



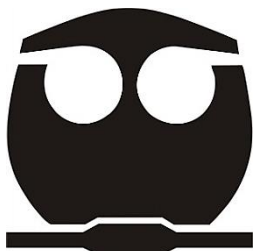
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CATALIZADORES NiMo/M~MCM-41 (M = Al, Ti,
Zr y Nb) PARA LA HIDRODESULFURACIÓN
DE DIBENZOTIOFENO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
GEORGINA BRAVO ASCENCIÓN**



Ciudad de México, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesora: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
VOCAL: Profesor: Juvenal Flores de la Rosa
SECRETARIO: Profesora: Leticia Valle Arizmendi
1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Álvarez Maciel
2° SUPLENTE: Profesor: Oscar Hernández Meléndez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química,
UNAM

ASESOR:

Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

Franklin José Méndez Méndez

SUSTENTANTE (S):

Georgina Bravo Ascención

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por todos los conocimientos que me brindaron para mi formación.

A la Dra. Tatiana E. Klimova por la dirección de la presente, así como por la motivación y apoyo recibido. Muchas gracias.

Al Dr. Franklin J. Méndez por el seguimiento y la orientación continua en la experimentación y análisis, así como la paciencia y dedicación.

Agradezco a los miembros del jurado I.Q. Juvenal Flores de la Rosa, I.Q. Leticia Valle Arizmendi, I.Q. Carlos Álvarez Maciel, I.Q. Oscar Hernández Meléndez por el interés mostrado en esta tesis y las sugerencias recibidas.

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

A la DGAPA, por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-113715 y por la beca otorgada.

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

A mi equipo de laboratorio Franco y Manuel quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento respondiendo una y otra vez la misma pregunta sin mostrar desesperación.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Yaneli Osorio, Haydee Vargas, Julio Cesar Morales, Luis Jorge Castillo, Rodolfo Ruiz Trejo, Pamela Ramírez, Ricardo David Flores, Arturo Sánchez, Mark Martínez, Diego Ramírez, Gerardo Ramírez, Oscar, por haber compartido conmigo su conocimiento y por ayudarme en la realización de esta tesis.

LISTADO DE ABREVIATURAS

δ	Espesor de pared del MCM-41
a_0	Parámetro de celda
B	Benceno
BF	Bifenilo
CH	Ciclohexano
CHB	Ciclohexilbenceno
d_{100}	Distancia interplanar del plano (100)
$D_{\text{BJH-ads}}$	Diámetro de poro de adsorción (Barrett-Joyner-Halenda)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DSD	Desulfuración directa
E_g	Energía del borde de absorción
f_{Mo}	Fracción promedio de átomos de molibdeno en la superficie activa del cristal de MoS_2
HDN	Hidrogenación
HDO	Hidroxidación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HDTMA	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
HID	Ruta de hidrogenación
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
k	Constante de rapidez de pseudo-primer orden
SA-XRD	<i>Small angle-X-ray diffraction</i>
S_{BET}	Brunauer-Emmett-Teller
SEM-EDX	<i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray</i>
TEA	Hidróxido de tetraetilamonio
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i>
UV-vis DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-vis
V_p	Volumen de poro
WA-XRD	<i>Wide angle-X-ray diffraction</i>

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1. Generalidades del petróleo	8
2.1.1. Características físicas.....	8
2.1.2. Clasificación.....	9
2.1.3. Refinación.....	11
2.2. Hidrotratamiento.....	14
2.2. Hidrodesulfuración	16
2.3.1. Mecanismo de reacción de HDS	21
2.4. Catalizadores de hidrodesulfuración	23
2.4.1. Fase activa	24
2.4.2. Promotor	27
2.4.3. Soporte	28
2.5. Familia M41S	29
2.5.1. Mecanismo de formación de MCM-41	30
2.6. MCM-41 para hidrodesulfuración	30
2.6.1. Al-MCM-41.....	31
2.6.2. Nb-MCM-41	31
2.6.3. Ti-MCM-41	32
2.6.4. Zr-MCM-41	33
3. OBJETIVOS.....	34
3.1. Objetivo general	34
3.2. Objetivos particulares.....	34
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Síntesis de soportes y catalizadores.....	35
4.1.1. Síntesis del MCM-41.....	35

4.1.2. Injertado químico de alcóxidos	36
4.1.3. Síntesis de catalizadores	37
4.2. Caracterización fisicoquímica.....	37
4.2.1. Fisorción de nitrógeno.....	37
4.2.2. Difracción de rayos X.....	38
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis químico	38
4.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible .	38
4.2.5. Reducción a temperatura programada	39
4.2.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	39
4.3. Pruebas de actividad catalítica.....	40
4.3.1. Pretratamiento de sulfuración	40
4.3.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1. Caracterización de soportes y catalizadores.....	44
5.1.1. Fisorción de N ₂	44
5.1.2. Difracción de rayos X.....	47
5.1.3. Análisis químico por microscopía electrónica de barrido	49
5.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible .	51
5.1.5. Reducción a temperatura programada	54
5.1.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	56
5.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	59
6. CONCLUSIONES	64
7. BIBLIOGRAFÍA.....	66
8. ANEXO	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la producción y consumo nacional de la energía [7].	3
Figura 2. Elaboración de productos petrolíferos (miles de barriles diarios), reporte abril 2017 [8].	4
Figura 3. Producción de petróleo crudo (miles de barriles diarios) [15].	6
Figura 4. Exportación de petróleo mexicano para abril de 2017 [15].	7
Figura 5. Esquema general de refinación del petróleo [30].	13
Figura 6. Esquema general del proceso de hidrotratamiento [36].	15
Figura 7. Diagrama general del proceso de hidrosulfuración [31].	17
Figura 8. Proceso de hidrosulfuración [40].	18
Figura 9. Reactividad de los compuestos de azufre en HDS [43].	20
Figura 10. Compuestos de azufre presentes en los diferentes combustibles fósiles [41].	21
Figura 11. Mecanismo de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.	22
Figura 12. Representación esquemática de una reacción catalítica.	23
Figura 13. (a) Curva tipo volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición, (b) Correlación de actividad Vs Calor de formación de sulfuros por mol de metal [53].	25
Figura 14. Estructura de MoS_2 [42].	26
Figura 15. Modelo "rim-edge" del MoS_2 [53].	27
Figura 16. Representación de las fases existentes en el catalizador sulfurado de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [40].	28
Figura 17. Clasificación de materiales porosos.	29
Figura 18. Estructuras de los materiales de la familia M41S.	29
Figura 19. Formación del MCM-41.	30
Figura 20. Diagrama general del desarrollo experimental.	35
Figura 21. Sistema para el pretratamiento de sulfuración de los catalizadores.	41
Figura 22. Reactor por lotes usado en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.	42

Figura 23. Isotermas de fisisorción de N ₂ de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.....	45
Figura 24. Distribución de tamaño de poro de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.....	45
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.	48
Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de ángulos amplio de los catalizadores mesoporosos.....	49
Figura 27. Mapeo de los elementos injertados en la superficie de los materiales mesoporosos.....	50
Figura 28. Mapeo de los componentes activos y de los elementos injertados en la superficie de los materiales mesoporosos.	51
Figura 29. Espectros de reflectancia difusa en la región de UV-vis: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.	53
Figura 30. Termogramas de reducción de los catalizadores mesoporosos.	55
Figura 31. Estructura de las partículas de MoS ₂ [114] y micrografías HRTEM de los catalizadores en estado sulfurado.	57
Figura 32. Distribución de (A) longitudes y (B) apilamiento de los cristales de MoS ₂	58
Figura 33. Conversiones de dibenzotiofeno obtenidas a diferentes tiempos de reacción y constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden de los catalizadores mesoporosos.....	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Demanda de combustibles en autotransportes (2014-2029) [10].	4
Tabla 2. Contenido de azufre en crudos mexicanos [14].	6
Tabla 3. Composición aproximada de los crudos.	8
Tabla 4. Tipos de crudo separados por su densidad [14].	10
Tabla 5. Tipos de crudo Mexicano [14].	11
Tabla 6. Contenido de azufre [28].	11
Tabla 7. Compuestos típicos de azufre y sus mecanismos de reacción [42].	18
Tabla 8. Propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores.	46
Tabla 9. Composición química de soportes y catalizadores determinados por SEM-EDX.	50
Tabla 10. Consumo de H ₂ , grado de reducción y energía de borde de absorción de los catalizadores mesoestructurados.	56
Tabla 11. Características promedio de las partículas de MoS ₂ determinadas por HRTEM.	58
Tabla 12. Productos formados y la selectividad de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con diferentes catalizadores.	60

RESUMEN

La creciente demanda energética ha provocado que las reservas de crudo livianos disminuyan mientras aumenta el uso de crudos pesados y extrapesados. Estos últimos contienen mayores cantidades de materiales indeseados como compuestos de S y N, que son considerados los principales contribuyentes de la contaminación ambiental. El método más usado para la eliminación de azufre, de especial interés en este trabajo, es la hidrodesulfuración (HDS) donde generalmente se usan catalizadores de Ni(Co)-Mo(W)/Al₂O₃. Desafortunadamente estos catalizadores no son suficientemente activos para cumplir con las nuevas regulaciones ambientales. Por lo que, en los últimos años, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar la eficiencia de catalizadores de HDS. En el presente trabajo, se exploró la posibilidad de mejorar el rendimiento en HDS de catalizadores NiMo/MCM-41 por injertado químico de especies de Al³⁺, Nb⁵⁺, Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺ en la superficie del soporte. Las muestras se caracterizaron por fisisorción de N₂, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, espectroscopia de reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido y transmisión de alta resolución. Finalmente, se realizaron pruebas de comportamiento catalítico en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor por lotes a 300 °C, una presión total de 7.3 MPa durante 8 h. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores preparados presentaron un arreglo ordenado de poros y alta área específica, además, las especies de Mo fueron más dispersas cuando la superficie del material de partida fue modificada. Igualmente, se observó un incremento de la interacción metal-soporte. La evaluación de la actividad catalítica mostró que la modificación del MCM-41 tuvo un efecto positivo en el comportamiento de los catalizadores de NiMo, como un incremento en la conversión de DBT, así como de la constante de rapidez, siendo los catalizadores más activos los modificados con Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺. Sin embargo, la selectividad no se vio modificada apreciablemente con la incorporación de estos heteroátomos.

1. INTRODUCCIÓN

A partir del 1859, momento en el cual Edwin Drake logra la obtención del primer pozo petrolero en Pensilvania [1], el papel del petróleo en el desarrollo económico y energético se volvió determinante. Sin embargo, su importancia se potencializó a inicios del siglo XX, momento en el cual, el petróleo ya no sólo se utilizaba como combustible en lámparas de aceite sino que se diversificaron sus aplicaciones, siendo la más importante la que resulta para el funcionamiento del motor de combustión interna de gasolina [2], convirtiéndose de esta manera en el recurso energético no renovable más apreciado del mundo. Por otro lado, durante el siglo XXI se han desarrollado distintas fuentes alternas de energía, éstas han demostrado ser amigables con el medio ambiente, pese a ello, no se ha logrado superar la rentabilidad de los combustibles fósiles, por lo que, los combustibles fósiles como el petróleo y el gas siguen siendo una fuente de energía primaria en nuestros tiempos.

El petróleo crudo es la materia prima de la industria de refinación del petróleo, el mismo, se encuentra compuesto por diferentes tipos de hidrocarburos, y algunos heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno, así como algunos metales como níquel y vanadio [3]. Por lo que, el uso de combustibles fósiles arroja como consecuencia un serie de problemas ambientales, por las emisiones de SO_x , NO_x , CO , CO_2 y partículas suspendidas totales y se ha contribuido al aumento del calentamiento global y el cambio climático [4]. Las emisiones de NO_x y SO_x contribuyen a la formación de lluvia ácida [5], dañina para la salud y el medio ambiente. La mayor parte de la acidez se origina por la reacción de los SO_x con la humedad atmosférica formando ácidos minerales, como el ácido sulfúrico. Asimismo, una fracción menor que contribuye a la acidez de la lluvia es el ácido nítrico y el nitroso, productos de la reacción en fase acuosa de los NO_x [6]



La lluvia ácida provoca diversos efectos negativos, como reducir significativamente la vida de los materiales de construcción, la muerte de algunos crustáceos, insectos y moluscos, el envenenamiento de la raíz de la flora, incremento de afecciones respiratorias, disminución de las defensas y una mayor propensión a contraer enfermedades [5]. En consecuencia, se ha establecido un límite de emisiones contaminantes en la mayor parte del mundo, con la finalidad de instaurar medidas para reducir los niveles de contaminación ambiental y de esta forma minimizar la formación de lluvia ácida [5, 6].

México es un país que depende de combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades de energía. Para el consumo total de energía primaria de 8,261.03 petajoules en 2015 cierre julio 2016, las fuentes fósiles contribuyeron con 90.68 %, de los cuales el petróleo crudo contribuyó el 61.34 %, sus condensados el 1.20 %, el gas natural 24.66 % y el carbón 3.48 %. Por otro lado, las fuentes no fósiles aportaron un 9.32 %, de los cuales la energía nuclear aportó 1.46 % y las energía renovables un 7.86 % [7]. Aún con la producción del 2015, el consumo de energía en México superó por primera vez, a la producción de energía primaria con un 3.2 % de diferencia, como es mostrado en la Figura 1. Bajo esta línea, se considera oportuno señalar que Petróleos Mexicanos (PEMEX) reportó una alta producción de productos petrolíferos en abril del 2017 (Figura 2).

3

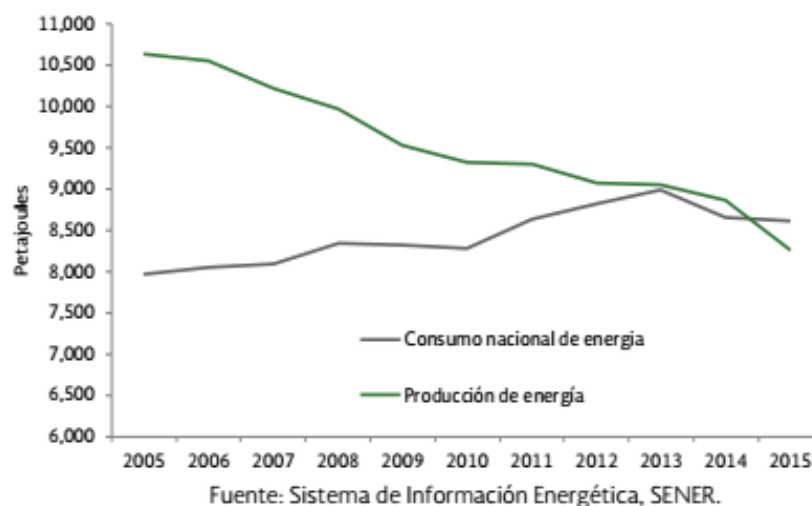


Figura 1. Evolución de la producción y consumo nacional de la energía [7].



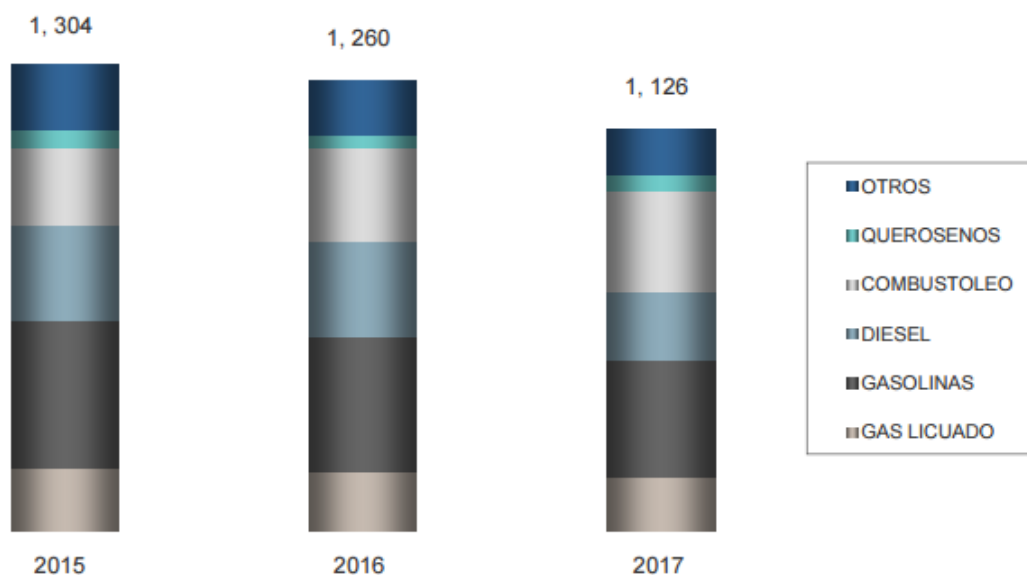


Figura 2. Elaboración de productos petrolíferos (miles de barriles diarios), reporte abril 2017 [8].

El sector más contaminante de nuestro país es el sector de autotransporte, el cual genera alrededor de 17 % del total de las emisiones de CO₂. Además, el consumo de gasolina y diésel son las principales fuentes de estas emisiones [9]. En la Tabla 1 se detallan las cantidades de los combustibles más comunes utilizados para el autotransporte y la prospectiva de que se espera de su uso en el futuro.

4

Tabla 1. Demanda de combustibles en autotransportes (2014-2029) [10].

Combustibles	Datos anuales							
	2014	2016	2018	2020	2022	2024	2026	2029
Gasolinas *	776.3	770.8	793.6	839.5	920.1	995.5	1064.8	1146.3
Diesel *	323.6	340.5	381.8	418.6	453.9	484.1	519.0	574.0
Gas Lp *	35.9	41.5	43.7	45.0	45.8	45.9	45.5	43.9
Gas natural **	2.3	2.7	2.8	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4

* Miles de barriles diarios y ** millones de pies cúbicos diarios

Con la cada vez más relevante necesidad del cuidado del medio ambiente, crece la importancia en el futuro de la catálisis heterogénea, pues esta presenta un camino hacia la química verde con la promesa de eliminar o por lo menos reducir



drásticamente la contaminación causada por los procesos químicos y de refinación, teniendo como objetivo no generar productos que terminan como emisiones nocivas o como residuos [11].

México ha tomado medidas con la finalidad de minimizar el impacto ambiental negativo de los altos niveles de contaminación que los combustibles fósiles han generado. Se han establecido diferentes especificaciones como son la de una concentración máxima permisible de 15 ppm de azufre total en el diésel, 140 ppm en el gas licuado de petróleo o gas LP y 80 ppm en las gasolinas tipo Magna y Premium, lo anterior se encuentra estipulado en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [12]. También se han emitido normas que buscan salvaguardar el derecho a la salud, dando criterios para evaluar la calidad del aire ambiental, con respecto a la emisión de SO_2 , como es el caso de la norma mexicana NOM-022-SSA1-2010 [13].

Para cumplir las normas ambientales, es necesario remover el azufre del petróleo, pero el azufre es un componente natural y se encuentra en diferentes porciones según el tipo de crudo que se explote (Tabla 2). Por ejemplo, en México se extraen tres variedades de petróleo crudo, entre ellas se encuentra el crudo pesado Maya con una densidad de 22 grados API, el crudo ligero Itsmo con densidad de 33.6 grados API y el crudo super ligero Olmeca con densidad de 39.3 grados API [14].

México extrae en mayor cantidad el crudo pesado (Maya), de las tres variedades que existen en nuestro país (Figura 3), este petróleo es el que contiene mayor cantidad de heteroátomos difíciles de remover y materiales indeseados que disminuyen su valor comercial como O, N, S y algunos metales como el vanadio y el níquel, por lo que es necesario buscar alternativas que le proporcionen un valor agregado al crudo y, de esta manera se facilite la eliminación de los compuestos indeseados. Sin embargo, el costo industrial para lograr la reducción del azufre en la producción de combustibles fósiles es elevado para la industria petrolera.



Tabla 2. Contenido de azufre en crudos mexicanos [14].

Tipo de crudo	Azufre (% en peso)
Maya	3.3
Istmo	1.3
Olmeca	0.8

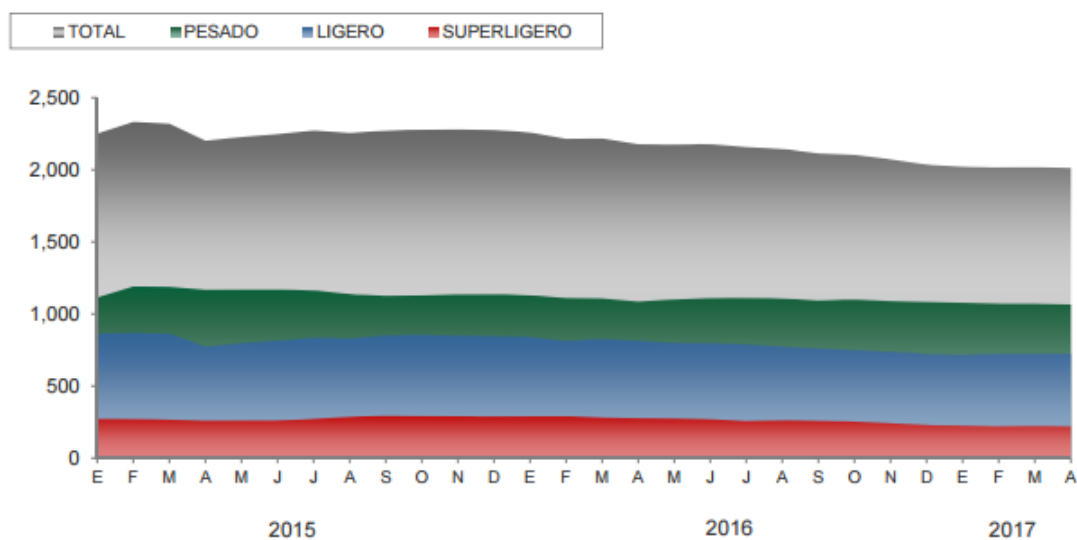


Figura 3. Producción de petróleo crudo (miles de barriles diarios) [15].

