



EFECTO DE LA RELACIÓN Si/Al EN LA HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA DE CATALIZADORES Pt/Al-MCM41

EFFECT OF Si/Al RATIO IN DEEP HYDRODESULFURIZATION OF Pt/Al-MCM41 CATALYSTS

J.A. Colín-Luna^{1*}, A.K. Medina-Mendoza¹, J.A. De los Reyes², J. Escobar³, J. A. Montoya de la Fuente y R. Suarez P.⁴

¹UAM-A, Av. San Pablo 180, Reynosa, Tamps., 02200, México D.F.

²UAM-I, San Rafael Atlixco 186, Vicentina, Iztl, 09340, México D.F.

³IMP, Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, Mexico D.F.

⁴IER-UNAM, Privada Xochicalco s/n, Temixco Morelos, 62580

Recibido 20 de febrero de 2012; Aceptado 23 de abril de 2013

Resumen

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de Pt (1% peso, humedad incipiente) soportados sobre sílice mesoporosa MCM-41 modificadas con Al empleando el método del injerto químico a relaciones máxicas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 10, 25$ y 40. Dichos materiales se caracterizaron y ensayaron en la HDS de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno como moléculas modelo en un reactor por lotes a condiciones cercanas a las industriales (320°C y 5.5 MPa). Los catalizadores de Pt presentaron una buena actividad frente al catalizador de referencia Pt/ Al_2O_3 de acuerdo al siguiente orden Pt/Al(40)MCM41 > Pt/Al(10)MCM41 \approx Pt/Al(25)MCM41 > Pt/ Al_2O_3 \gg Pt/MCM41 y selectividad hacia productos de una desulfuración directa. La HDS del 4,6-DMDBT mostró que el catalizador de Pt soportado en la MCM41 modificado con Al a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 40 mantiene su mejor actividad que el soportado en Al_2O_3 . Estos resultados muestran un efecto importante del Al en la HDS de moléculas altamente refractarias.

Palabras clave: hidrodesulfuración profunda, DBT, MCM-41, injerto químico, Pt/AlMCM-41.

Abstract

In this work Pt catalysts (1 wt. %) were prepared by incipient wetness impregnation employing a series of mesoporous Al-modified MCM-41 at $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mass ratios equal to 10, 25 y 40 by means of chemical grafting method. Such materials were characterized and tested in the HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6 dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) as model molecules in a batch reactor to similar industrial conditions (320°C and 5.5 MPa). These Pt catalysts exhibited higher activity than Pt/ Al_2O_3 used as a reference. The order of activities was: Pt/Al(40)MCM41 > Pt/Al(10)MCM41 \approx Pt/Al(25)MCM41 > Pt/ Al_2O_3 \gg Pt/MCM41 and selectivity was mainly to desulfurization products. The most active catalyst was tested in the HDS of 4,6-DMDBT and the results showed an important effect for Al in the HDS of highly refractory molecules.

Keywords: deep hydrodesulfurization, DBT, MCM-41, grafting method, Pt/MCM-41.

1 Introducción

Las severas restricciones ambientales en cuanto al contenido de S (< 15 ppm) en combustibles para automotores (Stanislaus y col., 2010; EPA, 2011), ha propiciado el desarrollo de tecnologías alternativas como la adsorción selectiva, oxidación desulfurativa, etc. para la remoción de compuestos orgánicos precursores de contaminantes presentes en las cargas del petróleo (Babich y col.,

2003; Song, 2003; Muhammad y col., 2011; Subhan y col., 2011; Alvarez-Amparán y Cedeño-Caero, 2012). No obstante, por medio de estos procesos no se ha alcanzado a cubrir la demanda de diesel y gasolinas, por lo que los procesos de hidrotreamiento (HDT) constituyen actualmente las tecnologías más usadas para la remoción de S en combustibles. En particular, la hidrodesulfuración (HDS) profunda, la cual involucra la remoción de S en moléculas orgánicas poco reactivas, debido a que presentan

*Autor para la correspondencia. E-mail: E-mail: jacl@correo.azc.uam.mx
Tel. 01-55-53189044, Fax 5394 7378

impedimentos estéricos de grupos metilos adyacentes al átomo de S. Para este proceso, se ha considerado un proceso de doble etapa (Guo y col., 2008; Du y col., 2010). En la primera, se emplea un catalizador convencional de sulfuro tipo CoMoS, comúnmente soportado en γ -Al₂O₃ y para la segunda un catalizador de Pt soportado en zeolita o silica-alumina (Matsui y col., 2005; Niquielle-Röthlisberger y col., 2007; Vit y col., 2011). Sin embargo, a pesar de la alta actividad que presentan los catalizadores constituidos por metales nobles estos pueden desactivarse por la presencia de azufre (Song, 2003; Matsui y col., 2005). Coumans y col., (2012); Niquielle y col., (2007); Vit y col., (2011) refieren que se puede mejorar la actividad de catalizadores de Pt en presencia de S soportando al metal noble sobre soportes ácidos. Esto se explica debido a que la acidez del soporte propicia la transferencia de electrones desde el metal hacia el soporte evitando de esta manera la interacción con el S (Starkheev y col., 1999; Simon y col., 2002). En consecuencia, se requiere del desarrollo de nuevos soportes con superficies ácidas y propiedades texturales adecuadas al HDT. En este sentido, los materiales de silicio mesoestructurados tipo MCM-41 parecen ser buenos candidatos para estas reacciones debido a que poseen un área específica (S_{BET}) > 1000 m²/g, diámetro de poro (d_p) > 3 nm y volumen de poro (V_p) > 1 cm³/g (Wang y col., 2001; Kanda y col., 2006); además de que sus propiedades fisicoquímicas pueden modificarse por la introducción de cationes a su estructura. Por ejemplo, la sustitución isomórfica del Si por el Al puede generar sitios ácidos Brønsted y Lewis (Kosslick, 1999; Park y col., 2002; Kanda y col., 2006; Souza y col., 2007). Los catalizadores soportados en MCM-41 han mostrado su potencial en reacciones de HDS, por ejemplo Sampieri y col. (2005), reportan que catalizadores de MoS₂ soportados en MCM-41 presentan una actividad importante en la HDS de DBT debido a una buena dispersión de las fases activas. No obstante, la actividad permanece invariable a cargas de Mo por arriba del 20% en peso. Estos autores detectaron que los poros del soporte moldean el tamaño de las partículas de MoS₂ evitando el acceso a los sitios activos. En cuanto a catalizadores de Pt/MCM-41 Kanda y col. (2006) reportan que catalizadores de Pt soportado en MCM-41 modificados con Al presentaron una alta actividad para la HDS de tiofeno debido a la buena dispersión del Pt y a la acidez tipo Brønsted de estos materiales. En un trabajo reciente Venezia y col. (2010), encontraron un efecto importante en la actividad de HDS de tiofeno de catalizadores de Pd con el contenido de aluminio incorporado a una MCM-41 a través de una aluminación post-síntesis. No obstante, hasta nuestro mejor conocimiento son pocos los estudios que se han explorado de catalizadores de Pt/AlMCM-41 en moléculas tales como el dibenzotiofeno (DBT) o bien poco reactivas como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (46DMDBT).

Con el propósito de contribuir al estudio de sistemas catalíticos Pt/MCM-41 modificados con Al se propone analizar la actividad de HDS de estos catalizadores a

relaciones masa de Si/Al de 10, 25 y 40 en la HDS de DBT como un estudio preliminar a sistemas menos reactivos como el 46DMDBT.

