



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA.

FACULTAD DE QUÍMICA.

**DESARROLLO DE CATALIZADORES DE Co-Mo/(Ti)SBA-15
PARA LA HIDRODESULFURIZACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - CATÁLISIS E INGENIERÍA DE
REACCIONES

PRESENTA:

RODRIGO ARTURO ORTEGA DOMÍNGUEZ.

TUTOR:

DR. RUFINO NAVA MENDOZA.



MÉXICO, D.F. 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna.
Secretario: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.
Vocal: Dr. Rufino Nava Mendoza.
Primer Suplente: Dr. Reynaldo Sandoval González.
Segundo Suplente: Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz.

Lugar donde se realizó la tesis:

Los soportes y catalizadores que se estudian en esta tesis, se prepararon en el Laboratorio de Catálisis del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM, Campus Juriquilla, Qro., México.

Tutor de tesis:

Dr. Rufino Nava Mendoza.

Agradecimientos.

Dr. Rufino Nava Mendoza, quien me enseñó a preparar catalizadores. Gracias por su constante apoyo y por guiarme en la dirección correcta durante la realización de este trabajo.

Agradezco sinceramente al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses y al Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera por la ayuda que me brindaron durante mi estancia en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.

Deseo agradecer a: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens, Dr. Gabriel Alonso Nuñez, Dr. José Luis García Fierro y Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, por su invaluable ayuda para caracterizar los materiales de este trabajo.

Agradezco a los Coordinadores y Profesores de la Facultad de Química quienes contribuyeron en mi formación, así como a los Sinodales por el trabajo empleado en la revisión de esta tesis: Dr. Jesús Guzmán García, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Reynaldo Sandoval González, Dr. Martín Guillermo Hernández Luna, Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos, Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dr. Enrique Ángel Chávez Castellanos, Dr. Javier Audry Sánchez y Dr. Ricardo Rivero Rodríguez.

Doy gracias y dedico este trabajo a mi familia. Mis Padres: María Guillermina Domínguez Codorniu y Juan Arturo Ortega Chávez; Mis Hermanas: Julia Verónica Ortega Domínguez y Rocío del Pilar Ortega Domínguez; Mi Sobrina: Julieta Mercado Ortega.

Gracias a mis compañeros tanto de la FQ como del CFATA por su amistad.

Agradezco al CONACYT, al Comité de Becas del CFATA por el apoyo económico que me otorgaron y a aquellas personas que directa e indirectamente contribuyeron para llevar a cabo este trabajo.

Rodrigo Arturo Ortega Domínguez.

Agradecimientos.

Expreso mi gratitud y reconocimiento por el trabajo realizado y los valiosos comentarios de las personas que caracterizaron los materiales de este trabajo. Estoy agradecido con todos por su participación.

Quim. Arlette Violeta Richaud Torres.
Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.
Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Dra. Bárbara Teresa García Pawelec.
Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada.
Reducción a Temperatura Programada.
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

Ing. Quim. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez.
Fisorción de Nitrógeno a 77 K.
Evaluación de la Actividad Catalítica.
Laboratorio de Catálisis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México.

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre.
Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
Laboratorio Central de Microscopía, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

M.C. Manuel Aguilar Franco.
Difracción de Rayos X.
Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo.
Espectroscopía Micro-Raman.
Laboratorio de Propiedades Ópticas, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Querétaro, México.

Quim. Martín Adelaido Hernández Landaverde.
Difracción de Rayos X.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Querétaro, México.

Dr. Ángel Martínez Hernández.
Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México, D.F.

Rodrigo Arturo Ortega Domínguez.

Contenido.

Resumen.	7
Introducción.	8
Hipótesis.	10
Objetivo General.	10
Objetivos Particulares.	11
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 Hidrotratamiento.	12
1.1.1 Hidrodesulfurización.	13
1.1.2 Mecanismo de Reacción para la Hidrodesulfurización de Dibenzotiofeno.	13
1.2 Mallas Moleculares Mesoporosas.	14
1.2.1 El Material Mesoporoso SBA-15.	16
1.2.2 Aplicaciones de Mallas Moleculares Mesoporosas en el Hidrotratamiento.	17
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	
2.1 Síntesis del Soporte Catalítico SBA-15.	23
2.2 Modificación del Soporte SBA-15 con Titanio.	23
2.3 Síntesis de Catalizadores.	24
2.4 Caracterización de Soportes y Catalizadores.	26
2.4.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.	27
2.4.2 Difracción de Rayos X.	27
2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.	28
2.4.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.	28
2.4.5 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada.	28
2.4.6 Reducción a Temperatura Programada.	28
2.4.7 Micro-Raman.	29
2.4.8 Actividad Catalítica.	29
Capítulo 3. Resultados y Discusión.	
3.1 Soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15.	33
3.1.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.	33
3.1.2 Difracción de Rayos X.	35
3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.	36
3.1.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.	38
3.1.5 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada.	39

3.2 Catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15.	40
3.2.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.	40
3.2.2 Difracción de Rayos X.	43
3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.	44
3.2.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.	46
3.2.5 Reducción a Temperatura Programada.	47
3.2.6 Micro-Raman.	48
3.2.7 Actividad, Selectividad y Estabilidad Catalíticas.	50
Capítulo 4. Conclusiones.	55
Referencias.	59
Anexos. Cálculos.	
A. Síntesis de Soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15.	62
B. Síntesis de Catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15.	64
C. Síntesis de Catalizadores Co-impregnación y Alta Carga.	66
D. Síntesis de Catalizadores Monometálicos.	68
E. Determinación de la Constante de Velocidad de Reacción.	70
F. Selectividad Catalítica hacia Bifenilo, Tetrahidrodibenzotiofeno y Ciclohexilbenceno.	79

Resumen.

