuenta la transformación de CHB a DCH). Utilizando el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para reacciones de superficie empezando por el balance de masa para un reactor por lotes se determinan las ecuaciones para conocer el comportamiento de la tasa de desaparición del DBT, así como la aparición del intermediario THDBT y los productos CHB y BF.

Para simplificar las ecuaciones, referimos con la letra “A” para el DBT, la letra “B” para BF, “C” para THDBT y “D” para CHB como se muestra en la figura 10.

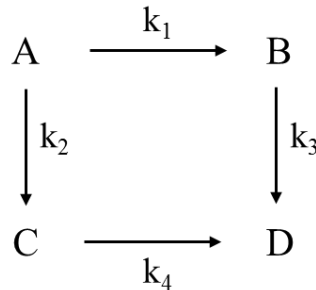


Figura 10. Esquema representativo del mecanismo de reacción del DBT, donde: A = DBT, B = BF, C = THDBT y D = CHB.

Planteando y resolviendo el balance de materia para un reactor por lotes se obtienen las siguientes ecuaciones para las concentraciones del DBT y sus productos, así como también la selectividad del catalizador [46, 47].

$$C_A = C_{A0} e^{-k_0 t} \quad (1)$$

$$C_B = \frac{C_{A0} k_1^*}{k_3^* - k_0} [exp^{(-k_0 t)} - exp^{(-k_3^* t)}] \quad (2)$$

$$C_C = \frac{C_{A0} k_2^*}{k_4^* - k_0} [exp^{(-k_0 t)} - exp^{(-k_4^* t)}] \quad (3)$$

$$Selectividad = \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} = \frac{k_1^*}{k_3^* - k_0} \left[\frac{exp^{-k_0 t} - exp^{-k_3^* t}}{e^{-k_0 t} - 1} \right] \quad (4)$$

Donde $k_0 = (k_1^* + k_2^*)$; C_A , C_B , C_C y C_D representan las concentraciones del DBT, BF, THDBT y CHB, respectivamente, y k_1^* , k_2^* , k_3^* y k_4^* las constantes de rapidez aparentes. Para más información revisar el Anexo B Desarrollo del modelo cinético.

2.3.4 Catalizadores para la HDS

En la actualidad, la catálisis juega un papel importante en el hidrotratamiento de las diferentes fracciones de petróleo con la purificación y remoción de los diferentes contaminantes como el azufre. En la industria de la refinación usualmente se utilizan catalizadores de molibdeno soportado en γ -alúmina promovidos por cobalto o níquel para el HDT, pero como se ha mencionado anteriormente, estos catalizadores no

tienen la suficiente actividad para remover el azufre de compuestos refractarios. Por lo que obtener los combustibles con ultra bajo contenido de S y cumplir con las normativas ambientales resulta ser una tarea complicada. Esto genera que los investigadores tengan que desarrollar nuevos catalizadores o probar nuevas alternativas para mejorar los catalizadores ya existentes. El desarrollo de los catalizadores en el mejoramiento del HDT ha sido posible gracias a un claro entendimiento de cada parte que los compone, la naturaleza de los sitios activos y su estructura, los efectos del soporte y sus características texturales, que al final tienen una influencia significativa en la actividad catalítica. Por esta razón, a continuación, se mencionarán algunos conceptos básicos y partes que conforman a un catalizador.

Un catalizador es una sustancia o material que participa en las reacciones químicas acelerando la transformación de reactivos a productos a través de una serie de pasos repetitivos, formando un ciclo catalítico, donde participa y se regenera a su estado original al final de dicho ciclo durante un tiempo de vida útil, sin modificar la termodinámica de la reacción [48].

Existen dos tipos de catalizadores: los catalizadores homogéneos donde básicamente el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, generalmente es una fase líquida o gaseosa; y los catalizadores heterogéneos donde se encuentran en diferentes fases, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa [49].

El ciclo catalítico para un catalizador heterogéneo, como se puede ver en la figura 11, consiste en los siguientes pasos:

- 1) Difusión de los reactivos a través de la capa límite que rodea al catalizador.
- 2) Difusión intraparticular de los reactivos en los poros a los sitios activos.
- 3) Adsorción de los reactivos sobre los sitios activos.
- 4) Reacción superficial
- 5) Desorción de los productos del sitio catalítico.
- 6) Difusión intraparticular de los productos a través de los poros del catalizador.
- 7) Difusión de los productos a través de la capa limite que rodea la partícula.

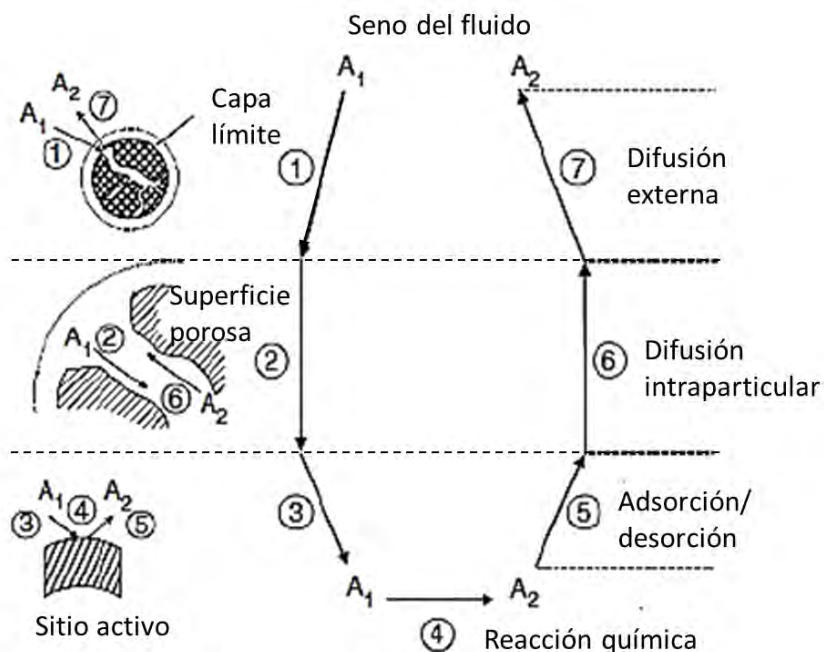


Figura 11. Pasos de una reacción catalítica heterogénea [50].

Cada paso se asocia con un estado de energía y todas las reacciones químicas tienen una barrera energética (E_a , energía de activación) que separa a los reactivos de los productos. Como se muestra en la figura 12, los catalizadores brindan múltiples ventajas: (i) proporcionan una ruta alternativa para la reacción, que es más compleja, pero energéticamente mucho más favorable, (ii) la energía de activación de una reacción con catalizador es menor a una sin catalizador, por lo tanto, la velocidad de reacción es mucho mayor, (iii) no modifican la termodinámica de la reacción, ya que no se modifica la constante de equilibrio debido a que la energía libre de Gibbs permanece igual para la reacción con catalizador y para la sin catalizador [41].

Para los procesos químicos los catalizadores de mayor interés deben de reunir varias propiedades dentro de las cuales, las más importantes son: la actividad, selectividad y estabilidad. La actividad se puede definir como la capacidad del catalizador de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la que se presente sin catalizador a las mismas condiciones de reacción. La selectividad se refiere al

aumento en la obtención de determinado producto teniendo un mejor rendimiento y la estabilidad se refiere al tiempo de vida útil del catalizador [51]

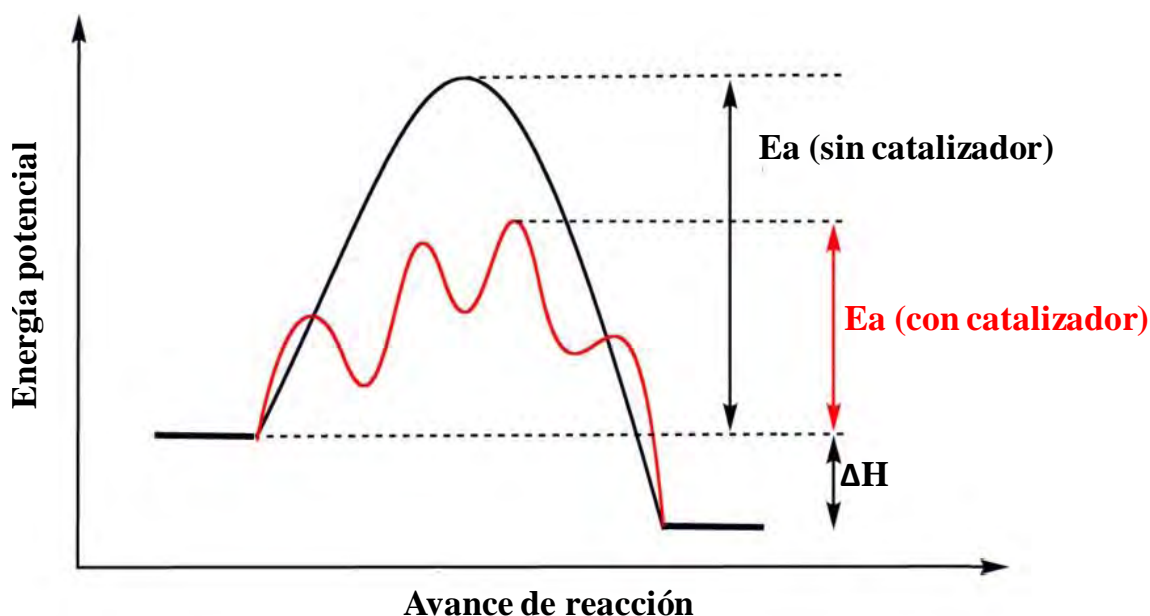


Figura 12. Diagrama de energía de una reacción heterogénea catalizada y sin catalizar.

Los catalizadores de hidrotratamiento se conforman de tres elementos: fase activa, promotor y soporte catalítico. Con el propósito de mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores se han realizado múltiples investigaciones, donde se ha observado que la habilidad hidrogenante de los catalizadores para la HDS depende fuertemente de estos tres elementos.

2.3.5 Fase activa

La fase activa es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase es una fase química que por su propia cuenta puede llevar a cabo la reacción química a determinadas condiciones y es debido a que se encuentra conformada por diferentes puntos llamados "sitios activos". Estos sitios activos son resultado de irregularidades de la superficie, bordes o grietas de cristales o átomos insaturados los cuales, para la HDS son nombrados como "vacancias".

Para los procesos de HDS la fase activa está conformada por cristales de sulfuros de metales de transición, debido a la capacidad de los orbitales "d" de dichos

metales a formar enlaces con los orbitales “p” del azufre. Se han realizado diferentes investigaciones para explicar la naturaleza de la fase activa de diferentes catalizadores. En la HDS, los sulfuros de metales de transición no soportados como son: Ru, Os, Ir, Pt y Pd, han demostrado muy buenos resultados para el DBT y otros compuestos de azufre, aunque por desventaja tienen un alto costo económico, lo que complica el uso de este tipo de materiales. Por otra parte, los sulfuros de Mo y W resultan ser una buena alternativa ya que no son tan costosos y son particularmente activos para la hidrodesulfuración, especialmente cuando son promovidos por Ni ó Co, como se puede ver en la figura 13 [52-55].

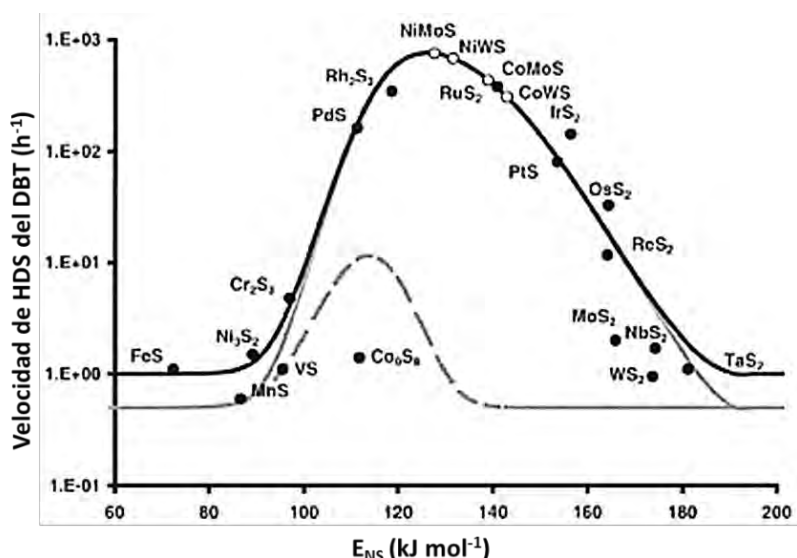


Figura 13. Curva de volcán de sulfuros de diferentes metales de transición para la HDS del DBT.

Para el caso de los catalizadores soportados los cristales de sulfuros de Mo ó W se depositan en la superficie del soporte catalítico en forma de “placas”. La estructura de los cristales de MoS₂ se conforma por una placa hexagonal de átomos de Mo intercalado entre dos placas de átomos de S formando “capas”, estas capas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals. Cada átomo de Mo se encuentra coordinado con seis átomos de S en forma de prisma trigonal (figura 14) [56]. Para tener información más detallada sobre la relación estructura-actividad es necesario conocer la morfología de dichos cristales.

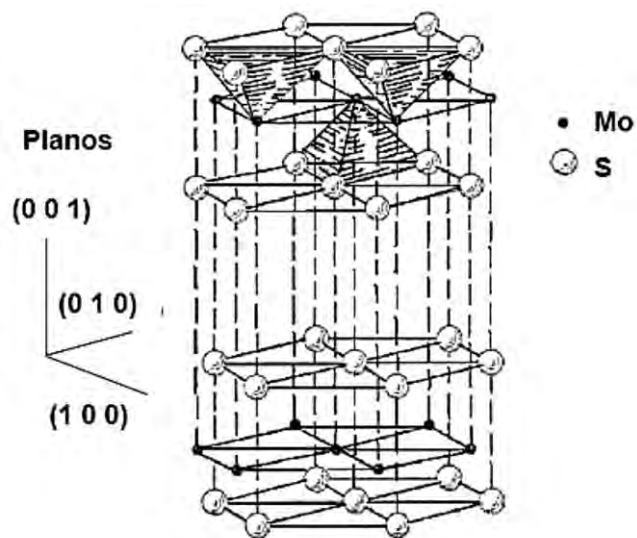


Figura 14. Estructura de la fase activa de MoS_2 [56].

Uno de los primeros modelos del catalizador sulfurado de Mo fue el modelo de la monocapa de S-Mo-S propuesto por Topsøe [57]. Esta capa es de forma hexagonal como se muestra en las figuras 14 y 15b. Por otra parte, este modelo ilustra dos tipos de bordes, el borde de molibdenos (figura 15c) y el borde de azufres (figura 15d), respectivamente. Aunque también la estructura de estos bordes es determinada por la energía de borde que es susceptible a la incorporación de un átomo, alguna adsorción, desorción o alguna otra influencia que pueda modificar la estructura del borde.

En condiciones muy estrictas y complicadas se ha logrado observar que las nanopartículas de MoS_2 forman un triángulo (figura 15) y en los bordes se localizan Mo; para que esto sea posible significa que la energía de borde del Mo (E_{Mo}) debe ser al menos dos veces mayor que la energía de borde del S (E_{S}) en dichas condiciones. A partir de esto, el triángulo puede truncarse en mayor o menor medida (figura 15b) debido a diferentes factores como la adsorción del hidrógeno durante la reacción de HDS, las condiciones por las cuales se lleva a cabo la sulfuración del catalizador o la incorporación de algún promotor [58, 59].