2 Metodología

2.1 Síntesis de los soportes y catalizadores

La MCM-41 se preparó empleando sílice fumante (SiO₂, 99.8%, Aldrich) como fuente de sílice adicionada por goteo a una solución templante de cloruro de cetiltrimetil amonio (CTACl, 25% peso, Aldrich), en presencia de NaOH (Mallinckrodt) 1 M bajo agitación vigorosa y 348 K. Posteriormente, el surfactante se intercambia con una solución 0.1 M de NH₄Cl en etanol ambos de Baker, manteniendo la mezcla en reflujo por 2 h a 353 K. Finalmente, el material obtenido se filtró, lavó, secó y calcinó en presencia de aire a 823 K por 6 h a 1 K/min, para eliminar totalmente los residuos del surfactante. Posteriormente, se incorporó el Al a la MCM-41 por medio del método de injerto químico a diferentes relaciones Si/Al según método reportado por Klimova y col., (2004). En este caso una muestra de MCM-41 previamente seca (393 K, 12 h) se pone en contacto con una solución de alcóxido de aluminio (isopropóxido de aluminio, Sigma-Aldrich) en etanol absoluto por 8 h a temperatura ambiente. La mezcla se filtra, se lava con etanol, y finalmente calcina a 823 K.

Los materiales así preparados se impregnaron por el método de humedad incipiente (o de llenado de poros) a una concentración de 1 % peso empleando como sal precursora ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ · 6H₂O, Sigma-Aldrich). Posteriormente, los materiales impregnados se secaron a temperatura ambiente por 24 h y se calcinaron a 673 K por 6 h. Finalmente, los catalizadores se activaron en una corriente de H₂ desde la temperatura ambiente hasta 623 K por una hora.

Los catalizadores en su fase reducida, se designaron por Pt/Al(Ψ)MCM41 donde Ψ es la relación en masa Si/Al = 10, 25 y 40. Adicionalmente, se sintetizó también, por impregnación incipiente, un catalizador de Pt soportado en γ -Al₂O₃ (S_{BET} = 320 m²/g, V_p = 0.7 cm³/g) empleado como un catalizador de referencia.

2.2 Caracterización de los catalizadores

2.2.1 Área superficial BET

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se determinaron por medio de fisisorción de N₂ a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), empleando un equipo NOVA2000 (QUANTACHROME). El área específica se determinó de acuerdo al método BET (S_{BET}) mientras que la distribución del tamaño de poro se evaluó por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Previo al análisis, ca. 0.1 g de muestra se desgasificó a 473 K durante 12 h bajo alto vacío (ca. 10⁻² Pa).

2.2.2 Difracción de rayos X

La estructura de los materiales empleados se determinó por DRX empleando la técnica de polvos por medio de un equipo Phillips modelo X'pert acoplado a un tubo de rayos-X de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ nm) en el rango de $2\theta = 1.8 - 10^\circ$, velocidad de barrido de $0.01^\circ/\text{s}$, operado a 45 kV y 40 mA.

2.2.3 Resonancia magnética nuclear ^{27}Al MAS

Los espectros de ^{27}Al MAS de NMR (Resonancia Magnética Nuclear con rotación de ángulo mágico) se registraron a 9.4 T usando un espectrómetro Bruker MSL AM 400 con un rotor de 4 mm de diámetro, frecuencias de resonancia de 78.2 para los núcleos de ^{27}Al y velocidad de rotación a 9 KHz.

2.2.4 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopía de FTIR

La naturaleza y cantidad de sitios Brønsted y Lewis se determinaron por medio de desorción a temperatura programada de piridina (Pyr) quimisorbida, seguida mediante espectroscopía de FTIR (IR-Pyr) usando un aparato Spectrum One FT-IR (Perkin-Elmer Inc.) equipado con ventanas de KBr. Para el análisis se prepararon placas circulares (diámetro de 1.2 cm, y una masa entre 10-15 mg/cm 2) de los soportes, mediante el prensado de los mismos a una presión entre 7 - 10 ton/m 2 . Posteriormente, las muestras se colocaron en una celda de vidrio pyrex equipada con ventanas de CaF $_2$. Las muestras se sometieron a vacío hasta alcanzar una presión de 10^{-3} Pa seguida por activación a 473 K. Después de este tratamiento, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, entonces con la celda herméticamente cerrada ca. 70 μL de piridina se admitió a través del sistema, permitiendo su adsorción durante 15 min hasta saturar la muestra. A esa temperatura, la piridina se desgasificó por otros 15 min mediante vacío, para remover el exceso de piridina. Finalmente, las muestras se trataron desde 423 K hasta 723 K y el espectro de IR se registró in situ a una resolución espectral de 4 cm $^{-1}$, usando una velocidad de barrido de 2 cm/s hasta 50 barridos. En todos los casos los sitios de piridina protonada (sitios ácidos Brønsted, ca. 1540 cm $^{-1}$) y los cationes coordinadamente insaturados (sitios ácidos Lewis, ca. 1450 cm $^{-1}$) (Fang y col., 2009; Barzetti y col., 1996; Busca y col., 1998; Tanabe y col., 1989) se cuantificaron usando los coeficientes de extinción estimados por Emeis (1993).

2.3 Actividad catalítica

Los catalizadores se probaron en la reacción de HDS del DBT o del 4,6 DMDBT en un reactor por cargas (Parr 4562) a 593 K y 5.5 MPa con una agitación de 1000 rpm. El reactor se cargó con una solución 0.37 % mol de DBT (Aldrich Chemicals) en n-hexadecano (C16, Aldrich

Chemicals) y una relación másica DBT/catalizador de 1.5 (Montesinos-Castellanos y col., 2012). Inicialmente, el reactor conteniendo la mezcla reaccionante se calentó en una atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción, después el nitrógeno se evacuó y el hidrógeno se introdujo hasta alcanzar la presión de operación. En ese momento, la reacción se inició y la mezcla reactante se mantuvo en agitación a 1000 rpm. Previamente, se realizaron diversas pruebas experimentales para evitar problemas de difusión intraparticular o interfacial, según trabajos anteriormente publicados (Colín y col., 2004). El muestreo se realizó cada hora y los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo Autosystem XL equipado con un detector de ionización de flama y columna capilar. Durante 6 h de operación se siguió la evolución de la reacción.

La actividad catalítica, evaluada a través de la constante de velocidad de reacción, se calculó suponiendo un pseudo primer orden referido al DBT, suposición razonable debido a las condiciones usadas en estos experimentos, como el gran exceso de H $_2$ empleado. La constante de velocidad se estimó a partir de un balance de masa sobre el DBT, cuya forma integrada se muestra en la Ec. 1:

$$k = -\frac{\ln(1 - X_{\text{DBT o 4,6DMDBT}})}{m_{\text{cat}}} V_{rs} \quad (1)$$

donde k es una constante de velocidad de reacción en m $^3/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}$, calculada por ajuste lineal a través del método de mínimos cuadrados, m_{cat} es el peso del catalizador (kg), t es el tiempo (s), V_{rs} es la mezcla de volumen reaccionante (m 3) y X_{DBT} es la conversión de DBT o del 46DMDBT (Colín y col., 2004). En todos los casos se obtuvo un coeficiente de correlación mayor a 0.98.