México es importador neto de gasolina, diésel, turbosina, gas natural, gas licuado de petróleo (LP) y petroquímicos [16]. Asimismo, es un exportador de petróleo importante a nivel internacional. Para el cierre de 2015 reportado en abril de 2016 la infraestructura de petróleos mexicanos contaba con 8826 pozos en explotación promedio, 259 plataformas marítimas, 27 plantas petroquímicas, adicionalmente en 2015 se tenía una producción de crudo equivalente a 2.3 millones de barriles diarios [17]. Para diciembre de 2015 las exportaciones de petróleo crudo de PEMEX presentaron el comportamiento mostrado en la Figura 4; se exportó en mayor cantidad a América del Norte seguido de Europa, de esta exportación se extrajo una mayor cantidad de crudo Maya.



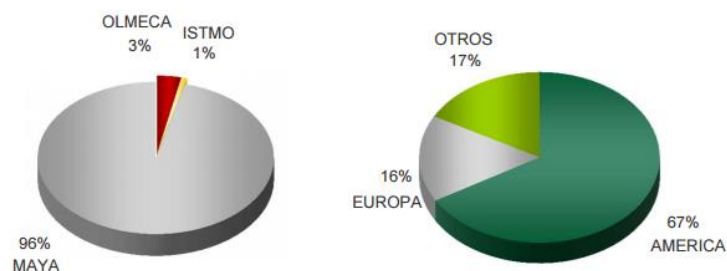


Figura 4. Exportación de petróleo mexicano para abril de 2017 [15].

Un proceso que destaca en el tratamiento del petróleo crudo es la refinación, específicamente uno muy importante es conocido como hidrodesulfuración (HDS). La HDS es comúnmente utilizada para la eliminación del azufre de diversos compuestos orgánicos de las distintas fracciones del petróleo. La HDS es realizada en atmósfera de hidrógeno a elevadas presiones y temperaturas en presencia de un catalizador sólido [18]. Tradicionalmente se han usado catalizadores de Mo (o W), promovidos por Ni (o Co) y soportados en la γ -alúmina [19]. Estos catalizadores presentan una buena actividad catalítica en la eliminación de azufre de compuestos alifáticos, pero son poco activos en la HDS de compuestos aromáticos refractarios. Los últimos presentan mayor número de anillos aromáticos alrededor del heterociclo con azufre, provocando así una disminución en la rapidez de reacción. Es posible simular la eliminación de azufre de los compuestos refractarios con HDS profunda utilizando a los dibenzotiofenos como compuestos modelos [20].

En la literatura, a fin de lograr la eliminación de los compuestos refractarios, se ha propuesto modificar el proceso industrial, como el tamaño del reactor o las condiciones de operación (temperatura y presión). Sin embargo, esta opción resulta ser costosa para la industria petrolera. En este trabajo se estudió el cambio del catalizador por uno más activo, ya que esto es económicamente viable y de esta manera se puede mantener las condiciones de operación de las refinerías. En este sentido, se ha optado por el cambio del soporte convencional por un material mesoporoso ordenado en dos dimensiones. El cambio del soporte convencional (γ -alúmina) por el MCM-41, se ha efectuado debido a que han tenido un éxito en el mejoramiento de algunas reacciones heterogéneas.



2. MARCO TEÓRICO

2.1. Generalidades del petróleo

En la actualidad la importancia del petróleo se debe a que posee una gran cantidad de sustancias potencialmente energéticas. Genéricamente, la palabra petróleo sirve para designar una mezcla líquida resultante de la interacción de carbono e hidrógeno. Sin embargo, para la industria petrolera, hidrocarburo abarca más que un compuesto en estado líquido, pues es posible hallarlo en cuatro estados, estado gaseoso, líquido, semisólido y sólido [21].

La composición del petróleo depende de algunas variantes, principalmente del lugar a donde se ha formado, difiriendo uno con el otro por las proporciones de las fracciones de hidrocarburos y variación de concentración de azufre, nitrógeno y metales [3], como se muestra en la Tabla 3.

8

Tabla 3. Composición aproximada de los crudos.

Elemento	Composición (% en peso)
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0.2
Oxígeno	0-0.5

2.1.1. Características físicas

En cuanto al color, por lo general se piensa que todos los crudos son negros, y es que en su mayoría los crudos pesados y extrapesados efectivamente, presentan este color [22]. Aquellos que poseen un alto contenido de cera suelen ser de color amarillo, el crudo más liviano llega a tener un color blanquecino y lechoso.



Cuando un crudo se somete a análisis por transmisión de luz, el color que presentan va de amarillo pálido, tonos de rojo y marrón, hasta llegar a negro. Cuando el análisis es por reflexión de luz, pueden aparecer verde y amarillo con tono azul [21]. Con lo referente al olor, si el crudo tiene azufre, presenta un olor fuerte e incluso repugnante, si contiene sulfuro de hidrógeno, los vapores son irritables y tóxicos. En la industria es común designarlos como dulces o agrios dependiendo de su buena o mala calidad. Los crudos que poseen contenidos de azufre superiores al 0.5 % en peso son llamados agrios, mientras que los que se encuentran por debajo de ese valor, son dulces [23].

La viscosidad de los crudos en el yacimiento puede variar desde 0.2 hasta más de 1000 centipoises (10 poises). Es una característica útil en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. Mientras que la densidad de los crudos es conocida con la gravedad específica o los grados API (*American Petroleum Institute*), éstos denotan la relación correspondiente entre el peso específico y la fluidez de los crudos con respecto al agua, por lo que la densidad puede presentar un valor de entre 0.75 a 1.1 g/cm³ que corresponden a los rangos de 57.2 a -3 ° API [21].

9

2.1.2. Clasificación

El petróleo se puede clasificar de diferentes maneras, entre los que podemos encontrar: por tipo de hidrocarburo, por rendimiento, por densidad, entre otros [23, 24]. La clasificación por crudos, depende de la proporción relativa del hidrocarburo que predomina en la mezcla, describiéndose en tres tipos [25]:

- I. Parafínico: Cuyo componente principal son las parafinas.
- II. Nafténico: La relación de naftas e hidrocarburos aromáticos es relativamente alta.
- III. Asfálténicos: Presenta una gran cantidad de aromáticos polinucleares y altos contenidos de asfáltenos.



Una relación para indicar el tipo de crudo es la relación de Watson, su factor relaciona el punto de ebullición medio del crudo o una fracción de gravedad específica, donde un valor mayor a 10 indica el predominio de parafinas, mientras que un valor alrededor de 10 indica un predominio de aromáticos [25].

$$\text{Factor de caracterización de Watson} = \frac{T^{1/3}}{d}$$

Donde T = punto de ebullición medio del crudo o una fracción de la gravedad específica en grados Rankine [°R]. Punto medio de ebullición es la temperatura a la que se destila el 50 % en volumen del crudo.

Las curvas de destilación TBP (*True Boiling Point*) sirven para distinguir a los diferentes tipos de petróleo, así como los rendimientos de los productos por separación directa. Además, entre la clasificación es posible encontrar la clasificación de la industria mundial de hidrocarburos, que es de acuerdo a su densidad API [14, 26]. Una gravedad específica baja indica la presencia de crudos pesados, mientras que una gravedad API alta indica crudos y productos ligeros, de esta manera se conoce que la calidad del crudo aumenta con su densidad API. La clasificación antes mencionada es mostrada en la Tabla 4.

10

Tabla 4. Tipos de crudo separados por su densidad [14].

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad API
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	<0.83	>39

$$API = \frac{141.5}{S_G \left(\frac{60^\circ}{60^\circ}\right)} - 131.5 \text{ donde } S_G = \text{gravedad específica a } 60^\circ\text{F.}$$

Formulación elaborada por API el 4 de mayo de 1992 [21].

La calidad del crudo disminuye cuando aumenta el contenido de azufre [27]
La mayoría de los crudos extraídos en la actualidad oscilan entre 20 y 45 grados



API. El crudo extraído en México presenta diferencias notables tanto en gravedad API como en porcentaje de concentración de azufre, lo que es posible apreciar en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Tipos de crudo Mexicano [14].

Crudo	Tipo	Densidad p/p%	
		API	S
Olmecca	Superligero	39.3	0.8
Itsmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22	3.3

Tabla 6. Contenido de azufre [28].

Crudo	p/p% S
Ligero dulce	0-0.5
Ligero amargo	>0.5
Medio amargo	0-1.1
Medio amargo	>1.1
Pesado dulce	0-1.1
Pesado amargo	>1.1

El contenido de azufre oscila en función de la procedencia del crudo, este contenido y la densidad API son los que tienen la mayor importancia en el valor del crudo, debido a que al ser mayor la concentración de azufre y disminuir su gravedad API aumentará la dificultad de tratamiento y con ello los costos de operación, por lo que la determinación del precio promedio ponderado del barril se determina en concordancia con estos dos factores [29]. De igual manera, si el contenido de sal es alto (mayor a 10 lb/1000 barriles) es requerido un proceso de desalación debido a que los altos contenidos de sal, presentan problemas de corrosión durante el proceso de refinación, además es causa de taponamiento en intercambiadores de calor y tubos de calentamiento [25].

2.1.3. Refinación

Debido a que el crudo no tiene en sí un uso se necesita implementar una serie de procesos utilizando sus propiedades físicas y químicas, para que, de esta manera fuese posible obtener productos derivados que contengan un valor agregado [30], con esta creciente necesidad surgió la refinación del crudo. Los primeros procesos de la refinación del crudo fueron utilizados para purificar, estabilizar y mejorar la calidad del queroseno, esto se hizo con la intención de ser



utilizado para lámparas [31]. Con la invención del motor de combustión interna aumentó la demanda de los productos de menor punto de ebullición, por lo que los métodos de refinación fueron adaptados para satisfacer los nuevos requerimientos de calidad [31]. Los procesos de refinación permiten la separación y clasificación de moléculas, en cortes según el punto de ebullición [32]. En general al refinar el crudo se obtienen tres grupos de productos: los cortes de gas y gasolinas que tienen menores puntos de ebullición y mayor valor, los destilados medios que se refieren a productos del intervalo de punto de ebullición intermedio (en esta rama se encuentran el queroseno y el diésel), y el resto del crudo es de cortes pesados. La complejidad del petróleo viene dada con las proporciones de las fracciones ligera, mediana y pesada que varían significativamente entre los crudos [31]. Entre los principales derivados de petróleo se puede encontrar el gas licuado de petróleo, gasóleo ligero, la gasolina y la nafta que son una mezcla de hidrocarburos líquidos livianos, gasóleos pesados, parafinas y asfaltos entre otros [30].

Para 2015 la capacidad de refinación primaria a nivel mundial fue de 4,804 millones de toneladas. De esta refinación Asia contribuyó con el 34 %, América del Norte con 22 %, Europa con 16 %, Medio Este con 9 %, Rusia con 9 %, Latinoamérica con 6 % y África con 4 % [33]. Por su parte, la capacidad de refinación nacional al 2014 fue de 1640 MBD en los que Cadereyta aportó 275 MBD, Minatitlan 285 MBD, Cd. Madero 190 MBD, Salina Cruz 330 MBD, Tula 315 MBD y Salamanca con 245 MBD [34], en cuanto a la participación de la calidad del crudo dentro del consumo de las refinerías fueron de crudo ligero, 64.9 % del total y de crudo pesado y reconstruido 43.6 % del total [35].

Los procesos de refinación son variados y se basan en procesos que facilitan [21]: (i) la destilación de los crudos y separación de productos, (ii) la destilación, la modificación y reconstrucción molecular de los hidrocarburos, (iii) la estabilidad, la purificación y mejor calidad de los derivados obtenidos.

La Figura 5 muestra los principales procesos de refinación del petróleo. El punto 1 es referido a la destilación atmosférica, en donde se aprovechan los diferentes puntos de ebullición que posee el crudo, obteniendo una separación



fraccionada. Los líquidos y vapores se separan conforme a sus pesos moleculares y las fracciones más ligeras son condensadas en la parte superior de una torre de destilación. El punto 2 es el referido a la extracción de gasóleo y fracciones para elaboración de aceites lubricantes. El punto 3 se refiere a la desintegración catalítica que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos en moléculas más simples mediante la aplicación de calor, presión y uso de catalizadores. El petróleo es sometido a un proceso de endulzamiento de gases, destilación al vacío e hidrotratamiento (punto 4) con el fin de eliminar compuestos contaminantes. El proceso de destilación al vacío consiste en la extracción de gasóleo y fracciones para la elaboración de aceites lubricantes, la reducción de viscosidad (punto 5) tiene como principal objetivo obtener hidrocarburos de bajo peso molecular a partir de residuos de vacío de alta viscosidad, se separa el coque del petróleo (punto 6), posteriormente se eliminan impurezas a través del hidrotratamiento para modificar la estructura molecular para el mejoramiento de la calidad antidetonante (punto 8) de las gasolinas y formación de isómeros (punto 9) [30].

13

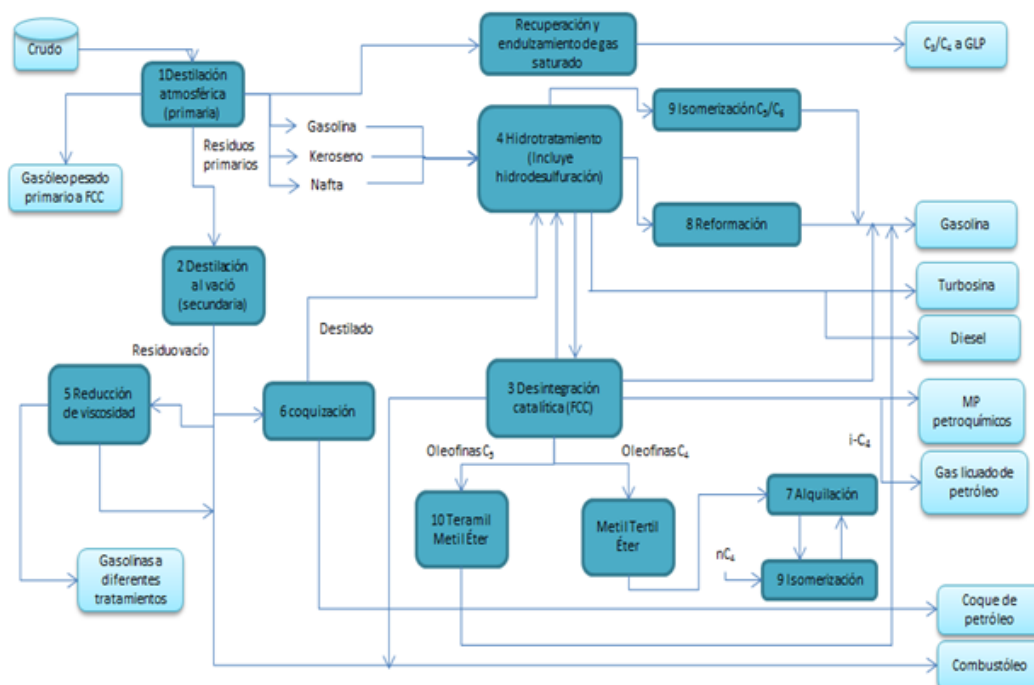


Figura 5. Esquema general de refinación del petróleo [30].



2.2. Hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento han tomado relevancia en las refinerías debido a la gradual disminución de crudos ligeros y aumento de los crudos pesados. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar compuestos aromáticos o remover elementos indeseados [32]. Las reacciones de hidrotratamiento pueden ser clasificados como destructivas y no destructivas, en las destructivas es posible encontrar la hidrogenólisis o hidrocraqueo, está es caracterizada por la conversión de compuestos de altos pesos moleculares a productos con menor punto de ebullición. Para que sea posible, se requiere severas condiciones de procesamiento y altas presiones de hidrógeno, de esta forma es posible minimizar reacciones de polimerización y condensación que conducen a la formación del coque [32].

Las fracciones de petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador. El catalizador utilizado depende de la naturaleza del proceso, de la alimentación (residuo o destilado) y del elemento que se desea eliminar (azufre o nitrógeno en hidrorefinación de los destilados, azufre, níquel y vanadio para los residuos).

La Figura 6 muestra un esquema del proceso de hidrotratamiento (HDT). Ésta ejemplifica la eliminación de heteroátomos indeseables por medio de la saturación de hidrocarburos insaturados [3]. Los heteroátomos pueden ser los siguientes, azufre, para la ruptura del enlace C-S se recurre a la hidrodeshulfuración (HDS), para compuestos orgánicos nitrogenados y heterociclos con nitrógeno es necesaria la ruptura del enlace C-N que se realiza por medio de la hidrogenación (HDN), para la ruptura del enlace C-O es utilizada la hidroxigenación (HDO), la eliminación de pequeñas cantidades de metales pesados como Fe, Cu, Ni, Cr, V, Co entre otros; se consigue a través de la hidrodeshmetalación (HDM) [36, 37], convirtiendo de esta manera al HDT en un proceso de pretratamiento de los destilados y un mejorador para los rendimientos de los componentes de menor punto de ebullición, como son la gasolina, queroseno y combustibles para aviones [31]. Adicionalmente a esto, los HDT son empleados con el fin de evitar el



envenenamiento de los catalizadores utilizados en otra parte correspondiente a la refinación, además, los procesos de HDT ayudan a estabilizar olefinas como el etileno. [25].

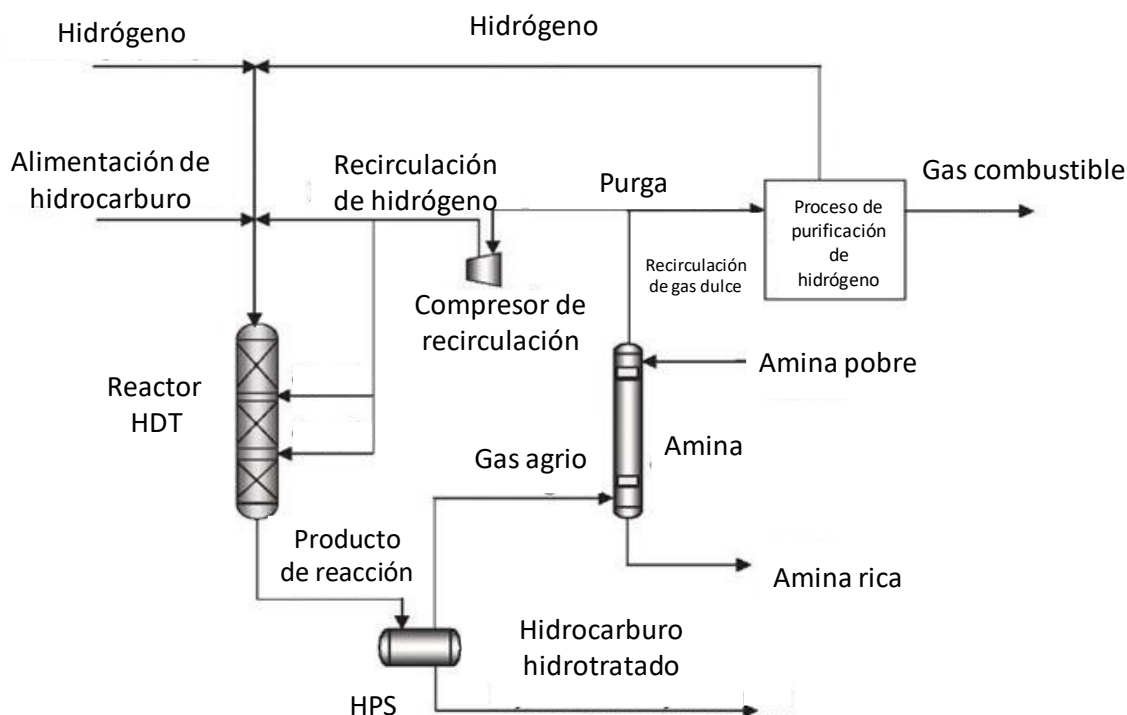


Figura 6. Esquema general del proceso de hidrotratamiento [36].

Las reacciones de HDT son exotérmicas e irreversibles bajo las condiciones típicas del proceso [32], algunas veces la reacción tiene lugar en la fase vapor, otras, la reacción ocurre en una fase mixta dependiendo de la aplicación. En su mayoría utilizan catalizadores de $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$, que por lo general contienen cerca de 12-15 % de $\text{Mo}(\text{W})\text{O}_3$ y entre 1-5 % de $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}$, soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, estas relaciones pueden ser modificadas manteniendo una relación atómica entre la fase activa y el promotor aproximadamente de 0.33. Las presiones en HDT varían de 500-1000 psi y las temperaturas son mayores a 300 °C [31]. La temperatura juega un papel de suma importancia debido a que su aumento favorece la reacción de HDS, hidro craqueo y el reformado catalítico (RC), aún con esta información es indispensable que se trabaje con la mínima temperatura en la que se alcanzan las especificaciones de los productos ya que a temperaturas excesivas ocurre una



desactivación catalítica acelerada, lo que a su vez conlleva un menor ciclo de operación [32].