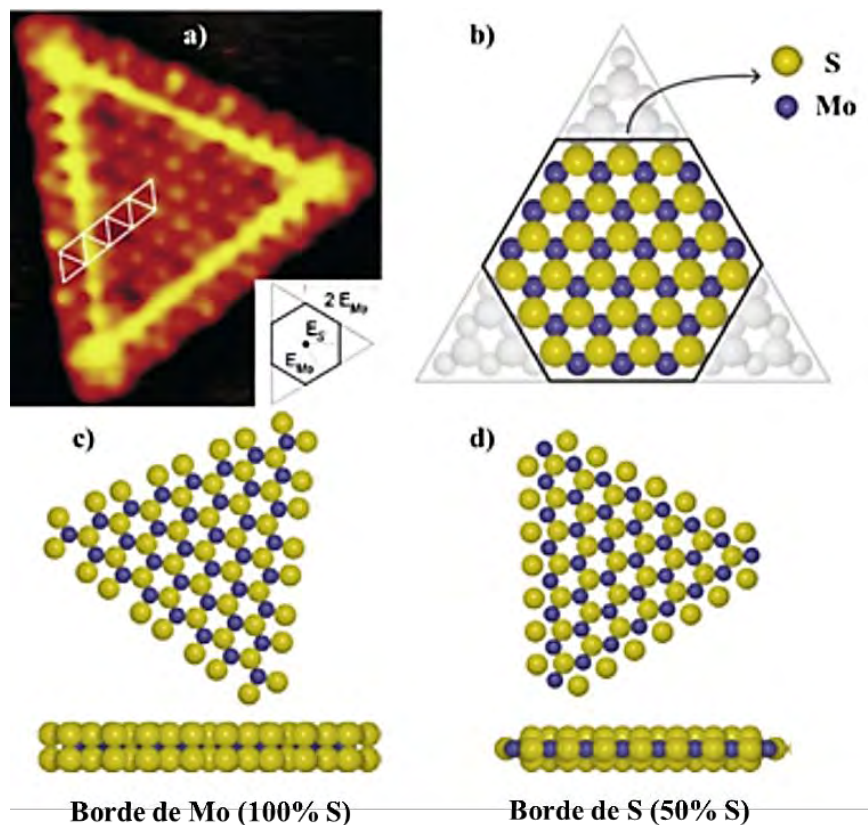


Figura 15. Morfología del MoS₂ [58].

A través de diferentes estudios se ha notado que la morfología de los cristales de MoS₂ afecta la actividad catalítica y selectividad cuando éstos son promovidos por Ni ó Co [60]. Por ejemplo, investigaciones proponen que si las capas de S-Mo-S se encuentran apiladas (multicapas o pilas) soportadas en Al₂O₃ dan partida a la hidrogenólisis mientras que en monocapas a la hidrogenación [61]. En otra investigación Vrinat et al. [62] reportan que para la HDS del tiofeno únicamente la capa superior de las pilas es catalíticamente activa. También, Massoth y Muralidhar [63] concluyen que son las esquinas de las pilas las catalíticamente activas para la HDS, mientras que el borde de la pila o plano “edge” resulta serlo para la hidrogenación (figura 18). Por otra parte, también Kasztelan et al. [64] concluyen que para la DSD y HID, ambas reacciones se llevan a cabo en el plano “edge”, mientras que el plano basal es inactivo (figura 16).

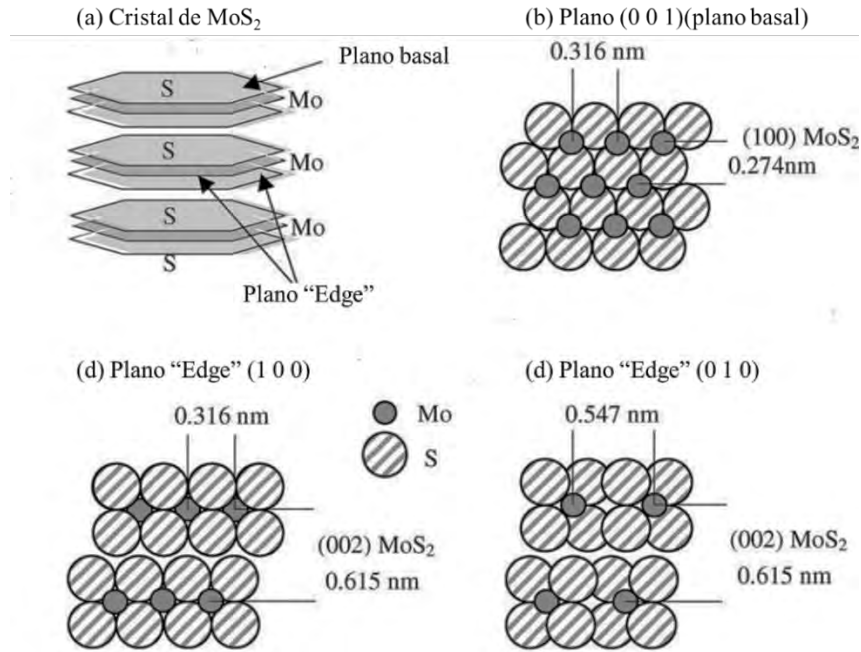


Figura 16. Estructura de los cristales de MoS₂: (a) estructura general, (b) plano (0 0 1), (c) plano (1 0 0), y (d) plano (0 1 0) [60].

De igual manera, el estudio llevado a cabo por F. Bataille et al. [65] postula que para poder llevar a cabo la reacción de HDS de cualquier compuesto de azufre deben existir al menos dos vacancias de azufre de las cuales dependerán si la HDS sigue la ruta de DSD o la ruta de HID. Los sitios donde se lleva a cabo el rompimiento del enlace C-S por hidrogenólisis (DSD) son vacancias asociadas con un S aniónico (figura 17a) mientras las que promueven la hidrogenación (HID) a una vacancia asociada a un grupo SH (figura 17b).

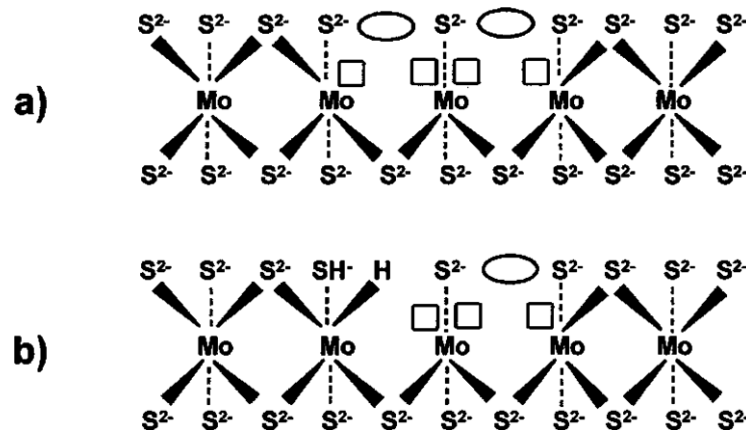


Figura 17. Sitios activos para (a) DSD y (b) HID [65].

Como se puede ver, son varias las teorías que existen sobre la relación que existe entre la morfología de las pilas de MoS_2 y la actividad catalítica aunque la más aceptada es la propuesta por Daage y Chianelli [66], el modelo "rim-edge" (figura 18), en el cual la hidrogenación del DBT a THDBT se lleva a cabo exclusivamente en las capas extremas de la pila (sitios "rim") y la desulfuración directa del DBT a BF se realiza en el sitio "edge".

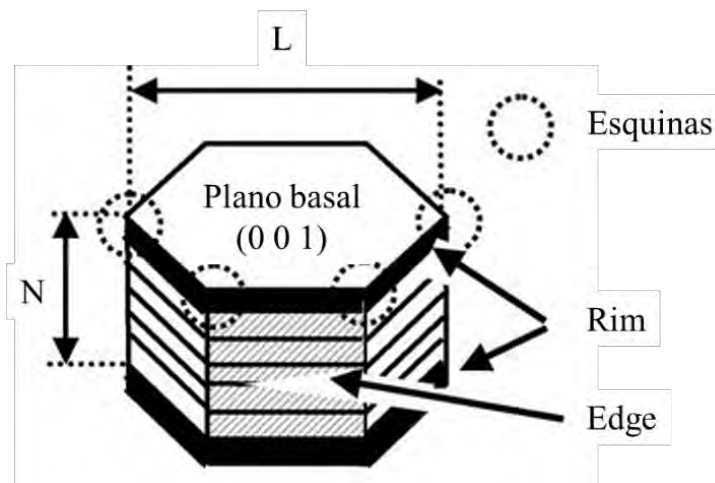


Figura 18. Modelo de "Rim-Edge" [66].

Resultados de diferentes pruebas catalíticas muestran que la morfología de los cristales de MoS_2 , en particular la relación entre el número de capas en el sulfuro y su longitud (N/L) (figura 18), afecta el comportamiento catalítico, independientemente de la presencia de promotores como el Ni o el Co, y la interacción electrónica de los cristales de MoS_2 con el soporte. Por esta razón es importante considerar la morfología de dichos cristales como un efecto importante sobre el comportamiento catalítico.

2.3.6 Promotor

Para las reacciones de HDS con los catalizadores de MoS_2 frecuentemente se usan promotores que provocan una mejora sustancial de la actividad catalítica y cambios en la selectividad entre las rutas de HID y DSD. Estos promotores generalmente son pequeñas cantidades de metales de transición principalmente del grupo VIII B. Como ejemplos del efecto del promotor en la selectividad, se ha observado que los catalizadores de Mo promovidos con Ni hidrogenan más que los

promovidos con Co. De igual forma, algunos aditivos como P, B y F [67, 68] o de metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.) aumentan la habilidad hidrogenante del catalizador [69-72].

Para conocer el efecto de los promotores tradicionales para la HDS (Co y Ni) se han llevado a cabo diferentes estudios y se han propuesto diferentes modelos. El modelo de fase Co-Mo-S (ó Ni-Mo-S) propuesto por Topsøe et al. [57, 73] es el más ampliamente aceptado en la actualidad.

El modelo de Co-Mo-S (ó Ni-Mo-S) propone que el promotor se ubica en los bordes de los nanocristales de MoS₂ en el mismo plano de los átomos de Mo preferentemente en el plano del borde de S (figura 19) [21, 52, 58].

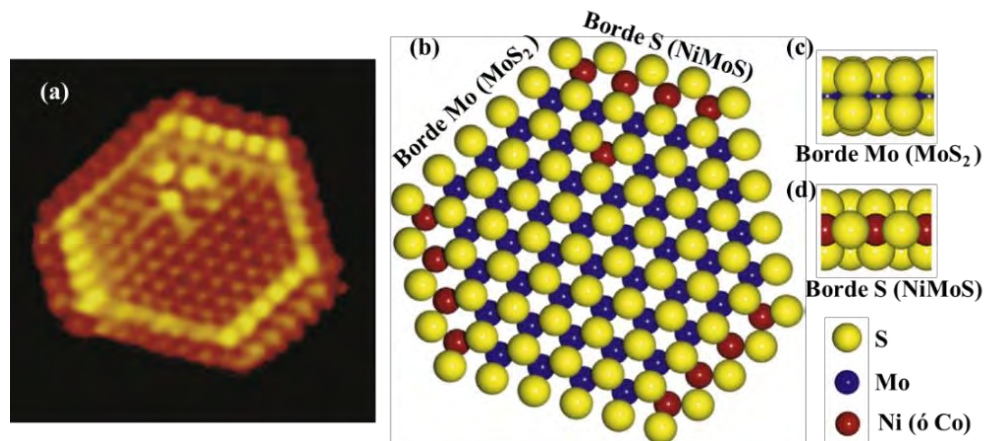


Figura 19. (a) Imagen de resolución atómica de un nanocristal de CoMoS; (b) esquema de un nanocristal de CoMoS (o NiMoS), plano (0 0 1); (c) borde de Mo, plano (1 0 0) y (d) borde de S.

En un estudio previo, el mismo Topsøe [74], explicando la naturaleza de la fase Co-Mo-S (ó Ni-Mo-S) soportada en γ -alúmina, detectó que el Co se encuentra localizado en el catalizador de tres formas diferentes: i) en una misma fase con el soporte (Al₂O₃), NiAl₂O₄ (CoAl₂O₄), ii) un cristal de sulfuro de cobalto (Co₉S₈) con poca actividad catalítica para la HDS y iii) el Co (ó Ni) formando parte en los cristales de MoS₂ (fase NiMoS ó CoMoS) como se puede observar en la figura 20.

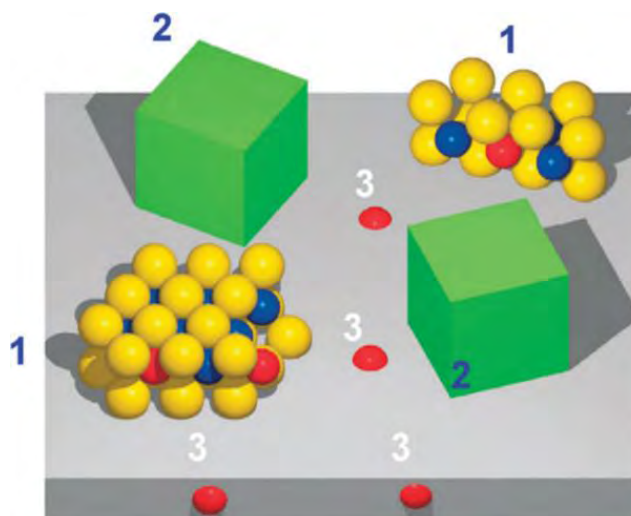


Figura 20. Fases del Co en el modelo CoMoS (ó NiMoS) en condiciones de reacción: (1) NiMoS, (2) Co_9S_8 y (3) Ni contenido en el soporte.

2.3.7 Soporte

En los procesos industriales, los catalizadores soportados juegan un papel muy importante debido a la facilidad para manejarlos, para cargarlos en el reactor y separarlos de la fase fluida. Del soporte catalítico las principales características son: i) una alta área específica, ii) una buena estabilidad térmica y iii) alta resistencia mecánica. Anteriormente se pensaba que los soportes sólo funcionaban como una base para colocar la fase activa, pero éste no es el caso. Para los procesos de hidrotratamiento los soportes más utilizados son: alúminas (preferentemente la γ -alúmina), SiO_2 (SBA-15, MCM-41, etc.), TiO_2 , zeolitas o mezclas sílice/alúmina.

Tradicionalmente la γ -alúmina debido a sus propiedades texturales, estructurales y bajo costo [75] se convirtió en el soporte preferido para los procesos de hidrotratamiento. Anteriormente se pensaba que la γ -alúmina era inerte y debido a diferentes estudios se ha notado que no es así, el promotor Ni reacciona con el soporte para formar NiAl_2O_4 y esto resulta ser desfavorable en la actividad del catalizador. Por otra parte, las nuevas normativas ambientales han generado que se busquen nuevas alternativas para el mejoramiento en la actividad de dichos catalizadores. Por este motivo diferentes investigaciones se han enfocado al desarrollo de nuevos soportes observando cómo sus características modifican la morfología de los cristales de la fase activa, la existencia de enlaces químicos con

el soporte, así como el papel de los sitios ácidos en el soporte. Así, por ejemplo, en los últimos años se han acumulado gran número de resultados encontrándose que entre los soportes más apropiados están la sílice mesoestructurada como el MCM-41 o el SBA-15 [76-78]. Además, también se han hecho estudios sobre soportes de óxidos mixtos buscando aprovechar determinadas características de cada uno de los diferentes elementos lo que deja una amplia posibilidad para desarrollar nuevos materiales.

Se han hecho diferentes estudios con respecto a los soportes ácidos para la hidrodesulfuración profunda con el propósito de aumentar la conversión de las moléculas menos reactivas (figura 8) [23]. Se hicieron intentos para aumentar la conversión de los DBTs haciendo estas moléculas más reactivas por medio de una desmetilación [79] o una isomerización [80], ya que estas reacciones son catalizadas por ácidos y, en consecuencia, se han llevado a cabo con catalizadores bifuncionales de metales sulfurados (MoS_2 , NiMoS ó CoMoS) soportados en alúmina con un componente ácido, sílice-alúmina o zeolita [76, 81-83]. Como resultado de dichos estudios, se observó que el catalizador CoMo soportado en zeolita fue mucho más eficiente que su homólogo en alúmina. Por otra parte, catalizadores de Mo no promovidos soportados en zeolita mostraron mayor actividad que el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la HDS del DBT y del 4, 6-DMDBT. Esto no se puede relacionar con la formación de un isómero del DBT o del 4, 6-DMDBT más reactivo. Esto puede atribuirse a una mejor dispersión del sulfuro de molibdeno sobre el soporte de zeolita que en la alúmina o a una mejora de las propiedades catalíticas de la fase de sulfuro cuando está cerca de los sitios ácidos, como se observó para el sulfuro de rutenio disperso en zeolitas, y relacionado con una deficiencia de electrones de las partículas de sulfuro en un ambiente ácido [84]. Tal efecto positivo de las propiedades ácidas de las zeolitas sobre las propiedades catalíticas de la fase de sulfuro también se mencionaron por Vissenberg et al. [85]. Para estos autores, este efecto no se explica únicamente por la dispersión, sino porque los protones desempeñan un papel activo dado que actúan como promotores al aumentar la deficiencia de electrones del sulfuro metálico.

De acuerdo a lo reportado por Hédoire et al. [86] para los catalizadores de MoS_2 soportados en zeolitas, con diferentes grados de acidez, las propiedades de hidrogenación varían en un amplio intervalo, es decir, 40 veces entre la actividad de los catalizadores en soportes no ácidos hasta los más ácidos. Estos datos demuestran que la acidez de Brönsted tiene una fuerte influencia en las propiedades catalíticas y electrónicas en la fase activa. Este hallazgo tiene importantes consecuencias para el diseño de catalizadores más activos en diversas reacciones de hidrotratamiento [87].