3 Resultados y discusión

3.1 Propiedades estructurales y texturales

En la Fig. 1, se comparan los patrones de DRX de los soportes MCM-41 (Fig. 1a) y los modificados con Al después de calcinación a relaciones masa Si/Al de 10, 25 y 40 (Fig. 1b-1d, respectivamente). De acuerdo con esta figura se observan reflexiones basales a bajos ángulos características en las posiciones 2.07, 3.59, 4.13 y 5.43 grados de 2θ , correspondientes a los planos (001), (110), (200) y (210) que pueden ser indexadas sobre una red hexagonal de una MCM-41 típica. Al comparar el patrón de DRX de la MCM-41 con los de las Al(Ψ)MCM41 no se detectan variaciones sustanciales de la intensidad y corrimientos de los picos lo cual significa que después de la aluminación, todas las muestras retienen las patrones característicos de las mesoestructuras hexagonales en concordancia a lo reportado por Park y col., (2002) con un método post-síntesis. De acuerdo con la literatura (Li y col., 1997), una disminución en la intensidad de las reflexiones basales se deriva de la distorsión del ordenamiento de la

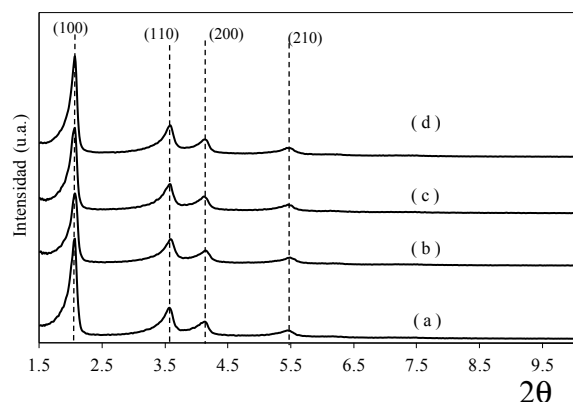


Fig. 1. Patrones de DRX de a) MCM-41, b) Al(10)MCM41, c) Al(25)MCM41 y d) Al(40)MCM41.

estructura hexagonal a largo alcance. Li y col., (1997) y Wang y col. (1998), encontraron una disminución en la intensidad de la reflexión (210) al aumentar el contenido de Al, en contraste con nuestros resultados. Así mismo, para la MCM41 como para las Al(Ψ)MCM41 se determinó que tanto el espaciamento basal de la reflexión (001), empleando la ley de Bragg, es de ca. 4.3 nm similar también a lo reportado por Park y col. (2002). El parámetro de celda unitaria (a_0) se puede calcular por medio de la ecuación: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ la cual corresponde a la distancia centro a centro entre poros adyacentes suponiendo una simetría hexagonal. Los valores obtenidos de a_0 aparecen en la Tabla 1 para la MCM41 y los modificados con Al. De acuerdo con estos resultados se encontró que a_0 no cambia con el contenido de Al, contrario a lo reportado por otros trabajos (Klimova y col. 2003). Por lo que para los materiales preparados en este trabajo, no se presentan encogimientos de la estructura provocados por el reemplazamiento del Si^{4+} con los iones de Al^{3+} (Venezia y col., 2010).

En la Fig. 2, se presentan las isoterma de adsorción-desorción de la MCM-41 (Fig. 2a) y los modificados con Al (Fig. 2b-2d). La Fig. 2a muestra que la isoterma de adsorción-desorción de la MCM41 corresponde al tipo IV de la clasificación de la IUPAC con una etapa de condensación

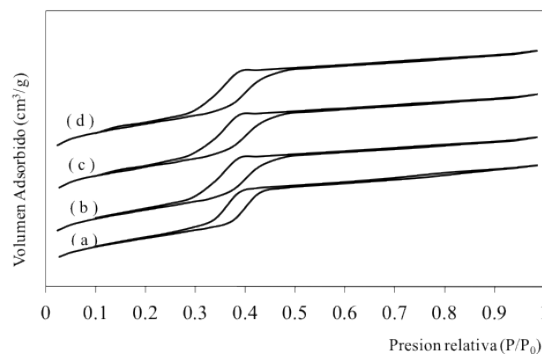


Fig. 2. Isothermas de adsorción-desorción de a) MCM-41, b) Al(10)MCM41, c) Al(25)MCM41 y d) Al(40)MCM41.

capilar desde presiones relativas de aproximadamente 0.35 hasta 0.45 y un ciclo de histéresis amplio, resultado similar a lo encontrado por Luan y col. (1995). Sobre esta isoterma se distinguen tres regiones: (I) adsorción en monocapa-multicapas ($0.03 < P/P_0 < 0.35$), (II) condensación capilar ($0.35 < P/P_0 < 0.65$) y (III) adsorción en multicapas sobre la superficie externa. Por otro lado, el ciclo de histéresis es del tipo H_2 y la ocurrencia del llenado en un rango amplio de P/P_0 sugiere una amplia distribución de tamaños de poro. Asimismo, como se observa en las Fig. 2b-2d, el tipo de isoterma y de histéresis de las Al(Ψ)MCM41 son similares a la isoterma correspondiente a la MCM41 sin modificar, por lo que a los contenidos de Al indicados no se presentan modificaciones de la textura, porosidad y estructura de los soportes tal como ya se señaló en los resultados de DRX.

Los parámetros texturales de la MCM41 y las correspondientes modificadas con Al se muestran en la Tabla 1. De acuerdo con estos resultados la MCM41 posee una S_{BET} igual $1110 \text{ m}^2/\text{g}$, un V_p de $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, D_p cercano a 3.0 nm y E_p de 1.95 nm . La incorporación del Al provocó ligeros cambios en las propiedades texturales de estos materiales ($< 7\%$) por lo que la síntesis de las Al(Ψ)MCM41 empleando el método del injerto químico no altera las propiedades texturales y estructurales de estos materiales, tal como se esperaba (Venezia y col., 2010).

Tabla 1. Propiedades Texturales de MCM-41 y modificadas con Al

Soporte	SBET (m^2/g) ^a	V_p (cm^3/g) ^b	D_p (nm) ^c	d_{100} (nm) ^d	a_0 (nm) ^e	E_p (nm) ^f
MCM-41	1110	1.2	2.97	4.26	4.92	1.95
Al(10)MCM41	1032	1.2	2.97	4.26	4.92	1.95
Al(25)MCM41	1083	1.2	2.96	4.26	4.92	1.96
Al(40)MCM41	1125	1.3	2.96	4.26	4.92	1.96

^a d_p = diámetro de poro, ^b d_{100} = distancia interplanar, ^c a_0 = parámetro de celda unitaria ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), ^d E_p = espesor de pared ($E_p = a_0 - D_p$).

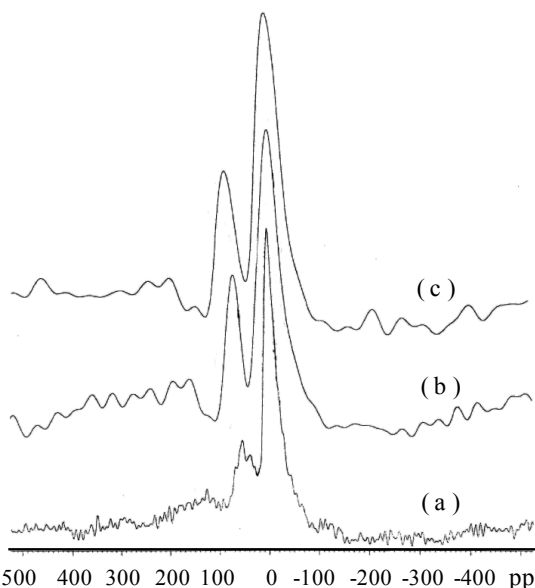


Fig. 3. Espectros de ^{27}Al MAS RMN de MCM41 modificadas con Al a) Al(40)MCM41, b) Al(25)MCM41 y c) Al(10)MCM41.

Tabla 2. Distribución de sitios Al_{Th} y Al_{Oh} de Al(10)MCM41 por ^{27}Al MAS de NMR.

Si/Al	% Áreas	
	Al_{Th}	Al_{Oh}
10	28.0	72.0
25	28.3	71.7
40	31.5	68.5

La Fig. 3 muestra los espectros de ^{27}Al MAS RMN de los soportes Al(Ψ)MCM41. Como se puede observar en esta figura los soportes presentan dos señales de resonancia, la primera de ellas a un desplazamiento químico (δ) a 50 ppm y la segunda a 0 ppm, correspondientes a átomos de Al^{27} en coordinación tetraédrica (AlO_4 , Al_{Th}) y octaédrica (AlO_6 , Al_{Oh}), respectivamente (Mokaya y col., 1999; Park y col. 2002). Los átomos Al_{Th} se insertan como una sustitución tetraédrica al interior de la red de sílice, alrededor de los átomos de Si; mientras que los átomos de Al en coordinación octaédrica corresponden a átomos de Al insertados a la superficie del soporte (formación de enlaces Si-O-Al) o provenir de agregados de hidróxido u óxidos de Al segregados.