Se evaluaron catalizadores soportados de Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15 en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) realizada en un reactor por lotes. Los catalizadores evaluados se prepararon por el método de llenado de poros (3.81 % en peso de CoO y 15 % en peso de MoO₃). Las fases activas se soportaron sucesivamente, introduciendo primero el molibdeno. Los soportes y catalizadores se caracterizaron por: Fisisorción de Nitrógeno a 77 K, Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible (DRS uv-vis), Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH₃), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía Micro-Raman (Micro-Raman). Los soportes catalíticos de (Ti)SBA-15 se prepararon por síntesis directa en las siguientes relaciones molares de Si/Ti: 80, 60, 40 y 20. Con fines de estudio se prepararon catalizadores adicionales: uno por co-impregnación Co-Mo-Cl/SBA-15 (3.81 % en peso de CoO y 15 % en peso de MoO₃), otro con alta carga de metales por impregnación sucesiva Co-Mo-AC/SBA-15 (5.715 % en peso de CoO y 22.5 % en peso de MoO₃) y dos catalizadores monometálicos Co/SBA-15 y Mo/SBA-15 (15 % en peso de CoO y 15 % en peso de MoO₃ respectivamente). Los catalizadores sulfurados Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-Cl/SBA-15 mostraron actividades más altas que el catalizador libre de titanio Co-Mo/SBA-15 y fueron también más activos que un catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ evaluado en las mismas condiciones de reacción. Los resultados experimentales sugieren que la alta actividad catalítica que presentaron dichos catalizadores se debe a la existencia de una gran cantidad de iones de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica (predominantemente cúmulos de Mo₇O₂₄⁶⁻) dando como resultado una alta dispersión y reducibilidad de las fases soportadas.

Introducción.

Con poca competencia por parte de combustibles alternos, el petróleo continúa siendo la fuente principal de energía para unidades de combustión móviles (automóviles, aviones, barcos, etc.) y fijas (industriales) en todo el mundo. La industria de la refinación del petróleo se encuentra cambiando continuamente. Estos cambios se deben principalmente a dos razones:

- La menor disponibilidad de crudos ligeros y por el contrario el incremento de crudos pesados los cuales presentan un alto contenido de contaminantes.
- Las regulaciones ambientales en todo el mundo imponen niveles bajos de azufre y otros heteroátomos en los productos de refinación.

Con el propósito de mejorar las corrientes de alimentación de reformación y craqueo catalítico, es necesario eliminar las impurezas del petróleo como son: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, para evitar que estos contaminantes viajen a través de las unidades de procesamiento dañando el equipo, los catalizadores y la calidad de los productos terminados.

La preocupación por el medio ambiente ha generado la demanda de combustibles más limpios para motores. La industria del petróleo se enfrenta al reto de cumplir los estándares más estrictos para reducir los contenidos de nitrógeno y azufre en combustibles y disminuir con esto, la contaminación del aire por emisiones de SO_x y NO_x a la atmósfera. La eliminación de azufre de las fracciones del petróleo se conoce como hidrodesulfurización y pertenece a un proceso llamado hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es la conversión catalítica y eliminación de contaminantes de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados de las fracciones del petróleo a altas presiones de hidrógeno, acompañado por la hidrogenación de insaturados e hidrocraqueo de compuestos pesados a hidrocarburos moleculares menos pesados. Los catalizadores utilizados en el hidrotratamiento tradicionalmente contienen sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos por cobalto o níquel y son soportados sobre gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1].

En el futuro se espera que aumente la cantidad de azufre en los crudos debido a la sobreexplotación de los pozos petroleros y que las legislaciones ambientales sean más estrictas. Existe un interés considerable por investigar las moléculas que contienen azufre que son más difíciles de convertir, como los

dibenzotiofenos, porque este tipo de moléculas no son particularmente reactivas bajo las condiciones típicas en la reacción de hidrodesulfuración. Por lo tanto, las refinerías están buscando nuevas tecnologías de procesamiento y mejores catalizadores de hidrodesulfuración. La alternativa que se considera más adecuada desde el punto de vista económico para cumplir con las nuevas y más estrictas legislaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre en los combustibles, es el desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfuración, para lo cual, se ha considerado como una opción el mejoramiento de las propiedades superficiales (físicas y químicas) del material utilizado como soporte.

Recientemente, las investigaciones en el desarrollo de catalizadores apuntan a una nueva clase de materiales llamados mallas moleculares mesoporosas como materiales de soporte. Estos materiales son sistemas altamente organizados cuyas estructuras se pueden formar a partir de un componente inorgánico y un surfactante o agente director de la estructura. Presentan un tamaño de poro en el rango mesoporoso (2 nm a 50 nm) y poseen una área superficial específica alta (hasta 1000 m²/g). Estas características hacen a estos materiales atractivos para el desarrollo de sistemas catalíticos porque permiten el tratamiento de moléculas voluminosas en sus mesoporos y son ideales para dispersar las fases activas del catalizador.