2.4 FAMILIA M41S

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados de sílice desarrollada por Beck et al. en *Mobil Research and Development Corporation* en 1992 dio como resultado una nueva familia de materiales, denominada M41S (figura 21), que se clasifican de acuerdo con el ordenamiento de los poros: MCM-41 con ordenamiento de poros hexagonal, MCM-48 con el arreglo de poros cúbico y MCM-50 con el arreglo meso-laminar [88, 89].

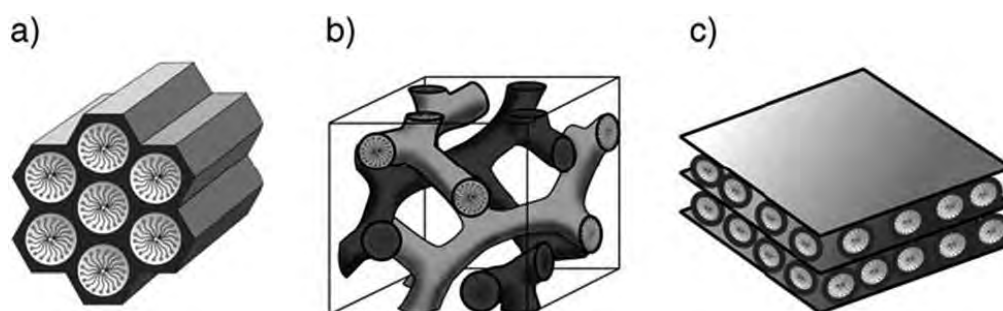


Figura 21. Familia M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 y (c) MCM-50 [90].

2.4.1 MCM-41

El primer miembro de la familia M41S es el MCM-41, este material posee un arreglo hexagonal de poros cilíndricos conocido también como estructura de panal de abejas. El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas es conocido como el método de “cristal líquido templante” (figura 22). En la síntesis del MCM-41 se utilizan surfactantes iónicos con cadenas hidrocarbonadas como agentes directores de la estructura. Estos surfactantes forman micelas, que después

forman “rodillos” o micelas cilíndricas. Al agregar una fuente inorgánica (silicato o aluminosilicato), ésta se hidroliza y se polimeriza alrededor de la micela. Las micelas se acercan para minimizar la energía del medio y formar la mesofase final. Por último, el material sintetizado se calcina para eliminar el surfactante orgánico. El arreglo entre el surfactante y los silicatos se debe a la interacción electrostática entre ellos. El tensoactivo se encuentra cargado positivamente mientras que los silicatos poseen carga negativa.

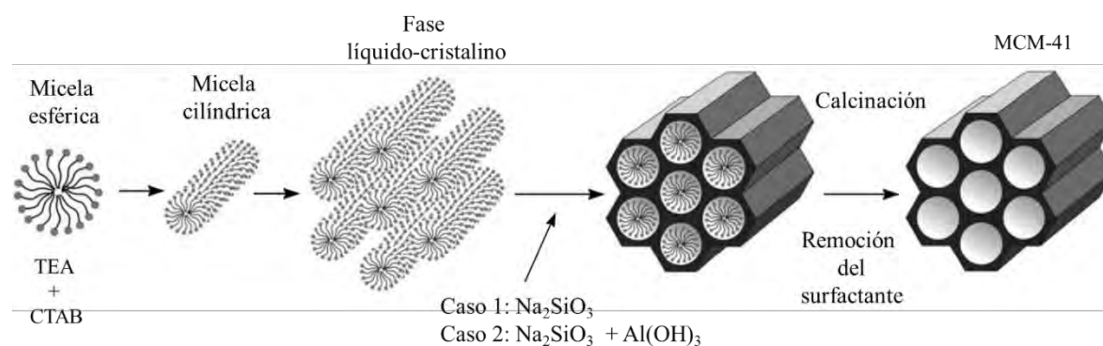


Figura 22. Mecanismo de formación del MCM-41 [89].

2.4.2 Modificación superficial del MCM-41

Los materiales de sílice mesoestructurados tipo MCM-41 como se ha mencionado en la sección 2.3.7 son buenos candidatos para los procesos de HDS debido a que poseen un área específica ($S_{\text{BET}} > 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de poro ($d_p > 3 \text{ nm}$ y volumen de poro ($V_p > 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) [78]; además de que sus propiedades fisicoquímicas pueden modificarse por la introducción de cationes en su estructura. Por ejemplo, la sustitución isomórfica del Si por el Al puede generar sitios ácidos Brönsted y Lewis [91-94]. Estos sitios ácidos de acuerdo con Park et al. [95] están relacionados con Al en coordinación tetraédrica para los sitios Brönsted y el Al en coordinación octaédrica para los sitios Lewis. Así mismo se ha comprobado que la incorporación de átomos de aluminio en el MCM-41 causa un deterioro en las características texturales del material y alguna pérdida en la periodicidad en el ordenamiento de los poros del MCM-41 [76].

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar una serie de catalizadores nanoestructurados NiMo soportados en MCM-41 modificados con diferentes contenidos de Al y estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar el material mesoporoso MCM-41 con diferentes contenidos de aluminio por el método de cristal líquido templante.
2. Preparar catalizadores NiMo soportados en materiales modificados con aluminio (Al-MCM-41) y de sílice pura (MCM-41) mesoestructurados.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores sintetizados.
4. Estudiar el comportamiento catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
5. Encontrar la relación entre las características del catalizador preparado y su desempeño catalítico (actividad y selectividad).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se sintetizó el soporte mesoporoso MCM-41 de sílice pura y modificado añadiendo diferentes contenidos de aluminio. Posteriormente se prepararon los catalizadores de Mo promovidos con Ni, se caracterizaron y evaluaron en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En este capítulo se describen los procedimientos experimentales realizados.

4.1 SÍNTESIS DEL MCM-41

La síntesis del MCM-41 de sílice (figura 22) se llevó a cabo por una metodología previamente establecida [77]. Se preparó un silicato de sodio a partir de una mezcla de NaOH y SiO₂ fumante (solución I). A la vez, se preparó una solución del surfactante disolviendo hidróxido de tetraetilamonio (TEA) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en medio acuoso (solución II). La solución I se añadió lentamente a la solución II a una temperatura de 60°C, se ajustó el pH a 9 con H₂SO₄ diluido para inducir la reacción de hidrólisis y, posteriormente, se dejó en añejamiento a presión autógena por 24 h a una temperatura de 104°C. Posteriormente, se filtró, secó y calcinó a 550°C por 8 h en aire estático.

4.2 SÍNTESIS DE LOS ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS AL-MCM-41

Para la preparación del Al-MCM-41 (figura 22), con diferentes relaciones molares Si/Al (30, 60 y 90), se utilizó como sal precursora el cloruro de aluminio (AlCl₃), el cual se disolvió como Solución III, y siguiendo la metodología mencionada en la sección 4.1 se añadió a la solución II lentamente y, posterior homogenización, se agregó a la solución I. El proceso de maduración, filtrado, secado y calcinado se realizó de la misma manera que en el caso de la sección anterior.

Para los materiales sintetizados se usará la siguiente nomenclatura:

- M para el soporte de sílice MCM-41
- AIM90 para el soporte de Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 90
- AIM60 para el soporte Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 60
- AIM30 para el soporte Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 30

4.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE NiMo

El proceso de incorporación de metales se realizó por impregnación a volumen de poros utilizando como sales precursoras el heptamolibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y sulfato de níquel hexahidratado $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, como precursores de Mo y Ni, respectivamente. Para la preparación de estos catalizadores se determinaron los volúmenes de poros de los soportes a impregnar en solución acuosa y se disolvió el contenido necesario del precursor correspondiente para obtener un porcentaje de 12% y 3% en peso en forma de MoO_3 y NiO , respectivamente. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 100°C manteniéndose durante 6 h y, posteriormente, a la misma velocidad de calentamiento hasta llegar a 500°C , donde se mantuvo por 4 h adicionales. Posterior al proceso de incorporación de Mo se llevó a cabo la incorporación de Ni, siguiendo el mismo procedimiento.

Para los catalizadores preparados se utilizará la siguiente nomenclatura:

- NiMoM para el catalizador NiMo soportado en sílice MCM-41
- NiMoAIM90 para el catalizador NiMo soportado en Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 90.
- NiMoAIM60 para el catalizador NiMo soportado en Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 60.
- NiMoAIM30 para el catalizador NiMo soportado en Al-MCM-41 con relación molar Si/Al = 30.

4.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SOPORTES Y DE LOS CATALIZADORES

La actividad y selectividad de los catalizadores dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología, estructura, composición, propiedades térmicas, etc. Por lo que es muy importante la determinación de estas características. En el presente trabajo se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

- Difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos.
- Fisorción de nitrógeno.
- Microscopía electrónica de barrido con análisis químico.
- Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-visible.
- Reducción a temperatura programada.
- Desorción de amoniaco a temperatura programada.
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

4.4.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es empleada en materiales nanoestructurados para determinar el ordenamiento de la estructural porosa (SA-XRD, *small-angle X-ray diffraction*) y la identificación de fases cristalinas en los catalizadores mesoporosos (WA-XRD, *wide-angle X-ray diffraction*) con la ayuda de la biblioteca del Centro Internacional de Datos de Difracción de polvos (JCPDS-ICDD). Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro Bruker D8 Advance a temperatura ambiente utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

4.4.2 Fisorción de nitrógeno

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los diferentes sólidos preparados. Para llevar a cabo el análisis, las muestras fueron desgasificadas previamente a 270°C bajo vacío durante 12 h, con el objetivo de eliminar los gases y agua fisorbidos en el sólido, posteriormente, se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. Para estimar el valor del área específica (S_{BET}) del soporte y los catalizadores fue empleado el modelo de Brunauer- Emmett-Teller, el volumen de poros fue estimado a una presión relativa de 0.99, mientras que la distribución de diámetro de poro se llevó a cabo con el método de Barrett-Joyner-Halenda. Los análisis se llevaron a cabo en un analizador automático 3FLEX de Micromeritics a la temperatura del N_2 líquido (-197.5°C).

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

Para determinar la composición elemental de los soportes y de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo el análisis químico semicuantitativo usando un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador elemental de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*). Para este caso las muestras se depositaron en un soporte de carbono, sometidas a bajo vacío en un microscopio JEOL 5900 LV con analizador elemental OXFORD ISIS.

4.4.4 Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis

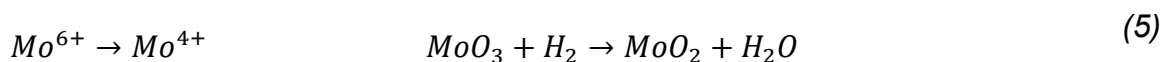
Los espectros de reflectancia difusa en la región del ultravioleta y luz visible (DRS UV-Vis, *Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis*) de los soportes y de los catalizadores NiMo se realizaron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 equipado con una esfera detectora de reflectancia difusa tomando como referencia una pastilla de politetrafluoroetileno.

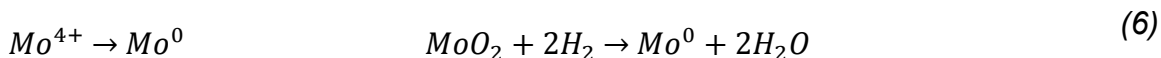
4.4.5 Reducción a temperatura programada

La técnica TPR por sus siglas en inglés *Temperature Programmed Reduction*, es ampliamente utilizada dentro de la caracterización de sólidos, ya que permite monitorear la reducción de un sólido por medio de un gas, mientras que la temperatura aumenta linealmente con respecto al tiempo. Para el análisis de TPR las muestras de los catalizadores fueron pretratadas a 400°C durante 2 h con aire estático. Los datos fueron obtenidos usando un analizador automático Micromeritics AutoChem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) y con un flujo de H₂/Ar.

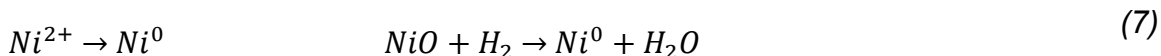
Los catalizadores de NiMo sintetizados presentan dos etapas de reducción para las especies de Mo⁶⁺ y una sola etapa para la especie de Ni²⁺, estas etapas se muestran en las ecuaciones (5), (6) y (7).

Etapas de reducción de MoO₃:





Etapa de reducción de NiO:



Como se puede observar, para obtener una reducción completa de Mo^{6+} se requieren tres moles de H_2 por cada mol de Mo . Mientras que para la reducción del Ni es necesario un mol de H_2 por un mol de este metal. El consumo de H_2 experimental, se calculó en dos intervalos de temperatura: $200^\circ C$ - $600^\circ C$ y $600^\circ C$ - $1000^\circ C$. Finalmente, se estimó el valor del grado de reducción (α_R), mediante la ecuación (8). En el Anexo A se presentan los cálculos realizados para determinar el consumo teórico de H_2 por los catalizadores sintetizados.

$$\alpha_R = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico}} \qquad (8)$$

4.4.6 Desorción de amoníaco a temperatura programada

La desorción de amoníaco se llevó a cabo utilizando un analizador automático Micromeritics AutoChem II 2920. Antes del análisis, las muestras se calcinaron *ex situ* a $400^\circ C$ durante 2 h en una atmósfera de aire. Posteriormente, la muestra se colocó en un reactor de cuarzo en forma de "U", se calcinó *in situ* a $500^\circ C$ durante 1 h en una atmósfera de argón y se enfrió a $120^\circ C$. A esta temperatura, el amoníaco fue adsorbido. Después de la saturación de amoníaco, la muestra se purgó con He durante 30 min para eliminar el amoníaco fisisorbido. La desorción se llevó a cabo de $120^\circ C$ a $500^\circ C$ con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$, y el amoníaco desorbido se detectó mediante un detector de conductividad térmica.

4.4.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La caracterización de los catalizadores sulfurados se realizó con ayuda de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) utilizando un microscopio JOEL 2010 operando a un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

Antes del análisis, las muestras sulfuradas se dispersaron en heptano en un baño de ultrasonido y una gota de esta suspensión se depositó sobre una rejilla recubierta con carbono.

Para determinar la longitud (L) y el número de pilas (N) de los cristales de MoS_2 , se utilizó la Ecuación (9), propuesta por Hayden y Dumesic [96].

$$L \text{ (ó } N) = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i M_i)}{\sum_{i=1}^n X_i} \quad (9)$$

Donde:

M_i = valor de la longitud (L) o número de capas (N) de apilamiento de un cristal MoS_2

X_i = número de cristales con N capas o de longitud L

La dispersión de la fase activa fue caracterizada usando un promedio de la fracción de átomos de Mo en los bordes de los cristales MoS_2 (f_{Mo}). El valor de f_{Mo} fue calculado con la Ecuación (10) [97], considerando totalmente hexagonales los cristales de MoS_2 [98]. 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}).

$$f_{\text{Mo}} = \frac{Mo_{\text{borde}}}{Mo_{\text{total}}} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (10)$$

Donde:

t = número de pilas en los cristales de MoS_2 .

n_i = número de átomos de Mo en el borde.

El valor de n_i se determinó con la ecuación (11) y utilizando la longitud promedio (L) de los cristales de MoS_2 .

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (11)$$

4.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA

4.5.1 Pretratamiento de sulfuración

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”, con 0.15g del catalizador. El catalizador 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.