De acuerdo a la Fig. 3, los picos correspondientes a especies Al_{Oh} presentan una intensidad relativa más grande que los correspondientes para especies Al_{Th} y para esta última la intensidad relativa disminuye al aumentar la relación Si/Al. Esto se verifica al estimar la distribución

Tabla 3. Acidez superficial de Al(10)MCM41 determinados por termodesorción de Pyr seguida por FTIR.

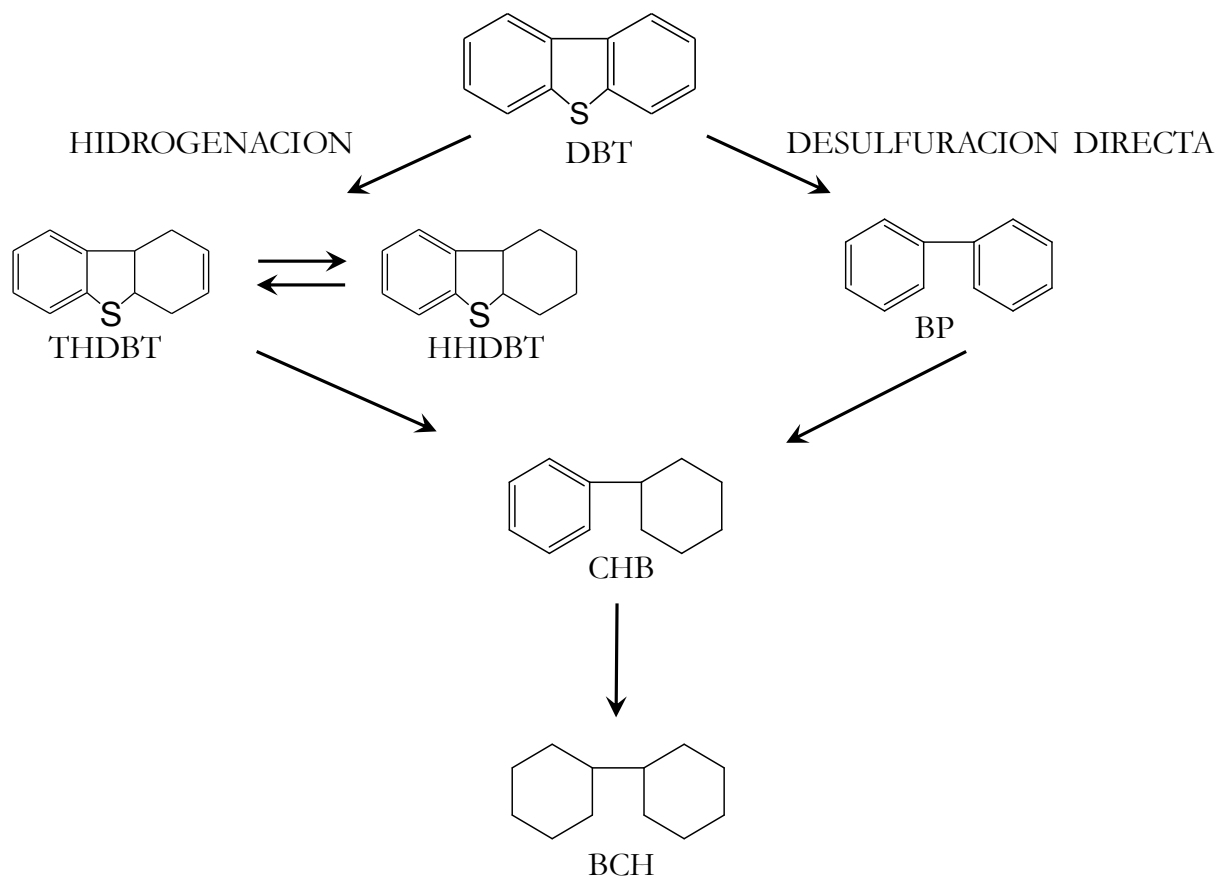
T (K)	Acidez ($\mu\text{mol pyr/g}$)	
	Brönsted	Lewis
473	84.4	437.6
573	40.1	311.8
773	17.0	48.5

de sitios Al_{Th} y Al_{Oh} dados en la Tabla 2 y calculados a partir de las áreas de los picos en los espectros de ^{27}Al MAS RMN. Estos resultados muestran que para todos los soportes de Al(Ψ)MCM41 las especies Al_{Oh} son más abundantes que las especies Al_{Th} y que la proporción de sitios tetraédricos aumenta al disminuir la relación Si/Al, lo cual sugiere que a través del método post-síntesis el Al estará preferencialmente fuera de la red formando especies octaédricas a altos contenidos de Al y dentro de la red a bajos contenidos.

3.2 Propiedades ácidas

Park y col., (2002) refieren que las especies Al_{Th} están asociadas a una acidez tipo Brönsted mientras que especies Al_{Oh} a una acidez tipo Lewis. Al analizar la intensidad de los picos de la Fig. 3 se observa que la cantidad de sitios ácidos Lewis aumenta con el contenido de Al. En particular para una relación Si/Al de 10 el porcentaje de área de sitios Al_{Oh} resultó ser mayor que a relaciones Si/Al de 25 y 45, esto a su vez modificaría la cantidad de sitios Lewis de estos soportes. Para la cuantificación de estos sitios se ha reportado ampliamente en la literatura (Fang y col., 2009; Barzetti y col., 1996; Busca y col., 1998; Tanabe y col., 1989) que la termodesorción de piridina seguida por IR proporciona resultados satisfactorios, por lo que se determinó la acidez del soporte Al(10)MCM41 que presentaría un mayor número de sitios ácidos de acuerdo a lo observado por ^{27}Al MAS RMN.

En la Tabla 3, se muestra la cantidad de sitios ácidos en micro moles de piridina adsorbida por gramo de soporte para la muestra Al(10)MCM41 a tres temperaturas de desorción: 473, 573 y 773 K. Como se esperaba, se obtienen tanto sitios Brönsted como sitios Lewis. Por ejemplo, a una temperatura de desorción de 573 K la cantidad de sitios ácidos Lewis es igual a 311.8 $\mu\text{mol pyr/g}$ casi 8 veces más que los sitios Brönsted, por lo que para este soporte se obtuvieron preferencialmente sitios Lewis tal como lo anticiparon los resultados de ^{27}Al MAS RMN. Adicionalmente, asociado a la mayor temperatura de desorción, se puede observar de la Tabla 3, que la fuerza de estos sitios es fuerte para el caso de los sitios Lewis y moderada para sitios Brönsted.



Esquema 1. Red de reacción de la HDS de DBT propuesta por Houalla y col. (1980).

3.3 Actividad catalítica

La influencia de las propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales Pt/Al(10)MCM41 se investigaron en reacciones de HDS de DBT y de 4,6 DMBDT, tal como se mencionó en la parte experimental. El Esquema 1 muestra la red de reacción de la HDS de DBT del trabajo clásico de Houalla y col. (1980) para reacciones de HDS en presencia de catalizadores sulfuros de NiMo o CoMo soportados en γ -Al₂O₃. De acuerdo con estos autores la HDS de DBT procede principalmente por dos rutas: una de hidrogenación (HID) con formación de los intermediarios: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), y la otra conocida como de desulfuración directa (DDS) o hidrogenólisis directa para obtener bifenil (BP) como producto. Para ambas rutas se establece una reacción en serie de los productos hidrogenados: ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH). Este comportamiento también se observó en presencia de los catalizadores reducidos Pt/Al(Ψ)MCM41, tal como se menciona a continuación.