Se han reportado catalizadores más activos de hidrodesulfuración del tipo Co-Mo/MCM-41 en comparación a un catalizador comercial de Co-Mo/ γ -Al₂O₃ [2-5]. El procedimiento de diseño hace uso de la alta área superficial específica de la MCM-41 para obtener mejor actividad por unidad de peso y de los mesoporos uniformes para facilitar la difusión de los compuestos de azufre policíclicos, mientras que la acidez media de la MCM-41 que contiene aluminio, se utiliza para facilitar la dispersión metálica. Sin embargo, la MCM-41 es hidrotérmicamente inestable. Por otro lado, la sílice mesoporosa hexagonal (HMS) modificada con aluminio, titanio y zirconio ha atraído la atención como posible soporte [6-9]. Este material tiene ciertas ventajas en comparación con la MCM-41 debido a su espesor de pared más gruesa, canales más cortos, alta mesoporosidad textural y una mesoestructura similar al camino dejado por un gusano (wormhole-like) [10]. Estas características de la HMS le proveen un mejor transporte de reactivos y productos dentro de sus mesoporos que su análogo MCM-41.

En estudios previos, se ha demostrado que el material mesoporoso Ti-HMS utilizado como soporte para catalizadores níquel-molibdeno y níquel-tungsteno, permite preparar catalizadores con mejor actividad y selectividad en las reacciones de hidrogenación de naftaleno e hidrodesulfuración de dibenzotiofeno que los catalizadores comúnmente soportados en γ -Al₂O₃ [11,12].

Recientemente, la síntesis de una nueva sílice mesoporosa periódica SBA-15 ha sido reportada, preparada en medio ácido utilizando un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura [13]. La SBA-15 posee un área superficial específica alta entre (600-1000) m²/g y está formada por un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes con diámetros de poro desde (4.6 a 30) nm, los cuales son más grandes que los poros de la MCM-41 y la HMS. La SBA-15 posee también, paredes de poros más gruesas y mayor estabilidad hidrotérmica que los materiales MCM-41 y HMS. Landau y colaboradores han

demostrado el excelente potencial de catalizadores de alta carga de Ni-W-S/SBA-15 para el hidrotreamiento profundo de las fracciones del petróleo [14].

En el presente trabajo, con el fin de evaluar la función catalítica de una malla molecular mesoporosa, se sintetizó el material mesoporoso conocido como SBA-15, se incorporaron iones de titanio en su estructura en distintas concentraciones para estudiar la interacción del soporte con las fases activas. Estos materiales mesoporosos fueron utilizados como soportes catalíticos en la preparación de catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15 para evaluarlos en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante: Fisorción de Nitrógeno a 77 K, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible, Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada, Reducción a Temperatura Programada y Espectroscopía Micro-Raman con el propósito de estudiar sus propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas.

Hipótesis.

La síntesis del material mesoporoso ordenado SBA-15 con un arreglo hexagonal de poros uniformes, un área superficial específica alrededor de 1000 m²/g, un diámetro de poro promedio entre (2 y 10) nm y un volumen de poro promedio arriba de 0.85 cm³/g. Debido a las características mencionadas, se espera que los catalizadores preparados con este material presenten una actividad catalítica alta. Al modificar el soporte mesoporoso SBA-15 con la incorporación de titanio en distintas concentraciones, cambiará la fuerza de interacción entre los soportes y las fases catalíticamente activas. Como resultado, se modificará la dispersión de las fases soportadas, sus morfologías, sus propiedades electrónicas y en consecuencia, sus propiedades catalíticas. El aporte de este trabajo es el desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfurización.

Objetivo General.

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización del material mesoporoso SBA-15 con la incorporación en su estructura de iones de titanio y su aplicación como soporte para la preparación de catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15 utilizados en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

Objetivos Particulares.

- Preparar el soporte mesoporoso SBA-15 por el método sol-gel utilizando un copolímero anfílico de tres bloques como agente director de la estructura y ortosilicato de tetraetilo como fuente de sílice.
- Incorporar iones de titanio en la estructura de la SBA-15 por síntesis directa utilizando butóxido de titanio y en las siguientes relaciones molares Si/Ti: 80, 60, 40 y 20.
- Caracterizar los materiales SBA-15 y (Ti)SBA-15 por: Fisisorción de Nitrógeno a 77 K, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible y Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada, para conocer sus propiedades texturales, estructura mesoporosa, acidez superficial y el ambiente electrónico del titanio.
- Preparar los catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15 por impregnación sucesiva utilizando el método de llenado de poros.
- Preparar los catalizadores de referencia: Co-Mo-Cl/SBA-15 (impregnación simultánea), Co-Mo-AC/SBA-15 (impregnación sucesiva, alta carga) y los catalizadores monometálicos Co/SBA-15 y Mo/SBA-15 por el método de llenado de poros.
- Caracterizar los catalizadores por métodos físicos y químicos como son: Fisisorción de Nitrógeno a 77 K, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible, Reducción a Temperatura Programada y Espectroscopía Micro-Raman, para estudiar sus propiedades estructurales, electrónicas y el grado de dispersión de las fases soportadas de cobalto y molibdeno.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los catalizadores bimetálicos: Actividad, Selectividad y Estabilidad en la reacción de hidrodusulfurización de dibenzotiofeno. Comparar los resultados con el desempeño de un catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃.
- Explicar el comportamiento de los catalizadores en base a los resultados obtenidos en la caracterización y en sus propiedades catalíticas.

Antecedentes.

En este capítulo se presenta una revisión a la literatura sobre los materiales denominados mallas moleculares mesoporosas y algunas de sus aplicaciones en el desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento.

1.1 Hidrotratamiento.

Debido a su origen orgánico, el petróleo contiene un porcentaje de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados que tienen un efecto perjudicial en los catalizadores utilizados en los procesos de refinación y en la calidad de los productos terminados. Por lo tanto, las fracciones del petróleo se someten a una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica conocidos como proceso de hidrotratamiento (HDT) [1].