Las reacciones de sulfuración de las especies metálicas de Ni y Mo (ecuaciones (12) y (13)) que ocurren durante la etapa de activación de los catalizadores son las siguientes:

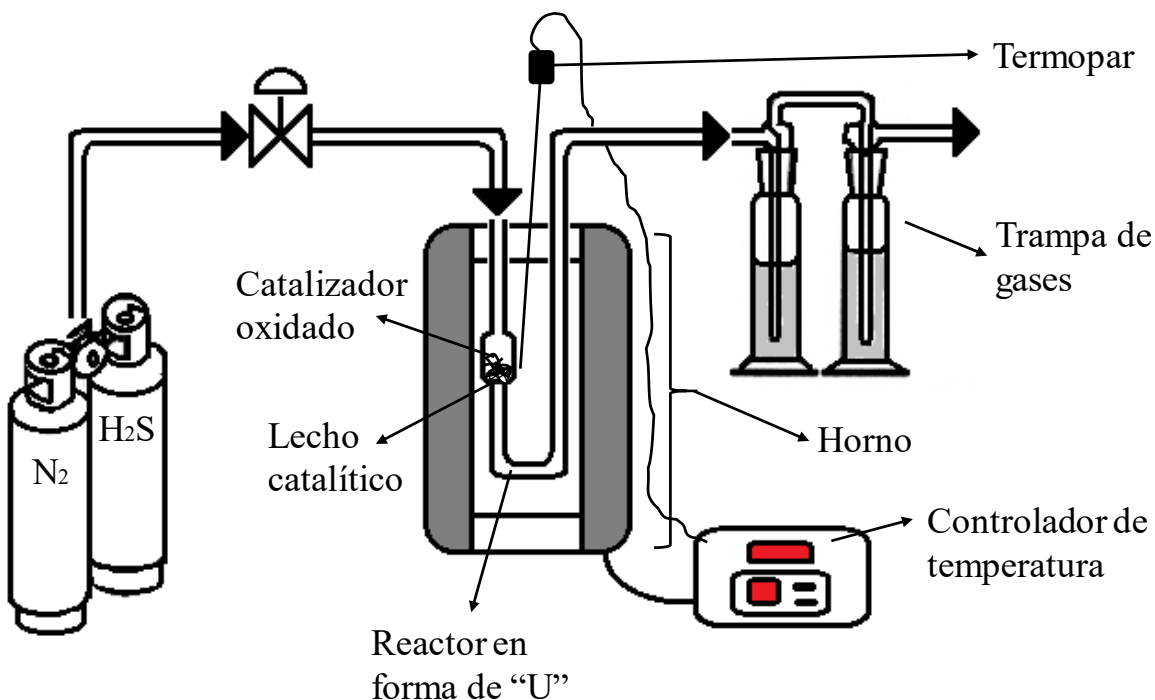


Figura 23. Sistema para la sulfuración de los catalizadores.

4.5.2 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

La evaluación catalítica de los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 y Al-MCM-41 se llevó a cabo mediante la reacción de hidrodesulfuración, utilizando hexadecano ($C_{16}H_{34}$, 99%, *Sigma-Aldrich*) como disolvente y dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$, 98%, *Sigma-Aldrich*) como sustrato. Los catalizadores activados fueron colocados en un reactor por lotes de 300mL con 40mL de la disolución de DBT (1300 ppm de S) a 300°C de temperatura, una presión de 7.3 MPa de H_2 y un tiempo de reacción igual a 8 h.



Figura 24. Reactor por lotes utilizado para la hidrodesulfuración del DBT.

Se hizo el seguimiento de la reacción a través de muestras extraídas cada hora y analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo GC 6890 equipado con un detector de ionización de flama con una columna capilar HP-1 de 50m. Los cromatogramas se integraron con el software *ChemStation Plus* para cuantificar la concentración de productos y reactantes en función de sus tiempos de retención. El porcentaje de conversión de dibenzotiofeno se calculó mediante la ecuación (14) para cada hora de reacción.



$$\text{Conversión de DBT (\%)} = \frac{[DBT]_0 - [DBT]_t}{[DBT]_0} \times 100 \% \quad (14)$$

Para determinar la relación de productos se estableció el cociente *HID/DSD*, que se definió como la suma de los productos de la ruta de hidrogenación entre el producto de la ruta de desulfuración directa, como se ilustra en la ecuación (15).

$$\text{Relación entre rutas} = \frac{HID}{DSD} = \frac{THDBT + CHB}{BF} \quad (15)$$

En la ecuación anterior, THDBT significa tetrahidro dibenzotiofeno; CHB significa ciclohexilbenceno; BF significa bifenilo.

5. RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES OXIDADOS

5.1.1 Fisisorción de N₂

Las isotermas de fisisorción de nitrógeno y las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados se muestran en las figuras 25 y 26, y las tablas 6 y 7, respectivamente. Los soportes como los catalizadores sintetizados (figura 25) presentan una isoterma tipo IV que de acuerdo con la IUPAC corresponde a materiales mesoporosos. Estas isotermas se encuentran conformadas por cuatro regiones: (1) a bajas presiones relativas un lento incremento en el consumo de nitrógeno, que corresponde a la adsorción de las primeras moléculas de nitrógeno, formando una monocapa, en las paredes de los poros; (2) la condensación capilar que es la fase final de la adsorción del gas nitrógeno para finalmente condensarse dentro de los mesoporos, para los soportes (figura 25A) esta región se ubicó entre una presión relativa (P/P_0) de 0.3 y 0.4, mientras que para los catalizadores (figura 25B) entre P/P_0 de 0.2 y 0.4; (3) una meseta con una ligera pendiente positiva que representa la adsorción del nitrógeno en multicapas y (4) el llenado de los espacios entre poros [99].

Los soportes modificados con aluminio (figura 25A) y sus respectivos catalizadores (figura 25B) presentaron las isotermas similares a la sílice pura MCM-41, lo que indica que la estructura mesoporosa se conservó a pesar de la incorporación de los metales Ni, Mo y Al. Sin embargo, los aluminosilicatos y sus catalizadores presentaron una menor cantidad de nitrógeno adsorbido junto con una histéresis tipo-H3 a una presión relativa entre 0.35 y 1.0. Esto se puede atribuir al aumento en la densidad de los materiales debido a la incorporación de las diferentes especies antes mencionadas en la estructura y la superficie de los materiales mesoporosos. Además, la existencia de dicho ciclo de histéresis indica la presencia de algunos espacios entre partículas en los poros del material provocando así una isoterma de desorción diferente a la de adsorción.

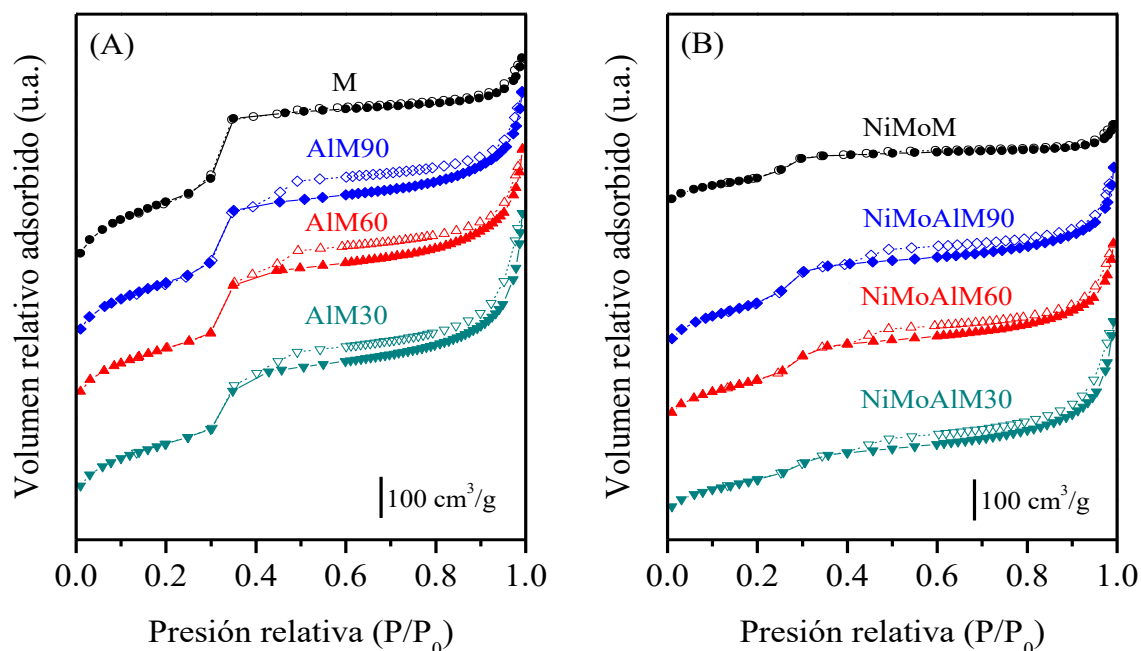


Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los (A) soportes y (B) catalizadores, donde los puntos llenos (● ◆ ▲ ▼) representa la ruta de adsorción y los puntos vacíos (○ ◇ △ ▽) la ruta de desorción.

La incorporación de Al durante la síntesis del MCM-41 dio como resultado una disminución del área específica (S_{BET} , de 1039 a 854 m^2/g) y un aumento del volumen de poro (V_p , de 0.97 cm^3/g a 1.23 cm^3/g). Estos cambios son más notorios para las muestras de mayor contenido de Al (AIM30) debido a una mayor sustitución isomórfica. Por este mismo efecto del aluminio sobre la estructura, las distribuciones del tamaño de poro varían como se observa en la figura 26. Los soportes y los catalizadores presentan tamaños de poro de 26 Å y 24 Å, respectivamente (tablas 6 y 7). Por otro lado, las características texturales de los catalizadores mesoporosos (tabla 7) mostraron una disminución significativa en comparación con los soportes correspondientes (tabla 6). Estos son más marcados para el catalizador de NiMoM con pérdida de 50.4% y 59.7% para S_{BET} y V_p , respectivamente, mientras que los parámetros S_{BET} y V_p presentaron solo una disminución de 12.1% y 29.3% (para NiMoAIM90), 15% y 28.8% (para NiMoAIM60) y 31% y 33.3% (para NiMoAIM30). Esto podría deberse a la inestabilidad del material de sílice pura y al bloqueo de poros causado por una baja dispersión de los metales soportados sobre el MCM-41 [76].

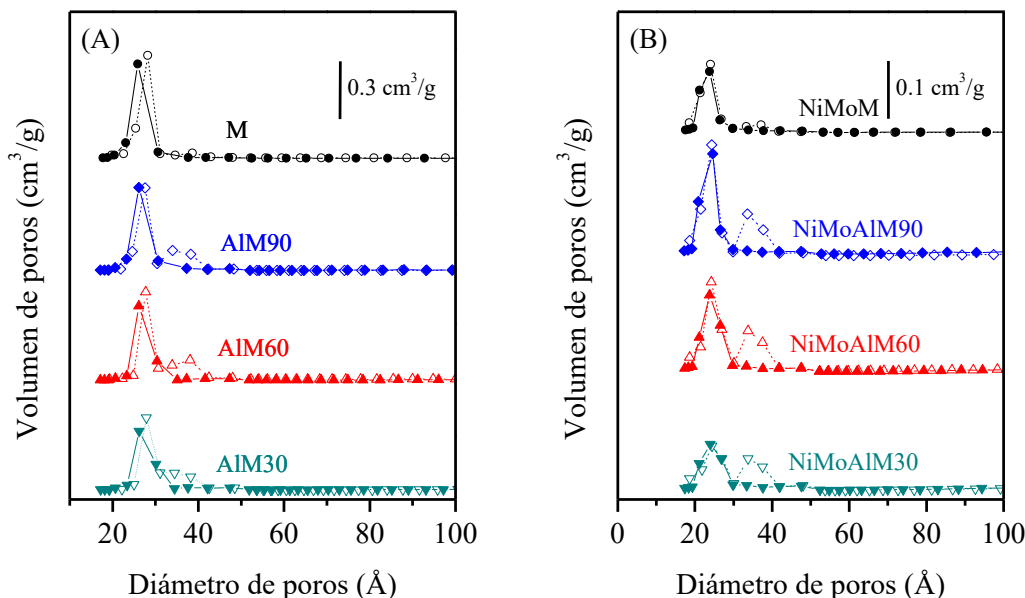


Figura 26. Distribución del tamaño de poro: (A) soportes y (B) catalizadores, donde los puntos llenos (● ◆ ▲ ▼) representa la ruta de adsorción y los puntos vacíos (○ ◇ △ ▽) la ruta de desorción.

Tabla 6. Composición química, propiedades texturales y estructurales de los soportes sintetizados.

Soporte ^(a)	Composición química ^(b)			Propiedades texturales ^(c)			Propiedades estructurales ^(d)		
	SiO ₂ (% en peso)	Al ₂ O ₃ (% en peso)	Si/Al (relación molar)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _{BJH-ads} (Å)	d ₁₀₀ (Å)	a ₀ (Å)	δ (Å)
M	100	0.0	∞	1039	0.97	26	40.3	46.5	21
AIM90	99.0	1.0	85	960	1.09	26	41.4	47.8	22
AIM60	98.5	1.5	56	876	1.11	26	41.6	48.0	22
AIM30	97.3	2.7	31	854	1.23	26	42.0	48.5	23

^(a) M = MCM-41 y AIMx = Al-MCM-41(x), donde “x” se define como la relación molar teórica Si/Al (x = 90, 60 y 30). ^(b) Composición química de los soportes determinada por SEM-EDX: relación molar Si/Al = 90, 60 y 30 con 0.9%, 1.4% y 2.8% en peso de Al₂O₃ respectivamente. ^(c) Área específica determinada por el método BET (S_{BET}), volumen de poro (V_p) obtenido a una presión relativa de 0.99 y diámetro de poro determinado a partir de las isothermas de adsorción por el método BJH. ^(d) Valores de distancia interplanar (d₁₀₀), parámetro de celda (a₀) para una estructura de poros con arreglo hexagonal: a₀ = 2d₁₀₀/√3 y espesor de pared (δ) estimado como δ = a₀ - D_{BJH-ads}.



Tabla 7. Composición química y propiedades texturales de los catalizadores NiMo sintetizados.

Catalizador ^(a)	Composición química ^(b)				Relación molar	Propiedades texturales ^(c)		
	(% en peso)					Si/Al	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO	MoO ₃				
NiMoM	84.9	0.0	3.1	12.0		515	0.39	24
NiMoAlM90	83.1	0.8	2.6	13.5	81	844	0.77	24
NiMoAlM60	82.6	1.2	3.2	13.0	56	739	0.79	24
NiMoAlM30	80.8	2.3	3.6	13.3	28	587	0.82	24

^(a) NiMoM = NiMo/MCM-41 y NiMoAlM_x = NiMo/Al-MCM-41 (x), donde "x" se definió como la relación molar Si/Al (x = 90, 60 y 30) ^(b) Composición química de los catalizadores determinada por SEM-EDX: 3.0% en peso de NiO y 12.0% en peso de MoO₃. La relación molar Si/Al = 90, 60 y 30 corresponde a 0.9%, 1.4% y 2.8% en peso de Al₂O₃, respectivamente ^(c) Área específica determinada por el método BET (S_{BET}), volumen de poro (V_p) obtenido a una presión relativa de 0.99 y diámetro de poro obtenido de la isoterma de adsorción por el método BJH.

5.1.2 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de ángulos bajos (SA-XRD) de los soportes y de los catalizadores se muestran en la figura 27. Para el soporte de sílice pura (M), se observan picos de difracción en $2\theta = 2.2^\circ$, 3.8° y 4.4° , que corresponden a los planos de Bragg (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) del material mesoporoso MCM-41 con simetría hexagonal [88]. También se detectaron otras dos señales más débiles a $2\theta = 5.8^\circ$ y 6.6° asignados a los planos (2 1 0) y (3 1 0), pero que no se alcanzan a observar claramente en la figura 27. Las intensidades de estos picos de difracción fueron disminuyendo de acuerdo con el contenido de Al a la vez que su posición se desplazó ligeramente a la izquierda en el difractograma. Esto se puede observar más claramente si se compara la muestra M con la muestra AlM30 para el caso de los soportes. Además, también se observan incrementos en el parámetro de celda y el espesor de pared (tabla 6d). Estos cambios son muestras claras de la incorporación de algunos átomos de Al en la estructura del MCM-41 que da como

resultado una disminución de la periodicidad de la estructura mesoporosa MCM-41 [76, 77]. Para los difractogramas de los catalizadores se alcanza a apreciar los picos de difracción de los soportes correspondientes, aunque en menor intensidad.