Para resaltar el efecto del soporte, en la Fig. 4, se muestra la actividad por átomo de platino contra el contenido

de Pt expresado en átomos de Pt/nm², para cada uno de los catalizadores de Pt/Al(Ψ)MCM41, los cuales se comparan frente al catalizador de referencia Pt/ γ -Al₂O₃. Según esta figura la actividad aumenta de acuerdo al orden Pt/MCM41 << Pt/ γ -Al₂O₃ < Pt/Al(25)MCM41 \approx Pt/Al(10)MCM41 < Pt/Al(40)MCM41. Resulta notable la actividad del catalizador Pt/Al(40)MCM41 esta es 9 veces más grande que el Pt/MCM41 y 3 veces más grande que el soportado en Pt/ γ -Al₂O₃, por lo que la incorporación del Al a la MCM41 mejora las propiedades catalíticas de estos materiales.

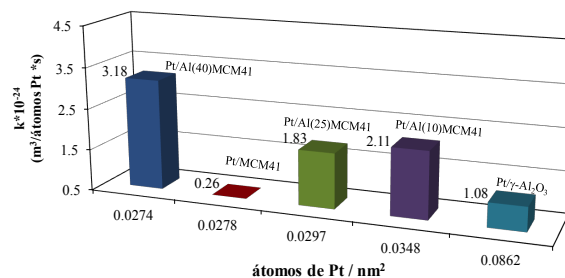


Fig. 4. Actividad de catalizadores SBA-15 y modificados con Al.

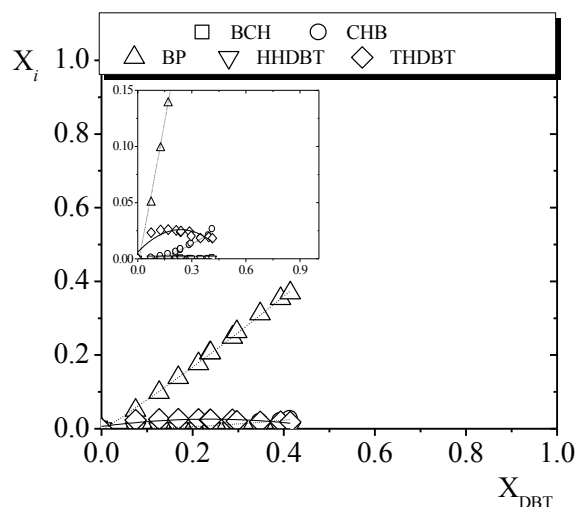


Fig. 5. Distribución de productos de la HDS de DBT del catalizador Pt/MCM-41.

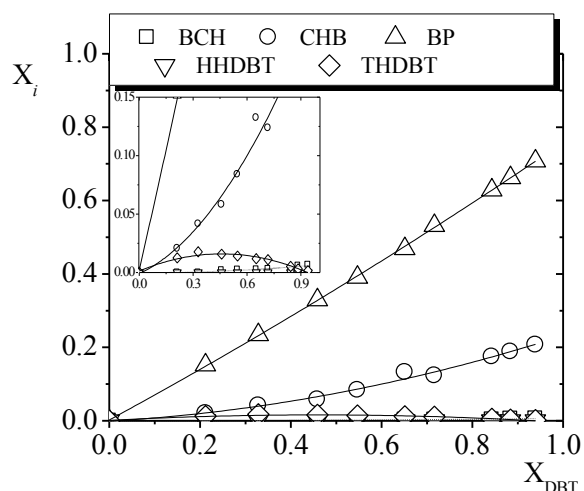


Fig. 6. Distribución de productos de la HDS de DBT del catalizador Pt/Al(10)MCM-41.

Para los catalizadores de Pt/Al(10)MCM41 y Pt/Al(25)MCM41 la actividad es casi comparable y superior al catalizador de referencia para ambos casos. Es importante observar que la abscisa de la Fig. 4 muestra los átomos de Pt por nm^2 presentes en el catalizador. De acuerdo con esta figura, los catalizadores soportados en MCM41 presentan una carga de aproximadamente 0.03 átomos de Pt/ nm^2 valor inferior al catalizador de alúmina (0.08 átomos de Pt/ nm^2), por lo que la actividad no estaría relacionada directamente con un efecto de dispersión o carga del metal sino a un efecto del contenido de Al en la MCM41. Está bien establecido en la literatura (Tanabe y col., 1989) que la sustitución isomórfica de un Al trivalente por un Si tetravalente originará la formación de sitios ácidos. Estos sitios ácidos de acuerdo

con Park y col. (2002) están relacionados con Al en coordinación tetraédrica para los sitios ácidos Brönsted y el Al en coordinación octaédrica para los sitios Lewis. Es de esperar, por tanto, que la mayor proporción de sitios Al_{Oh} proporcione la mayor cantidad de sitios Lewis tal como se demostró por termodesorción de Pyr seguida por FTIR para el soporte Al(10)MCM41. Por tanto, para el catalizador Pt/Al(40)MCM41 su actividad está relacionada a la mayor proporción de sitios Al_{Tl} tal como se observa en la Tabla 2, es decir, sitios Brönsted.

De igual manera, un efecto de la relación Si/Al en los rendimientos hacia productos de reacción se pueden comprobar en la Figs. 5-9 (ver también Tabla 4). Para todos los casos se verificó la vía de desulfuración directa, principalmente, así como la presencia de THDBT (< 2%, ver insertos en figuras), ausencia de HHDBT y productos de hidrorrompimiento en todos los casos.

Para el catalizador Pt/MCM41 (Fig. 5) después de 6 h de reacción se alcanzó una conversión no mayor al 45% con BP (40%) como producto principal y trazas de CHB (3%). Al incorporar el Al en la MCM41, el catalizador Pt/Al(10)MCM41 (Fig. 6) para el mismo intervalo de tiempo, alcanzó una conversión de más del 90%, a esta conversión destaca el aumento en el rendimiento del BP (> 60%), el CHB (20%) y el BCH (> 1%), comparado con el catalizador de Pt/MCM41. Un comportamiento similar se detectó para el catalizador de Pt/Al(25)MCM41 (Fig. 7), no obstante a conversiones mayores del 90% se detectó un consumo en el BP hacia productos de hidrogenación (HID), reflejado en un ligero aumento en el CHB y el BCH (2.5%, inserto de la Fig. 7). Este comportamiento es más claro en el catalizador Pt/Al(40)MCM41 (Fig. 8), después de 6 h de reacción se alcanzó una conversión del 100% y se detectó un consumo del BP hacia productos de HID, es notable por ejemplo el rendimiento del CHB de ca. 50% así como el aumento en el rendimiento del BCH (5%) al aumentar la relación Si/Al. Estos resultados muestran por tanto un claro ejemplo del efecto del contenido de Al en MCM41.

En la Fig. 9 se muestran los resultados del catalizador de referencia de Pt/ γ - Al_2O_3 el cual después de seis horas de reacción presenta una conversión mayor al 80 % con BP como su principal producto. De acuerdo al inserto se observan algunas trazas de productos hidrogenados y parcialmente hidrogenados en el orden $\text{CHB} > \text{THDBT} \gg \text{BCH}$ y como en los otros catalizadores no se detectó la aparición del HHDBT. Según estos resultados, no sólo la DDS sino también la HID estarían actuando; no obstante, la DDS se favorece.

La Tabla 4 muestra las constantes de reacción en $\text{m}^3/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}$ y los rendimientos en porcentaje a un 45 % de conversión de DBT de los catalizadores de alúmina y de MCM41 modificadas con Al. Nuevamente se puede apreciar que la actividad es mayor en los catalizadores mesoporosos modificados que en el de referencia y el de MCM41 original. Sin embargo, estos resultados no permiten observar el efecto

Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción después de 6 h de reacción y rendimientos de la HDS de DBT a un 45 % de conversión.