El hidrotratamiento o también conocido como hidropocesamiento fue desarrollado en Alemania en los años 1920's pero fue utilizado en mayor escala hasta 1932 en el proceso de hidrogenación para remover azufre de las fracciones del petróleo. En los años 1940's se empezaron a obtener cantidades importantes de hidrógeno en el proceso de reformación catalítica ocasionando durante las siguientes dos décadas un crecimiento de la capacidad de hidrotratamiento en las refinerías. Actualmente, es una de las operaciones más importantes.

El hidrotratamiento es la conversión catalítica y eliminación de contaminantes de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados de las fracciones del petróleo a altas presiones de hidrógeno. Este proceso involucra las siguientes reacciones:

- Hidrodesulfurización (HDS). Eliminación catalítica de azufre (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, etc). El azufre se convierte en sulfuro de hidrógeno.
- Hidrodesnitrógenación (HDN). Eliminación catalítica de nitrógeno (piridinas, pirroles, etc.). En este proceso el nitrógeno se convierte en amoníaco.
- Hidrodesoxigenación (HDO). Eliminación catalítica de oxígeno (fenoles, peróxidos, etc). El oxígeno se convierte en agua.

- Hidrodesmetalización (HDM). Eliminación catalítica de metales como son: níquel, vanadio y hierro. Los metales se depositan directamente sobre el catalizador. Un exceso de metales reduce la actividad catalítica.
- Hidrogenación (HYD). En la hidrogenación de insaturados los aromáticos se convierten a cíclicos saturados y las oleofinas se convierten a hidrocarburos más ligeros.
- Hidrocraqueo (MHC). Rompimiento del enlace carbón-carbón de compuestos aromáticos grandes a más bajos hidrocarburos moleculares. Tipo severo de hidrotratamiento. Reducción drástica del peso molecular (50% o más).

La iniciativa por mejorar el proceso de hidrotratamiento es frecuentemente retomada debido a la disminución en la calidad de los crudos y la introducción de legislaciones ambientales más severas.

1.1.1 Hidrodesulfurización.

El proceso de hidrodesulfurización ha sido utilizado por más de 60 años. Los catalizadores de hidrodesulfurización tradicionalmente contienen sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos por cobalto o níquel y son soportados sobre γ - Al_2O_3 . Se preparan típicamente por impregnación sucesiva empleando soluciones acuosas de los precursores de los óxidos metálicos, incorporando primero la sal precursora de molibdeno o tungsteno, seguido por el secado (100 °C a 110 °C) y calcinado (400 °C a 500 °C). Estos catalizadores se transforman a su fase catalíticamente activa por reducción-sulfuración en una mezcla de gases $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (350 °C a 400 °C) [1].

La hidrodesulfurización es efectiva para un número de compuestos que contienen azufre, los cuales exhiben diferentes reactividades hacia la desulfurización. La reactividad de cada compuesto depende del entorno local del átomo de azufre en la molécula y de la forma global de la molécula. En un estudio Nag y colaboradores determinaron que el dibenzotiofeno (DBT) es una de las moléculas que contienen azufre menos reactiva y por lo tanto más difícil de eliminar [15]. En otro estudio Kilanowski y su equipo realizaron la hidrodesulfurización de dibenzotiofenos substituidos con grupos metilos en diferentes posiciones de los anillos bencénicos y determinaron que los compuestos 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno son aún menos reactivos y más difíciles de eliminar [16].

En este trabajo se utilizó el dibenzotiofeno como compuesto modelo para la hidrodesulfurización, ya que es una buena representación de las moléculas que contienen azufre en los destilados medios y pesados del petróleo.

1.1.2 Mecanismo de Reacción para la Hidrodesulfurización de Dibenzotiofeno.

Las reacciones que pueden llevarse a cabo en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno (Figura 1.1) fueron descritas por Houalla y su equipo a través de dos rutas paralelas [17]:

- La desulfurización directa (DDS), dando como resultado la formación de bifenilo (BF).
- La hidrogenación (HYD) del dibenzotiofeno para formar tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), seguido por la desulfurización a ciclohexilbenceno (CHB).

Finalmente se presenta la hidrogenación de ciclohexilbenceno para formar biciclohexilo (BCH).

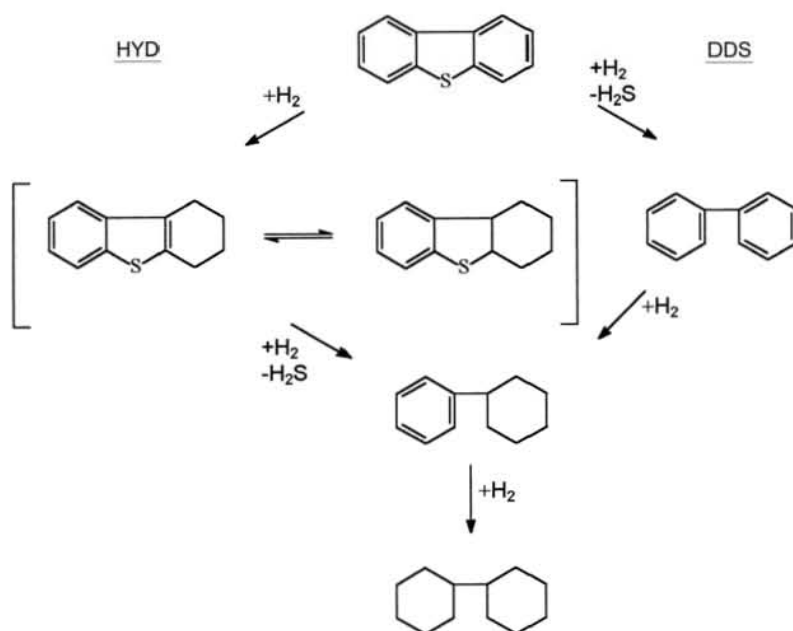


Figura 1.1 Mecanismo de reacción para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno propuesto por Houalla y colaboradores.