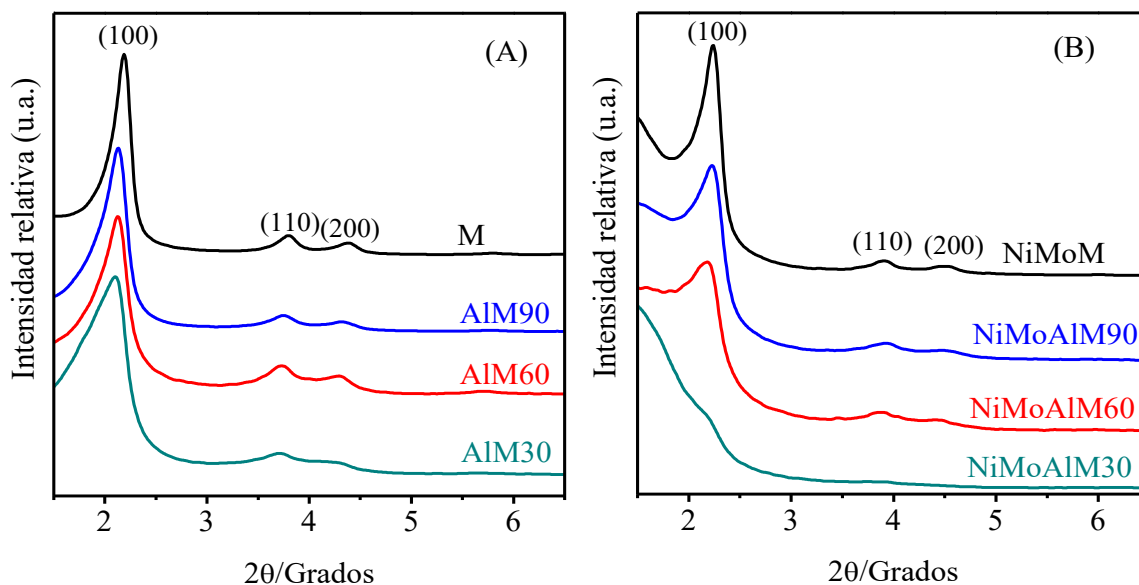


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de los (A) soportes y (B) catalizadores.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (WA-XRD) de soportes y catalizadores se muestran en la figura 28. Para la muestra M que corresponde a la sílice pura MCM-41 se detectó una banda ancha entre 15° y 40° (2θ) que es característica para sílice amorfa [100]. Mientras que en los patrones de difracción para los soportes modificados con Al no se detectó ninguna fase cristalina adicional a la presencia de sílice amorfa (figura 28A), lo que demuestra que las especies de óxido de aluminio en la superficie de MCM-41 están bien dispersas. En el caso de los catalizadores, el difractograma del catalizador de NiMoM (figura 28B) mostró algunas señales en $2\theta = 12.7^\circ$, 23.3° , 25.7° y 27.3° asignada a los planos (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0) y (0 2 1), que corresponden a la formación de cristales de MoO_3 (PDF N° 76-1003) [32]. Por otra parte, los difractogramas de los catalizadores de NiMo soportados en MCM-41 modificados con Al no muestran la presencia de alguna fase cristalina.

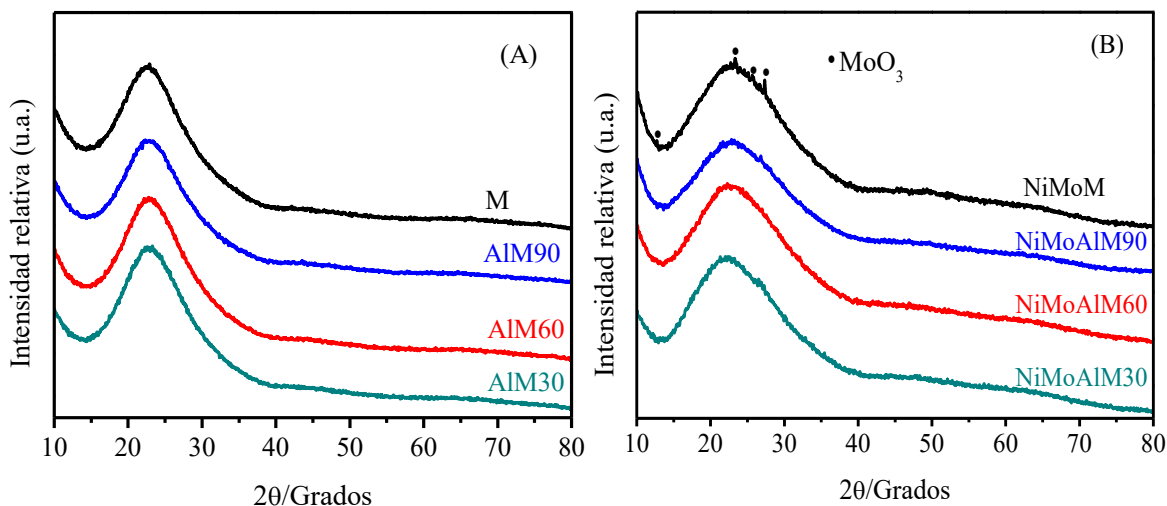


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los (A) soportes y (B) catalizadores.

5.1.3 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

La composición química de los materiales sintetizados fue determinada usando microscopía electrónica de barrido con un analizador de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 6 y 7. Los soportes mostraron una relación molar Si/Al de 85, 56 y 31 (tabla 6b) y los catalizadores 81, 56 y 28, respectivamente (tabla 7b). En ambos casos estos valores que se encuentran cerca del valor esperado (relación molar Si/Al nominal = 90, 60 y 30). También se puede observar en la tabla 7b que la composición real de los catalizadores fue muy similar a los valores teóricos (NiO 3% y MoO₃ 12%).

5.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los soportes

Las imágenes correspondientes a la sílice pura (M) y los soportes modificados con aluminio (AIM90, AIM60 y AIM30) de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se presentan en la figura 29. La muestra M presenta una estructura con arreglo hexagonal de poros cilíndricos altamente ordenado característico de este material. Para los materiales modificados con aluminio, se observa un incremento en la distorsión del arreglo hexagonal de acuerdo con el contenido de aluminio, como anteriormente se mencionó con los resultados de SA-

XRD (figura 27). Por otro lado, también se observan regiones desordenadas en la vista lateral de las estructuras del MCM-41 modificadas con aluminio especialmente para la muestra AIM30.

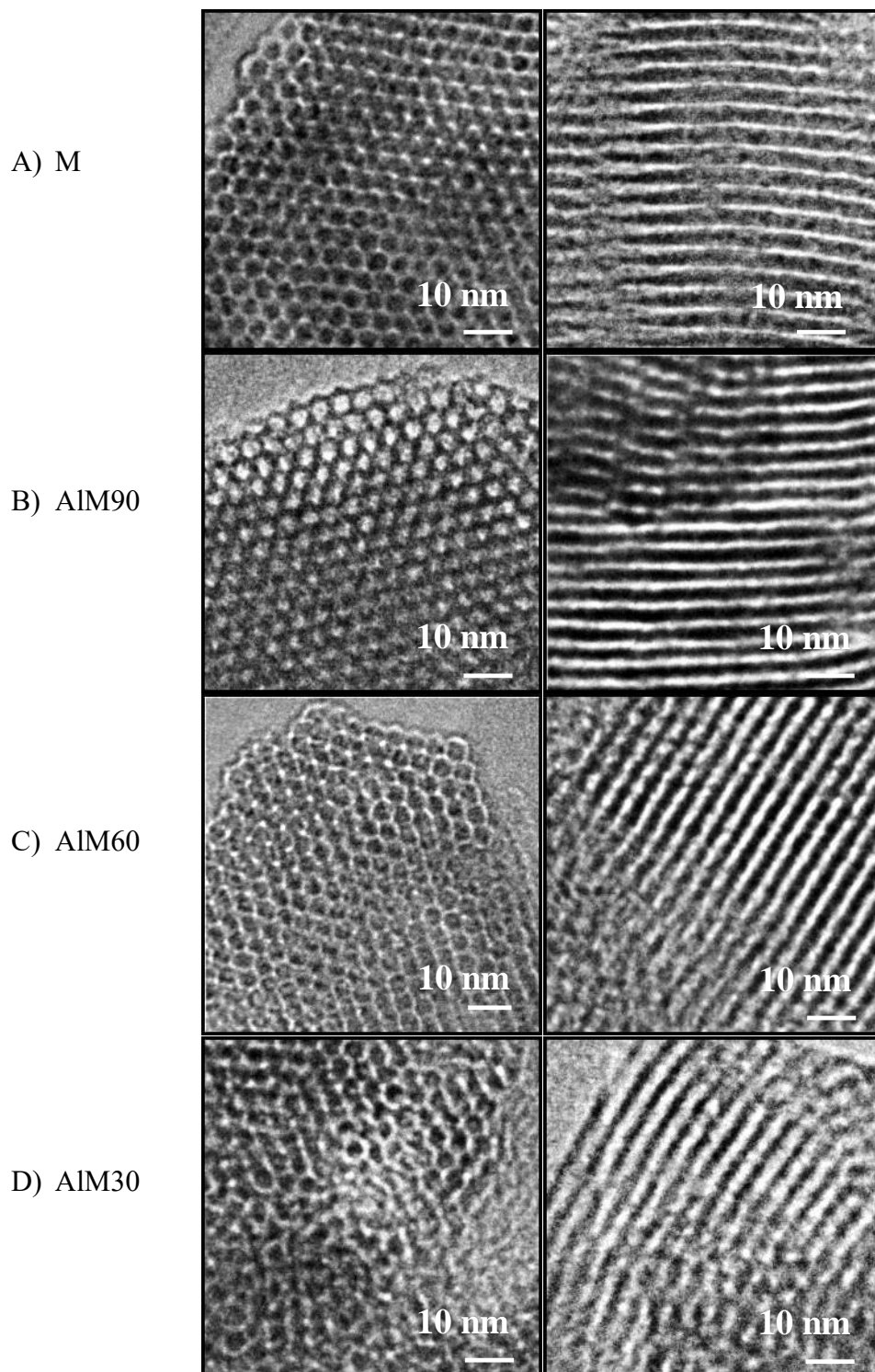


Figura 29. Imágenes de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución correspondiente a los soportes: (A) MCM-41, (B) AIM90, (C) AIM60 y (D) AIM30.

5.1.5 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de la sílice pura, los soportes con Al incorporado (líneas punteadas) y sus respectivos catalizadores (líneas continuas) se muestran en la figura 30. Se observa para los soportes AIMx una banda poco intensa aproximadamente en 203 nm que se asocia con la transferencia de carga de ligando al aluminio en coordinación tetraédrica (especies en la estructura). De acuerdo a lo reportado por Zanjanchi y Asgari [101], la posición y la intensidad de esta banda de transferencia pueden estar influenciadas por diversos parámetros como la densidad de carga del aluminio y el oxígeno, la distancia atómica del Al y el ligando, posiciones cristalográficas de los átomos de aluminio dentro de la estructura del MCM-41, como también la naturaleza de las especies circundantes. Por el contrario, el espectro de la sílice pura MCM-41 no presenta ninguna banda de absorción notoria, lo que indica que no es sensible a la absorción de luz UV o visible. Por otro lado, la ausencia de otras bandas para los soportes AIM90 y AIM60 reveló que la mayoría de los átomos de aluminio se incorporaron dentro de la estructura del MCM-41. Sin embargo, el espectro del AIM30 presentó una banda débil aproximadamente en 262 nm que puede atribuirse a la transferencia de carga del ligando al aluminio en coordinación octaédrica (especies extra-estructurales) [102]. La diferencia entre los dos tipos de especies de molibdeno, Mo con coordinación octaédrica ($\text{Mo}^{6+} \text{Oh}$) y Mo con coordinación tetraédrica ($\text{Mo}^{4+} \text{Td}$), en el espectro UV-vis DRS ha sido previamente investigada, las transiciones electrónicas se asignan a la transferencia de carga del ligando al metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$). El grupo de trabajo de T. Klimova ha atribuido las bandas entre 250 y 280 nm a especies aisladas de $\text{Mo}^{4+} \text{Td}$ y especies de $\text{Mo}^{6+} \text{Oh}$ dispersas y las bandas entre 260 y 330 nm a polimolibdato aglomerado de $\text{Mo}^{6+} \text{Oh}$; la posición y la intensidad de estas bandas depende en gran medida de la simetría de las especies de Mo, así como de su estado de agregación [76, 103-106].

Para el caso de los catalizadores, estos exhibieron bandas de absorción con máximos alrededor de los 250 y 260 nm y cerca de los 310 y 330 nm de la región ultravioleta (figura 30) que indica una mezcla de especies oxidadas de Mo

octaédrico y tetraédrico. El catalizador NiMoM presentó dos bandas distinguibles, una a 250 nm que se asocian a Mo^{4+} Td aislado y Mo^{6+} Oh disperso, y la segunda banda a 329 nm asignado a Mo^{6+} Oh aglomerado.

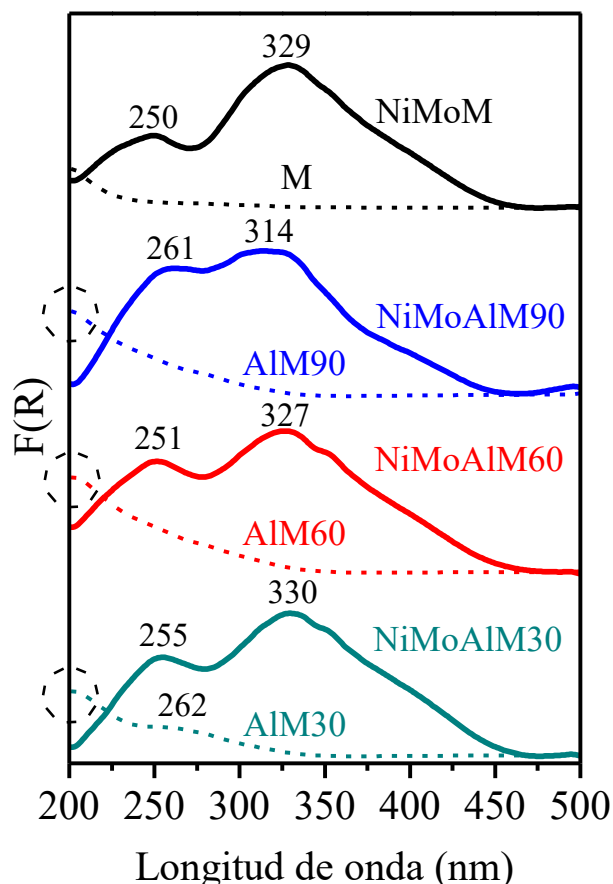


Figura 30. Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis de los soportes (línea punteada) y catalizadores (línea continua).

La modificación de MCM-41 con aluminio produjo un aumento en la concentración relativa de especies Mo^{4+} Td aisladas y Mo^{6+} Oh dispersas ya que se registró un aumento en la intensidad de las bandas que corresponderían a 250 nm mientras que la intensidad de la banda alrededor de 329 nm permaneció relativamente constante. Además, también se observó un cambio en la energía de borde de absorción (E_g , tabla 8) como también se mostró un aumento en la dispersión de especies de Mo con adición de aluminio.

5.1.6 Reducción a temperatura programada

Los perfiles de reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂) de la sílice pura, junto con los soportes modificados con Al (líneas punteadas) y los catalizadores de óxidos de NiMo soportados (líneas continuas) se muestran en la figura 31. Los perfiles de los catalizadores se pueden dividir en dos regiones: región I (entre 200°C y 600°C) y región II (entre 600°C y 1000°C). López-Cordero et al. [107] han asignado previamente estas señales de reducción para el catalizador de NiMo soportado en SiO₂. La región I corresponde a la primera etapa de reducción del óxido de Mo octaédrico (Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺), mientras que la región II se asocia con la reducción de Mo tetraédrico (Mo⁴⁺ → Mo⁰) y el segundo paso de la reducción de Mo octaédrico aglomerado (Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺). El pico debido a la reducción de la especie de Ni²⁺ octaédrico no se puede ver, debido a que se reduce a la misma temperatura que el Mo⁶⁺ octaédrico, pero con un consumo de hidrógeno tres veces menor.

Los termogramas de los catalizadores mesoporosos revelaron que estas muestras tenían una mezcla de especies de Mo⁶⁺ octaédrico en diferentes grados de agregación y Mo⁴⁺ tetraédrico. Para el catalizador NiMoM el máximo del pico principal se localizó aproximadamente a 431°C y para los catalizadores modificados con Al, este se desplazó hacia temperaturas más elevadas. Esto sugiere que la interacción metal-soporte aumentó al incorporar aluminio al soporte de MCM-41.

Los consumos de hidrógeno calculados a partir de los perfiles de reducción de los catalizadores se presentan en la tabla 8. Se observa que existe una variación en el consumo de hidrógeno con respecto a la carga de Al en el MCM-41. Se observa un mayor consumo de hidrógeno en los catalizadores soportados en AlMx comparado con el soportado en sílice pura. Las muestras que exhibieron mayores consumos de H₂ con 2.48 y 2.29 mmol/g fueron los catalizadores NiMoAlM90 y NiMoAlM60, respectivamente.