Catalizador	$k \times 10^5$ (m^3/kg_{cats})	RENDIMIENTOS (%)				
		THBT	HHDBT	BP	CHB	BCH
Pt/MCM41	0.78	2	0	40	3	0
Pt/Al(10)MCM41	6.52	1	0	32	10	2
Pt/Al(25)MCM41	5.65	2	0	32	10	1
Pt/Al(40)MCM41	9.81	1	0	35	8	1
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	3.34	1	0	41	2	1

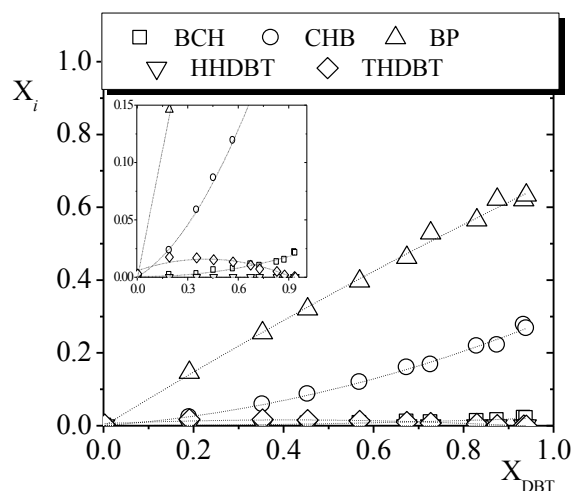


Fig. 7. Distribución de productos en la HDS de DBT de Pt/Al(25)MCM41.

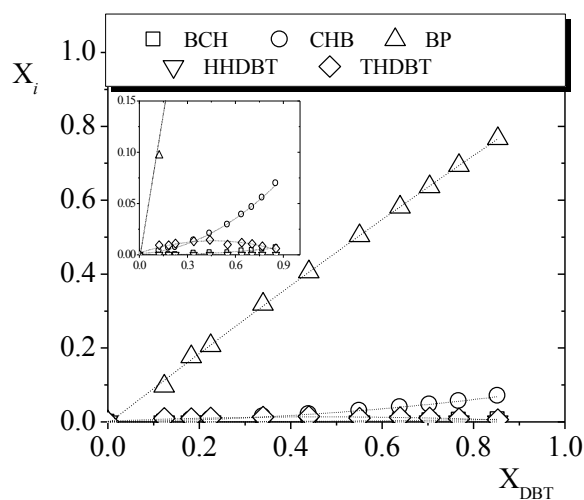
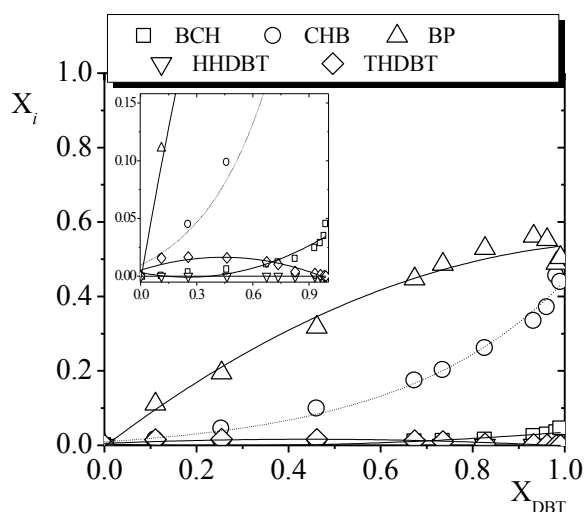
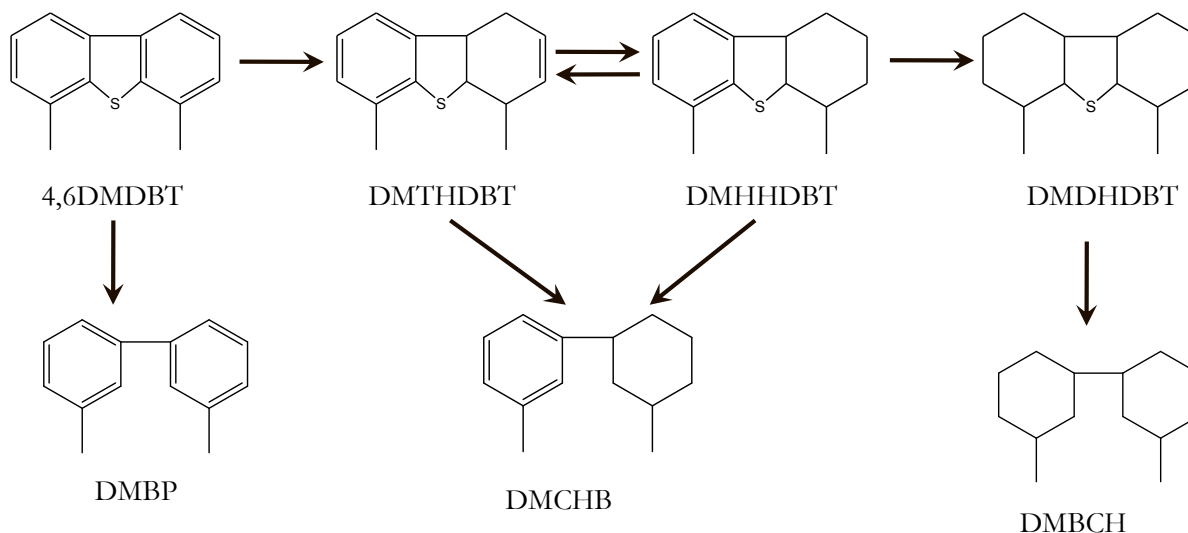
Fig. 9. Distribución de productos de la HDS de DBT de Pt/ γ -alúmina.

Fig. 8. Distribución de productos en la HDS de DBT de Pt/Al(40)MCM41.

producido por la incorporación del Al, tal como ya se mencionó. Este efecto modifica también el rendimiento hacia productos, tal como se observó de las Figs. 5 - 9. Para apreciar detalladamente este comportamiento se obtuvieron los rendimientos a conversiones por debajo del 45% para los catalizadores empleados. De la Tabla 4 resulta interesante observar que para todos los casos se obtuvo BP como producto principal (> 30%) y que en el caso de los catalizadores Pt/Al(Ψ)MCM41 presentan un rendimiento mayor a compuestos de una hidrogenación parcial (CHB > 8%) y que este rendimiento cambia con la relación Si/Al, por lo que es evidente un efecto del contenido de Al en catalizadores soportados en MCM41 en esta reacción.

De acuerdo con lo anterior el catalizador Pt/Al(40)MCM41 presenta propiedades hidrogenantes excepcionales a los catalizadores de Pt soportados en MCM41 a relaciones de Si/Al inferiores a 40. Estas propiedades podrían mejorar la conversión de moléculas menos reactivas como el 4,6DMDBT. A continuación se muestran los resultados de actividad del Pt/Al(40)MCM41 en la HDS de esta molécula altamente refractaria.



Esquema 2. Red de reacción para la HDS del 4,6DMDBT propuesta por Wang y col. (2009).

Tabla 5. Constantes de velocidad de reacción después de 6 h de reacción y rendimientos de la HDS de 4,6DMDBT a un 38 % de conversión.

Catalizador	$k \times 10^{24}$ ($\text{m}^3/\text{ato.Pt s}$)	RENDIMIENTOS (%)				
		DMTHDBT	DMHHDBT	DMBP	DMCHB	DMBCH
Pt/Al(40)MCM41	1.5	7	3	1	16	11
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.3	2	0	7	23	6

Al igual que para la HDS del DBT en el caso del 4,6DMDBT, se han realizado innumerables estudios cinéticos para poder describir el mecanismo de esta reacción (Bej y col., 2004; Ergorova y col., 2004; Wang y col., 2009). Una excelente revisión acerca de las principales rutas de reacción es la proporcionada por Bej y col. (2004).