1.2 Mallas Moleculares Mesoporosas.

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro (d_p) que presentan: microporosos ($d_p < 2\text{nm}$), mesoporosos ($2 < d_p < 50\text{nm}$) y macroporosos ($d_p > 50\text{nm}$) [18].

Los sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos son dos clases de materiales que se han utilizado extensamente como catalizadores heterogéneos y medios de adsorción. La utilidad de estos materiales se relaciona con su estructura, la cual permite el acceso de moléculas a superficies internas grandes y cavidades en las cuales se favorece la actividad catalítica y la capacidad adsorptiva. Una clase de materiales microporosos son las mallas moleculares como las zeolitas, en las cuales los microporos son arreglos de cavidades de tamaño uniforme.

Los materiales mesoporosos en su mayoría son sólidos amorfos como silicatos o materiales en capas pilareados. Los poros en estos materiales están generalmente espaciados en forma irregular.

Recientemente investigadores del grupo Mobil Oil, reportaron el descubrimiento de sólidos inorgánicos con las propiedades de los materiales mesoporosos amorfos y las propiedades de las mallas moleculares. A estos materiales los llamaron mallas moleculares mesoporosas (MMS's) y se forman por la interacción de un componente inorgánico (I) y un surfatente (S) o bien conocido como agente director de la estructura [19,20].

Existen tres principales tipos de materiales conocidos como mallas moleculares mesoporosas obtenidos siguiendo diferentes procedimientos de síntesis:

Primero, la llamada familia M41S de sílice y aluminosilicatos introducida por el grupo Mobil Oil la cual incluye las fases hexagonal MCM-41, cúbica MCM-48 y laminar MCM-50 [19-24]. La preparación de los materiales M41S involucra surfactantes iónicos como agentes directores de la estructura, por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB). Se forman por un mecanismo de auto-ensamble iónico representado por S^+I^- . Este mecanismo fue extendido por Stucky y colaboradores a una serie completa de otros mecanismos de ensamble electrostático, incluyendo el mecanismo inverso S^-I^+ , el mecanismo mediado por un contra-ion $S^+X^-I^+$ y su inverso $S^-X^+I^-$ (X= ion adicional) [25-30].

El segundo tipo de materiales fue introducido por el grupo de Pinnavaia, quien preparó mallas moleculares mesoporosas por medio de dos rutas neutrales basandose en enlaces de hidrógeno y auto-ensamble de aminas primarias no iónicas (como el surfactante hexadecilamina), o surfactantes neutros (óxidos de polietileno) y precursores de sílice neutros S^0I^0 [10,31-38]. Las sílices hexagonales mesoporosas (HMS y MSU) producidas por esta técnica muestra una estructura de poro que asemeja el agujero o camino dejado por un gusano (wormhole-like). Este tipo de materiales tienen paredes de poro más gruesas y mayor estabilidad térmica que los materiales M41S.

Finalmente Stucky y colaboradores introdujeron una nueva síntesis que involucra copolímeros anfífilos de dos y tres bloques, como agentes directores de estructura y precursores de sílice neutros S^0I^0 [13,39,40]. Debido a que los copolímeros de bloque utilizados tienen interacciones débiles con la superficie inorgánica, la extracción del surfactante es fácil ya sea por calcinación o por el uso de un solvente. Ejemplos de estos materiales son la SBA-16 (fase cúbica) y la SBA-15 (fase hexagonal) que presenta un arreglo hexagonal de poros uniformes parecido a un panal de abejas, similar a la MCM-41 (honeycomb-like). Estos materiales tienen paredes de poro más gruesas que los hacen más estables térmica e hidrotérmicamente que los materiales anteriores (MCM-41 y HMS).

Es claro que los nuevos materiales mesoporosos designados como mallas moleculares mesoporosas han introducido un nuevo grado de libertad en el concepto de catalizadores. Poseen características tales como: áreas superficiales específicas altas (hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetros de poro en el rango mesoporoso (2 nm a 50 nm) que permiten el tratamiento de moléculas voluminosas. Tales atributos les proveen un alto potencial como soportes para aplicaciones catalíticas.

1.2.1 El Material Mesoporoso SBA-15.

El material denominado SBA-15 (Santa Bárbara Amorfo No. 15) fue desarrollado por Stucky y colaboradores [13]. Tiene una estructura hexagonal de poros uniformes (honeycomb-like). Puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su preparación. En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno). El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con estabilidad térmica e hidrotérmica.

La SBA-15 se sintetiza por el método de sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 1.2). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa. El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