2.2. Hidrodesulfuración

La presencia de compuestos que contienen azufre en los combustibles resulta en corrosión, olor y pobre explosión [38]. Aunado al requerimiento en la disminución de los compuestos de azufre presentes en los combustibles, es posible inclinarse a la utilización de procesos que logren este propósito, la hidrodesulfuración, como se mencionó con anterioridad, presenta un camino favorable ya que es una de las operaciones más comunes e importantes realizadas en la refinería [39]. La HDS ocurre mediante reacciones químicas en la fase fluida, además, se utiliza H_2 como reactivo [19]. Las siguientes reacciones de hidrodesulfuración son ejemplos representativos de los compuestos azufrados presentes en las fracciones de petróleo, la reacción catalítica da lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno y el compuesto orgánico desulfurado [25].



Los compuestos de azufre presentes en el petróleo generalmente tienen un enlace C-S, éste puede ser alifático o aromático siendo el enlace alifático el que presenta una mayor facilidad para romperse. El nombre hidrodesulfuración sugiere que se remueve el azufre, pero no ocurre sólo esto, ya que otras impurezas (compuestos de nitrógeno, oxígeno, etc.) también son retiradas simultáneamente [22]. Este proceso de refinación es acompañado por la saturación de las olefinas presentes en el diésel, con lo que facilita el endulzamiento y estabilidad de los productos, también se utiliza en el pretratamiento de la alimentación del reformado catalítico para prevenir el envenenamiento de los catalizadores. En la Figura 7 se muestra un diagrama general, donde la corriente de alimentación es mezclada con H_2 ocurriendo un intercambio de calor para que de esta forma la temperatura se



eleve, una vez alcanzada la temperatura de operación se pone en contacto con su respectivo catalizador en el reactor catalítico, al finalizar la reacción, se baja la temperatura para después someterse a un proceso de separación líquido-gas. La corriente gaseosa es conducida a la torre de adsorción, mientras que la corriente líquida alimenta una torre agotadora cuya función es separar el producto desulfurado del sulfuro de hidrógeno restante [31]

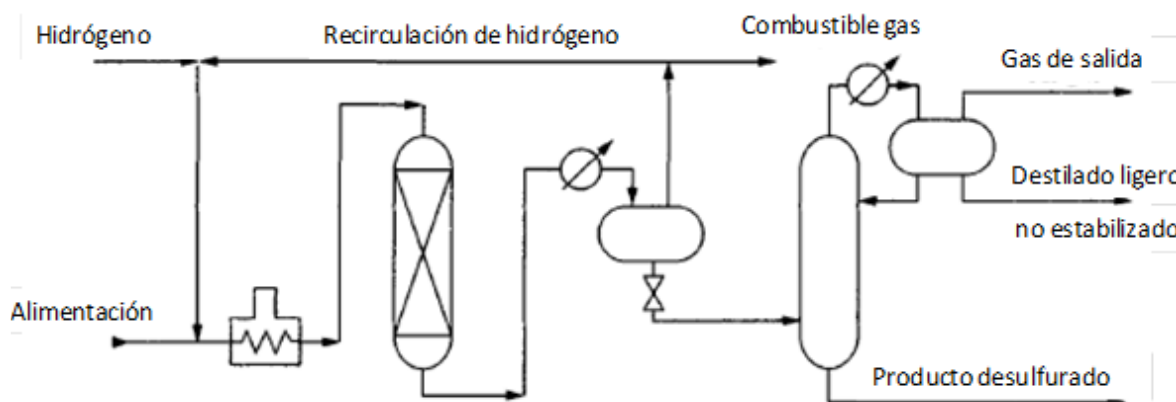


Figura 7. Diagrama general del proceso de hidrodesulfuración [31].

El proceso de hidrodesulfuración es también ejemplificado en la Figura 8. En la parte superior de esta figura, se observa que las fracciones del petróleo que contienen azufre se mezclan con el hidrógeno y posteriormente pasan a través de un lecho de catalizador poroso que contiene las fases activas, es así como se elimina el azufre del compuesto organosulfurado para posteriormente separarse como sulfuro de hidrógeno [40]. Sin duda, el azufre es la impureza más abundante en el petróleo crudo. La composición del crudo depende de origen del mismo, el contenido de azufre puede ser bajo como es el caso de América del Norte e Indonesia que presentan aproximadamente un 0.1 % en peso de azufre, de igual forma puede ser alto y estar entre 2-5 % como es el caso de Venezuela. En la nafta de bajo punto de ebullición, la presencia de azufre se hace principalmente en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros o tiofenos, para las fracciones de destilado medio de queroseno y gasóleo se encuentran como compuestos tiofénicos que contienen estructuras de benzotiofeno y dibenzotiofeno [3]. En la Tabla 7 se muestran algunos compuestos típicos encontrados en fracciones del petróleo.



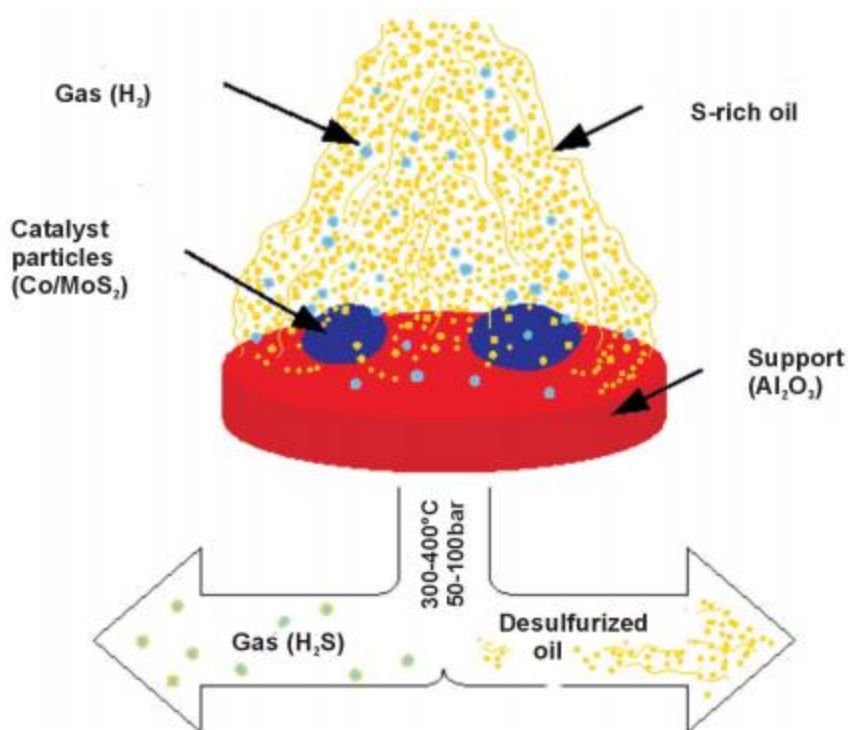


Figura 8. Proceso de hidrodesulfuración [40].

18

La actividad de los compuestos de azufre está directamente relacionada con el número de ramificaciones y el número de anillos aromáticos que tenga la molécula que se someta a un proceso de HDS. En el crudo, los compuestos más difíciles de remover en orden decreciente son: mercaptanos > disulfuro > tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno. Por su parte, los combustibles de transporte (gasolina, diésel y combustible para aviones), presentan algunos tipos de compuestos de azufre, Figura 9 [41].

- Gasolinas: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofeno y sus derivados alquilados.
- Combustible de avión: benzotiofeno y sus derivados alquilados.
- Diesel: benzotiofenos alquilados, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados.

Tabla 7. Compuestos típicos de azufre y sus mecanismos de reacción [42].



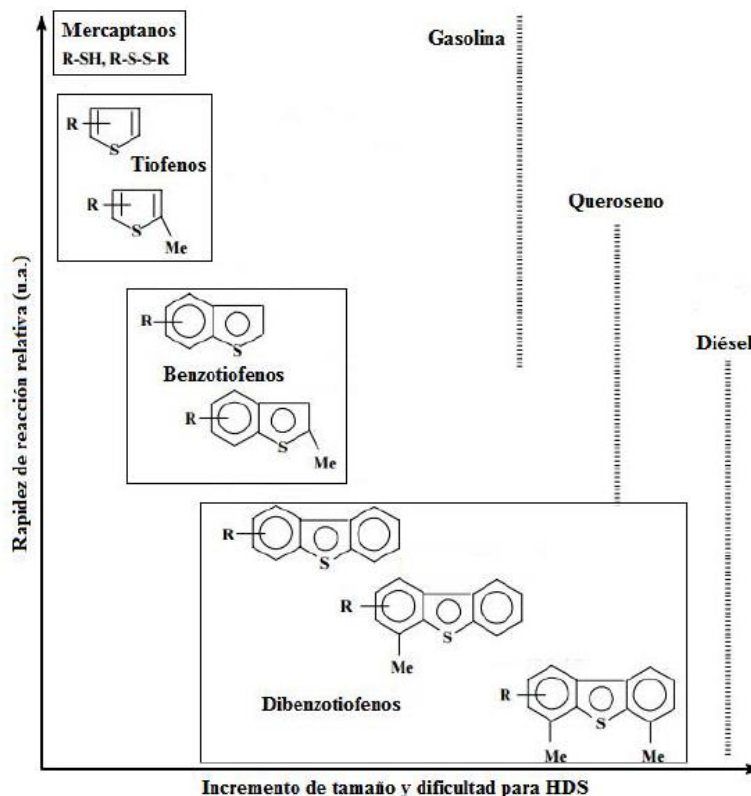


Figura 9. Reactividad de los compuestos de azufre en HDS [43].

20

En la Figura 10 es posible apreciar los tiempos de retención de las diferentes moléculas, aquellos que exhiben un mayor tiempo de retención se consideran moléculas poco reactivas o refractarias en las condiciones a las que se llevó a cabo la HDS, con ayuda del cromatógrafo de gases es posible conocer los tiempos de retención de los productos y reactivos a lo largo de la reacción de hidrodesulfuración para dibenzotiofeno y sus compuestos alquilados. Las investigaciones han demostrado que los compuestos que permanecen en las fracciones de destilado medio utilizado para fabricar combustible diésel son los dibenzotiofenos con alquilo en posición 2 y/o 6 y el 4,6 DMDBT [44]. Por otra parte, HDS no es eficaz para la eliminación estos compuestos azufrados debido al impedimento estérico de los grupos metilo y sus factores electrónicos [45, 46], además, mediante HDS convencional se alcanza un contenido de azufre de 500 ppm. En 2001 la Environmental Protection Agency (EPA) anunció una reducción en el contenido de azufre del combustible diésel, aminorándolo a 15 ppm, reduciendo de esta forma un



97 % en el contenido del heteroátomo [41], el contenido de azufre se ha mantenido en 15 ppm para Estados Unidos de América y Europa [47].

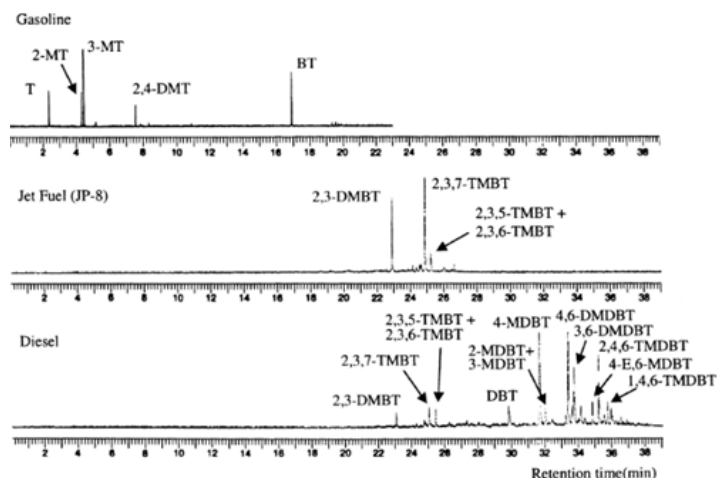


Figura 10. Compuestos de azufre presentes en los diferentes combustibles fósiles [41].

2.3.1. Mecanismo de reacción de HDS

La Figura 11 muestra el mecanismo de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), reacción de interés en este estudio. Ésta se produce a través de dos vías de reacción paralelas. La primera vía se denomina desulfuración directa (DSD) y comprende la eliminación directa del átomo S de la molécula de dibenzotiofeno mediante la división del enlace C-S, produciendo bifenilo (BF). La segunda ruta es la vía de hidrogenación (HID), que consta de dos etapas: hidrogenación parcial de uno de los anillos bencénicos de DBT, seguida de la hidrogenólisis del enlace C-S y eliminación de azufre. Esta vía produce primer tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y luego el correspondiente producto de ciclohexilbenceno (CHB). El último puede sufrir una hidrogenación adicional, dando lugar a la formación de dicitclohexilo (DCH). A una conversión de DBT alta, existe también la posibilidad de hidrogenación adicional del producto BF a CHB. La relación entre las dos vías de reacción depende tanto de la naturaleza de la molécula que contiene S, como del catalizador [48]. La preferencia por una u otra ruta se encuentra ampliamente relacionada con el tipo de sitios activos del catalizador, así como con el modo de adsorción en la superficie de los compuestos



aromáticos. Las rutas de reacción también dependen de la composición del soporte, el promotor utilizado en el catalizador, la aglomeración de MoS_2 , las condiciones de operación en la que se desarrolla la HDS, moléculas que contienen azufre y la preparación del catalizador [49].

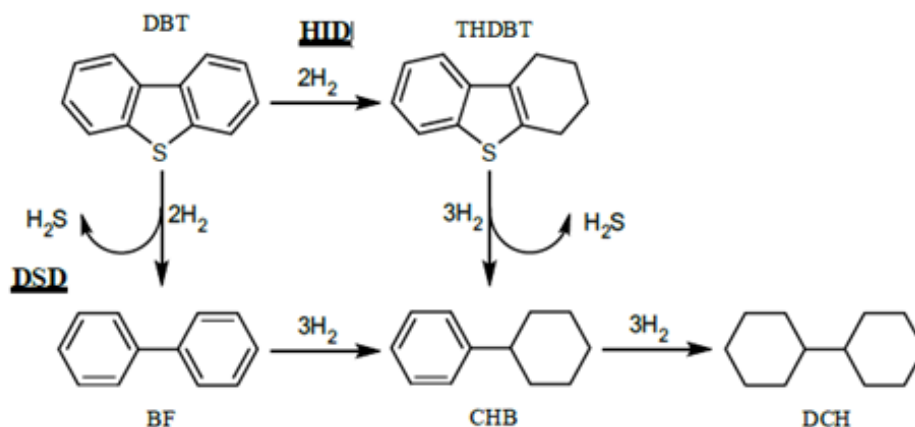


Figura 11. Mecanismo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Para la explicación de la distribución de productos de la reacción es posible considerar sitios catalíticos diferentes, generalmente son representados como vacancias de Mo en bordes responsables de hidrogenación y vacancias de Mo situadas en las esquinas que provocan la hidrogenólisis. En relación a las rutas que se hacen presentes en HDS, la HID consiste en saturar los dobles enlaces para que de esta forma sea posible remover el azufre de la molécula, esta ruta se encuentra limitada por la temperatura. La segunda ruta de DSD, consiste en la sustitución del azufre por hidrógeno omitiendo la saturación de los dobles enlaces [32]. En lo que corresponde a la molécula de DBT, para la eliminación de los átomos de azufre, se requiere que la molécula de DBT se adsorba sobre los sitios activos del catalizador de HDS, la adsorción para DSD ocurre a través de la adsorción σ de la molécula, que es cuando el átomo de azufre se coordina con la vacancia presente en el catalizador, mientras que la HID ocurre con la adsorción π que se lleva a cabo debido a la deslocalización electrónica de los electrones π a donde los electrones π de los anillos aromáticos interactúan con los orbitales vacíos de los átomos metálicos superficiales del catalizador.



Los compuestos no refractarios generalmente prefieren la ruta de desulfuración directa (DSD), mientras que los refractarios prefieren la hidrogenación (HID) debido a que la adsorción π es mucho más probable que la adsorción σ que se dificulta por la presencia de los grupos alquilo cerca con el átomo de azufre.

2.4. Catalizadores de hidrodesulfuración

Los catalizadores juegan un papel importante ya que ayudan a la producción de más de 60 % de todos los productos químicos, además son utilizados en más del 90 % de los procesos químicos del mundo [50]. En catálisis heterogéneas se permiten muchas de las transformaciones químicas de los recursos fósiles (gas natural, petróleo líquido, entre otros) en productos con ciertas utilidades. Una reacción catalítica heterogénea (Figura 12) comienza con la adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador, una vez ocurrido esto, los enlaces se rompen o debilitan para posteriormente reaccionar, finalmente los productos son desorbidos regenerando así los sitios activos en la superficie del catalizador para el siguiente ciclo catalítico [51].

23

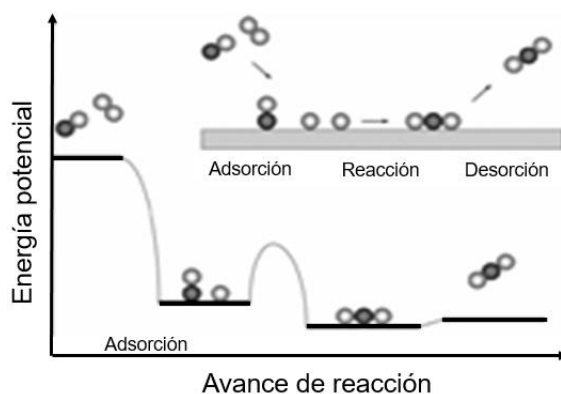


Figura 12. Representación esquemática de una reacción catalítica.

La función principal del catalizador es buscar una ruta favorable para la reacción deseada, de esta forma nos damos cuenta de que el catalizador es de vital importancia en los procesos catalíticos heterogéneos ya que es capaz de aumentar la velocidad de una reacción. Se ha comprobado que los catalizadores participan



activamente en la transformación química e incluso puede desempeñar un papel de intermediario entre reactivos y productos [52].

En un proceso químico, un excelente catalizador debe tener alta actividad, selectividad y estabilidad. La primera se refiere al aumento de velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, con relación a la selectividad encamina a obtener un alto rendimiento del producto de interés y la reducción de especies secundarias, por último la estabilidad es definida como el tiempo de vida útil del catalizador [52].

Como se mencionó en el apartado anterior para mejorar la HDS de los compuestos refractarios es necesario contar con un catalizador con una gran funcionalidad hidrogenante, la capacidad hidrogenante de los catalizadores depende en gran medida de la fase activa, del promotor y el soporte que compongan al catalizador. Los catalizadores para HDS más comunes son nanocristales de MoS_2 promovido con CoS o NiS , depositados sobre un soporte de alta área específica [3], en general $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El papel del soporte mesoporoso es mejorar la dispersión de la fase activa, esta es la razón por la que se busca que tenga una alta área específica. Los catalizadores de HDS pueden incluir también una gama de aditivos como P o B. La técnica de preparación del catalizador tiene una influencia significativa en los productos finales de la reacción, como bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH) [40].

24

2.4.1. Fase activa

Los sulfuros de metales de transición son empleados para la HDS, los metales de las familias 8 y 9, así como los de los periodos 5 y 6 son los más activos (Figura 13a). La tendencia es conocida como curva tipo volcán, en donde los metales con mayor actividad se encuentran a la mitad presentando la energía necesaria para que se satisfaga el principio de Sabatier; principio que establece que la interacción entre un reactante y un catalizador debe ser justa la necesaria para maximizar el rendimiento hacía un producto; es decir, la interacción no puede ser demasiado fuerte, ni demasiado débil. Los metales de transición que presentan una



mayor actividad catalítica en la conversión de DBT son el Ru, Rh, Os e Ir, esta misma tendencia fue observada con hidrogenación y HDN, así como para el hidrotratamiento de gasóleos pesados, la relevancia de la tendencia recae en el papel de los electrones 4d y 5d [53]. El Ru resulta ser altamente activo catalíticamente, pero no es el económicamente favorecido, además, se sugiere que para obtener la máxima tasa de desulfuración, la fuerza del metal-azufre en la superficie no debe ser ni demasiado fuerte ni demasiado débil [54]. Por lo que el MoS₂ y WS₂ toman relevancia ya que presentan una buena actividad catalítica cuando se encuentran promovidos con Co o Ni. El aumento en la actividad catalítica para Mo ocurre debido a la interacción de los electrones 4d de Mo y los electrones 3d del segundo metal promotor, esta interacción se produce a través de una transferencia entre los dos metales en un sitio cerca de la superficie o interfaz de las dos fases relevantes, por lo que la actividad catalítica de Mo y W en presencia de un promotor resultan ser comparables con la actividad catalítica que presenta el Ru.

25

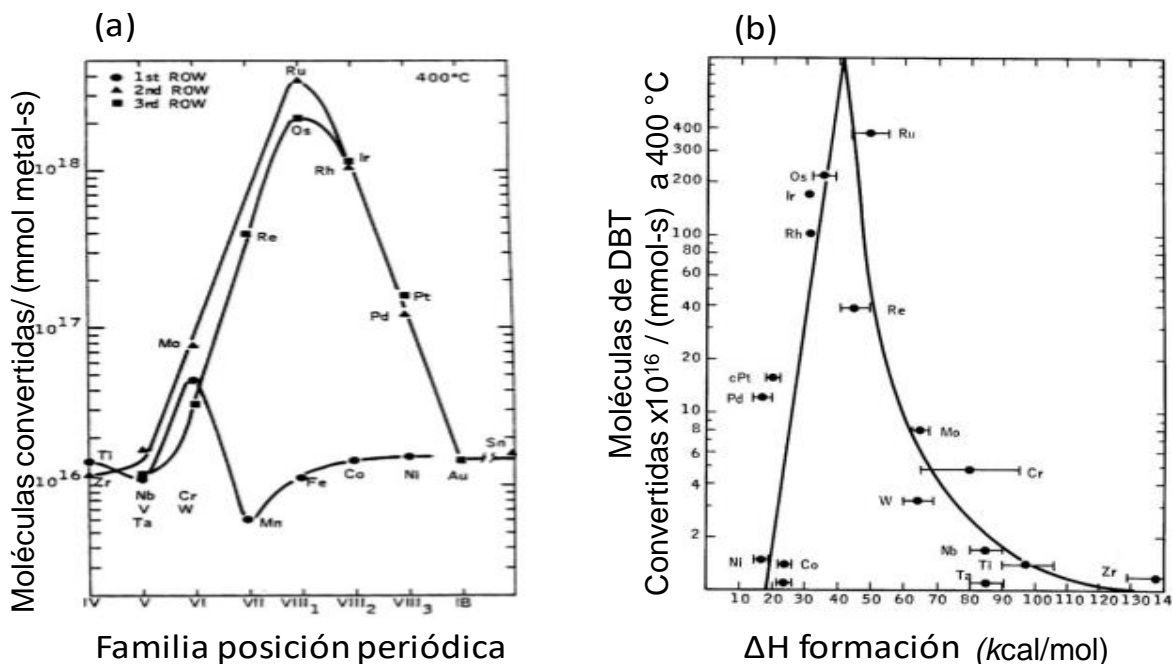


Figura 13. (a) Curva tipo volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición, (b) Correlación de actividad Vs Calor de formación de sulfuros por mol de metal [53].