En un trabajo reciente Wang y col. (2009) empleando un catalizador NiMoS soportado en Al₂O₃ propusieron una red de reacción semejante a la que ocurre en la HDS del DBT. El Esquema 2 muestra esta red de reacción. Estos autores consideran una ruta de hidrogenólisis directa con dimetilbifenil (DMBP) como producto principal y una ruta de hidrogenación con la formación de tres intermediarios el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT), el 4,6-dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMHHDBT) y el 4,6-dimetildecahidrodibenzotiofeno (DMDHDBT). De acuerdo con estos autores a través de los tetra y hexahidrointermediarios daría lugar a la hidrogenólisis del heteroátomo para formar el 4,6-dimetilciclohexilbenceno (DMCHB) mientras que a través del DMDHDBT se obtendría el 4,6-dimetilbicyclohexil (DMBCH) como un producto hidrogenado. Esta red de reacción se tomará como una base para explicar los resultados del catalizadores Pt/Al(40)MCM41 en la HDS del 4,6DMDBT, tal como se

muestra a continuación.

La Tabla 5 muestra la actividad por átomo de Pt del catalizador Pt/Al(40)MCM41 y el de referencia Pt/ γ -Al₂O₃ así como los rendimientos de los productos de reacción a una conversión del 38%, máxima alcanzada para el catalizador de alúmina. De esta tabla, se puede observar que el catalizador de Pt/Al(40)MCM41 presentó una actividad cinco veces más grande que el catalizador de referencia mostrando nuevamente que las propiedades fisicoquímicas de este catalizador son adecuadas para la HDS de esta molécula, tal como se observó para el caso del DBT. Es notable también que para el catalizador MCM41 modificado con Al el rendimiento de los productos obtenidos sigue el orden: DMCHB > DMBCH > DMTHDBT > DMHHDBT >> DMBP es decir se alcanza un mayor rendimiento hacia compuestos hidrogenados o parcialmente hidrogenados que para compuestos de una DDS ($X_{DMBP} = 1\%$). Por el contrario el catalizador Pt/ γ -alúmina presentó un mayor rendimiento hacia compuestos de una DDS de acuerdo al siguiente orden: DMCHB >> DMBP

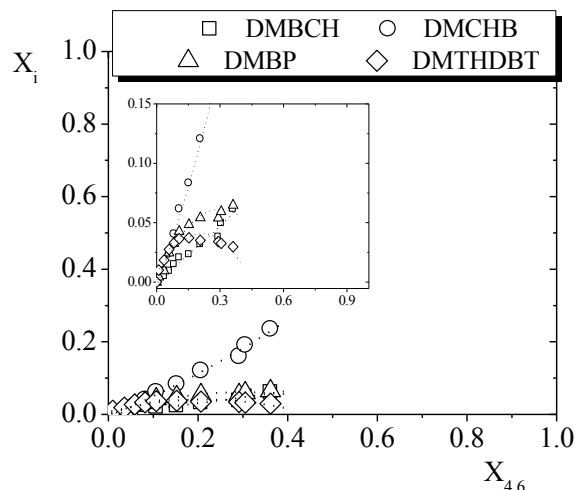


Fig. 10. Rendimiento vs conversión de la desulfuración de 4,6-DMDBT en el catalizador Pt/ γ - alúmina.

\approx DM BCH > DM THDBT lo cual sugiere que por medio de este catalizador sólo se obtienen productos de una DDS como también se observó en la HDS del DBT. Para este último catalizador no se detectó DM HHDBT y a diferencia de lo reportado por Wang y col. (2009) no existe evidencia de formación del DM DHDBT para ambos catalizadores. Los anteriores resultados demuestran la alta capacidad hidrogenante del catalizador de Pt/Al(40)MCM41, no obstante resulta necesario analizar la evolución completa de la HDS en presencia de estos catalizadores para poder establecer una ruta de reacción.

La Fig. 10 muestra los rendimientos para la HDS del 4,6DMDBT, en presencia del catalizador de referencia (Pt/ γ -Al₂O₃). De acuerdo con esta figura es notoria la formación del DM BP y el DM THDBT desde conversiones menores al 10% por lo se establecería una competencia entre estos compuestos para formar el DM CHB que a su vez se transformaría a DM BCH. Después del 20% de conversión el DM BP y el DM THDBT alcanzan un máximo mientras el DM CHB y el DM BCH continúan aumentando. Al comparar estos resultados con el Esquema 2 es probable que para este catalizador la reacción proceda mayoritariamente por la ruta de DDS más que por la HID.

En la Fig. 11 se muestran los rendimientos de los productos de reacción en presencia del catalizador Pt/Al(40)MCM41 en la HDS del 4,6DMDBT. De acuerdo con la figura en seis horas de reacción se alcanzó una conversión del 90% dos veces más que el catalizador de referencia. En cuanto a la evolución de los productos se puede observar la formación del DM THDBT desde conversiones bajas (< 10 %, ver inserto) acompañado de la formación de DM CHB primero y DM BCH después. Para esas conversiones es casi despreciable el rendimiento para el DM BP el cual nunca alcanza un rendimiento superior al 2%. Estos resultados sugieren que la reacción procede mayoritariamente a través de una ruta de HID directa a través

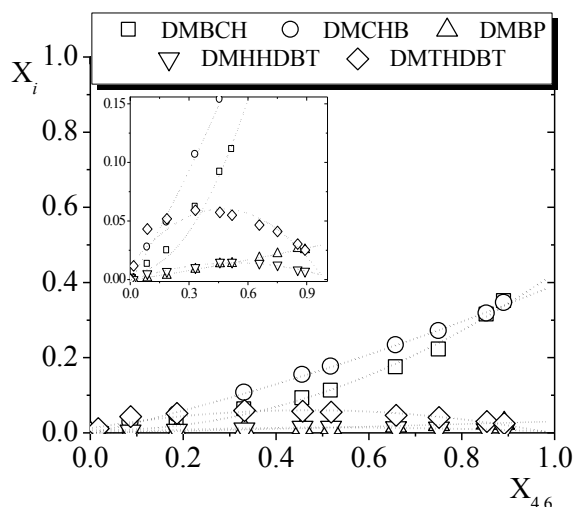


Fig. 11. Rendimiento vs conversión de la desulfuración de 4,6-DMDBT en el catalizador Pt/Al(40)MCM41.

de los intermediarios DM THDBT primero y DM HHDBT después, éste último convirtiéndose rápidamente a DM CHB. Lo anterior tiene un mayor soporte al observar que el rendimiento del DM CHB disminuye conforme aumenta el rendimiento del DM BCH.