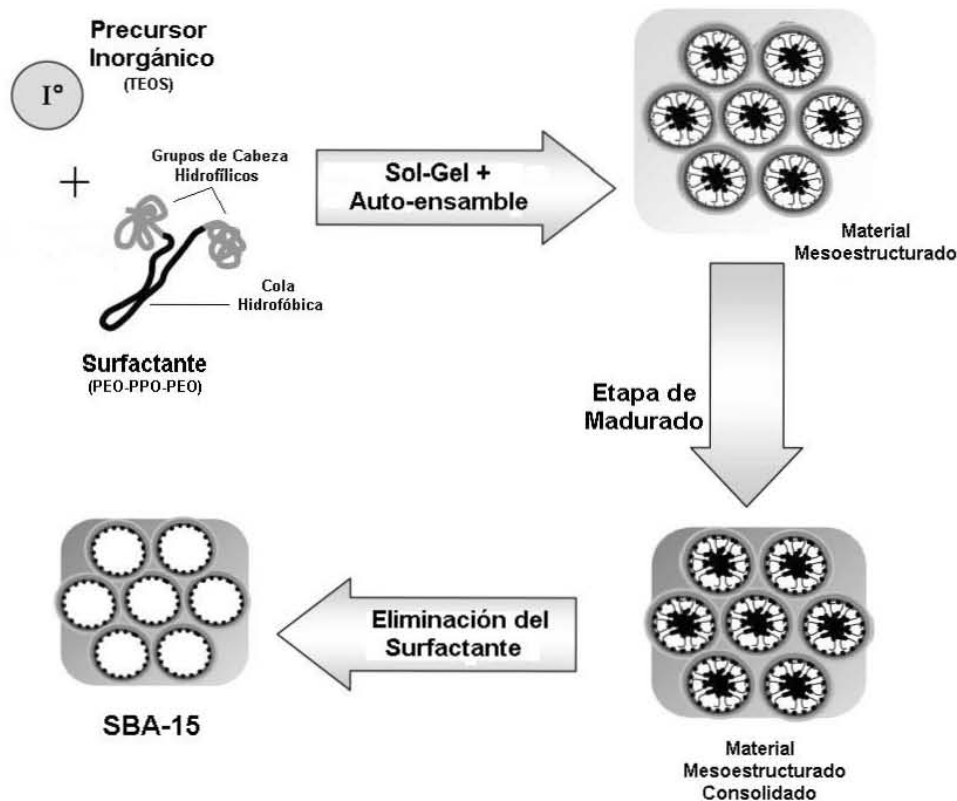


Figura 1.2 Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

1.2.2 Aplicaciones de Mallas Moleculares Mesoporosas en el Hidrotratamiento.

La aplicación de las mallas moleculares mesoporosas como materiales de soporte para catalizadores de hidrotratamiento, es objeto de numerosas investigaciones.

En un trabajo realizado por Corma, comparó tres catalizadores Ni-Mo/MCM-41, Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃ y Ni-Mo/USY en la reacción simultánea de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrocraqueo de un gasóleo de vacío a temperaturas entre (350 y 450) °C [41]. Los tres catalizadores tenían la misma carga de metales (12 % en peso de MoO₃ y 3 % en peso de NiO) pero diferentes contenidos de Al y por lo tanto, diferentes sitios ácidos. Los tres soportes tenían áreas superficiales específicas de (648, 268 y 551) m²/g y diámetros de poro promedio de (3.3, 4.6 y 2.1) nm respectivamente. Después de la impregnación de los metales activos, el área superficial específica de los tres catalizadores fue disminuyendo, mientras que el diámetro promedio de poro fue aumentando. El gasóleo de vacío tenía un 2.53 % en peso de azufre, 2900 ppm de nitrógeno y un rango de destilación entre (181 y 559) °C. Los resultados mostraron una actividad superior del catalizador soportado en MCM-41 tanto en hidrodesulfurización y hidrodesnitrogenación. También se observó una actividad alta para el hidrocraqueo; pero se presentó la mejor selectividad a los destilados

medios con este catalizador. Los autores atribuyen la alta actividad en hidrodesulfurización y hidrodesnitrogenación a las especies de aluminio que se forman después de la calcinación del soporte MCM-41 y su interacción con los metales Ni y Co dando origen a especies parecidas a las que se encuentran en los catalizadores Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Los autores mencionaron que la acidez débil del soporte MCM-41, es comparable con la acidez del soporte SiO₂-Al₂O₃ y evita el sobrecraqueo que se presenta con el soporte de zeolita (USY). También suponen que los poros de la MCM-41, permiten la difusión rápida de los productos fuera del poro y eso ayuda a prevenir al sobrecraqueo.

Gao y colaboradores fueron los primeros en utilizar el material mesoporoso desordenado KIT-1 como soporte para catalizadores de hidrodesulfurización [42]. El mismo grupo estudió la hidrodesulfurización de tiofeno en catalizadores Ni/MCM-41, Mo/MCM-41 y Ni-Mo/MCM-41. Se encontró que el catalizador más activo fue el Mo/MCM-41, debido a una mejor dispersión del Mo en el soporte de sílice MCM-41 [43]. Comparando los catalizadores Ni/KIT-1, Mo/KIT-1, Ni-Mo/KIT-1, llegaron a una conclusión similar resultando más activo el catalizador Mo/KIT-1 y aún más activo que el catalizador Mo/MCM-41. Los autores atribuyen este resultado a que la estructura mesoporosa desordenada del soporte KIT-1, permite el acceso más fácil de los reactivos a los sitios activos.

Vartuli y colaboradores examinaron la hidrodesmetalización y eliminación de asfalteno de un gasóleo de residuo en una serie de catalizadores Ni-Mo/MCM-41, de diámetros de poro diferentes entre (3 y 8) nm. El catalizador con un diámetro de poro de 8 nm fue más activo que el catalizador convencional para la hidrodesmetalización [24].

Klimova y colaboradores estudiaron catalizadores para hidrodesulfurización de Ni y Ni-Mo soportados en γ -Al₂O₃, en los cuales se añadieron diferentes cantidades (hasta el 30 % en peso) de MCM-41 (Si/Al = 6.7) [44]. El catalizador Ni-Mo presentó una actividad alta en la hidrodesulfurización de tiofeno, cuando el contenido de MCM-41 se incrementaba en el soporte. En otro trabajo, el mismo grupo probó una serie de catalizadores Co-Mo soportados en una mezcla de γ -Al₂O₃, con diferentes cantidades (hasta el 70 % en peso) de MCM-41 (Si/Al = 200, diámetro de poro BJH de 3.58 nm) [45]. La actividad catalítica en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno de estos catalizadores se incrementó con el contenido de MCM-41 en el soporte. El cambio observado en la densidad de sitios ácidos con el incremento de MCM-41 en el soporte, sugiere que la actividad catalítica está asociada con el contenido de la fase de aluminio que se encuentra dispersa en los poros de la MCM-41.