La fase de MoS_2 (Figura 14) consta de placas S-Mo-S que se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals. Cada placa tiene una tricapa con dos planos hexagonales llenos (0001) de átomos de azufre y una de plano hexagonal intermedio de los átomos de Mo. En la Figura 14a se tiene la vista lateral que cuenta con una capa de S-Mo-S, los átomos Mo (azul) se encuentran coordinados a seis átomos de azufre (amarillo) en una coordinación de prisma trigonal. En la Figura 14b se puede apreciar el enrejado de Mo de cada capa, en ésta se encuentra una disposición hexagonal con distancias interatómicas en el plano $d_{\text{S-S}}$ o $d_{\text{Mo-Mo}}$ igual a 3.15 Å. En la Figura 14c se ilustra la secuencia de apilamientos 2H- MoS_2 de capas sucesivas, en donde la distancia entre las capas de Mo es de 6.15 Å [42]. Se ha observado que el plano basal de MoS_2 es catalíticamente poco activo, por lo que la actividad en el proceso de HDS se relaciona con la capacidad de apilamiento de aglomerados, debido a que la morfología del grupo determina en última instancia la naturaleza de los bordes expuestos.

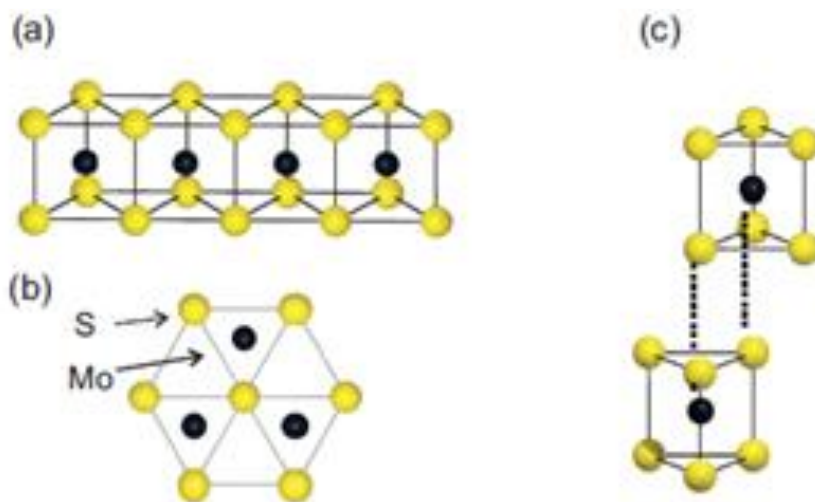


Figura 14. Estructura de MoS_2 [42].

La importancia de la morfología de un catalizador radica principalmente en que ésta será un punto crítico para conocer la ruta que seguirá la reacción. Daage y Chianelli propusieron el modelo “rim-edge”, que sirve para correlacionar la morfología de las partículas de MoS_2 y su selectividad hacia la ruta de desulfuración directa o hidrogenación. El modelo tiene que ver con la altura de apilamiento, adicionalmente presenta dos tipos de sitios, en los sitios “rim” se produce tanto la



desulfuración como la hidrogenación, mientras que en los sitios “edge” se produce sólo la reacción de desulfuración. Según este modelo aquellos catalizadores que presenten capas simples no apiladas tendrán una mayor selectividad a los productos de hidrogenación que los catalizadores con predominio de capas apiladas [53].

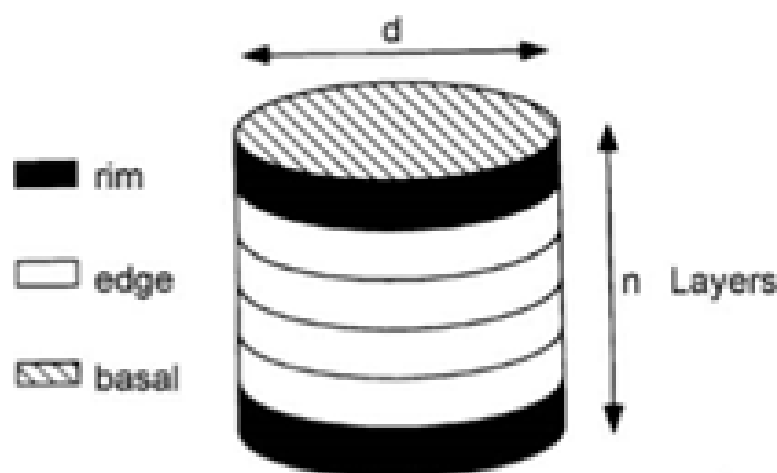


Figura 15. Modelo “rim-edge” del MoS₂ [53].

2.4.2. Promotor

Es una sustancia que tiene como propósito principal mejorar las cualidades del catalizador. Éste es poco activo, pero en conjunto con un agente activo aumenta la eficiencia del catalizador y normalmente se puede encontrar en una proporción menor a la del material activo [52]. Al añadir Ni (Co) en la preparación de catalizadores de HDS basados en Mo, se presenta un drástico aumento en la actividad, por lo que, tanto Ni como Co son considerados como promotores en catalizadores de HDS. En los catalizadores NiMoS y CoMoS, se ha propuesto que los átomos de Co (o Ni) se sitúan en los bordes de los cristales de MoS₂ creando nuevos sitios activos de una mayor actividad. En una representación típica de la fase NiMoS (Figura 16), el Ni se encuentra en tres diferentes fases (a) como nanopartículas de NiMoS, (b) Ni₉S₈ termodinámicamente estable, (c) Ni dentro del soporte de Al₂O₃; entre ellas, sólo la partícula NiMoS es catalíticamente activa.



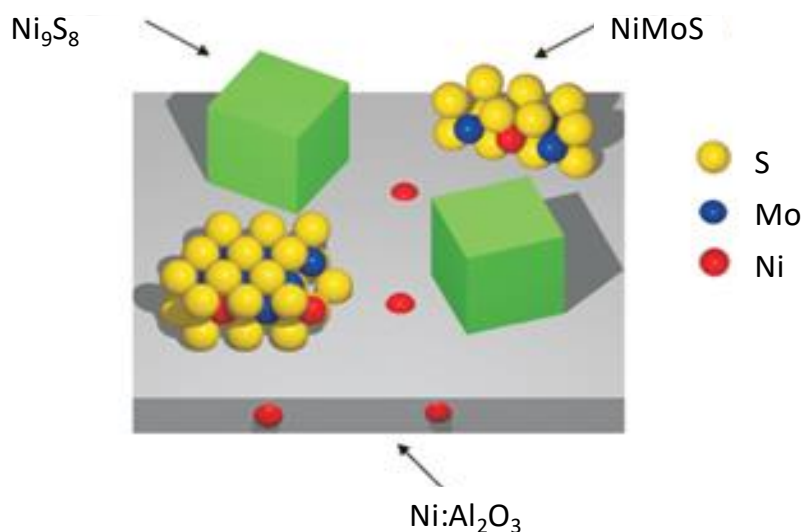


Figura 16. Representación de las fases existentes en el catalizador sulfurado de NiMo/Al₂O₃ [40].

2.4.3. Soporte

El soporte es un material que mantiene disperso al agente activo debido a su alta área específica y porosidad [52]. Para las reacciones de HDS la γ -Al₂O₃ ha sido usada ampliamente como soporte. Su habilidad para dispersar y estabilizar al catalizador, es causada por una fuerte interacción entre las especies de molibdeno y la Al₂O₃ [53].

La γ -alúmina es un sólido que presenta una buena estabilidad térmica, tiene acidez de Brönsted y tanto acidez, como basicidad de Lewis, es un material mesoporoso con poros de diámetro entre 2 a 50 nm y un área específica de alrededor de 200 m²/g [55, 56]

Estudios recientes han arrojado resultados favorables en la mejora del catalizador de HDS con el remplazo del soporte tradicional de γ -Al₂O₃ por sílices mesoporosas, como lo son la SBA-15 y la familia M41S. En 1998 se sintetizó la sílice mesoporosa SBA (Santa Bárbara Amorphous) con copolímeros de tribloque de óxidos de polietileno y polipropileno. Mientras que a comienzo de los años 1990s, también se sintetizaron silicatos mesoporosos, a los que nombraron familia M41S [57].

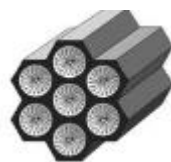


Diámetro de poro (escala)	2 nm		50 nm	
	microporo	mesoporo	macroporo	macroporo
Cristal	← → -Materiales relacionados con zeolita -Octotitanato -Sepiolit	← → Tamices moleculares mesoporosos		
Amorfo	← → Pilares de arcilla	← → Sílice gel	← → Poros de vidrio	← → Membranas de alúmina anódica
	← → Carbono de tamizados moleculares	← → Carbón activado		

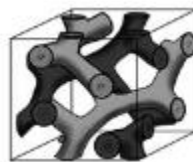
Figura 17. Clasificación de materiales porosos.

2.5. Familia M41S

La familia de materiales M41S (Figura 18) fue sintetizada en 1992 por investigadores de *Mobil Research and Development Corporation* por el método de cristal líquido templante. La familia incluye al MCM-41 (arreglo hexagonal de poros), MCM-48 (arreglo cúbico) y MCM-50 (arreglo laminar) [58]. Los materiales fueron sintetizados al combinar las cantidades necesarias de una fuente de sílice, surfactante iónico, una base y agua. Generalmente, los materiales de tipo M41S son excelentes soportes catalíticos debido a que presentan áreas superficiales grandes y una distribución de tamaño de poros entre 15 y 100 Å. [59].



MCM-41



MCM-48



MCM-50

Figura 18. Estructuras de los materiales de la familia M41S.

En la síntesis de los materiales de la familia M41S se utilizan surfactantes iónicos. Con la longitud de su cadena hidrocarbonada es posible controlar el tamaño de poro ya que cadenas más largas provocarían tamaños de poros más grandes.



2.5.1. Mecanismo de formación de MCM-41

El cristal líquido tiene movilidad como el estado líquido, pero con un orden molecular atribuido a las propiedades del estado sólido. El MCM-41 es sintetizado con el método de cristal líquido templante en un medio básico, con un cristal líquido de moléculas tensoactivas como agente director de la estructura, formado por un surfactante catiónico en una solución acuosa. En primera instancia para el método de cristal líquido templante se recurre a la formación de micelas, formadas con el fin de minimizar las fuerzas repulsivas existentes entre sus pares hidrofóbicos, a continuación, una fuente inorgánica se pone en contacto con las micelas formadas, la cual se hidroliza y polimeriza alrededor de la micela. Las micelas se acercan para minimizar la energía del medio y formar la mesofase final. La síntesis se finaliza con la calcinación del material para eliminar el tensoactivo. La formación del arreglo orgánico-inorgánico se basa en la interacción electrostática entre el tensoactivo que se encuentra cargado positivamente, y las especies de silicatos que se encuentran cargadas negativamente. La formación del MCM-41 se muestra en la Figura 19.

30

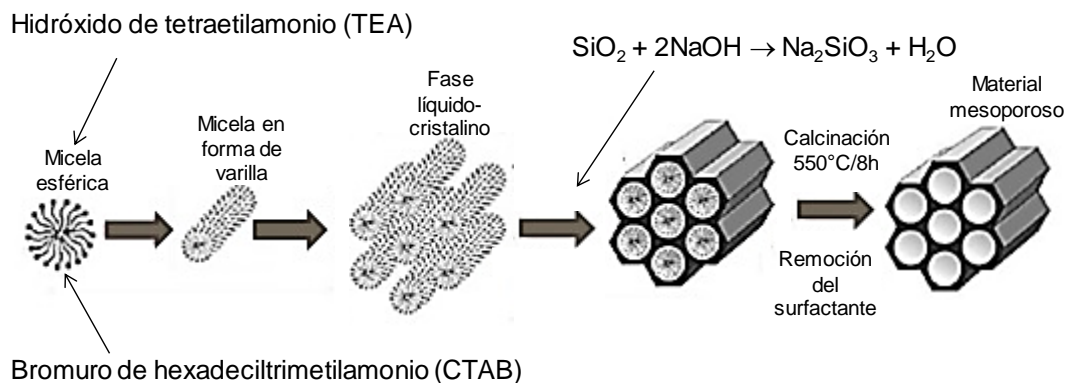


Figura 19. Formación del MCM-41.

2.6. MCM-41 para hidrodesulfuración

Los materiales mesoporosos basados en sílice, como los de la familia M41S, han atraído un creciente interés debido a sus características y a su amplia aplicación en catálisis [60]. Con la síntesis de estos materiales surgieron nuevas oportunidades para la creación de espacios altamente dispersos mediante la incorporación de metales de transición, mejorando algunas propiedades, entre ellas la interacción



metal-soporte [61]. La incorporación de algunos elementos tanto superficiales como estructurales ha sido altamente estudiada. En el presente trabajo, se estudió la modificación superficial del MCM-41 usando alcóxidos de aluminio, titanio, zirconio y niobio. A continuación, se presenta una revisión bibliográfica del uso de este tipo de materiales modificados como soportes de catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración:

2.6.1. Al-MCM-41

Debido a su abundancia natural y diversidad geoquímica, el aluminio es uno de los elementos con un mayor interés en el desarrollo de materiales nanoestructurados que conduce a la formación de materiales estables y altamente porosos. Debido a las propiedades ácidas que presenta el material MCM-41 con aluminio, se ha realizado un número apreciable de estudios para diferentes aplicaciones en el proceso como adsorción-fotocatálisis [62] e hidrodesulfuración [63], entre otras. En el caso de la reacción de HDS se ha encontrado que la inserción de átomos de aluminio en la red de sílice induce a la formación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis [63, 64]. La actividad catalítica se aumenta con la incorporación de átomos de Al en la red de sílice del MCM-41. También se ha observado que la proporción de Al^{3+} octaédrico aumenta con respecto al tetraédrico cuando se incrementa la cantidad de aluminio incorporado [65]. Sin embargo, la coordinación de aluminio tetraédrica u octaédrica es fuertemente dependiente de la fuente de aluminio utilizada para la preparación del sólido. En catalizadores de HDS, la incorporación de Al ayuda al incremento de la interacción de las especies oxidadas de fase activa y promotor, aumentando así la dispersión de las especies oxidadas en el soporte [66].

2.6.2. Nb-MCM-41

El niobio es un elemento que también ha atraído mucha atención en los últimos años. Esto se debe a una versatilidad de las posibles aplicaciones de las especies de niobio en la catálisis, que pueden ser utilizadas como fases activas, soportes o promotores [67]. Se ha encontrado que los materiales que contienen Nb



son soportes y catalizadores eficaces para procesos de oxidación en fase líquida y en fase gaseosa [68], oxidación selectiva [69-71], epoxidación [72, 73], hidrogenación [74, 75] y fotocátalisis [76], entre otras. Se ha observado que el niobio puede modificar la adsorción y las propiedades catalíticas cuando se incorpora a soportes y catalizadores. Además de las aplicaciones catalíticas mencionadas, también se probó como una fase activa para HDS. Entre las ventajas de esta fase activa, se puede mencionar el bajo costo y la acidez moderada [77-83]. Además, los catalizadores de niobio sulfurado soportados en alúmina o carbón mostraron mayor actividad en la HDS de tiofeno que el catalizador de molibdeno soportado en alúmina [78, 79]. Del mismo modo, se ha observado un efecto positivo tanto en hidrodesulfuración, como en hidrodesnitrogenación, con la adición de niobia a la alúmina en catalizadores basados en NiMo [83]. En este caso, el rendimiento catalítico mejorado se atribuyó al aumento de la acidez del soporte. En un trabajo mucho más reciente [84], materiales mesoporoso del tipo SBA-15 y HMS modificados con Nb se han utilizado como soportes para catalizadores de NiMo usados en reacciones de hidrodesulfuración de 1-benzotiofeno y tiofeno. Sin embargo, en este último trabajo se enfocó en el efecto de la adición de ácido tioglicólico en diferentes etapas de la preparación del catalizador, mientras que el efecto del niobio en el soporte no se discutió.

32

2.6.3. Ti-MCM-41

La titania se utiliza en varias aplicaciones, tales como pigmentos blancos, papeles y cosméticos. En catálisis, la titania se ha utilizado para fotocátalisis [85], epoxidación [86, 87], y últimamente, como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración [88-90]. Para el catalizador de Mo soportado en titania, se ha demostrado tener una alta actividad intrínseca que fue atribuido a la alta densidad relativa a los grupos hidroxilo en la superficie de la titania que lleva a una buena dispersión de especies de Mo, además, este material mejora la reducción y sulfuración de las especies de Mo^{6+} , facilitando la formación de MoS_2 [88]. La incorporación de Ti en materiales de sílice también aumenta la dispersión del Ni y



Mo ya que los átomos de Ti actúan como sitios de anclaje para los óxidos de la fase activa y promotor [90].

2.6.4. Zr-MCM-41

A presión atmosférica, la zirconia existe en tres formas cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica. En catálisis, la zirconia se ha utilizado como soporte de catalizadores o como catalizador en reacciones de Fischer-Tropsch, síntesis de metanol [91], la generación fotocatalítica de hidrógeno [59], la licuefacción del carbono [92] y como soporte en catalizadores de hidrotratamiento [90, 93, 94]. En HDS, se ha mostrado que la zirconia incorporada en materiales mesoporosos actúa como sitios de anclaje para los óxidos de Ni y Mo depositados, modificando las características y morfología de los cristales sulfurados [90]. Además, la sílice mesoporosa dopada con Zr presenta un aumento notable de los sitios ácidos de Brønsted [95], una buena capacidad hidrotérmica y evita la formación de coque [96].



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es sintetizar una serie de catalizadores nanoestructurados de NiMo/Si-MCM-41 y NiMo/M-MCM-41 (M = Al, Nb, Ti y Zr), caracterizarlos y evaluarlos catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

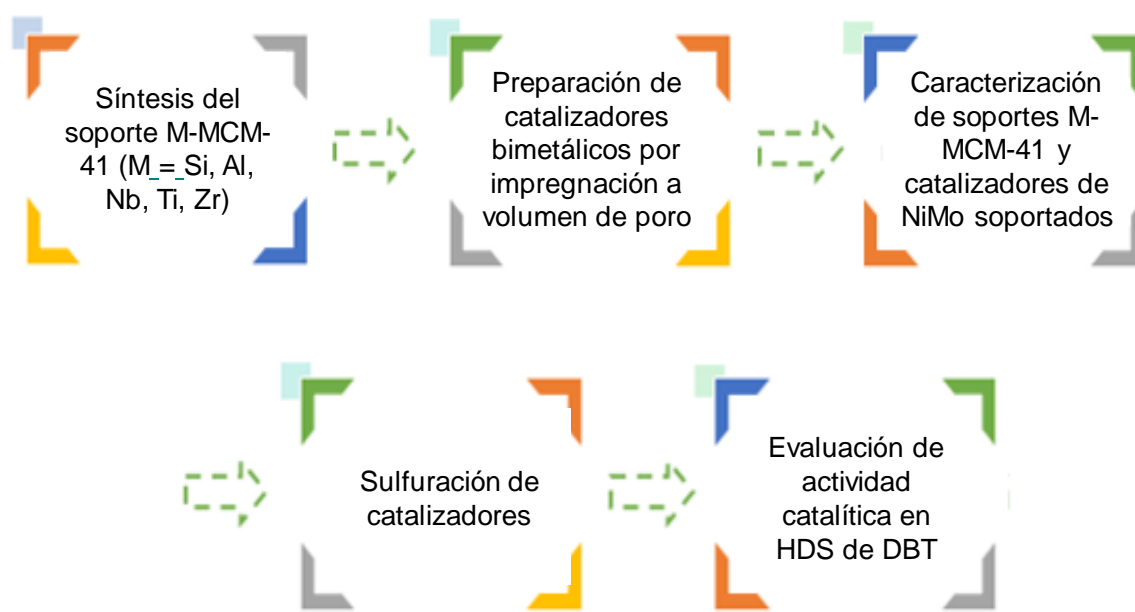
3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar el material mesoporoso Si-MCM-41 de sílice por el método de cristal líquido templante.
- Preparar soportes M-MCM-41 modificados con diferentes heteroátomos (M = Al, Ti, Zr y Nb) vía post-sintética manteniendo la carga metálica constante (0.3 átomos de M / nm²).
- Preparar catalizadores de NiMo/Si-MCM-41 y NiMo/M-MCM-41 (M = Al, Ti, Zr y Nb).
- Caracterizar fisicoquímicamente los sistemas catalíticos.
- Evaluar el comportamiento catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- Determinar la actividad y selectividad de los catalizadores.
- Evaluar el efecto de los diferentes heteroátomos incorporados en el soporte MCM-41 sobre el comportamiento catalítico de NiMo en hidrodesulfuración.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se sintetizaron cinco catalizadores de Mo promovidos con Ni soportados en Si-MCM-41 y M-MCM-41 (M = Al, Nb, Ti y Zr). En esta sección, se describen los procedimientos experimentales que se utilizaron en la síntesis tanto de los soportes, como de los catalizadores, así como su caracterización. Finalmente, se realizó la evaluación catalítica de cada uno de los catalizadores preparados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Un esquema general del procedimiento experimental se muestra en la Figura 20.