De acuerdo a varios trabajos reportados en la literatura (Bataille y col., 2000; Niquille-Röthlisberger y col., 2007; Wang y col., 2009), los resultados anteriores sugieren también una adsorción π del 4,6DMDBT más que una σ vertical respecto al átomo de S. Lo anterior ocurriría en una adsorción plana de la molécula azufrada interactuando los átomos de Pt con la nube de electrones de la parte aromática. Así mismo, la alta actividad del catalizador Pt/Al(40)MCM41 está relacionada también a su acidez superficial de naturaleza Brønsted, la cual también de acuerdo a la literatura (Stakheev y col., 1999; Simon y col., 2002; Venezia y col., 2010; Vit y col., 2011) favorece una transferencia de carga del metal hacia el sitio ácido originando una carga parcial positiva en el Pt evitando así la formación de enlaces con el S y consecuentemente el envenenamiento del catalizador.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados anteriores, la relación Si/Al de catalizadores de Pt/Al(Ψ)MCM41 modificó la actividad y selectividad de la HDS de DBT. Dicha actividad aumentó en el orden Pt/Al(40)MCM41 > Pt/Al(25)MCM41 \approx Pt/Al(10)MCM41 > Pt/ γ -Al₂O₃ \gg Pt/MCM-41 con una selectividad hacia productos vía DDS, principalmente. La alta actividad y mayor rendimiento hacia productos de HID hacen del catalizador Pt/Al(40)MCM41 un buen candidato para reacciones de HDS profunda de moléculas con impedimentos estéricos como el 4,6DMDBT. Para esta

reacción se determinó que el catalizador Pt/Al(40)MCM41 presentó una actividad superior a la de un catalizador de Pt soportado en alúmina con rendimientos preferentemente hacia una ruta de HID. Este comportamiento se atribuyó, por un lado, a las excepcionales propiedades texturales. En particular, su tamaño de poro el cual permite el tratamiento de moléculas de gran tamaño como el 4,6DMDBT. Por otro lado, las propiedades ácidas de la Al(Ψ)MCM41 contribuyeron igualmente. Al parecer, la diferencia en cantidad de sitios Brönsted/Lewis de los soportes provocada por la relación Si/Al favorece la formación especies de Pt altamente activas y selectivas hacia compuestos de DDS. Por tanto, el catalizador Pt/Al(40)MCM41 podría ser empleado en reactores de HDT para una segunda etapa del diesel.

Agradecimientos

Uno de los autores (A.K. Medina-Mendoza) agradece al CONACYT por la beca de posgrado 202774.

Referencias

- Alvarez-Amparán, M.A. y Cedeño-Caero, L. (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno con VO_x/ZrO₂-Al₂O₃. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 431-438.
- Babich J.V. y Moulijn J.A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfuration of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D. y Forni, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92, 1401-1407.
- Bataille, F., Lemberton, J-L., Michaud P., Perot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M. y Kasztelan, S. (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis* 191, 409-422.
- Bej, S. K., Maity, S. K. y Turaga, U. T. (2004). Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies. *Energy & Fuels* 18, 1227-1237.
- Busca G., (1998). Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today* 41, 191-206.
- Colín, J.A., de los Reyes, J.A., Altamirano, E., Geantet, C. y Vrinat, M. (2004). Characterization and hydrodesulfurization activities in thiophene, dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene for nickel-molybdenum sulfided catalysts supported on zirconium-pillared clays, Presentación del 18- 22 de Abril. Oaxaca, México: *International Symposium on Advanced. in Hydroprocessing of Oil Fractions*.
- Coumans, A. E., Poduval, D. G., Rob van Veen, J.A. y Hensen, E. J.M. (2012). The nature of the sulfur tolerance of amorphous silica-alumina supported NiMo(W) sulfide and Pt hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General* 411-412, 51-59.
- Du, M., Qin, Z., Ge, H., Li, X., Lü, Z. y Wang, J. (2010). Enhancement of Pd/Pt/Al₂O₃ catalyst performance in naphthalene hydrogenation by mixing different molecular sieves in the support. *Fuel Processing Technology* 91, 1655-1661.
- EPA. (2011). Regulations for Clean Diesel Engines and Fuels. Disponible en: <http://www.epa.gov/cleandiesel/projects/>. Acceso: Noviembre del 2011.
- Emeis, C.A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis* 141, 347-354.
- Ergorova, M. y Prins, R. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 225, 417-427.
- Fang, J. y Yongdan, L. (2009). A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today* 145, 101-107.
- Gregg, J. y Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface and Porosity*. Academic Press, London.
- Guo, H., Sun, Y. y Prins, R. (2008). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on γ-Al₂O₃, SBA-15, and HZSM-5. *Catalysis Today* 130, 249-253.
- Houalla, M.; Nag, N. K.; Sapre, A. V.; Broderick, D. H. y Gates, B. C. (1978). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The Reaction Network. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 24, 1015-1021.
- Kanda, Y., Kobayashi, T., Uemichi, Y., Namba, S. y Sugioka, M. (2006). Effect of aluminum modification on catalytic performance of Pt supported on MCM-41 for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 308, 111-118.
- Klimova, T., Calderón, M. y Ramírez, J. (2003). Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* 240, 29-40.
- Klimova, T., Lizama L., Amezcua, J. C., Roquero, P., Terres, E., Navarrete, J. y Dominguez, J. M. (2004). New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization Effect of the alumination method. *Catalysis Today* 98, 141-150.

- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitza, B., Storek, W. y Fricke, R. (1999). Acidity and active sites of Al-MCM-41. *Applied Catalysis A: General* 184, 49-60.
- Luan, Z., He, H., Zhou, W., Cheng, C.F. y Klinowski, J. (1995). Effect of Structural Aluminum on the Mesoporous Structure of MCM-41. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91, 2955-2959.
- Matsui, T., Harada, M., Ichihashi, Y., Bando, K. K., Matsubayashi, N., Toba, M. y Yoshimura, Y. (2005). Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite. *Applied Catalysis A: General* 286, 249-257.
- Mokaya R. y Jones W. (1999). Efficient post-synthesis alumination of MCM-41 using aluminium chlorohydrate containing Al polycations. *Journal of Materials Chemistry* 9, 551-561.
- Montesinos-Castellanos, A., Lima, E., Vázquez-Zavala, A., de los Reyes, J.A. y Vera, M.A. (2012). Industrial Alumina as a support for MoP: Catalytic Activity in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 105-120.
- Muhammad, Y. y Li, C. (2011). Dibenzothiophene hydrodesulfurization using in situ generated hydrogen over Pd promoted alumina-based catalysts. *Fuel Processing Technology* 92, 624-630.
- Niquille-Röthlisberger, A. y Prins, R. (2007) Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina. *Catalysis Today* 123, 198-207.
- Park, K. Ch., Yim, D.J. y Ihm, S.K., (2002). Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation. *Catalysis Today* 74, 281-290.
- Sampieri, A., Pronier, S., Blanchard, J., Breyse, M., Brunet, S., Fajerweg, K., Louis, C. y Pérot, G. (2005). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS₂/MCM-41 and MoS₂/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO₃. *Catalysis Today* 107, 537-544.
- Simon, L.J., van Ommen, J.G., Jentys, A. y Lercher, J.A. (2002). Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation: Do Brönsted acid sites participate in hydrogenation? *Catalysis Today* 73, 105-112.
- Song C. (2003). An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Souza, M.J.B., Marinkovic, B.A., Jardim, P.M., Araujo, A.S., Pedrosa, A.M.G. y Souza, R. R. (2007). HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios. *Applied Catalysis A: General* 316, 212-218.
- Subhan, F. y Liu, B.S. (2011) Acidic sites and deep desulfurization performance of nickel supported mesoporous AlMCM-41 sorbents. *Chemical Engineering Journal* 178, 69-77.
- Stanislaus, A., Marafi, A. y Rana, M. S., (2010) Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 153, 1-68.
- Starkheev, A.Yu. y Kustov, L.M. (1999). Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal cluster; modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General* 188, 3-35.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. y Hattori, H. (1989), New solid acids and bases. Their catalytic properties, *Studies in Surfaces Science and Catalysis* vol. 51, Elsevier, Kodanska, Tokio.
- Venezia, A.M., Murania, A.M., La Parola, V., Pawelec, B. y Fierro, J.L.G., (2010) Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General* 383, 211-216.
- Vit, Z., Kmentova, H., Kaluza, L., Gulkova, D. y Boaro, M. (2011) Effect of preparation of Pd and Pd-Pt catalysts from acid leached silica-alumina on their activity in HDS of thiophene and benzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109, 152-160.
- Wang, A., Wang, Y., Kabe, T., Chen, Y., Ishihara, A. y Qian, W. (2001). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts. I. Sulfided Co-Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* 199, 19-29.
- Wang, H. y Prins, R. (2009). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 264, 31-43.