Song y colaboradores compararon dos catalizadores Co-Mo/MCM-41 con dos catalizadores Co-Mo/ γ -Al₂O₃, con una carga normal de metales (13.5 % en peso de MoO₃, 2.9 % en peso de CoO) y con una alta carga de metales (27 % en peso de MoO₃, 5.8 % en peso de CoO) en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [4]. Al incrementar la carga de metales en los catalizadores soportados en MCM-41, se incrementó la conversión casi al triple, asociado con un incremento en la relación hidrocraqueo/hidrogenación. Este resultado no se observó al incrementar la carga de metales en los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃. Lo anterior prueba la habilidad de las mallas moleculares mesoporosas para

generar grandes áreas superficiales y por lo tanto, capas delgadas de los óxidos de los metales soportados que al ser sulfurados producen catalizadores muy activos. Cuando estos catalizadores se probaron en el hidrotreamiento de un gasóleo atmosférico y uno de residuo, el catalizador Co-Mo/MCM-41 tuvo actividades comparables al catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ [5]. Los autores sugieren que este resultado se debe a que los poros de la MCM-41, no son suficientemente grandes (diámetro BJH de 2.8 nm) y no permiten la conversión de las moléculas de asfalteno.

Klemm y colaboradores mostraron que la técnica de preparación del soporte es crítica para controlar la distribución del producto en el hidrocraqueo del n-decano [46]. Se prepararon dos catalizadores Ni-Mo/MCM-41, con cargas de metales similares (10% en peso de MoO₃, 2.3 % en peso de NiO) en dos soportes de aluminosilicato MCM-41. En el primer soporte se realizó la extracción del surfactante por calcinación, seguido de un proceso de intercambio iónico en una solución acuosa 0.1 N de NH₄NO₃, mientras que en el segundo soporte, se extrajo el surfactante por medio de una solución de NH₄NO₃ y etanol. La extracción del surfactante por un solvente cambió la densidad de sitios ácidos del soporte y el catalizador, disminuyendo la hidrogenólisis y en particular la generación de metano en el hidrocraqueo del n-decano.

Halachev y colaboradores prepararon catalizadores muy activos en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [11]. Se prepararon modificando materiales Ti-HMS (área superficial específica de 800 m²/g, diámetro de poro BJH 85 Å) por la adición de H₃PO₄ (entre 0 % y 1.5 % en peso de P₂O₅) y depositando 4.6 % en peso de Ni y 10.6 % en peso de Mo por el método de impregnación (mojado incipiente). Los autores sugieren que la presencia del fósforo produce mejor sulfuración de los metales soportados e incrementa la actividad catalítica. Estos catalizadores mostraron más alta actividad a la hidrodesulfurización que los catalizadores comerciales de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. El mismo grupo reportó la hidrogenación de naftaleno con catalizadores Ni-Mo/Ti-HMS, P-Ni-Mo/Ti-HMS, Ni-W/Ti-HMS, P-Ni-W/Ti-HMS, Ni-W/ γ -Al₂O₃ y P-Ni-W/ γ -Al₂O₃. Se reportaron conversiones altas a decalina cis y trans para ambos catalizadores de Ni-W/Ti-HMS, promovidos con fósforo y no promovidos [12].

Wang y colaboradores estudiaron la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno de catalizadores Co-Mo/MCM-41 [47]. El soporte tenía área superficial específica que excedía 1000 m²/g y un diámetro de poro BJH de 4.6 nm. Al introducir el Co y Mo se produjo una disminución en el área superficial y volumen de poro. Se varió la relación Co/Mo y se encontró un valor óptimo para hidrodesulfurización debido a la hidrogenólisis óptima a bifenilo e hidrogenación a ciclohexilbenceno, así como el mínimo hidrocraqueo a benceno y ciclohexano. Tal relación Co/Mo fue de 0.75 y es usualmente más baja cuando el soporte es γ -Al₂O₃.

Murali Dhar y Prasada Rao publicaron un estudio de hidrodesulfurización de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno en catalizadores W, Ni-W, Co-W, Mo, Ni-Mo y CoMo soportados en HMS y Al-HMS [7]. Realizaron la quimisorción de O₂ a -78 °C de los catalizadores sulfurados y encontraron que en el catalizador W/Al-HMS, la captación de O₂ varió linealmente con la carga de W hasta el 21 % en peso. El área superficial específica del soporte expresada en m²/g no cambió hasta llegar

al 21 % en peso de W, indicando una alta dispersión de microcristales de WS_2 . Se alcanzaron relaciones altas hidrodesulfurización/hidrogenación con los catalizadores W y Mo promovidos por Ni o Co soportados en Al-HMS en comparación con catalizadores comerciales soportados en alúmina.