35

Figura 20. Diagrama general del desarrollo experimental.

4.1. Síntesis de soportes y catalizadores

4.1.1. Síntesis del MCM-41

La síntesis del Si-MCM-41 se llevó a cabo usando una metodología previamente establecida por Méndez et al. [97]. En una síntesis típica se preparó un silicato de sodio a partir de una mezcla de NaOH y SiO₂ fumante. En primera



instancia se disolvieron 2 moles de NaOH en 70 mL de agua desionizada, la solución se mantuvo en agitación constante a 60 °C hasta alcanzar una homogenización, a esta temperatura se adicionó a la solución 1 mol de SiO₂ fumante. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente sin detener la agitación, la solución se definió como Solución I. Simultáneamente, se preparó una solución de surfactantes (Solución II) que consistió de 0.2 mol de hidróxido de tetraetilamonio (TEA) en 70 mL de agua desionizada, donde consecutivamente, se agregaron 0.25 mol de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) hasta lograr una disolución completa. La Solución I fue añadida lentamente a la Solución II a temperatura constante (60 °C). Posteriormente, se ajustó el pH de la solución con H₂SO₄ diluido hasta alcanzar un pH aproximado de 9. La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h y se dejó en envejecimiento durante 24 h a temperatura ambiente. El gel resultante se filtró y lavó con abundante agua, obteniendo de esta forma un sólido que se pulverizó y calcinó a 550 °C durante 8 h en aire estático, usando una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

4.1.2. Injertado químico de alcóxidos

El soporte puro de óxido de silicio (Si-MCM-41, denominado como SiM) fue modificado mediante el injertado químico de isopropoxido de aluminio, etoxido de niobio, isopropoxido de titanio y propoxido de zirconio como precursores de Al, Nb, Ti y Zr, respectivamente de una solución en etanol seco. La suspensión de Si-MCM-41, etanol seco y alcóxido correspondiente se mantuvo en agitación por 8 h, se filtró a vacío y lavó con etanol anhidro, se secó a temperatura ambiente durante toda la noche, para finalizar con un tratamiento térmico en dos etapas, la primera a 100 °C durante 6 h, y la segunda a 500 °C por 4 h. En ambos casos con un incremento de 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura del tratamiento. De esta manera se obtuvieron los soportes mesoporosos modificados: Al-MCM-41, Nb-MCM-41, Ti-MCM-41 y Zr-MCM-41, los cuales nombramos en este trabajo como AlM, NbM, TiM y ZrM, respectivamente. La cantidad de cada elemento injertado fue de 0.3 átomos del elemento por nanómetro cuadrado del soporte de partida (Si-MCM-41).



4.1.3. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales mesoporosos se prepararon por impregnación incipiente sucesiva a volumen de poro. Las composiciones nominales fueron de 3 y 12 % en peso de NiO y MoO₃, respectivamente. Como precursores de Ni y Mo se utilizaron el sulfato de níquel hexahidratado y heptamolibdato de amonio tetrahidratado, respectivamente.

Para la preparación de los catalizadores se determinó el volumen de poro de cada soporte con el disolvente de impregnación. En este caso, el agua desionizada se agregó gota a gota con el fin de obtener la cantidad de disolvente necesario para humedecer los poros en su totalidad, evitando llegar a la inundación de los mismos. Una vez obtenida esta información, se procedió a disolver la cantidad del precursor necesario para obtener el porcentaje correspondiente en peso. En cada caso, el material impregnado se dejó secar a temperatura ambiente durante toda la noche y, posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 100 °C por 6 h, seguido por otro a 500 °C por 4 h, utilizando en ambos casos una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Posterior al proceso de incorporación de Mo, se llevó a cabo la incorporación de Ni, siguiendo el mismo procedimiento.

37

4.2. Caracterización fisicoquímica

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas de caracterización: (i) fisisorción de nitrógeno, (ii) difracción de rayos X de ángulos bajos y amplios, (iii) microscopía electrónica de barrido con análisis químico, (iv) espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible, (v) reducción a temperatura programada y (vi) microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. Las condiciones de cada análisis se muestran a continuación:

4.2.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de las muestras fueron determinadas utilizando un analizador automático de área superficial y porosidad MICROMERITICS ASAP



2020 a la temperatura de N₂ líquido (-197.7 °C). Previo a cada experimento las muestras fueron desgasificadas a 270 °C bajo vacío durante 12 h, con el objetivo de eliminar los gases y agua fisisorbidos en los sólidos. El área específica fue calculada mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) [98], el volumen de poro (V_p) fue determinado a una presión relativa $P/P^0 = 0.98$, mientras que la distribución del tamaño de poros fue determinada usando el método de Barrett-Joyner-Halenda en la rama de adsorción de las isothermas de fisisorción ($D_{\text{ads-BJH}}$) [99].

4.2.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas tanto de bajo ángulos (SA-XRD, *small-angle X-ray diffraction*) como de ángulos amplios (WA-XRD, *wide-angle X-ray diffraction*) fueron obtenidos con un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE a temperatura ambiente y radiación CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las fases cristalinas se identificaron usando una biblioteca de patrones previamente establecidos por un comité internacional (JCPDS-ICDD, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center of Diffraction Data*) [100].

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

El análisis químico semicuantitativo de cada uno de los soportes y de los catalizadores mesoporosos se realizó 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*). En este caso se utilizó un microscopio marca JEOL 5900 LV con analizador elemental OXFORD ISIS. Las muestras se depositaron sobre un soporte de carbono y se evaluaron a bajo vacío antes del análisis.

4.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible

Los espectros de reflectancia difusa (DRS UV-Vis, *Diffuse Reflectance UV-Vis*) tanto de los soportes, como de catalizadores se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm con un espectrofotómetro VARIAN CARY 100



CONC. equipado con una esfera detectora de reflectancia difusa. Para este caso se usó como referencia una pastilla de politetrafluoroetileno.

4.2.5. Reducción a temperatura programada

Antes del análisis de reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*), las muestras fueron calcinadas a 400 °C durante 2 h en aire estático y colocadas en reactor de lecho fijo en forma de U. Luego de conectar el reactor al equipo, se comenzó a circular un flujo de 50 mL/min de una mezcla molar 90/10 de H₂/Ar que promovió la reducción de las especies metálicas. La temperatura se aumentó linealmente de temperatura ambiente (25 °C) hasta llegar a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los datos se colectaron usando un analizador automático MICROMERITICS AUTOCHEM II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*).

4.2.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) utilizando un microscopio JEOL 2010 operando a 200 kV y con un poder de resolución de punto a punto de 1.9 Å. Antes del análisis, las muestras sulfuradas se dispersaron en heptano anhidro en ultrasonido, y una gota de esta suspensión se depositó sobre una rendija revestida de carbono. Se tomaron una serie de micrografías en diferentes regiones, midiendo la longitud y apilamiento de alrededor de 300 cristales para la estimación estadística de la distribución de longitud y el apilamiento de las partículas de MoS₂.

Las longitudes (L) y los números de pilas (N) se calcularon de acuerdo con la Ecuación 4 [101]. En esta ecuación, M_i es la longitud o número de pilas de un cristal de MoS₂ y, x_i es el número en un cierto rango de longitud o número de pilas.



$$L(o N) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i M_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i)} \quad (4)$$

La dispersión de la fase activa fue caracterizada usando un promedio de la fracción de átomos de Mo en la superficie activa de los cristales MoS₂, que se denominó como f_{Mo} . El valor de f_{Mo} fue calculado con la Ecuación 5 [102] y asumiendo que los cristales son totalmente hexagonales [103]. En esta ecuación, el numerador corresponde al número de átomos de Mo en la superficie activa catalíticamente (Mo_{borde}) y el denominador es el número total de átomos de Mo en el cristal (Mo_{total}).

$$f_{Mo} = \frac{Mo_{borde}}{Mo_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^t (6n_i - 6)}{\sum_{i=1}^t (3n_i^2 - 3n_i + 1)} \quad (5)$$

Donde:

t = número de pilas en los cristales de MoS₂.

n_i = número de átomos de Mo en el borde.

El valor de n_i se determinó con la Ecuación 6 y utilizando la longitud (L) de los cristales de MoS₂.

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 0.5 \quad (6)$$

4.3. Pruebas de actividad catalítica

4.3.1. Pretratamiento de sulfuración

Antes de las pruebas de actividad catalítica, se realizó la activación de los catalizadores en un reactor de vidrio en forma de U, en el que se colocaron aproximadamente 0.15 g del catalizador (Figura 21). El catalizador se sometió a un flujo de 20 mL/min de N₂ hasta llegar a una temperatura de 150 °C. Una vez



alcanzada esta temperatura se inició sulfuración con un flujo de 15 mL/min de H_2S/H_2 (15 % en volumen de H_2S en H_2) a 400 °C durante 4 h. Las siguientes son las reacciones generales de la formación de especies sulfuradas de MoS_2 y NiS que son obtenidas durante la activación del catalizador:

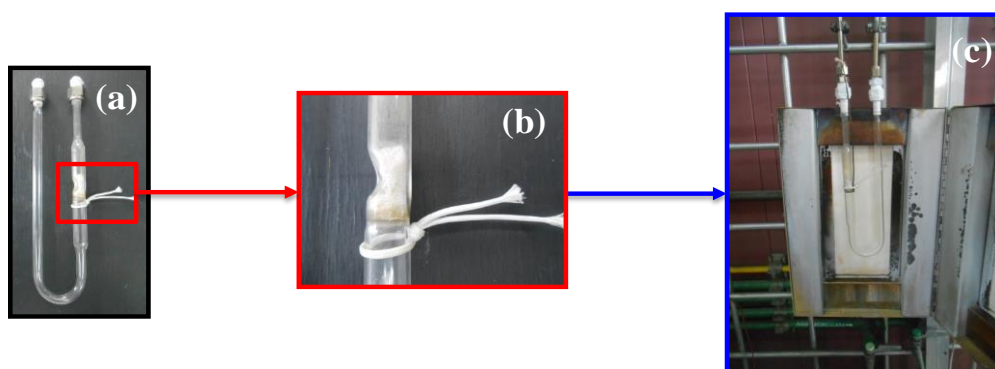


Figura 21. Sistema para el pretratamiento de sulfuración de los catalizadores.

4.3.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Al término de la sulfuración, fue llevada a cabo la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 300 °C y una presión total de 7.3 MPa. Para realizar esta reacción, el catalizador activado fue transferido en una atmósfera de argón a un reactor por lotes, que se muestra en la Figura 22. El catalizador se dispersó en 40 mL de disolución de dibenzotiofeno en hexadecano (1300 ppm de S). Posteriormente, el reactor se presurizó con H_2 y se calentó a 300 °C, se tomó una muestra cada hora con la finalidad de monitorear el avance de la reacción usando un cromatógrafo de gases marca AGILENT SERIE 6890 equipado con un detector de ionización a la llama (FID, *Flame Ignition Detector*) y una columna capilar HP-1 de 50 m. Los cromatogramas se integraron con el software



ChemStation Plus para cuantificar la concentración de productos y reactantes en función de reacción del tiempo.



Figura 22. Reactor por lotes usado en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

42

El porcentaje de conversión de DBT se calculó mediante la Ecuación 9 para cada hora de reacción (t).

$$\text{Conversión DBT (\%)} = \frac{[\text{DBT}]_0 - [\text{DBT}]_t}{[\text{DBT}]_0} \times 100\% \quad (9)$$

Para el cálculo del coeficiente de rapidez se emplearon los valores de conversión del dibenzotiofeno en las primeras 4 h de la reacción. Para el cálculo se consideró que la concentración de H_2 se encontraba en exceso, por lo que la reacción se consideró de pseudo-primer orden para el dibenzotiofeno y del orden cero para hidrógeno. La ecuación cinética utilizada para el cálculo de la constante de rapidez de reacción es la siguiente:

$$-\ln(1 - x) = kt \quad (10)$$



Donde x es la conversión de DBT para el tiempo t .

La regresión lineal que relaciona el $-\ln(1-x)$ Vs t permite obtener el valor de la pendiente, que representa, el valor de la constante de rapidez de reacción h^{-1} (Anexo I). La normalización de la constante se realizó utilizando la cantidad de catalizador (0.15 g) y el volumen de la mezcla de reacción (40 mL).



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales correspondientes a los soportes y catalizadores preparados, así como su actividad catalítica, y finalmente se procede a la discusión.

5.1. Caracterización de soportes y catalizadores

5.1.1. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de soportes y catalizadores se muestran en la Figura 23. Éstas pueden ser clasificadas como isothermas Tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [104] y son características de materiales mesoporosos. Las isothermas obtenidas están en concordancia con el estudio inicial llevado a cabo por Beck et al. en 1992 [58].

En la isoterma de fisisorción de N₂ del soporte de partida (representado como SiM en la Figura 23a) se puede observar la adsorción en los poros más pequeños (microporos) a presiones relativamente bajas (< 0.05), cuando ocurre un llenado rápido de los microporos al inicio de la isoterma de la adsorción de N₂. A presiones relativas intermedias (entre 0.2 a 0.3) se observa la presencia de un punto de inflexión que es característico de la condensación capilar de N₂ líquido dentro de los mesoporos. A presiones relativamente altas (0.8 -1.0), se observa la adsorción en multicapas que es representada por inclinación positiva en la forma de la isoterma. Las isothermas de los soportes modificados (Figura 23a) y de los catalizadores (Figura 23b) presentan un comportamiento de adsorción-desorción similar al del material de partida, lo que permite indicar que la forma de los poros se mantiene después del proceso de injertado de diferentes heteroátomos. La ausencia del lazo de histéresis en todas las isothermas indica que los mesoporos son cilíndricos y presentan una forma uniforme [104, 105].



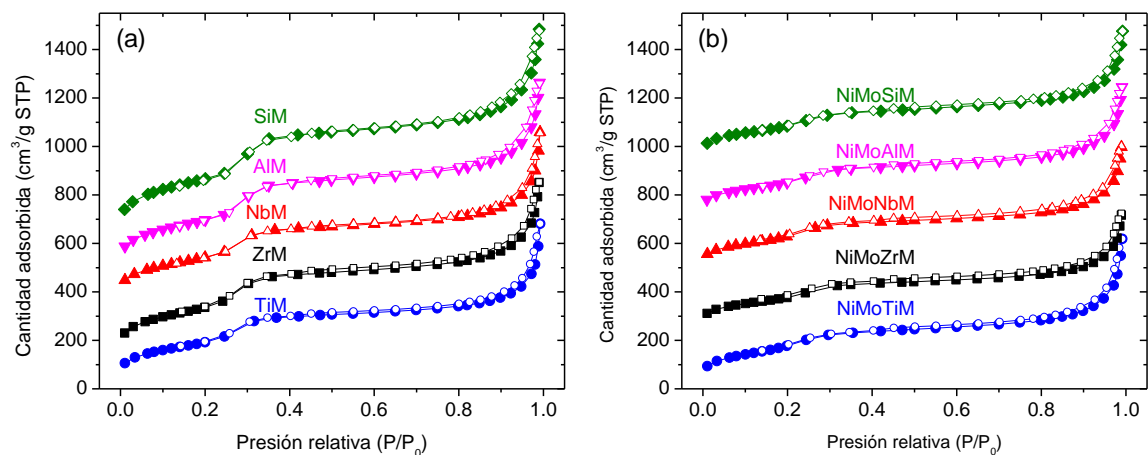


Figura 23. Isothermas de fisisorción de N₂ de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.

Las distribuciones de tamaños de poros de los materiales sintetizados fueron determinados usando la rama de adsorción de la isoterma de fisisorción de N₂ aplicando el modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda [99]. En la Figura 24 se puede observar que los diámetros de poros se mantienen constantes después del proceso de injertado y de la impregnación de los componentes activos, siendo el máximo de aproximadamente 25 Å, con un error relativo de ± 2 Å.

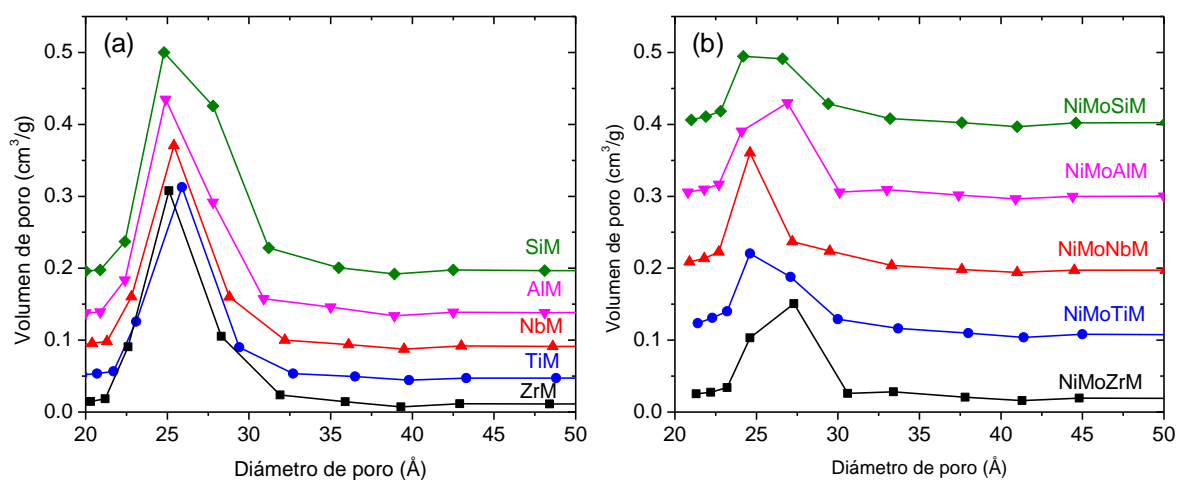


Figura 24. Distribución de tamaño de poro de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.



En la Tabla 8 se muestra un resumen de las propiedades texturales de las muestras sintetizadas, como área específica (S_{BET}), volumen de poros (V_p) y el diámetro promedio de poros ($D_{BJH-ads}$). De igual manera, se presentan algunas propiedades estructurales que serán descritas en la siguiente sección. En primer lugar, el soporte de partida SiM presenta un área específica superior a los $900 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que se encuentra en concordancia con los resultados publicados en los primeros estudios de materiales mesoporosos [58, 105]. Para el caso de los soportes modificados AIM, NbM, TiM y ZrM las propiedades texturales varían desde 701 a $866 \text{ m}^2/\text{g}$ para el área específica y de 0.73 a $0.96 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el volumen de poro (Tabla 8). Es claro, que estos parámetros disminuyen en comparación con el soporte de partida, debido a que el injertado de heteroátomos en la superficie de SiM produce un aumento significativo de la densidad de la muestra [106]. El soporte que disminuyó en menor proporción el área específica fue el AIM (aproximadamente 12.7 %) con respecto al soporte de partida (SiM), seguido del ZrM y el NbM con 15.5 y 25.1 %, respectivamente, siendo la incorporación de Ti que más afectó el área específica, con una disminución de aproximadamente 29.3 %.

46

Los catalizadores preparados presentaron las áreas específicas en intervalo de 529 a $655 \text{ m}^2/\text{g}$ y los volúmenes de poros de 0.55 a $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las propiedades texturales de los catalizadores fueron comparados con su respectivo soporte, obteniendo la siguiente tendencia de pérdida decreciente de sus propiedades texturales: NiMoSiM > NiMoZrM > NiMoAIM > NiMoNbM > NiMoTiM, siendo el catalizador NiMoSiM el que presentó una mayor pérdida de área, con un 43.1 %, mientras que el catalizador NiMoTiM es el que presentó una menor pérdida de área, con un 6.5 %. Esto puede indicar, que la modificación de la superficie del MCM-41, usado como material de partida, produce una mejor dispersión de los componentes activo, evitando su agregación, que es una de las principales causas de las pérdidas en las propiedades texturales de los materiales sólidos.

Tabla 8. Propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores.



Muestra	S_{BET} (m^2/g) ^(a)	V_p (cm^3/g) ^(b)	$D_{p\text{-ads}}$ (\AA) ^(c)	d_{100} (\AA) ^(d)	a_0 ^(e)	δ (\AA) ^(f)
SiM	992	1.09	25	39.1	45.1	20
AlM	866	0.96	25	38.4	44.3	19
NbM	743	0.80	25	38.7	44.7	19
TiM	701	0.73	25	39.1	45.1	19
ZrM	838	0.89	25	38.9	44.9	20
NiMoSiM	564	0.60	25	40.9	47.2	23
NiMoAlM	559	0.61	27	39.1	45.1	18
NiMoNbM	580	0.59	25	39.1	45.1	20
NiMoTiM	655	0.66	25	42.0	48.5	23
NiMoZrM	529	0.55	27	38.7	44.7	17

^(a) Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller, ^(b) Volumen de poro obtenido a una presión relativa de 0.98, ^(c) Diámetro de poro obtenido a través de la rama de adsorción por el modelo Barret-Joyner-Halenda, ^(d) Distancias interplanares en el plano 100, ^(e) Parámetro de celda para un arreglo hexagonal de poros cilíndricos $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$, ^(f) espesor de pared de poro estimado como $\delta= a_0-D_{\text{ads-BJH}}$.