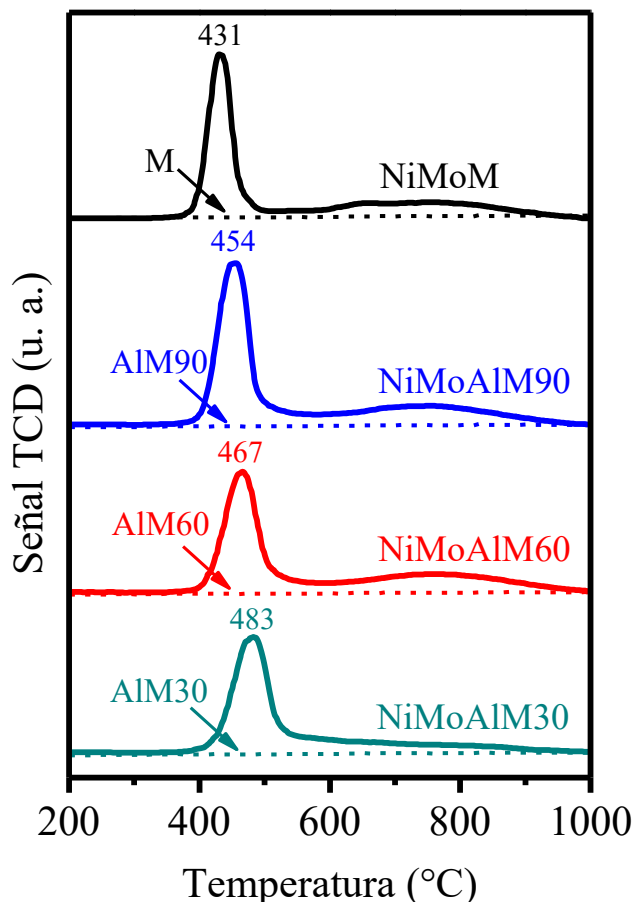


Figura 31. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMoM y NiMoAlMx.

Estos valores en el consumo de H_2 se pueden asociar con la formación de un gran número de especies metálicas fácilmente reducibles distribuidas uniformemente en los catalizadores NiMoAlM90 y NiMoAlM60. Sin embargo, el catalizador NiMoAlM30 presentó el menor consumo de H_2 , esto se puede atribuir a que la interacción metal-soporte es tan fuerte que ya impide la reducción de las especies metálicas. Estos resultados, de acuerdo con la caracterización de WAXRD (figura 27) y UV-vis DRS (figura 30) sugieren que el número y la dispersión de especies de Mo activas dependen de la relación Si/Al, como se informó previamente por Suresh et al. [108] para catalizadores de NiMo soportados por SBA-15 modificados con aluminio.

Tabla 8. Consumo de H₂ y grado de reducción de los catalizadores de NiMo.

Muestra ^(a)	E _g (eV) ^(b)	Consumo de H ₂ (mmol/g) ^(c)			α _R ^(d)
		LT	HT	Total	
		200-600 °C	600-1000 °C		
NiMoM	2.99	1.39	0.76	2.15	0.74
NiMoAlM90	3.11	1.69	0.79	2.48	0.85
NiMoAlM60	3.08	1.47	0.82	2.29	0.79
NiMoAlM30	3.01	1.43	0.47	1.90	0.66

^(a)NiMoM = NiMo/MCM-41 y NiMoAlM_x = NiMo/Al-MCM-41 (x), donde "x" se definió como la relación molar Si/Al (x = 90, 60 y 30). ^(b)Energía de borde de absorción (E_g) determinada a partir de los espectros DRS UV-vis. ^(c)Consumo de hidrógeno se determinó a partir de los resultados de TPR, donde LT = baja temperatura y HT = alta temperatura. ^(d)Grado de reducción (α_R) de especies de óxido determinado a partir del consumo total de H₂ de cada catalizador y con el correspondiente valor teórico para completar la reducción (2.90 mmol/g_{catalizador}).

5.1.7 Desorción de amoníaco a temperatura programada

Las propiedades ácidas de los catalizadores de NiMoM y NiMoAlM_x se caracterizaron mediante un análisis de NH₃-TPD. Esta técnica proporciona información sobre la acidez total, sin distinguir entre la acidez tipo Brønsted y Lewis. La cantidad de amoníaco desorbido para determinados rangos de temperatura indica el número de centros ácidos, mientras que los rangos de temperatura en los que se desorbió el amoníaco indica la fuerza de los sitios ácidos [109]. De esta forma los sitios ácidos están representados por tres regiones en los termogramas: sitios de acidez débil (SAD: 120°C - 200°C), sitios de acidez media (SAM: 200°C - 400°C) y sitios de acidez fuerte (SAF: 400°C - 500°C). Los resultados de la cantidad de amoníaco desorbido y los perfiles de desorción de los catalizadores se muestran en la tabla 9 y figura 32, respectivamente.

Los resultados de NH₃-TPD muestran que la forma de los perfiles de desorción de los catalizadores de NiMo soportados en Al-MCM-41 son muy similares a los soportados en la sílice pura MCM-41 (figura 32).

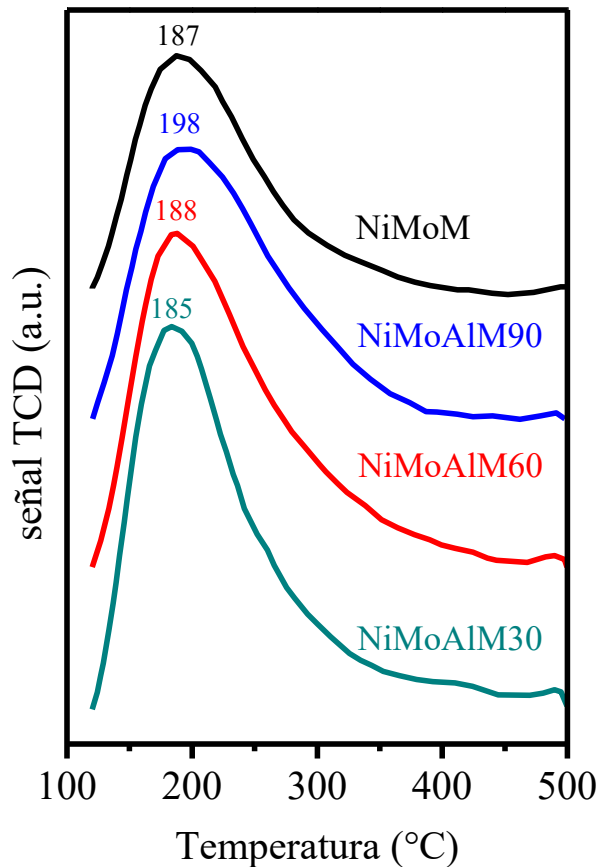


Figura 32. Termogramas de desorción de NH₃ de los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx.

Todos los perfiles mostraron un máximo en la región a temperaturas relacionadas con sitios de acidez débil, de igual forma los picos de termodesorción de amoníaco se ensacharon para detectarse también a temperaturas superiores de los 200°C revelando que de igual manera existen sitios de acidez media. De acuerdo con la figura 32, la incorporación del aluminio en la estructura del MCM-41 propicia un aumento de la primer señal de desorción, que se hizo más grande y más ancha, la temperatura máxima de desorción para los catalizadores soportados en los aluminosilicatos es mayor que para el libre de Al, con la excepción para el catalizador NiMoAlM30, y por último, aproximadamente a los 490°C se puede observar un pico de desorción de baja intensidad indicando la presencia de muy pocos sitios con acidez fuerte. De acuerdo con estos resultados, la cantidad de sitios con acidez débil y media aumentó con la incorporación de Al en la estructura del MCM-41, mientras que también se observó la formación de algunos nuevos sitios

ácidos fuertes adicionales. El número total de sitios ácidos disminuyó en el orden de NiMoAlM90 ~ NiMoAlM60 > NiMoAlM30 > NiMoM (tabla 9).

Tabla 9. Propiedades ácidas de los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx caracterizadas por TPD de NH₃.

Muestra ^(a)	Sitios ácidos (μmol NH ₃ /g) x 10 ^{-3(b)}			
	SAD	SAM	SAF	Total
	120-200 °C	200-400 °C	400-500 °C	
NiMoM	367	429	41	837
NiMoAlM90	491	520	70	1081
NiMoAlM60	434	572	59	1065
NiMoAlM30	385	537	49	970

^(a)NiMoM = NiMo/MCM-41 y NiMoAlMx = NiMo/Al-MCM-41 (x), donde "x" se definió como la relación molar Si/Al (x = 90, 60 y 30). ^(b)Cantidad de amoníaco desorbido determinado a partir de los resultados de TPD de NH₃. SAD = sitios de acidez débil, SAM = sitios de acidez media y SAF = sitios de acidez fuerte.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS

5.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los catalizadores sulfurados

Con el fin de estudiar el efecto de la incorporación de aluminio en la dispersión de componentes metálicos, se llevó a cabo una caracterización de HRTEM (figura 33). Estas micrografías representativas de la técnica de HRTEM muestran líneas negras con la distancia interplanar de 6.2 Å, que es característica de cristales de MoS₂ (figura 33). De igual manera, las distribuciones de longitud y número de pilas de los cristales de MoS₂ de los catalizadores sulfurados se muestran en la figura 34.

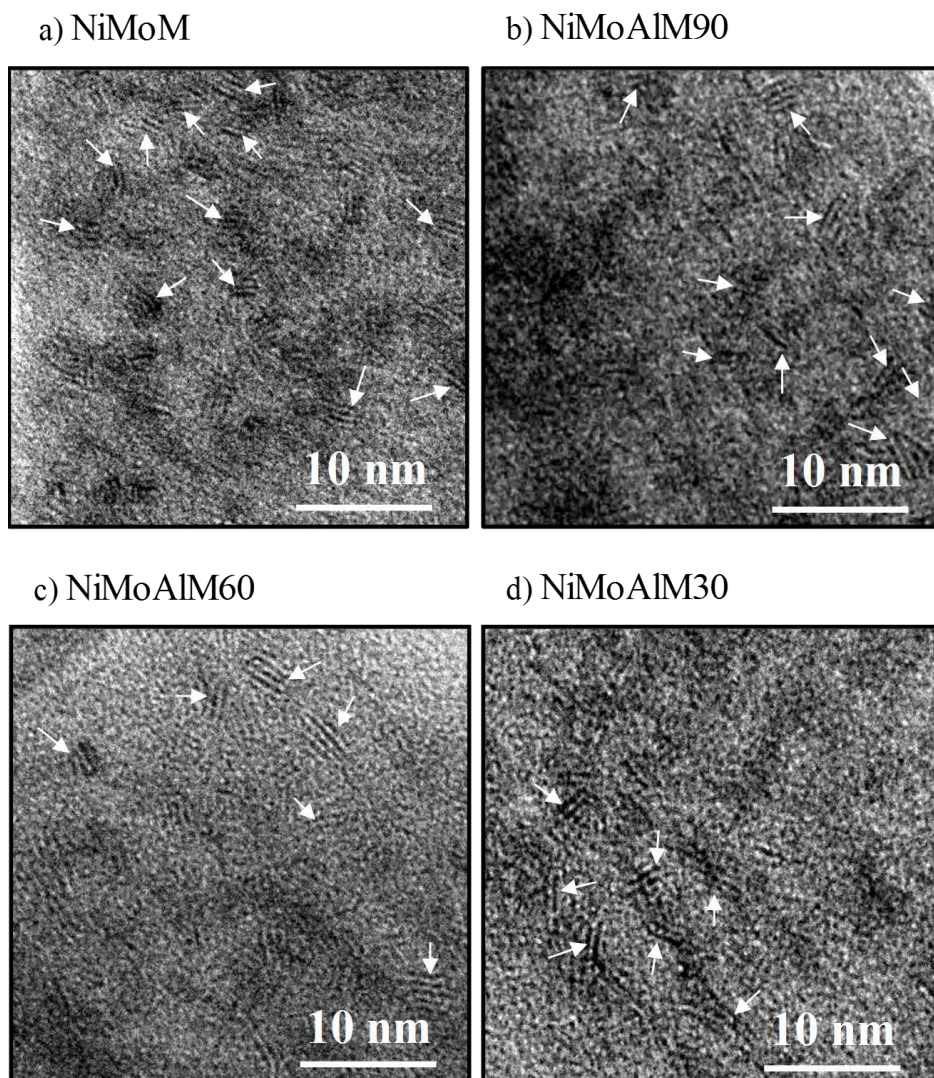


Figura 33. Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados.

Las distribuciones en el grado de apilamiento y la longitud de las pilas para todos los catalizadores mostraron que varían dependiendo del contenido de aluminio en el soporte (figura 34). De acuerdo con los resultados obtenidos más de la mitad de las nanopartículas de MoS_2 en todos los catalizadores mostraron un número de apilamiento entre dos y tres capas y longitudes de entre 20.1 Å y 40 Å. Sin embargo, para el catalizador de NiMoM se puede encontrar un número de apilamiento significativo (más de cuatro capas) y una longitud (superior a 40.1 Å), estos valores disminuyeron con el aumento del contenido de aluminio.

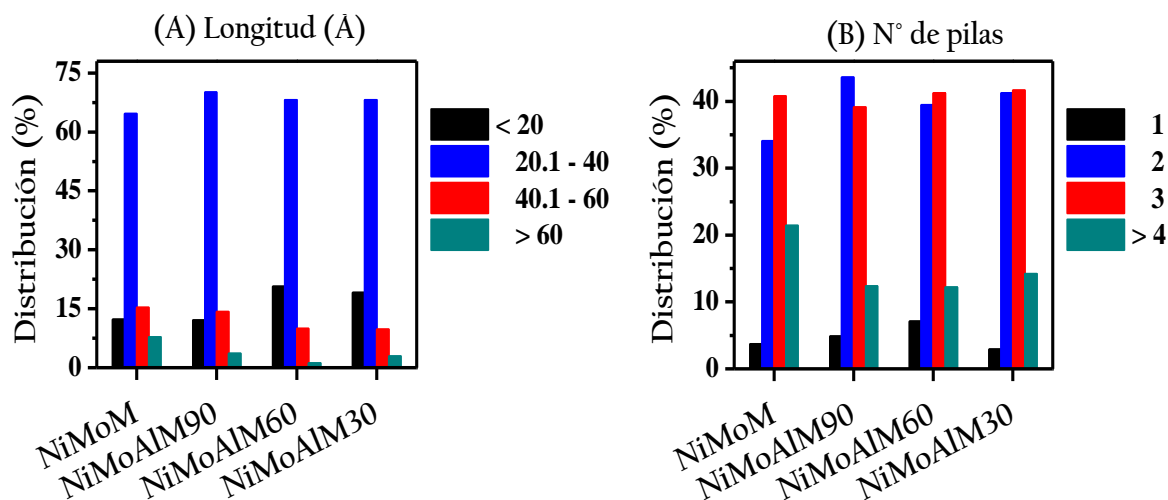


Figura 34. Distribución de (A) longitud y (B) número de pilas de los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx.

Con ayuda de un análisis estadístico se hizo la comparación cuantitativa de las longitudes promedio y el grado de apilamiento. Los resultados se muestran en la tabla 10. Las longitudes medias (L), el grado de apilamiento (N) y la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie del borde de los cristales de MoS_2 (f_{Mo}) se calcularon utilizando algunas ecuaciones previamente informadas por Hayden y Dumesic [96] y Hensen et al. [97], suponiendo que los cristales de MoS_2 son hexágonos perfectos. Cabe señalar que hay una disminución tanto en la longitud promedio (de 34 Å a 27 Å), así como también el número de apilamiento (de 2.9 a 2.6) del catalizador NiMoAlM60 sulfurado en comparación con el NiMoM. Esto es evidencia de una mejor dispersión debido a la incorporación de aluminio en la estructura del MCM-41 (tabla 10). Por otro lado, el catalizador de NiMoAlM30 en comparación con el NiMoAlM60 sulfurado presentó un ligero aumento de la longitud media (de 27 Å a 29 Å), como también en el apilamiento (de 2.6 a 2.7 capas). También se observa un aumento de la fracción de átomos de Mo en la superficie del borde con la incorporación del Al, lo que indica claramente que los catalizadores NiMo soportados en Al-MCM-41 presentan una mejor dispersión de la fase MoS_2 en comparación con su respectivo análogo libre de Al.

Tabla 10. Características promedio de las partículas de MoS₂ en los catalizadores NiMoM y NiMoAlMx sulfurados determinados por HRTEM.

Catalizador	L (nm) ^(a)	N ^(b)	f_{Mo} ^(c)
NiMoM	3.4	2.9	0.34
NiMoAlM90	3.2	2.6	0.36
NiMoAlM60	2.7	2.6	0.41
NiMoAlM30	2.9	2.7	0.39

^(a) L = Longitud promedio de las pilas, ^(b) N = número de apilamiento promedio y ^(c) f_{Mo} = fracción de Mo en la superficie del borde de los cristales de MoS₂ obtenidos de las imágenes de HRTEM de catalizadores de NiMo sulfurados.