5.1.2. Difracción de rayos X

La Figura 25 muestra los difractogramas de ángulos bajos de los soportes y los catalizadores, mientras que la Figura 26 muestra los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio (polvos) para las mismas muestras. En primer lugar, se observa que el material de partida da una señal principal a $2\theta = 2.2^\circ$ y dos reflexiones de menor intensidad a $2\theta = 3.9^\circ$ y $2\theta = 4.3^\circ$ que son asignados a las reflexiones típicas de los planos (100), (110) y (200) del MCM-41, respectivamente. Estas reflexiones son características de mesoestructuras con un alto ordenamiento en sus poros distribuidos en arreglo hexagonal. Resultados similares han sido reportadas previamente [58, 97]. Por otro lado, cuando el soporte de partida es modificado por injertado químico, la reflexión principal se conserva. Sin embargo, las señales a $2\theta = 3.9^\circ$ y 4.3° son disminuidas, como una consecuencia de una pérdida parcial del orden mesoestructural de poros del material SiM [107]. Para el caso de los catalizadores (Figura 25b), se observa un comportamiento similar como de sus respectivos soportes, exhibiendo máximos de difracción característicos, pero de menor intensidad, lo que indica que la estructura mesoporosa con arreglo hexagonal fue conservada después de la impregnación de Ni y Mo. Los parámetros estructurales, como la distancia interplanar (d_{100}), el parámetro de celda (a_0), y el



espesor de pared (δ), tanto de los soportes como de los catalizadores también se presentan en la Tabla 8. Para todas las muestras los parámetros estructurales no fueron modificados apreciablemente por la incorporación superficial de los heteroátomos y los componentes activos (Ni y Mo).

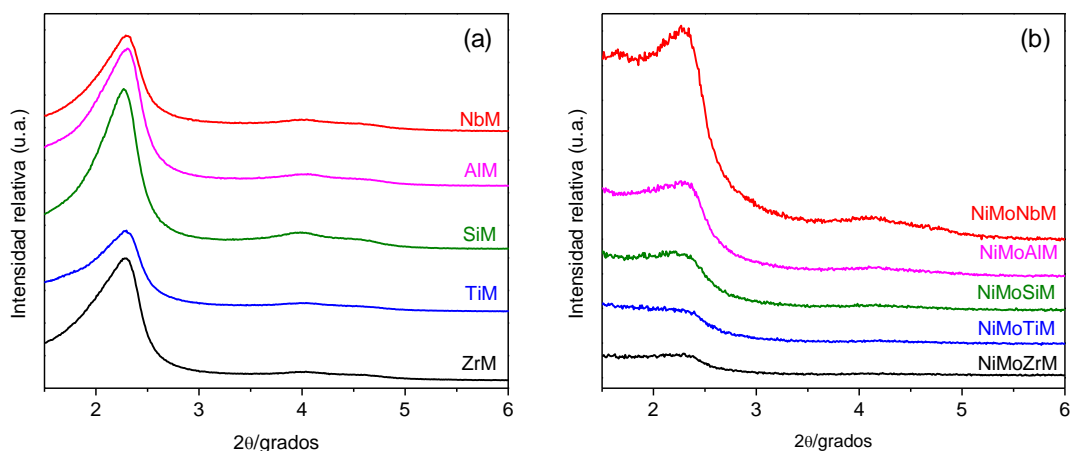


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.

48

En el patrón de difracción de rayos X de ángulos amplios del catalizador NiMoSiM (Figura 26) se observa una señal ancha entre 15 y $40^\circ/2\theta$ que es característica de la sílice amorfa que forma las paredes de los poros de los materiales mesoporosos [66]. Esta señal permanece inalterada independientemente del catalizador analizado. Por otro lado, el catalizador NiMoSiM muestra algunas pequeñas señales adicionales a $2\theta = 12.8^\circ$ (020), 23.2° (110), 25.8° (120) y 27.4° (021) que son asignadas a la presencia de la fase cristalina de óxido de molibdeno ortorrómbico (MoO_3 , PDF # 76-1003) [100]. Es importante destacar que el MoO_3 es la única fase cristalina que se observa en estos difractogramas, posiblemente esto indica que los cristales de otros óxidos incorporados (como: Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 y ZrO_2 para los soportes y el NiO para los catalizadores) se encuentran de tamaño de partículas muy pequeñas ($< 50 \text{ \AA}$) o muy dispersos en la superficie. Además, la desaparición de la señal de MoO_3 en los catalizadores soportados en soportes modificados con heteroátomos indica que la



modificación superficial produjo una mejor dispersión de los componentes activos de los catalizadores.

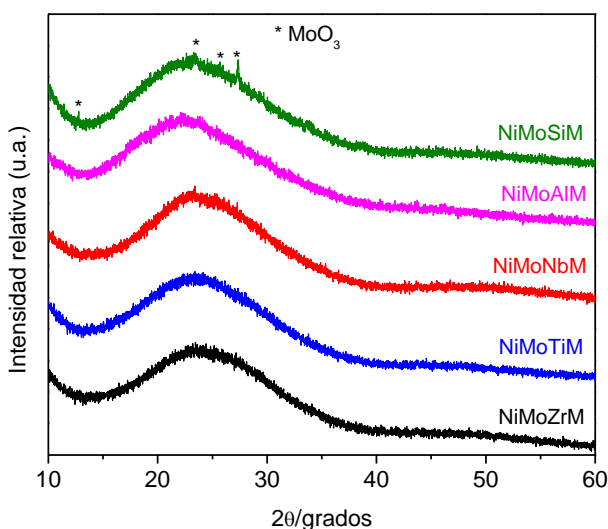


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de ángulos amplio de los catalizadores mesoporosos.

5.1.3. Análisis químico por microscopía electrónica de barrido

El análisis químico semicuantitativo realizado a través de una sonda de energía dispersiva de rayos X acoplada a un microscopio electrónica de barrido permite conocer el contenido de cada elemento injertado o impregnado en la superficie de los sólidos en estudios. Estas composiciones químicas se muestran en la Tabla 9. Los resultados muestran, tanto en el caso de los soportes, como en el de los catalizadores, valores cercanos a los valores nominales, aproximadamente 0.3 átomos/nm² de Al, Nb, Ti y Zr y de 3 y 12 % en peso de NiO y MoO₃, respectivamente.

Las imágenes de mapeo elemental de los soportes (Figura 27) y de los catalizadores (Figura 28) muestran una buena dispersión de los metales en ambos tipos de muestras. Sin embargo, se puede observar una mayor agregación de aluminio (zonas brillantes en la imagen) en el catalizador soportado en AIM, esto posiblemente se debe a una mala solubilidad de la sal precursora.



Tabla 9. Composición química de soportes y catalizadores determinados por SEM-EDX.

Soporte	Composición elemental		
	Óxido	% en peso	Átomos-M/nm ² (Al, Nb, Ti y Zr)
SiM
AlM	Al ₂ O ₃	2.5	0.16
NbM	Nb ₂ O ₃	6.2	0.34
TiM	TiO ₂	3.8	0.49
ZrM	ZrO ₂	5.8	0.35
Catalizador	NiO	MoO ₃	Átomos-M/nm ² (Al, Nb, Ti y Zr)
NiMoSiM	2.3	11.7	...
NiMoAlM	2.3	13.2	0.46
NiMoNbM	3.3	14.2	0.27
NiMoTiM	2.4	12.5	0.37
NiMoZrM	2.8	14.0	0.27

50

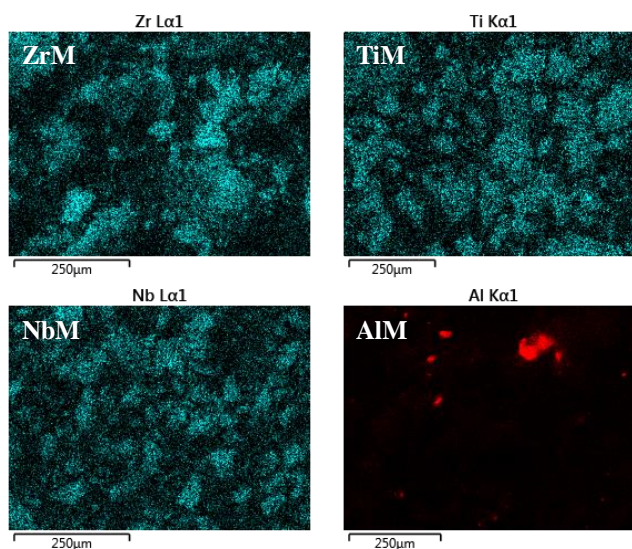


Figura 27. Mapeo de los elementos injertados en la superficie de los materiales mesoporosos.



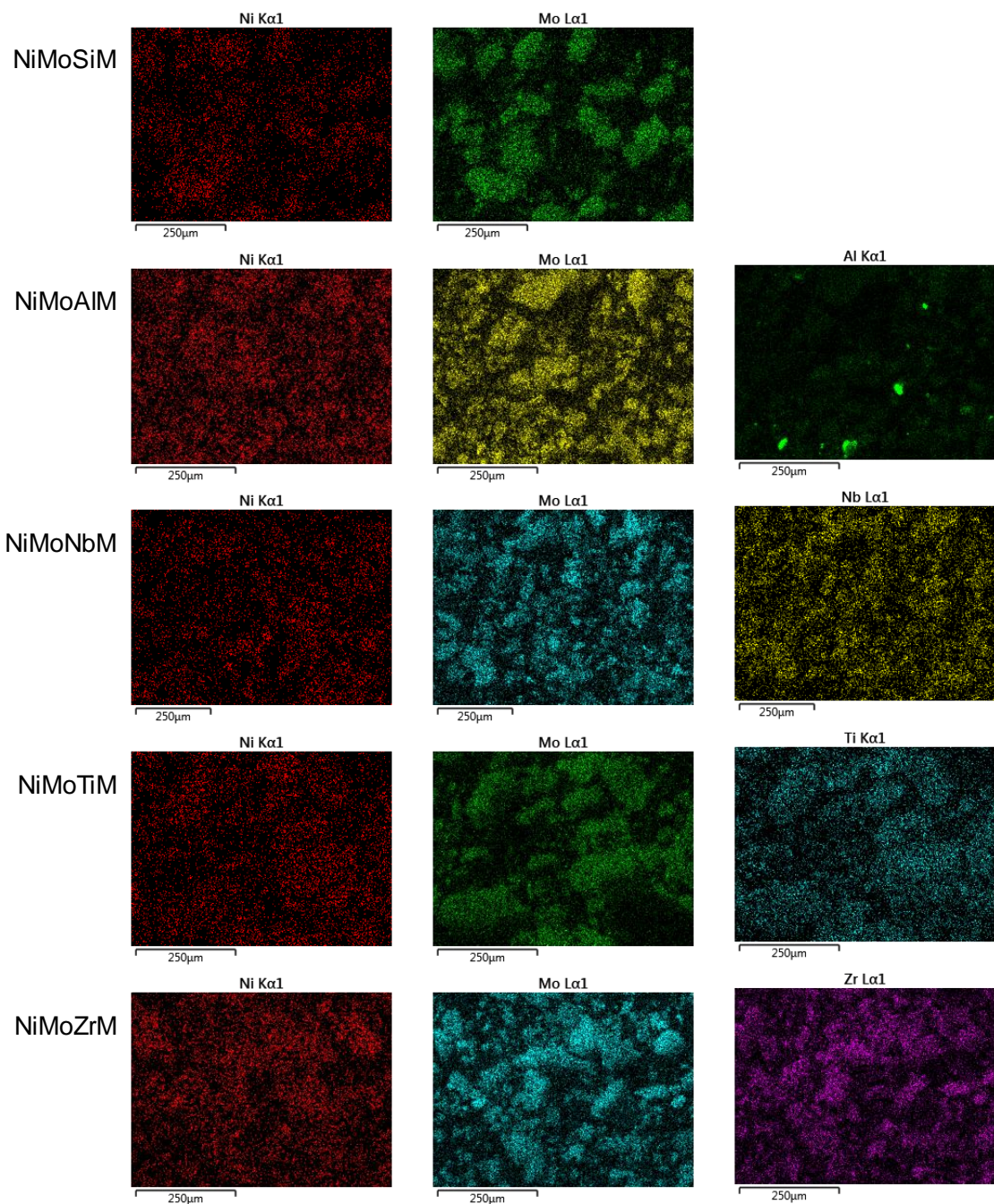


Figura 28. Mapeo de los componentes activos y de los elementos injertados en la superficie de los materiales mesoporosos.

5.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible

En la Figura 29 se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis tanto de los soportes, como de los catalizadores sintetizados. En esta figura



se pueden observar cualitativamente las transiciones electrónicas de las especies injertadas e impregnadas. Además, con los resultados obtenidos se estimaron los valores de las energías de borde de absorción de los catalizadores mesoestructurados (Tabla 10). En primer lugar, en la Figura 29a, se observa que los soportes de SiM y AIM no muestran ninguna señal significativa en esta región del espectro electromagnético indicando que estos materiales son aislantes. Al contrario, ocurre con los soportes de NbM, TiM y ZrM, muestran señales de sus respectivas transiciones electrónicas. Para el soporte ZrM, la absorción de borde del ZrO_2 ocurre debido a la transferencia de carga de los electrones de la banda de valencia del oxígeno (orbital 2p) a la banda de conducción del zirconio (orbital 4d), es decir, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ [48, 108]. La muestra ZrM presenta una banda en 217 nm que se relaciona con Zr^{4+} en coordinación tetraédrica [108]. Por su parte, para el soporte NbM, la banda de transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ se observa en 236 nm. Esta señal ha sido atribuida la transferencia de carga de oxígeno a las especies de Nb(V) en coordinación pentaédrica ancladas a la superficie del Si-MCM-41 [86, 109, 110]. Por último, para el caso del TiM, se observa una señal con el máximo en 254 nm que es atribuida a la transición de baja energía entre el oxígeno y Ti^{4+} [73]. Esta señal es amplia (200 a 350 nm) lo que indica que el Ti^{4+} en TiM se encuentra en coordinación octaédrica [111].

El Mo^{6+} tiene una configuración electrónica d^0 y, por lo tanto, las bandas de absorción en el espectro DRS UV-vis de los catalizadores de Mo se deben a la transferencia de carga ligando-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. Esta banda se encuentra en un intervalo de 200 a 400 nm [112], donde se pueden encontrar diferentes tipos de especies de óxidos de Mo en los catalizadores de Mo soportados: especies de óxido Mo^{6+} de polimolibdatos con una esfera de coordinación octaédrica que tienen una banda de absorción entre 300 y 320 nm, molibdato aislado Mo^{6+} coordinado tetraédricamente u octaédricamente disperso con una banda de absorción entre 260 y 280 nm [106, 113]. En la Figura 29b se presentan los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores.



El catalizador NiMoSiM presentó dos señales de absorción en longitudes de onda de 250 y 295 nm, por lo que se puede inferir que las especies de Mo se encuentran tanto en coordinación tetraédrica, y como octaédrica (dispersas y aglomeradas). La proporción de los diferentes tipos de Mo^{6+} fue modificada con el injertado de los diferentes elementos en la superficie del material de partida SiM. El catalizador que presentó mayor proporción de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica fue el NiMoZrM con el máximo de la banda de absorción en 250 nm. Los catalizadores NiMoNbM y NiMoAlM presentaron bandas de absorción similares en 262 y 267 nm, respectivamente, evidenciando de esta manera la presencia de Mo^{6+} octaédrico disperso. El catalizador NiMoTiM que presentó Mo^{6+} aglomerado en coordinación octaédrica (banda de absorción en 298 nm).

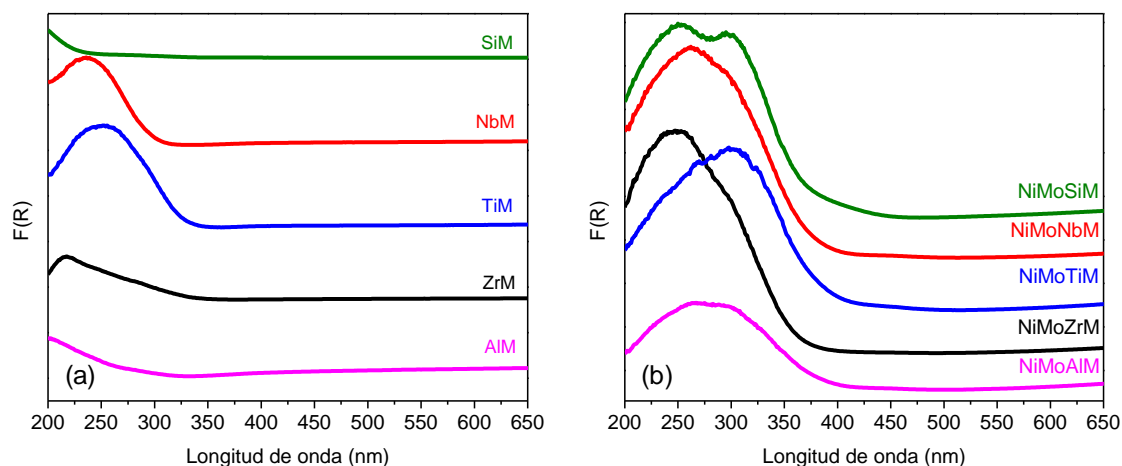


Figura 29. Espectros de reflectancia difusa en la región de UV-vis: (a) soportes y (b) catalizadores mesoporosos.

Es conocido que el valor de la energía de borde está estrechamente relacionado con la dispersión de las especies de Mo^{6+} en catalizadores oxidados [106]. Los valores de E_g calculados para los catalizadores sintetizados se muestran en la Tabla 10. Se puede observar una tendencia creciente del valor: NiMoTiM ($E_g = 3.60$ eV) > NiMoZrM ($E_g = 3.49$ eV) > NiMoNbM ($E_g = 3.40$ eV) ~ NiMoAlM ($E_g = 3.43$ eV) > NiMoSiM ($E_g = 3.36$ eV). Estos valores indican claramente que el catalizador con especies de Mo más aglomeradas es el no modificado (NiMoSiM),



mientras que las energías de borde de los catalizadores modificados usando injerto químico presentaron un incremento en su E_g indicando un incremento en la dispersión de las especies de Mo.

5.1.5. Reducción a temperatura programada

En los termogramas de reducción de catalizadores de NiMo es posible encontrar señales características de reducción de las especies de Mo^{6+} . Cabe mencionar que la reducción de las especies de Mo^{6+} ocurre en dos etapas, y la temperatura a la que ocurre cada una de estas etapas de reducción depende de la coordinación de Mo^{6+} (octaédrica o tetraédrica) y su grado de aglomeración. La señal que se presenta en el termograma a baja temperatura (entre 200 y 600 °C) generalmente, se atribuye a la primera etapa de reducción de especies de Mo^{6+} octaédricas ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$), la segunda señal (entre 600 y 1000 °C) se puede asociar a la reducción de las especies de Mo^{6+} tetraédricas o a la segunda etapa de reducción de especies octaédricas ($\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$) [112]. Para catalizadores de HDS, se prefiere la existencia de especies dispersas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica debido a que la mayoría de éstas son susceptible a ser sulfuradas en las condiciones de activación [90]. Los resultados de TPR para los diferentes catalizadores preparados se muestran en la Figura 30a.

La señal principal de reducción para el catalizador NiMoSiM se observa en aproximadamente 410 °C y está asociada a la reducción del Mo^{6+} en coordinación octaédrica. Adicionalmente, se observa una banda ancha de baja intensidad relativa en la segunda zona (entre 600 y 1000 °C) que es asociada a la segunda etapa de reducción de molibdeno octaédrico de Mo^{4+} a Mo^0 o a la primera etapa de reducción de especies de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica con fuerte interacción con el soporte de sílice [19]. Similarmente, al catalizador de NiMoSiM, los catalizadores modificados con Al, Nb, Ti y Zr muestran solamente una señal principal en la zona de baja temperatura. Sin embargo, al incorporar heteroátomos al soporte se observa un ligero incremento en la temperatura de reducción (Figura 30b), siguiendo la presente tendencia decreciente de la posición del máximo de la temperatura de reducción: NiMoAlM (433 °C) > NiMoZrM (423 °C) > NiMoTiM (413 °C) ~ NiMoNbM



(412 °C) > NiMoSiM (410 °C). Esto puede estar asociado con un aumento de la fuerza de la interacción metal-soporte en el orden de Nb, Ti, Zr y Al, es decir, un mayor interacción entre las especies de Mo con el elemento incorporado en la superficie del Si-MCM-41 [106]. Por otro lado, en los termogramas de reducción solo es posible observar la reducción de las especies oxidadas de Mo^{6+} y no se observan las señales de reducción de las especies oxidadas de Ni. Esto es debido a que la composición nominal de los catalizadores es de 12 y 3 % en peso de MoO_3 y NiO, respectivamente, lo que indica que la cantidad de las especies de Mo es muy superior a la del Ni, igualmente, las especies de Mo necesitan 3 veces más cantidad de H_2 que el Ni para lograr su reducción total.