5.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

En la tabla 11 se muestran las conversiones de DBT obtenidas con los catalizadores sintetizados a distintas horas de reacción, así como la composición de productos al 50% de conversión del DBT y adicionalmente, la relación de productos principales (CHB/BF) obtenidos por las rutas de hidrogenación y de desulfuración directa. Para las 8 horas de reacción, el catalizador NiMoM presentó la menor conversión de DBT, mientras que el NiMoAlM60 alcanzó el 100%. En orden de conversión de menor a mayor los catalizadores se comportaron de la siguiente forma: NiMoM < NiMoAlM90 < NiMoAlM30 < NiMoAlM60. Por otra parte, como se comentó en la sección 2.3.3, el mecanismo de reacción se considera como una red de reacciones secuenciales y paralelas las cuales dan como resultado la producción principalmente de tres componentes: bifenilo (BF) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB). También se puede llegar a obtener en bajas concentraciones dicitclohexano (DCH) y algunos otros productos de craqueo como benceno (B). La composición de productos al 50% de conversión revela la presencia principalmente de tres productos: BF, THDBT y CHB. También se presentan pequeñas trazas de dicitclohexano (DCH) y algunos productos de craqueo catalítico como: benceno (B) y ciclohexano (CH) que se forman en concentraciones tan bajas que se pueden ignorar para continuar con el modelo cinético (Anexo B Desarrollo del modelo cinético, pág. 67). El producto



mayoritario es el CHB seguido de BF y por último al THDBT. La relación CHB/BF para todos los catalizadores fue superior a 1 por lo que la ruta preferida es de hidrogenación. Los catalizadores modificados con aluminio presentaron mayor relación CHB/BF que el catalizador sin aluminio, por lo que se puede decir que la incorporación de aluminio en la estructura del soporte ayudó a la selectividad del catalizador volviéndolo más hidrogenante. La relación CHB/BF que se observa de mayor a menor es: NiMoAlM90 > NiMoAlM60 > NiMoAlM30 > NiMoM. Una forma más exacta para confirmar este hecho es comparar con la relación de las constantes de rapidez aparentes de las rutas de desulfuración directa e hidrogenación (k_2^*/k_1^*), como se muestra más adelante.

Tabla 11. Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Conversión de DBT (%) ^(a)				Composición de productos ^(b)					Relación ^(c)
	2 h	4 h	6 h	8 h	BF	THDBT	CHB	DCH	B + CH	CHB/BF
NiMoM	15	36	54	69	31.0	8.0	60.2	0.0	0.8	1.9
NiMoAlM90	24	53	75	88	24.4	8.4	65.6	0.0	1.6	2.7
NiMoAlM60	35	72	91	100	28.0	7.6	62.0	0.0	2.4	2.2
NiMoAlM30	27	58	84	94	30.0	7.8	59.4	2.8	0.0	2.0

^(a)Conversión de dibenzotiofeno a diferentes tiempos de reacción. ^(b)Composición de los productos al 50% de la conversión de dibenzotiofeno. BF, bifenilo; THDBT, tetrahidrodibenzotiofeno; CHB, ciclohexilbenceno; benceno + ciclohexano (B + CH), una suma de productos de craqueo.

^(c)Proporción de los principales productos de reacción al 50% de la conversión de dibenzotiofeno (CHB/BF).

Para los cuatro catalizadores sintetizados en este estudio, se hizo un ajuste entre los puntos experimentales y las curvas teóricas (figura 35) utilizando las ecuaciones (1), (2), (3) y (25) (pág. 67) que de igual forma se utilizaron para determinar las constantes de velocidad implicadas en la HDS del DBT. Las líneas punteadas en esta figura corresponden a los datos teóricos y los puntos a los datos experimentales.

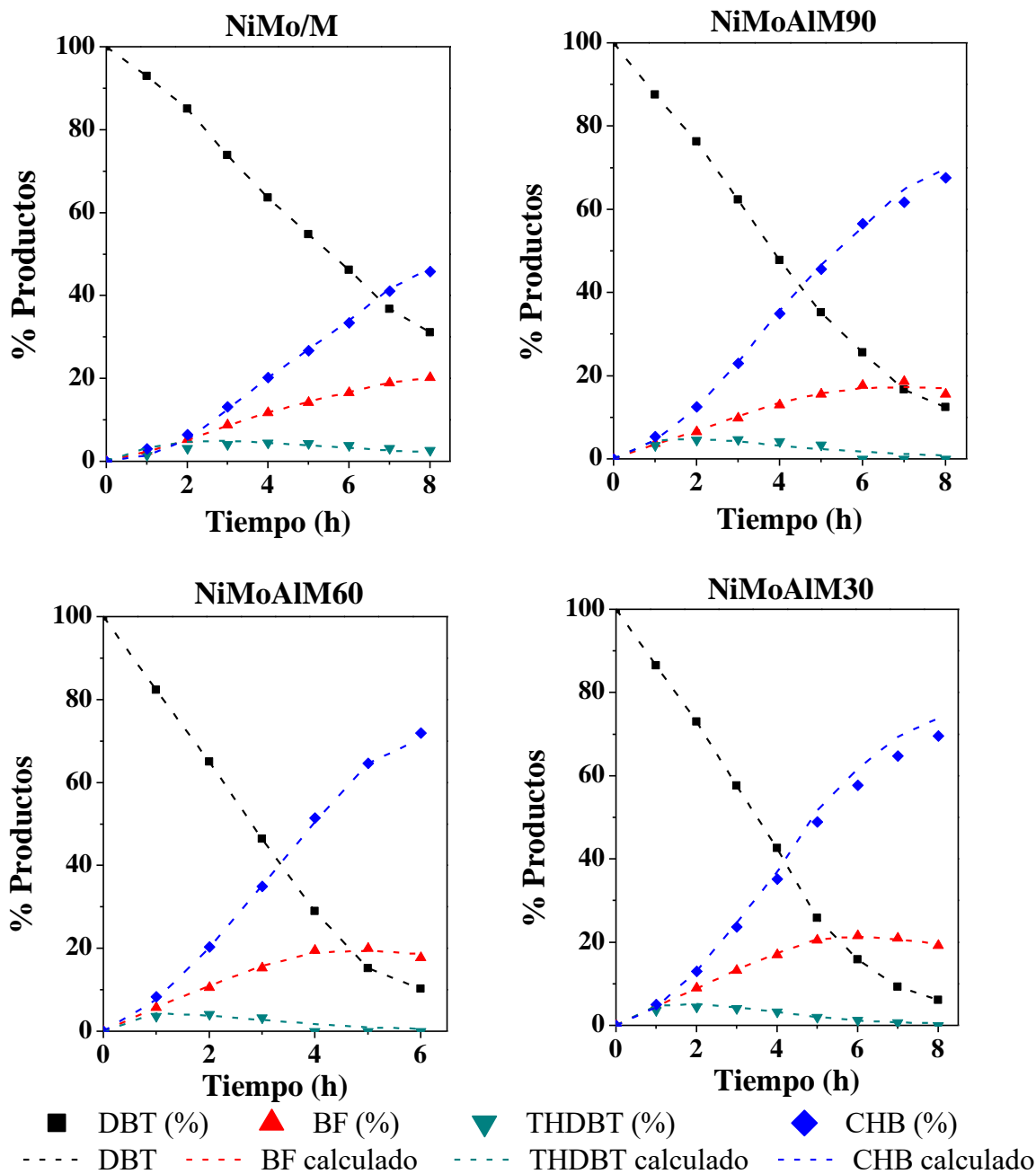


Figura 35. Estudio cinético, ajuste de datos experimentales con los teóricos.

Como resultado de este ajuste de datos se encontraron los valores de las constantes de rapidez aparentes que se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Constantes de rapidez de reacciones implicadas en la HDS de DBT con los catalizadores mesoporosos.

Catalizadores	Constantes de rapidez, x 10 ⁵ (L·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)					Relación k_2^*/k_1^*
	K_{HDS}	k_1^*	k_2^*	k_3^*	k_4^*	
NiMoM	0.84	0.29	0.55	0.20	8.57	1.90
NiMoAlM90	1.21	0.35	0.86	0.38	13.89	2.46
NiMoAlM60	2.32	0.79	1.53	0.77	28.18	1.94
NiMoAlM30	1.35	0.46	0.89	0.35	13.09	1.93

K_{HDS} , constante de velocidad de pseudo-primer orden para la HDS de DBT y k_1^* , k_2^* , k_3^* y k_4^* , constantes de rapidez aparentes ($k_n^* = k_n K_n$ donde k_n es la constante de rapidez intrínseca y K_n es la constante de equilibrio de adsorción de cada compuesto).

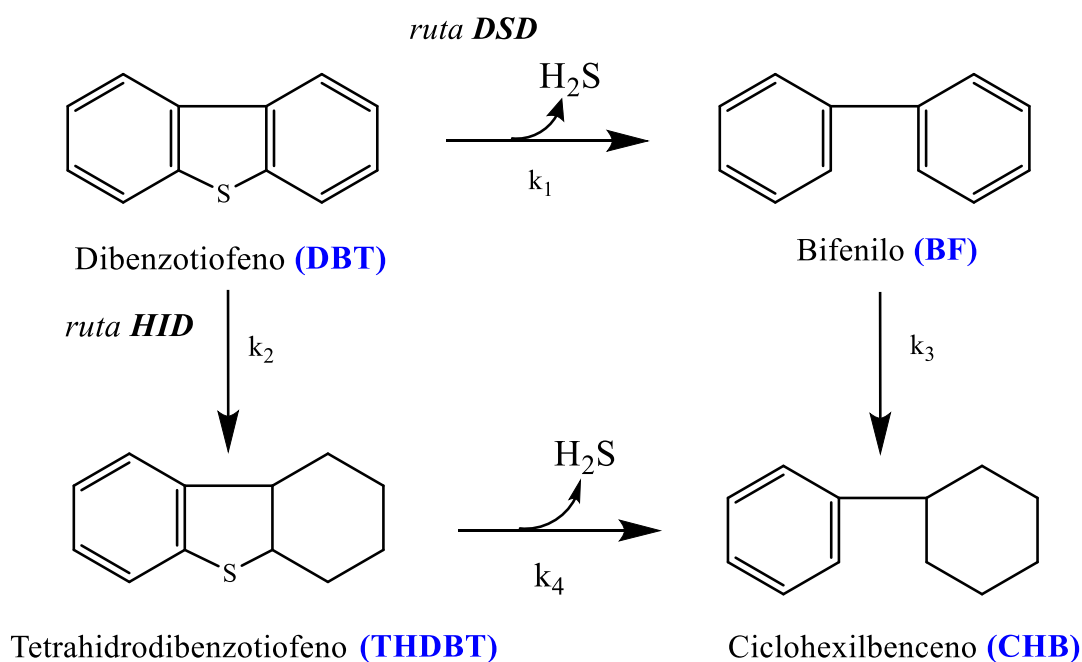


Figura 36. Mecanismo de reacción de HDS para el DBT [47].

La velocidad total se puede expresar como $R_{HDS} = R_{HID} + R_{DSD}$, por lo tanto, de acuerdo con la figura 36 la constante de velocidad de pseudo-primer orden para la HDS del DBT (K_{HDS}) se expresa como $K_{HDS} = k_1^* + k_2^*$ lo que significa que k_1 y k_2 son las constantes de rapidez intrínsecas para la ruta de DSD y la ruta de HID, respectivamente, así como K_1 y K_2 son las constantes de adsorción del DBT en los sitios activos para la DSD y la HID. Por lo que la relación k_2^*/k_1^* es una relación entre

las dos rutas. Asimismo, k_3^* y k_4^* se relaciona con las constantes de rapidez intrínsecas (k_3 y k_4) y las constantes de equilibrio de adsorción (K_3 y K_4) del BF y THDBT para la formación de CHB.

Comparando los resultados de la tabla 12 para los catalizadores modificados con aluminio, todos presentaron un incremento en el valor de la constante de velocidad K_{HDS} , que de mayor a menor presentaron el siguiente orden: NiMoAIM60 > NiMoAIM30 > NiMoAIM90 > NiMoM. Al mismo tiempo los valores de las constantes de rapidez aparentes aumentaron para todos los catalizadores con aluminio, como también se mejoró la capacidad de hidrogenar y de desulfurar directamente. La relación k_2^*/k_1^* muestra una preferencia por la ruta de HID ante la de DSD al ser superior a la unidad para todos los casos.

Cabe señalar, como se explicó en la tabla 11, los catalizadores preparados con aluminio incorporado en su estructura mejoraron su capacidad hidrogenante, especialmente el catalizador NiMo/AlM90. Recordando que el mecanismo de reacción se considera como una red de reacciones secuenciales y paralelas. Por la ruta de DSD como primer paso se forma BF para después formar CHB, donde se involucran las constantes k_1^* y k_3^* , respectivamente. Los valores de k_3^* son menores que los de k_1^* lo que significa que el BF se genera más rápido de lo que se consume para formar CHB, por esta razón es el segundo producto mayoritario en la reacción.

Por el otro lado, en la ruta de HID se forma THDBT para después formar CHB, donde se involucran las constantes k_2^* y k_4^* , respectivamente. Los valores de k_4^* son considerablemente superiores a los de k_2^* y es por esta razón que la presencia del THDBT es apenas considerada ya que aparece en un orden del 8% para las primeras horas y subsecuentemente éste desaparece, ya que se transforma en CHB.

6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el material MCM-41 de pura sílice con un área específica superior a los 1000 m²/g y diámetro de poro de 26Å. De igual manera, los soportes modificados con aluminio presentaron una disminución de las propiedades texturales sin destrucción de la estructura porosa (SA-XRD).

El contenido de aluminio en los catalizadores mejoró la interacción metal soporte (UV-vis DRS y TPR), lo que produjo una mejor dispersión de las especies metálicas sobre la superficie del soporte (HRTEM).

La actividad y selectividad de los catalizadores de NiMo en la HDS de DBT se modificó con la incorporación de aluminio al soporte MCM-41. Se mejoró la actividad de los catalizadores siendo el NiMoAlM60 el mejor catalizador, seguido del NiMoAlM30, después el NiMoAlM90 y por último el NiMoM. De igual manera se incrementó la selectividad de los catalizadores hacia la ruta de HID en comparación con el catalizador NiMoM.

La alta actividad catalítica y mejor rendimiento hacia los productos de hidrogenación hacen del catalizador NiMoAlM60 un buen candidato para las reacciones de hidrodesulfuración profunda.



7. ANEXOS

ANEXO A DETERMINACIÓN DEL GRADO DE REDUCCIÓN

De acuerdo a la sección 4.4.5 las ecuaciones (5), (6) y (7), para lograr una reducción completa de Mo^{6+} a Mo^0 se requiere de tres moles de H_2 , mientras que para reducir el Ni^{2+} se requiere de un mol de H_2 . Considerando que la composición nominal de los catalizadores es de 12% y 3% en peso de MoO_3 y de NiO , respectivamente. Se determinó la cantidad estequiométrica de H_2 para la reducción completa de dichas especies.

$$0.12 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.9 \text{ g MoO}_3} \right) = 8.34 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3$$

$$8.34 \times 10^{-4} \text{ mol Mo} \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Mo}} \right) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$0.03 \text{ g NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) = 4.02 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

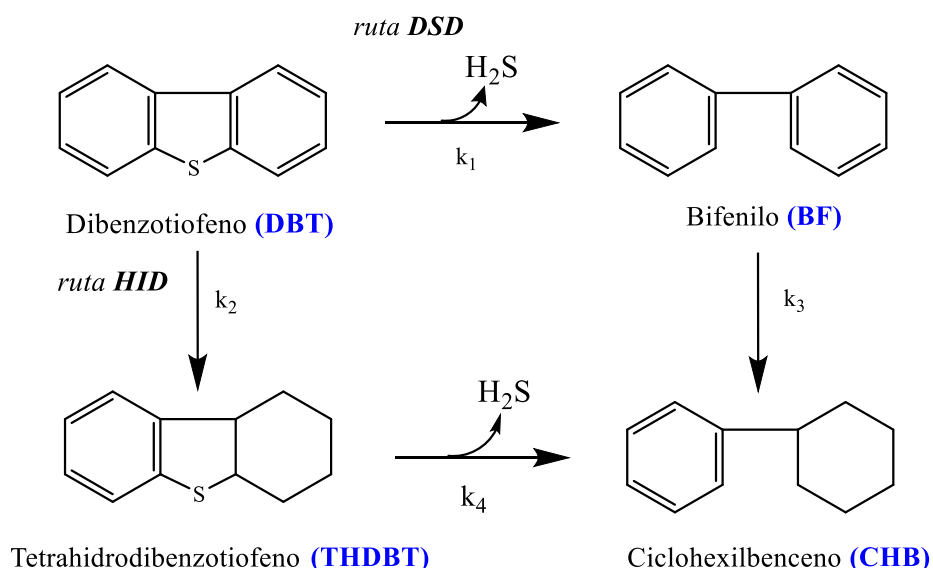
El consumo teórico resulta:

$$2.9 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 / g_{\text{cat}} \left(\frac{22400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} \right) = 65.04 \text{ mL H}_2 / g_{\text{cat}}$$

Para conocer el grado de reducción (α_R) utilizando la ecuación (8) es necesario conocer el consumo experimental de H_2 del catalizador, el cual se determina calculando el área bajo la curva de los termogramas y usando la curva de calibración del equipo (figura 31).