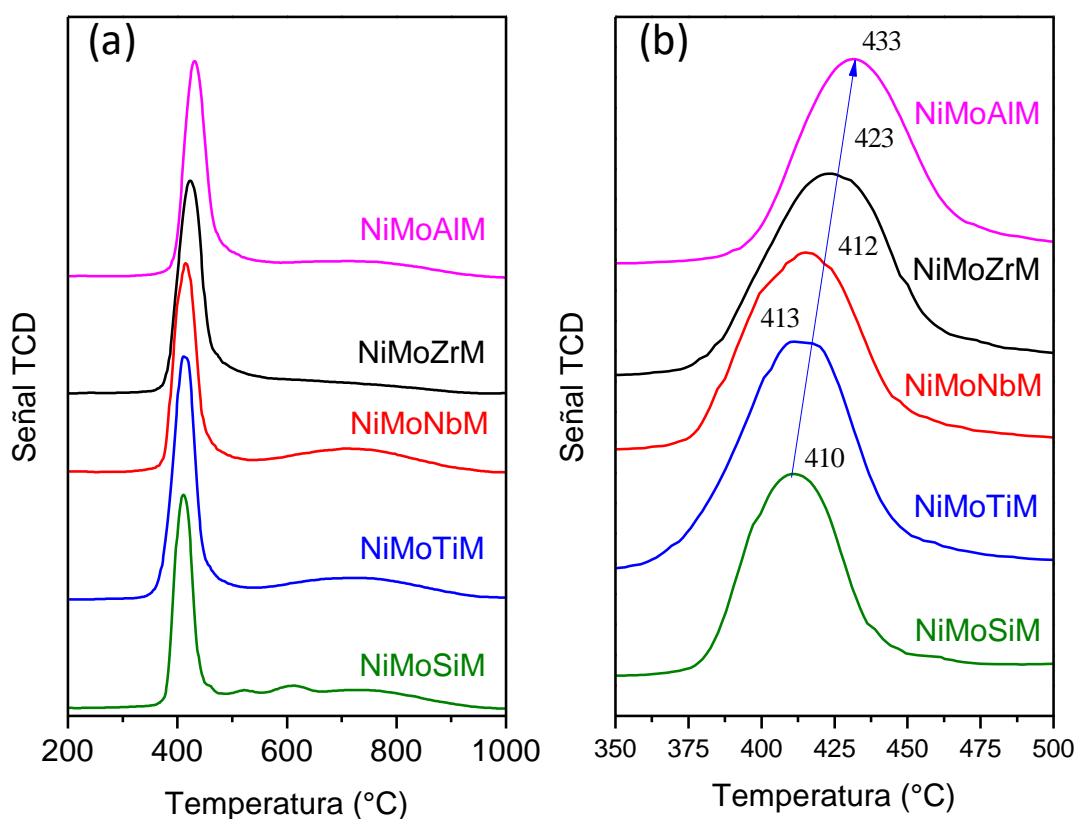


Figura 30. Termogramas de reducción de los catalizadores mesoporosos.

Los consumos de hidrógeno de los catalizadores sintetizados se muestran en la Tabla 10 y sirven como complemento de la Figura 30. Estos consumos de hidrógeno fueron determinados en dos intervalos de temperatura: Zona I (200-600 °C) y Zona II (600-1000 °C).



Tabla 10. Consumo de H₂, grado de reducción y energía de borde de absorción de los catalizadores mesoestructurados.

Muestra	Consumo de H ₂ (mmol/g) ^(a)			α_R ^(b)	E _g (eV) ^(c)
	200-600°C	600-1000°C	Total		
NiMoSiM	1.52	0.65	2.17	0.75	3.36
NiMoAlM	1.72	0.55	2.27	0.78	3.43
NiMoNbM	1.65	0.73	2.38	0.82	3.40
NiMoTiM	1.91	0.67	2.58	0.89	3.60
NiMoZrM	2.08	0.39	2.46	0.85	3.49

^(a) Consumo de hidrógeno determinado con los resultados de TPR. ^(b) α_R = grado de reducción de las especies metálica que fue determinado a partir del consumo total de H₂ para cada muestra y el correspondiente valor teórico para la reducción completa (2.9 mmol/g). ^(c) Energía de borde de absorción (E_g) determinada usando los espectros de DRS UV-vis.

El catalizador NiMoSiM presenta un consumo de hidrógeno de 1.52 mmol/g a bajas temperaturas. Este consumo de hidrógeno incrementa en 1.14, 1.10, 1.27 y 1.38 veces para los catalizadores de NiMoAlM, NiMoNbM, NiMoTiM y NiMoZrM, respectivamente. Esto indica un incremento en la cantidad de las especies de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica que se pueden reducir bajo las condiciones de activación de los catalizadores. También se puede observar, que para los catalizadores modificados con diferentes elementos el consumo de hidrógeno total y el grado de reducción se ve incrementado en comparación con el catalizador de NiMo soportado en SiM, es decir, la incorporación de los óxidos metálicos al soporte provoca un aumento en la cantidad de especies reducibles de la fase activa.

5.1.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Los catalizadores en estado sulfurado fueron caracterizados por HRTEM con el fin de conocer el apilamiento y la longitud de los cristales de MoS₂ (Figura 31) presentes en cada uno de los catalizadores. Para ello se obtuvieron micrografías en diferentes zonas de cada catalizador y con esto se realizó un estudio estadístico de ambos parámetros. Este análisis permitió inferir sobre el grado de dispersión de las especies sulfuradas, a través del cálculo de la fracción de molibdeno expuesta en



la superficie activa de partículas de MoS_2 (f_{Mo}). Las longitudes promedio (L) y los números de apilamiento (N) se calcularon a través de las ecuaciones mostradas en la Sección 4.2.6.

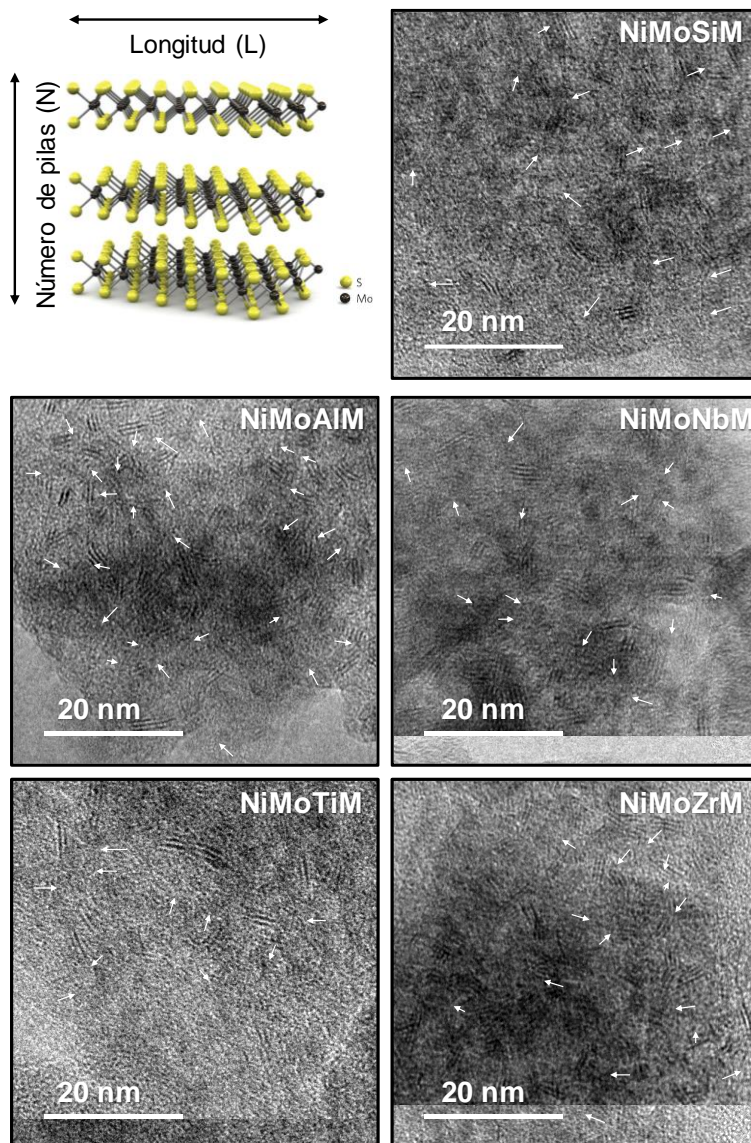


Figura 31. Estructura de las partículas de MoS_2 [114] y micrografías HRTEM de los catalizadores en estado sulfurado.

Las flechas mostradas en la Figura 31 señalan una serie de líneas oscuras con una distancia interplanar aproximada de 6.2 \AA que corresponden a las partículas de MoS_2 [106, 114], mientras que en la Figura 32 se presentan las distribuciones de



longitudes y el apilamiento de los cristales de MoS₂. En primer lugar, se puede observar que todos los catalizadores presentan más del 60 % de los cristales con longitudes en el intervalo entre 20.1 y 40 Å (Figura 32A). Con respecto al apilamiento predominan los cristales de 3 pilas (más del 40 % de los cristales), Figura 32B. El catalizador NiMoSiM es el que presenta cristales de MoS₂ de mayor longitud (superiores a 40.1 Å) y mayor apilamiento (superior a 4 pilas). Las distribuciones de la Figura 32 también muestran que con la adición de Al, Nb, Ti y Zr se aumenta el número de cristales de MoS₂ con una longitud menor a 20 nm y decrece el número de cristales superiores a 40.1 nm, además, decrece el apilamiento de los cristales (ver Tabla 11).

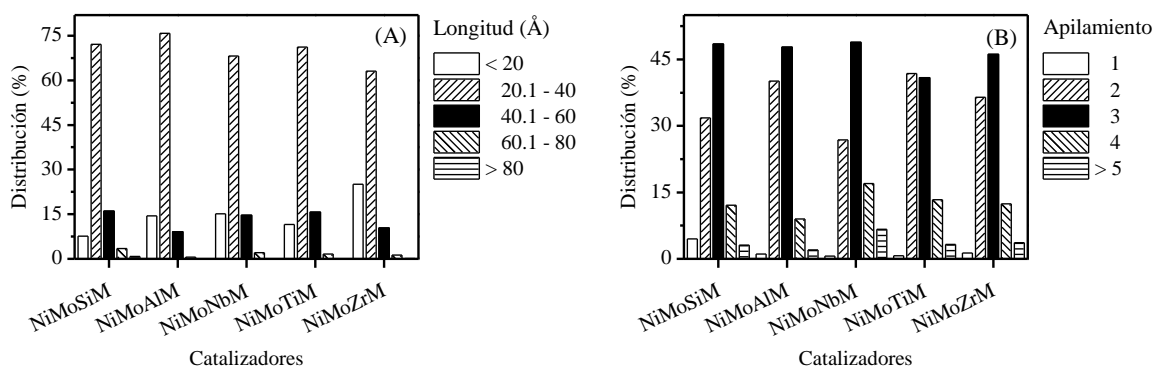


Figura 32. Distribución de (A) longitudes y (B) apilamiento de los cristales de MoS₂.

Con la información tanto de la longitud, como del apilamiento fue calculada la fracción de molibdeno que se encuentra en la superficie activa de partículas de MoS₂ (f_{Mo}). El valor de f_{Mo} aumenta con la incorporación de los óxidos metálicos Tabla 11. El catalizador NiMoSiM en estado oxidado presentó una señal del MoO₃ (ver Figura 26), lo que indica una aglomeración. Esto se puede relacionar con el menor valor de f_{Mo} de este catalizador en estado sulfurado, la tendencia que siguen los catalizadores sulfurados con f_{Mo} es la siguiente: NiMoZrM > NiMoAlM > NiMoNbM > NiMoTiM > NiMoSiM.

Tabla 11. Características promedio de las partículas de MoS₂ determinadas por HRTEM.



Catalizador	L (Å)	N	f_{Mo}
NiMoSiM	33	3.2	0.35
NiMoAlM	28	2.7	0.40
NiMoNbM	30	3.0	0.38
NiMoTiM	31	2.8	0.37
NiMoZrM	28	2.8	0.41

5.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

La Tabla 12 muestra las proporciones de diferentes productos de reacción de HDS de DBT a dos valores de conversión de DBT (40 y 70 %). Adicionalmente, se muestra la relación de los productos principales (CHB/BF) obtenidos por las rutas de hidrogenación y la desulfuración directa a 50 % de conversión de DBT.

Como se describió en la Sección 2.3.1, la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se produce mediante dos rutas paralelas, la primera es desulfuración directa donde se obtiene el bifenilo (BF) por la ruptura del enlace C-S, la segunda ruta es vía hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del DBT para producir tetrahidrodibenzotiofeno y, posteriormente, obtener como producto desulfurado el ciclohexilbenceno (CHB) [115]. En la Tabla 12 se presentan los productos formados durante esta reacción para una conversión baja y un alta, 40 y 70 %, respectivamente. En ella es posible observar que, para ambos valores de conversión, el producto que se encuentra mayoritariamente es el CHB seguido de BF. El THDBT se forma a valores superiores al 13 % para baja conversión, mientras que a conversiones superiores este producto está por debajo del 5 %, es decir, tiende a formarse para posteriormente consumirse cuando se desulfura (es un producto intermedio de la reacción). El DCH solo es formado en pequeñas cantidades para el catalizador NiMoZrM. La proporción de CHB en los productos se incrementa en 1.2 veces al incrementar la conversión de DBT de 40 a 70 %. Igualmente, se puede observar que a una conversión de DBT de 40 % no se presenta craqueo catalítico. Sin embargo, a conversiones superiores (70 %) se



observa la formación de benceno (B) y ciclohexano (CH), especialmente para el catalizador modificado con Nb.

Tabla 12. Productos formados y la selectividad de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con diferentes catalizadores.

Catalizador	Composición (%)								CHB/BF ^(a)
	40 % de conversión de DBT			70 % de conversión de DBT					
	THDBT	BF	CHB	THDBT	BF	CHB	DCH	B + CH	
NiMoSiM	13.1	32.9	54.0	4.8	29.5	63.9	0.0	1.8	1.8
NiMoAlM	12.3	39.4	48.3	4.1	34.2	59.8	0.0	1.9	1.7
NiMoNbM	15.0	31.1	53.9	2.1	26.0	66.3	0.0	5.6	1.9
NiMoTiM	14.0	32.2	53.8	2.1	27.7	68.4	0.0	1.8	1.8
NiMoZrM	16.0	30.2	53.8	4.0	25.8	67.9	0.2	2.1	1.9

DBT = dibenzotiofeno; THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno; BF = bifenilo; CHB = ciclohexilbenceno; DCH = dicitclohexilo; B = benceno; CH = ciclohexano. ^(a) Relación CHB/BF a 50 % de conversión de DBT

La Figura 33 muestra las conversiones de DBT obtenidas a 2, 5 y 8 h de tiempo de reacción, se observa que existe una tendencia donde la actividad catalítica disminuye en el siguiente orden NiMoTiM > NiMoZrM > NiMoNbM > NiMoAlM > NiMoSiM, siendo el catalizador NiMoTiM el que presenta conversiones mayores de DBT para cualquier tiempo de reacción. Una tendencia similar también se observa en los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden (Figura 33). Al comparar las constantes cinéticas de los catalizadores modificados con el catalizador de referencia sin modificar NiMoSiM, se puede notar que la actividad del catalizador NiMoTiM resultó ser 3.5 veces superior que la de NiMoSiM, mientras que los catalizadores NiMoZrM, NiMoNbM y NiMoAlM resultaron ser 3.2, 1.9 y 1.2 veces más activos que el catalizador sin modificar, respectivamente. Por lo que se puede decir que la incorporación de los óxidos de metales (Al, Nb, Ti y Zr) en la superficie del material mesoporoso Si-MCM-41 juega un papel importante en el comportamiento catalítico en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Sin embargo, se puede observar en la Tabla 12 que, para todos catalizadores, la ruta preferida es la de hidrogenación (CHB/BF > 1). La modificación de la superficie de



Si-MCM-41 por medio del injertado de diferentes heteroátomos no tuvo una influencia notoria sobre la selectividad de catalizadores, por lo que los injertos de los heteroátomos, si bien mejora el comportamiento catalítico no son capaces de mejorar su selectividad.

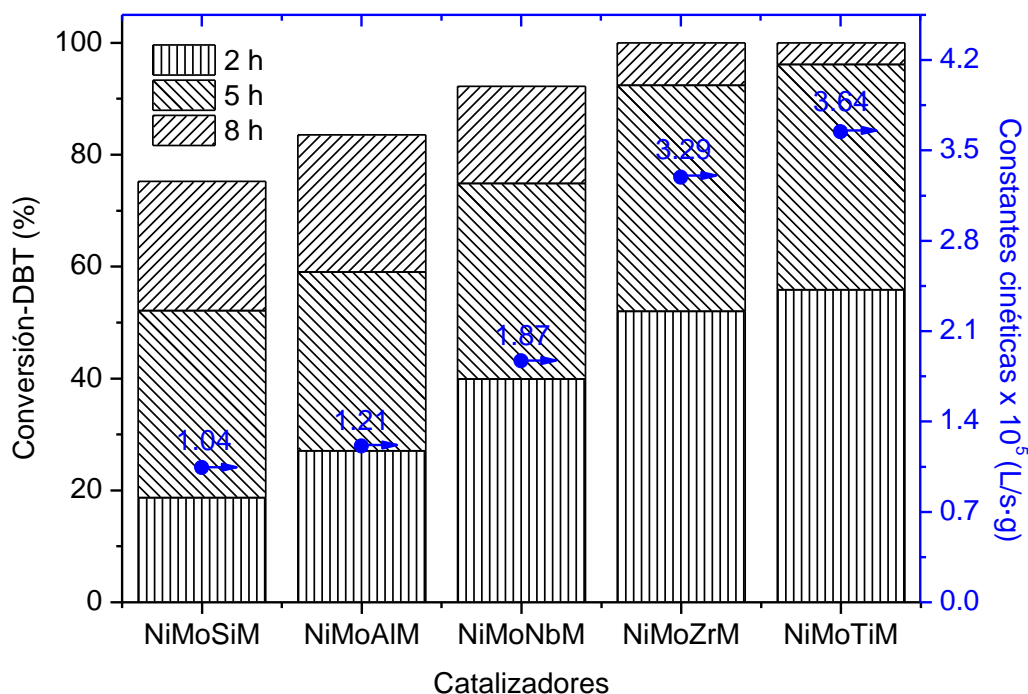


Figura 33. Conversiones de dibenzotiofeno obtenidas a diferentes tiempos de reacción y constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden de los catalizadores mesoporosos.

En el presente trabajo, se estudió el efecto del injertado en la superficie del Si-MCM-41 de una serie de óxidos metálicos de diferentes estados de oxidación (Al^{3+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} y Nb^{5+}) sobre las características fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de catalizadores de NiMo en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En primer lugar, se pudo observar que la estructura mesoporosa ordenada del Si-MCM-41 se mantiene después del injertado de los óxidos metálicos y la impregnación de los componentes activos (Ni y Mo), lo cual fue confirmado con fisisorción de N_2 (Figura 23) y difracción de rayos X de ángulos bajos (Figura 25). En el primer caso, se conservó el tipo de isoterma de adsorción-desorción de N_2 y,



en el segundo, aunque existió una disminución de las intensidades relativas, la reflexión principal del plano (100) se mantuvo.

La modificación de la superficie del Si-MCM-41 provocó una disminución de los valores de las propiedades texturales (Tabla 8) debido a un aumento en la densidad del material. Sin embargo, esta disminución fue menor con la incorporación de los óxidos metálicos en la superficie del Si-MCM-41, ya que esta modificación mejoró la dispersión de los componentes activos (óxidos de Ni y Mo) evitando su agregación. Esto fue corroborado con los resultados de difracción de rayos X de ángulos amplios (Figura 26), en donde se evidenció que la fase de MoO_3 que se formó en el catalizador NiMoSiM no fue detectable para los catalizadores modificados con Al, Nb, Ti y Zr, también se pudo corroborar a través de los resultados obtenidos por reflectancia difusa en la región UV-Vis, en donde fue posible notar que la E_g (Tabla 10) aumentó con la incorporación de los metales, indicando de que las especies de Mo estuvieron más dispersas en las muestras modificadas [106]. Además, los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución permitieron confirmar que la longitud y apilamiento promedio disminuyeron mientras que la fracción de Mo expuesto en la superficie activa de los cristales de MoS_2 se incrementó con la modificación del soporte Si-MCM-41 con óxidos metálicos (Tabla 11). Por otro lado, se evidenció que la interacción metal-soporte se incrementó, junto con el consumo de H_2 y, por ende, el grado de reducción de las especies metálicas (Tabla 10).

La actividad catalítica se vio beneficiada con el injertado de los óxidos de Al, Nb, Ti y Zr ya que todos los catalizadores presentaron una mayor conversión de dibenzotiofeno y constante de velocidad que el NiMoSiM (Figura 33), sin modificación apreciable en la relación de rutas de reacción (Tabla 12). Los catalizadores que presentaron mayor actividad catalítica fueron los catalizadores que presentaron especies de Mo más dispersas, con mayor grado de reducibilidad y con cristales de MoS_2 de menor longitud y apilamiento, dando mayor valor de f_{Mo} . Por lo que podemos concluir, que la modificación de la superficie de Si-MCM-41 con óxidos de Al, Nb, Ti y Zr resulta ser adecuada para la preparación de nuevos



catalizadores para hidrodesulfuración, siendo, la modificación con Zr y Ti la que presentaron mejores características para la hidrodesulfuración de moléculas dibenzotiofénicas.



6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se sintetizaron cinco catalizadores nanoestructurados de Mo promovido con Ni soportados en Si-MCM-41 y M-MCM-41 (M = Al, Ti, Zr y Nb) para su estudio en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a fin de conocer el efecto de la incorporación de los óxidos de Al, Nb, Ti y Zr en el comportamiento catalítico.

- La caracterización de los soportes y catalizadores a través de fisisorción de N_2 y difracción de rayos X de ángulos bajos permitieron confirmar la estructura hexagonal mesoporosa de las muestras en estudio.
- Con los datos obtenidos a través de fisisorción de N_2 se pudieron determinar las características texturales de los soportes catalíticos y de los catalizadores sintetizados.
- A través de fisisorción de N_2 se encontró una disminución de las características texturales de los soportes después de incorporar los componentes activos (óxido de Ni y Mo). Este deterioro se minimizó con el injertado de los óxidos de Al, Nb, Ti y Zr en la superficie del material de partida Si-MCM-41.
- La modificación química de la superficie del soporte Si-MCM-41 permitió obtener fases activas más dispersas. Estos resultados se confirmaron con la desaparición de la fase cristalina de MoO_3 observada para el catalizador NiMoSiM en difracción de rayos X de polvos, además, con el incremento de la energía del borde de absorción (E_g) y de la fracción de molibdeno expuesto (f_{Mo}) en los catalizadores sulfurados.
- El tamaño y el apilamiento promedio de los cristales de MoS_2 se vio disminuido con la modificación superficial del material de partida de sílice pura.



- La modificación superficial del Si-MCM-41 produjo un incremento en la temperatura de reducción de las especies oxidadas de níquel y molibdeno lo que indica un aumento en la fuerza de la interacción metal-soporte. Adicionalmente se incrementó el consumo total de H₂ y el grado de reducción de las especies metálicas (Ni y Mo).
- La composición de los catalizadores fue corroborada por un análisis semicuantitativo (SEM-EDX) indicando valores cercanos entre los valores nominales y experimentales. Además, el mapeo de los elementos permitió observar partículas más agregadas en las muestras que contienen Al.
- La modificación del soporte Si-MCM-41 mediante el injertado químico de los óxidos de Al, Nb, Ti y Zr permitió obtener catalizadores más activos que el catalizador de referencia sin modificar, presentando la siguiente tendencia de actividad: NiMoTiM > NiMoZrM > NiMoNbM > NiMoAlM > NiMoSiM en HDS de dibenzotiofeno. Sin embargo, la selectividad no fue modificada apreciablemente con la incorporación de las especies de Al, Nb, Ti y Zr en los soportes.
- Finalmente, se puede concluir que la incorporación de diferentes óxidos metálicos en la superficie del soporte Si-MCM-41 mejoró la dispersión de las especies de Ni y Mo en catalizadores oxidados y sulfurados, lo que fue la razón de un incremento significativo en su actividad en HDS.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.A. Jaimes, *Petróleo: Historia y perspectivas geopolíticas*, *Aldea Mundo* 17 (2012) 65-70.
- [2] D.T. Armentano, *The petroleum industry: A historical study in power*, *Cato Journal* 1 (1981) 53-85.
- [3] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating catalysis: Science and technology*, Germany: Springer-Verlag, 1996.
- [4] B. Choi, S. Lim, R. Andika, J. Jeon, M. Lee, Detailed process simulation of syngas treatment with wet sulfuric acid process in a 300 MWe IGCC power plant, *Energy Procedia* 61 (2014) 2211-2214.
- [5] L.F. Garcés-Giraldo, M.L. Hernández-Ángel, La lluvia ácida: Un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local, *Revista Lasallista de Investigación* 1 (2004) 67-72.
- [6] J. Kulp, Acid rain: Causes, effects, and control, *Regulation* 13 (1990) 41-50.
- [7] Secretaría de Energía (SENER), *Balance Nacional de Energía 2015*, Fecha de publicación: julio 2016, Fecha de acceso: junio 2017.
http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177621/Balance_Nacional_de_Energia_2015.pdf
- [8] Petróleos Mexicanos (PEMEX), *Indicadores de Petróleo*, Fecha de publicación: abril 2017, Fecha de acceso: junio 2017.
<http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/elabpetrol.pdf>
- [9] O. Reyes, R. Escalante, A. Matas, La demanda de gasolinas en México: Efectos y alternativas ante el cambio climático, *Revista Economía* 32 (2010) 83-111.



[10] Secretaría de Energía (SENER), *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015-2029*, Fecha de publicación: diciembre 2015, Fecha de acceso: julio 2017.

http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44327/Prospectiva_Petroleo_Crudo_y_Petroliferos.pdf

[11] N.R. Shiju, V.V. Gulians, Recent developments in catalysis using nanostructured materials, *Applied Catalysis A* 356 (2009) 1-17.

[12] NORMA Oficial Mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*, Fecha de publicación: enero 2016, fecha de consulta: mayo 2017.

<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1278/1/nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.pdf>

[13] NORMA Oficial Mexicana, NOM-022-SSA1-2010, *Salud ambiental. criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población*, Fecha de publicación: septiembre 2010, Fecha de consulta: junio 2017.

http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5158348&fecha=08/09/2010.

[14] Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Tipos de petróleo, Fecha de publicación: diciembre 2014, Fecha de consulta: febrero 2014.

<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>

[15] Petróleos Mexicanos (PEMEX), *Indicadores de petróleo*, Fecha de publicación: abril 2017, Fecha de acceso: junio 2017.

<http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>

[16] Secretaría de Energía (SENER), *Estrategia nacional de energía 2014-2018*, Fecha de Publicación: febrero 2014, Fecha de acceso: febrero 2017.



<http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/214/ENE.pdf>

[17] Petróleos Mexicanos (PEMEX), *Informe anual 2015*, Fecha de publicación: abril 2016, Fecha de acceso: junio/2017.

http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/InformeAnual/Informe_Anual_2015.pdf

[18] J.A. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez, T.E. Klimova, Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes, *Catalysis Today* 250 (2015) 47-59.

[19] L. Peña, D. Valencia, T. Klimova, CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Applied Catalysis B* 147 (2014) 879-887.

[20] M. Egorova, R. Prins, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 417-427.

[21] E. E. Barberii, *El pozo ilustrado*, Venezuela: Ediciones FONCIED, 1998.

[22] B. K. Bhaskara Rao. *Modern petroleum refining processes*, India: Ed. Oxford and IBH Publishing, 2006.

[23] Y. Ghulam, B. I. Muhammad, M. A. Tariq, M. Syed, A. Muhammad, A. Khizar, N. T. Farah, Quality and chemistry of crude oils, *Journal of petroleum Technology and Alternative Fuels*, 4 (2013) 53-63.

[24] Oil industry, *Petroleum and its products*, Fecha de acceso: junio 2017.

<http://www.iranicaonline.org/articles/oil-industry-i>

[25] M. Sami, F. Hatch Lewis, *Chemistry of petrochemical processes*, United States: Ed Gulf Publishing Company, 2000.



[26] P. Behrenbruch, T. Dedigama, Classification and characterization of crude oils based on distillation properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57 (2007) 166-180.

[27] S. Muhammad Awadh, H. Al-Mimar, Statistical analysis of the relations between API, specific gravity and sulfur content in the universal crude oil, *International Journal of Science and Research* 4 (2013) 45-50.

[28] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), *Estudio de la evaluación socioeconómica del proyecto integral de la calidad de combustible, reducción de azufre en gasolinas y diésel*, Fecha de publicación: junio 2006, fecha de consulta: junio 2017.

http://www.inecc.gob.mx/descargas/calibre/azufre_comb_est_costo_bene_2006.pdf

[29] Diario Oficial de la Federación (DOFA), *Acuerdo 02/2015*, Fecha de publicación: febrero 2016, Fecha de consulta: junio 2017.

http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5382045&fecha=16/02/2015

[30] Petróleos mexicanos (PEMEX), *Refinación*, Fecha de publicación: 2011, Fecha de consulta: febrero 2017

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6977/Refinacion_Web.pdf

[31] M. Farhat, M. Bassam, G.J. Speight, *Handbook of industrial chemistry*, United States: McGraw-Hill, 2005.

[32] A. L. Barbosa, F. A. Vega, E. del Rio Amador, Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles: Una revisión, *Avances en Ciencia e Ingeniería* 5 (2014) 37-60.

[33] World Oil and Gas Review 2016, Fecha de publicación: enero 2017, Fecha de consulta: junio 2017.

http://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cape/WOGR-2016.pdf



[34] Instituto Mexicano del petróleo (IMP), *Perspectiva de crecimiento del sector hidrocarburo*, Fecha de publicación: marzo 2016, Fecha de consulta: febrero 2017.

<http://adiat.org/subidas/Archivos/Congreso%202016/PDF%20MEMORIAS/Ernesto%20Rios%20Patron.pdf>

[35] Secretaría de Energía (SENER), *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2014-2028*, Fecha de publicación: julio 2015, Fecha de consulta: febrero 2017

http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44327/Prospectiva_Petroleo_Crudo_y_Petroliferos.pdf

[36] S. C. Hsu, R. P. Robinson, *Practical advances in petroleum processing*, United States: Springer International Publishing AG, 2006.

[37] I.Ö. Zeynep, K. A. Ahmet, *Multiphase catalytic reactors, theory, design, manufacturing and applications*. Turkey: Ed Wiley, 2016.

[38] W. L. Nelson, *Petroleum refinery engineering*, United States: Ed McGraw-Hill, 1968.

[39] L. R. Elliard Pérez, J. G. Sandoval-Robles, J. M. Dominguez-Esquivel, R. García-Alamilla, J. A. Melo- Banda, J. Ancheyta, Hidrodesulfuración de una carga real (GPV) con fosfuros bimetálicos soportados en sílica, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2006) 237-244.

[40] L. Vang Jeppe. Atomic-scale study of a hydrodesulfurization model catalyst. Demark: Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 2002.

[41] C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Applied Catalysis B* 41 (2003) 207-238.

[42] 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.

[43] M. B. Rodríguez Ruíz, *Síntesis, caracterización y actividad de catalizadores Ni(Co)MoW/Zr-SBA-15 preparado a pH con ácido cítrico*, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis para obtener el título de Ingeniera Química, 2016.



[44] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 1577-1580.

[45] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, Lilia Lizama, Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio, *Applied Catalysis A* 335 (2008) 159–171.

[46] V. Chandra Srivastava, An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, *RSC Advances* 2 (2012) 759-783.

[47] K. Blumberg, F. Posadas, J. Miller. *Políticas públicas para vehículos pesados. Actualización de la NOM-044*. Fecha de publicación: mayo 2016, Fecha de consulta: mayo 2017.

<http://cofemersimir.gob.mx/expediente/13896/mir/33123/archivo/925144>

[48] L.F. Chen, J.A. Wang, L.E. Noreña, J. Aguilar, J. Navarrete, P. Salas, J.A. Montoya, P. Del Ángel, Synthesis and physicochemical properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieves and Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2958-2972.

[49] D. Valencia, T. Klimova, Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Catalysis Communications* 21 (2012) 77-81.

[50] N. Raveendra Shiju, V. Gualiants Vadim, Recent developments in catalysis, *Applied Catalysis A* 356 (2009) 1-17.

[51] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis*, Germany: WILEY-VCH Verlag, 2007.

[52] S. E. Droguett, *Elementos de catálisis heterogénea*, United States: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1983.



- [53] R.R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application, *Catalysis Today* 147 (2009) 275-286.
- [54] S. Harris, R.R. Chianelli, Catalysis by transition metal sulfides: The relation between calculated electronic trends and HDS activity, *Journal of Catalysis* 86 (1984) 400-412.
- [55] M. Benitez Guerrero, L. Pérez Maqueda, P. Pena Castro, J. Pascual Cosp, Aluminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúmina estable de alta superficie específica, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 52 (2013) 251-267.
- [56] H. Li, L. Zhang, H. Dai, H. He, Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered microporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous wall, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 4421-4434.
- [57] M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 231-239.
- [58] 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, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834-10843.
- [59] S.H. Liu, H.P. Wang, Photocatalytic generation of hydrogen on Zr-MCM-41, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 859-862.
- [60] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 9739-9744.



- [61] J. Xin, J. Suo, X. Zhang, Z. Zhang, Novel efficient synthesis of glycol monoethers over a niobium-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve, *New Journal of Chemistry* 24 (2000) 569-570.
- [62] Y. Guan, S. Wang, X. Wang, C. Sun, Y. Huang, C. Liu, H. Zhao, In situ self-assembled synthesis of Ag-AgBr/Al-MCM-41 with excellent activities of adsorption-photocatalysis, *Applied Catalysis B* 209 (2017) 329-338.
- [63] 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* 383 (2010) 211-216.
- [64] H. Ma, F. Baino, S. Fiorilli, C. Vitale Brovarone, B. Onida, Al-MCM-41 inside a glass-ceramic scaffold: A meso-macroporous system for acid catalysis, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1535-1543.
- [65] B. Chakraborty, B. Viswanathan, Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption, *Catalysis Today* 49 (1999) 253-260.
- [66] T.E. 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* 240 (2003) 29-40.
- [67] M. Ziolek, Niobium-containing catalysts: The state of the art, *Catalysis Today* 78 (2003) 47-64.
- [68] M. Ziolek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, Nb-containing mesoporous molecular sieves: A possible application in the catalytic processes, *Microporous and Mesoporous Materials* 35-36 (2000) 195-207.
- [69] I.E. Wachs, J.M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, Redox properties of niobium oxide catalysts, *Catalysis Today* 28 (1996) 199-205.
- [70] F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal, The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation, *Catalysis Today* 57 (2000) 275-282.



- [71] P. Chagas, H.S. Oliveira, R. Mambrini, M. Le Hyaric, M.V. de Almeida, L.C.A. Oliveira, A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide, *Applied Catalysis A* 454 (2013) 88-92.
- [72] J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, U. Schuchardt, Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 synthesized at room temperature, *Studies in Surface Science and Catalysis* 154C (2004) 2945-2950.
- [73] C. Tiozzo, C. Bisio, F. Carniato, A. Gallo, S.L. Scott, R. Psaro, M. Guidotti, Niobium-silica catalysts for the selective epoxidation of cyclic alkenes: The generation of the active site by grafting niobocene dichloride, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 13354-13362.
- [74] T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide over supported rhodium catalysts, *Journal of Molecular Catalysis* 17 (1982) 381-389.
- [75] T. Mori, A. Miyamoto, N. Takahashi, M. Fukagaya, T. Hattori, Y. Murakami, Promotion effects of vanadium, niobium, molybdenum, tungsten, and rhenium oxides on surface reactions in the carbon monoxide hydrogenation over ruthenium/aluminum oxide catalyst, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 5197-5201.
- [76] G.C. Collazzo, D.S. Paz, S.L. Jahn, N.L.V. Carreño, E.L. Foletto, Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye, *Latin American Applied Research* 42 (2012) 51-54.
- [77] A.C. Faro Jr, A.C.B. dos Santos, Cumene hydrocracking and thiophene HDS on niobia-supported Ni, Mo and Ni-Mo catalysts, *Catalysis Today* 118 (2006) 402-409.
- [78] N. Allali, A.M. Marie, M. Danot, C. Geantet, M. Breyse, Carbon-supported and alumina-supported niobium sulfide catalysts, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 279-289.



- [79] C. Geantet, J. Afonso, M. Breysse, N. Allali, M. Danot, Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions, *Catalysis Today* 28 (1996) 23-30.
- [80] V. Gaborit, N. Allali, C. Geantet, M. Breysse, M. Vrinat, M. Danot, Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts, *Catalysis Today* 57 (2000) 267-273.
- [81] L. Cedeño-Caero, A.R. Romero, J. Ramirez, Niobium sulfide as a dopant for Mo/TiO₂ catalysts, *Catalysis Today* 78 (2003) 513-518.
- [82] A.S. Rocha, A.C. Faro Jr, L. Oliviero, J. Van Gestel, F. Maugé, Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline, *Journal of Catalysis* 252 (2007) 321-334.
- [83] J.G. Weissman, Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: Relationship between activity and support surface acidity, *Catalysis Today* 28 (1996) 159-166.
- [84] R. Palcheva, L. Kaluža, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jirátová, A. Spojakina, NiMo catalysts supported on the Nb modified mesoporous SBA-15 and HMS: Effect of thioglycolic acid addition on HDS, *Applied Catalysis A* 520 (2016) 24-34.
- [85] N.B. Lihitkar, M.K. Abyaneh, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, Titania nanoparticles synthesis in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 310-316.
- [86] J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, U. Schuchardt, Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature, *Applied Catalysis A* 266 (2004) 223-227.
- [87] G. Wang, G. Liu, M. Xu, Z. Yang, Z. Liu, Y. Liu, S. Chen, L. Wang, Ti-MCM-41 supported phosphotungstic acid: An effective and environmentally benign catalyst for epoxidation of styrene, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2632-2640.



- [88] T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania-modified MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials* 44 (2001) 357-365.
- [89] H. Song, J. Wang, Z. Wang, H. Song, F. Li, Z. Jin, Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst, *Journal of Catalysis* 311 (2014) 257-265.
- [90] T. Klimova, L. Peña, 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 (2009) 1126-1133.
- [91] E.B. Silveira, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, Steam reforming of toluene, methane and mixtures over Ni/ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today* 289 (2017) 289-301.
- [92] Z. Wang, Z. Wang, H. Shui, Z. Lei, S. Ren, S. Kang, Y. Zhu, Catalysis of SO₄²⁻/ZrO₂ in the reactions of coal-related model compounds, *Fuel* 89 (2010) 2477-2482.
- [93] C. Jeong, Y.-W. Suh, Role of ZrO₂ in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared from the precipitated Cu/Zn/Zr precursors, *Catalysis Today* 265 (2016) 254-263.
- [94] S. Garg, K. Soni, T. Ajeeth Prabhu, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, Effect of ordered mesoporous Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. Part 2: Variation of molybdenum and promoter loadings, *Catalysis Today* 261 (2016) 128-136.
- [95] T. Ma, Z. Yun, W. Xu, L. Chen, L. Li, J. Ding, R. Shao, Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein, *Chemical Engineering Journal* 294 (2016) 343-352.
- [96] N. Luo, Y. Cao, J. Li, W. Guo, Z.-w. Zhao, Preparation of Ni₂P/Zr-MCM-41 catalyst and its performance in the hydrodeoxygenation of Jatropha curcas oil, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 44 (2016) 76-83.



- [97] 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.
- [98] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [99] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Part I: Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [100] International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.02. PDF-2 Data Base, Newtown Philadelphia, 1995.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [105] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2068-2079.
- [106] O.Y. Gutiérrez, G.A. Fuentes, C. Salcedo, T.E. Klimova, SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Catalysis Today* 116 (2006) 485-497.



- [107] V. La Parola, M.L. Testa, A.M. Venezia, Pd and PdAu catalysts supported over 3-MPTES grafted HMS used in the HDS of thiophene, *Applied Catalysis B* 119–120 (2012) 248-255.
- [108] A.V. da Silva Neto, E.R. Leite, V.T. da Silva, J.L. Zotin, E.A. Urquieta-González, NiMoS HDS catalysts: The effect of the Ti and Zr incorporation into the silica support and of the catalyst preparation methodology on the orientation and activity of the formed MoS₂ slabs, *Applied Catalysis A* 528 (2016) 74-85.
- [109] M. Nishimura, K. Asakura, Y. Iwasawa, New SiO₂-supported niobium monomer catalysts for dehydrogenation of ethanol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1986) 1660-1661.
- [110] M. Ziolek, I. Sobczak, The role of niobium component in heterogeneous catalysts, *Catalysis Today* 285 (2017) 211-225.
- [111] B.L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 552-557.
- [112] O.Y. Gutiérrez, T.E. 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.
- [113] Z. Liu, Y. Chen, Spectroscopic studies on tetragonal ZrO₂-supported MoO₃ and NiO-MoO₃ systems, *Journal of Catalysis* 177 (1998) 314-324.
- [114] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 147-150.
- [115] F. Bataille, J.-L. Lemberon, 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.



8. ANEXO

Anexo I. Cálculo de la constante de rapidez

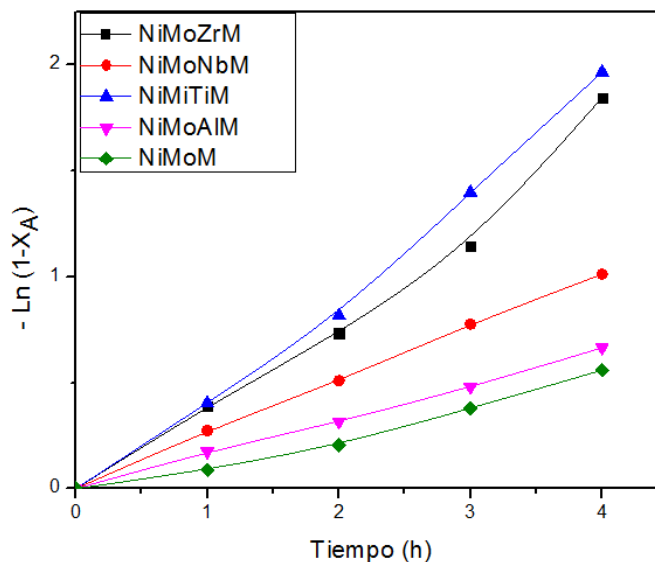
Para el cálculo de la constante de rapidez se supuso que la reacción es de pseudo-primer orden con respecto al compuesto azufrado (DBT), debido a que la concentración de hidrógeno se encuentra en exceso y permanece prácticamente constante. La reacción se realizó con 0.04 L de solución de dibenzotiofeno en hexadecano y 0.15 g de catalizador por lo que se normalizó a estas condiciones. La constante de rapidez se calculó por el método de velocidades iniciales, ajustando los valores obtenidos en las primeras cuatro horas de reacción, de t vs $-\ln(1 - x_A)$

$$-\ln(1 - x_A) = kt$$

x_A = Conversión de dibenzotiofeno obtenido experimentalmente.

t = tiempo (h)

k = constante cinética



$$k_{DBT} = m * \frac{0.040L}{0.15g_{cat}} = \left[\frac{L}{g_{cat} S} \right]$$