ANEXO B DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO



De acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood considerando la existencia de dos sitios diferentes para la HDS del DBT (uno para hidrogenación y el otro para la desulfuración directa) se puede expresar la ecuación de velocidad para la desulfuración directa y la hidrogenación de la siguiente forma.

$$R_{DSD} = \frac{k_1 K_1 C_{DBT}}{1 + K_1 C_{DBT}} \quad (16)$$

$$R_{HID} = \frac{k_2 K_2 C_{DBT}}{1 + K_2 C_{DBT}} \quad (17)$$

Donde R_{DSD} y R_{HID} representan la velocidad de la ruta de desulfuración directa y de la ruta de hidrogenación, respectivamente. C_{DBT} es la concentración de DBT. K_1 y K_2 las constantes de equilibrio de adsorción sobre los sitios activos del catalizador, y, k_1 y k_2 las constantes de rapidez intrínsecas de las rutas de desulfuración directa e hidrogenación, respectivamente.

Es necesario eliminar los términos de concentración en el denominador de las ec. (16) y (17) como la única solución consistente para el pseudo-primer orden. Por

los que, para la velocidad total de la reacción, es la suma de las velocidades de las rutas de DSD y HID, y se puede expresar de la siguiente forma.

$$R_{Total} = R_{DSD} + R_{HID} \quad (18)$$

$$R_{Total} = k_1 K_1 C_{DBT} + k_2 K_2 C_{DBT} \quad (19)$$

$$R_{Total} = k_0 C_{DBT} \quad \text{donde: } k_0 = k_1 K_1 + k_2 K_2 \quad (20)$$

Para el caso de los intermediarios (BF y THDBT) el estudio cinético con el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) conducirían a la misma conclusión que se obtuvo previamente, en la que el término de concentración en el denominador de la ecuación L-H se puede ignorar.

Las ecuaciones del balance de materia de la figura 36 para un reactor por lotes se muestran a continuación.

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 K_1 + k_2 K_2) C_A \quad (21)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 K_1 C_A - k_3 K_3 C_B \quad (22)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 K_2 C_A - k_4 K_4 C_C \quad (23)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 K_3 C_B + k_4 K_4 C_C \quad (24)$$

Donde C_A , C_B , C_C y C_D representan las concentraciones del DBT, BF, THDBT y CHB; k_1 , k_2 , k_3 y k_4 las constantes de rapidez intrínsecas y K_1 , K_2 , K_3 y K_4 las constantes de equilibrio de adsorción.

Resolviendo las ecuaciones diferenciales

$$C_A = C_{A0} e^{-k_0 t} \quad (1)$$

donde: $k_0 = k_1K_1 + k_2K_2$

$$C_B = \frac{C_{A^0}k_1^*}{k_3^* - k_0} \left[\exp(-k_0t) - \exp(-k_3^*t) \right] \quad (2)$$

$$C_C = \frac{C_{A^0}k_2^*}{k_4^* - k_0} \left[\exp(-k_0t) - \exp(-k_4^*t) \right] \quad (3)$$

$$C_D = \frac{C_{A^0}k_3^*k_1^*}{k_3^* - k_0} \left[\frac{1}{k_3^*} \exp(-k_3^*t) - \frac{1}{k_0} \exp(-k_0t) \right] \\ + \frac{C_{A^0}k_4^*k_2^*}{k_4^* - k_0} \left[\frac{1}{k_4^*} \exp(-k_4^*t) - \frac{1}{k_0} \exp(-k_0t) \right] + \frac{C_{A^0}(k_1 + k_2)}{k_0} \quad (25)$$



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Industrias médica y farmacéutica avanzan de la mano de los plásticos, Tecnología del Plástico, 2014.
- [2] S.C. Pangtay, Petroquímica y sociedad, Fondo de Cultura Económica 2014.
- [3] D.T. Armentano, The Petroleum Industry: A Historical Study in Power, Cato Journal, Vol. 1 (1981) 53-85.
- [4] SENER, Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015 - 2029, in: S.d. Energía (Ed.), 2015.
- [5] INEGI, Vehículos de motor registrados en circulación 22/11/2017 http://www.inegi.org.mx/lib/olap/consulta/general_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=.
- [6] R.N. Watkins, Petroleum Refinery Distillation, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1979.
- [7] Q.D. Kern, Process Heat Transfer, McGraw-Hill 1965.
- [8] E.E. Barberri, El Pozo Ilustrado, ediciones de Lagoven S.A. 1998.
- [9] PEMEX, Producción de hidrocarburos líquidos, Indicadores petroleros junio de 2017 (2017).
- [10] PEMEX, Crudo Maya. 07/09/2017
www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-maya.aspx.
- [11] PEMEX, Crudo Olmeca. 07/09/2017
www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-olmeca.aspx.
- [12] PEMEX, Crudo Istmo. 07/09/2017
www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-istmo.aspx.
- [13] D. Romo, El campo petrolero Cantarell y la economía mexicana, Problemas del Desarrollo, 46 (2015).
- [14] World Oil and Gas Review 2016.
- [15] J.G. Speight, the chemistry and technology of petroleum, 1998.
- [16] H. Abdel-Aal, M. Aggour, M. Fahim, Petroleum and Gas Field Processing, 2003.
- [17] G.E. Likens, C.T. Driscoll, D.C. Buso, Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem, Science, 272 (1996).
- [18] A. Sydbom, A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors, T. Sandström, S.-E. Dahlén, Health effects of diesel exhaust emissions, European Respiratory Journal, 17 (2001) 733-746.
- [19] F. Regulations.
- [20] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, 2005.
- [21] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production, Catalysis Today, 153 (2010) 1-68.
- [22] B.H. Cooper, K.G. Knudsen, Ultra deep desulfuration of diesel: how an understanding of the underlying kinetics can reduce investment costs, Practical Advances in Petroleum Processing 2006, pp. 297.
- [23] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges, Catalysis Today, 84 (2003) 129-138.
- [24] I.V. Babich, J.A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel, 82 (2003) 607-631.



- [25] J.A. Colin-Luna, A.K. Medina-Mendoza, J.A. De los Reyes, J. Escobar, J.A. Montoy de la Fuente, R. Suarez, Efecto de la relación Si/Al en la hidrodesulfuración profunda de catalizadores Pt/Al-MCM-41, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12 (2013) 271-282.
- [26] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, *Catalysis Today*, 39 (1997) 13-20.
- [27] B.C. Gates, H. Topsøe, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213-3217.
- [28] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215.
- [29] A. Botello, J. Rendón, G. Gold-Bouchot, C. Agraz-Hernández, Golfo de México. Contaminación e Impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2005, pp. 695.
- [30] M. Riazi, Characterization and properties of petroleum fractions, *ASTM international*2005.
- [31] R.M. Perry, *Manual del Ingeniero Químico*, McGraw-Hill.
- [32] N.L. Allinger, *Química orgánica*, Reverté1974.
- [33] J. McMurry, *Química orgánica*, Cengage Learning Editores2012.
- [34] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química orgánica*, Pearson Educación1998.
- [35] A. Barbosa, A. Vega, E. Amador, Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles, 5 (2014) 37-60.
- [36] J.G. Speight, *The desulfurization of heavy oils and residua*, CRC Press1999.
- [37] M.I. Ahmad, N. Zhang, M. Jobson, Integrated design of diesel hydrotreating processes, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011) 1025-1036.
- [38] H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari, M. Absi-Halabi, Comparison between the performance of conventional and high-metal Co-Mo and Ni-Mo catalysts in deep desulfurization of kuwait atmospheric gas oil, *Fuel Science and Technology International*, 13 (1995) 1135-1151.
- [39] N. K. Nag, A. Sapre, D. H. Broderick, B. Gates, Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoOMoO₃ γ-Al₂O₃: The relative reactivities, 1979.
- [40] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211-263.
- [41] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, John Wiley & Sons2017.
- [42] M.E. Pacheco, V.M. Martins Salim, J.C. Pinto, Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 5975-5981.
- [43] R. Shafi, G.J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442.
- [44] M. Houalla, D. Broderick, A. Sapre, N. Nag, V. De Beer, B. Gates, H. Kwart, Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by Co-Mo/gamma-Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 61 (1980) 523-521.
- [45] D. Duayne Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds, in: D.D. Eley, W.O. Haag, B. Gates, H. Knözinger (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press 1998, pp. 345-471.

- [46] H. Farag, Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1815-1821.
- [47] H. Farag, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010) 219-226.
- [48] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, (1997).
- [49] H.S. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Pearson Educación 2001.
- [50] R. Kläewka, M. Arend, W. Hölderich, *A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems*, 2011.
- [51] S.E. Droguett, *Elementos de catálisis heterogénea*, Oea 1983.
- [52] R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application, *Catalysis Today*, 147 (2009) 275-286.
- [53] N. Hermann, M. Brorson, H. Topsøe, Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene, *Catalysis Letters*, 65 (2000) 169-174.
- [54] S. Harris, R.R. Chianelli, *Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides*, *Journal of Catalysis*, 98 (1986) 17-31.
- [55] H. Toulhoat, P. Raybaud, Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 63-72.
- [56] L.S. Byskov, M. Bollinger, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, Molecular aspects of the H₂ activation on MoS₂ based catalysts — the role of dynamic surface arrangements, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 163 (2000) 117-122.
- [57] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating catalysis*, *Catalysis*, Springer 1996, pp. 1-269.
- [58] A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) 306-318.
- [59] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters, *Physical review letters*, 84 (2000) 951.
- [60] H. Shimada, Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance, *Catalysis Today*, 86 (2003) 17-29.
- [61] A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, T. Kameoka, Control of Hydrogenation and Hydrocracking Activities of Molybdenum Sulfide Catalysts Supported on Alumina (Part 2) Relation between Structure of Active Metal Species and Catalytic Function, *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 32 (1989) 35-42.
- [62] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts, *Catalysis Letters*, 26 (1994) 25-35.
- [63] F. Massoth, G. Muralidhar, *Hydrodesulfurization catalysis*, *Proceedings of the Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, 1982, pp. 343.
- [64] S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *ChemInform Abstract: Surface Analysis of Alumina-Supported MoO₃, NiO, and NiO-MoO₃ by Low Energy Ion Scattering Spectroscopy*, *ChemInform*, 18 (1987) no-no.

- [65] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422.
- [66] M. Daage, R.R. Chianelli, Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414-427.
- [67] S. Il Kim, S. Ihl Woo, The effect of modifying alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/Al₂O₃ in HDS reaction, *Journal of Catalysis*, 133 (1992) 124-135.
- [68] Y.-W. Chen, M.-C. Tsai, Hydrotreating of residue oil over aluminum borate-supported CoMo and NiMo catalysts, *Catalysis Today*, 50 (1999) 57-61.
- [69] M.H. Pinzón, A. Centeno, S.A. Giraldo, Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 118-126.
- [70] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula, Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation, *Catalysis Today*, 111 (2006) 84-93.
- [71] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, 86 (2003) 73-85.
- [72] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E.W. Qian, T. Kabe, Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 163-173.
- [73] H. Topsøe, The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 3-8.
- [74] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase, *Journal of Catalysis*, 68 (1981) 433-452.
- [75] B.H. Davis, K.S. Sing, F. Schüth, P.E. Levitz, A.V. Neimark, B. Tesche, J.D. Ramsay, J. Pikunic, C.M. Lastoskie, K.E. Gubbins, *Handbook of porous solids*, (2002).
- [76] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization, *Applied Catalysis A: General*, 240 (2003) 29-40.
- [77] F.J. Méndez, E. Bastardo-González, P. Betancourt, L. Paiva, J.L. Brito, NiMo/MCM-41 Catalysts for the Hydrotreatment of Polychlorinated Biphenyls, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 93-100.
- [78] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: II. Sulfided Ni-Mo Catalysts, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 319-327.
- [79] E. Lecrenay, I. Mochida, Catalytic hydrodesulfurization of petroleum middle distillate and model sulfur compounds over a series of catalysts activity and scheme, in: G.F. Froment, B. Delmon, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1997, pp. 333-342.
- [80] P. Michaud, J.L. Lemberton, G. Pérot, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 343-353.
- [81] F. Bataille, J.L. Lemberton, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 191-205.

- [82] T. Isoda, S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida, Acid assisted desulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene and its reaction network over mixture of Ni-HY zeolite and CoMo/Al₂O₃, *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 41 (1998) 22-28.
- [83] W. Han, H. Nie, X. Long, M. Li, Q. Yang, D. Li, Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodesnitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, 292 (2017) 58-66.
- [84] M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J.C. Lavalley, F. Mauge, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, Hydrogenation Properties of Ruthenium Sulfide Clusters in Acidic Zeolites, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 143-153.
- [85] M.J. Vissenberg, P.W. de Bont, W. Gruijters, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, Zeolite Y-Supported Cobalt Sulfide Hydrotreating Catalysts: III. Prevention of Protolysis and the Effect of Protons on the HDS Activity, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 209-220.
- [86] C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Maugé, M. Vrinat, Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β -zeolites of various acidities, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 433-441.
- [87] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 86 (2003) 5-16.
- [88] 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. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834-10843.
- [89] L.T. Gibson, Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5163-5172.
- [90] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3216-3251.
- [91] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parltitz, W. Storek, R. Fricke, Acidity and active sites of Al-MCM-41, *Applied Catalysis A: General*, 184 (1999) 49-60.
- [92] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, J.A. van Bokhoven, The variety of Brønsted acid sites in amorphous aluminosilicates and zeolites, *Journal of Catalysis*, 316 (2014) 47-56.
- [93] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 215-229.
- [94] M.J.B. Souza, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S. Araujo, A.M.G. Pedrosa, R.R. Souza, HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios, *Applied Catalysis A: General*, 316 (2007) 212-218.
- [95] K.-C. Park, D.-J. Yim, S.-K. Ihm, Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation, *Catalysis Today*, 74 (2002) 281-290.
- [96] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, Studies of the structure of molybdenum oxide and sulfide supported on thin films of alumina, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 366-384.
- [97] 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, The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles, *Journal of Catalysis*, 199 (2001) 224-235.
- [98] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis*, 13 (1984) 127-159.



- [99] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [100] K.C. Souza, N.D. Mohallem, E.M. Sousa, Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia, *Journal of sol-gel science and technology*, 53 (2010) 418-427.
- [101] M.A. Zanjanchi, S. Asgari, Incorporation of aluminum into the framework of mesoporous MCM-41: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 277-282.
- [102] M.A. Zanjanchi, A. Razavi, Identification and estimation of extra-framework aluminium in acidic mazzite by diffuse reflectance spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57 (2001) 119-127.
- [103] J.A. Mendoza-Nieto, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, T. Klimova, Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica, *Fuel*, 100 (2012) 100-109.
- [104] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama, Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 159-171.
- [105] T. Klimova, L. Pe. a, L. Lizama, C. Salcedo, O.Y. Gutiérrez, Modification of activity and selectivity of NiMo/SBA-15 HDS catalysts by grafting of different metal oxides on the support surface, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2008) 1126-1133.
- [106] O.Y. Gutiérrez, T. Klimova, Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT, *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 50-62.
- [107] R. López Cordero, F.J. Gil Llambias, A. López Agudo, Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading, *Applied Catalysis*, 74 (1991) 125-136.
- [108] C. Suresh, D. Santharaj, M. Gurulakshmi, G. Deepa, M. Selvaraj, N. Sasi Rekha, K. Shanthi, Mo-Ni/Al-SBA-15 (sulfide) catalysts for hydrodenitrogenation: effect of Si/Al ratio on catalytic activity, *ACS Catalysis*, 2 (2011) 127-134.
- [109] A.M. Venezia, R. Murania, V. La Parola, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 383 (2010) 211-216.