Zepeda y colaboradores evaluaron catalizadores Co-Mo/HMS y Co-Mo/Ti-HMS en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [48,49]. Los materiales Ti-HMS se sintetizaron con relaciones molares Si/Ti de 80, 40 y 20 (área superficial S_{BET} arriba de $950 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de poro BJH de 3.3 nm, 3.4 nm y 3.6 nm respectivamente). Los catalizadores fueron preparados por impregnación sucesiva utilizando el método de llenado de poros (3 % en peso de Co y 9 % en peso de Mo). Todos los catalizadores modificados con titanio mostraron mayor actividad que el catalizador libre de titanio y que un catalizador comercial $CoMo/\gamma-Al_2O_3$. La actividad catalítica más alta se observó en el catalizador con relación atómica Si/Ti de 40, el cual demostró ser 30 % más activo que un catalizador comercial y 50 % más activo que el catalizador libre de titanio. Los autores comentan que la presencia de titanio en el soporte favorece la dispersión de las fases activas de Co y Mo, disminuye la temperatura de reducción-sulfuración de las especies soportadas e inhibe la formación de las fases catalíticamente inactivas de Co_2SiO_4 y $\beta-CoMoO_4$.

Los resultados obtenidos son muy prometedores; pero los autores han mencionado que la utilidad comercial de estos catalizadores, no puede ser evaluada hasta realizarse estudios a alta presión con compuestos modelo más pesados y corrientes de alimentación reales.

Corma señaló que los catalizadores de hidrotratamiento, necesitan ser hidrotérmicamente resistentes como los catalizadores empleados en el craqueo catalítico, que resisten altas temperaturas además del vapor en un regenerador de craqueo catalítico fluidizado [50]. Además, mientras los catalizadores de hidrotratamiento sean usualmente regenerados por calcinación "ex situ", requerirán estabilidad térmica e hidrotérmica.

Landau y su equipo introdujeron una fase cristalina de WS_2 dentro de los mesoporos de una sílice ordenada SBA-15 con cargas hasta el 60 % en peso de SW_2 sin bloquear los poros de la SBA-15 [14]. La deposición de la fase WS_2 se realizó por un tratamiento de ultrasonido a una mezcla de $W(CO)_6$, azufre elemental, difenilmetano y sílice pura SBA-15. La fase amorfa de WS_2 localizada en el interior de los poros de la SBA-15 se transformó a nanobloques cristalinos de WS_2 por sulfuración en una mezcla al 1.5 % de dimetildisulfuro-tolueno en un flujo de H_2 . El material $WS_2/SBA-15$ (60 % en peso de WS_2) se utilizó como soporte para la preparación de catalizadores Ni-W-S/SBA-15 empleados en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y la hidrogenación de tolueno. Los catalizadores se prepararon por impregnación con una solución de acetato de níquel con relaciones Ni/W hasta 0.8. Los resultados mostraron que se incrementó la actividad catalítica tanto en hidrodesulfurización como en hidrogenación al incrementar el contenido de níquel en los catalizadores hasta llegar a una relación Ni/W de 0.4. El catalizador optimizado Ni-W-S/SBA-15 (60 % en peso de WS_2 , Ni/W=0.4) fue 1.4 y 7.3 veces más activo en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y la hidrogenación de tolueno respectivamente que un catalizador

comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃. Los autores sugieren que la introducción de la fase WS₂ (alta carga) dentro de los canales de la SBA-15 se logra debido a que el precursor coloidal de WS₂ es empujado dentro de los mesoporos bajo la presión sónica, creada por la propagación de ondas de ultrasonido y ondas de choque de las colisiones entre burbujas en la mezcla de síntesis. Las ondas de choque sónicas también evitan el bloqueo de los poros de la SBA-15.

Klimova y colaboradores estudiaron el efecto del método de preparación de soportes catalíticos Al-SBA-16 y su desempeño en catalizadores Ni-Mo evaluados en la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno [51]. Se utilizaron tres fuentes diferentes de aluminio para preparar tres soportes Al-SBA-16 por el método de injerto químico: AlCl₃, Al(i-PrO)₃ y NaAlO₂. También se preparó un soporte por el método de síntesis directa Al-SBA-16(DS) utilizando Al(i-PrO)₃ como precursor de aluminio. En todos los casos anteriores la relación molar Si/Al fue de 30. Los catalizadores Ni-Mo/Al-SBA-16 se prepararon por impregnación sucesiva por el método de mojado incipiente (3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃). Los resultados mostraron que los catalizadores soportados en materiales Al-SBA-16 preparados por injerto químico de AlCl₃ o Al(i-PrO)₃, presentaron altas actividades catalíticas en la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los autores sugieren que estos catalizadores presentan un carácter bifuncional en donde participan dos tipos de sitios: los sitios activos de la fase NiMoS y los sitios ácidos de Brønsted de los soportes catalíticos. En otro estudio, Klimova y su equipo prepararon catalizadores de Ni-Mo soportados en SBA-16 modificada con titanio [52]. Los materiales Ti-SBA-16 se sintetizaron utilizando dos métodos para la incorporación de Ti: injerto químico (15 % en peso de TiO₂) e impregnación por mojado incipiente (del 10 % al 30 % en peso de TiO₂), utilizando en ambos casos, Ti(i-PrO)₄ como precursor de Ti. Los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva por el método de mojado incipiente (3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃) y fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los resultados mostraron que la actividad catalítica se incrementó con el contenido de titanio alcanzando su máximo valor con una carga del 20.4 % en peso de TiO₂. Los autores mencionan que la alta actividad que presentan los catalizadores se debe a la buena dispersión de las fases activas (Ni y Mo) en la superficie del soporte. En ambos estudios se encontró que las características de los soportes catalíticos Al-SBA-16 y Ti-SBA-16 dependen fuertemente de las fuentes de Al o Ti que se utilicen y del método seleccionado para su incorporación en la estructura de la SBA-16 [51,52].

Murali Dhar y su equipo prepararon catalizadores soportados Mo/SBA-15 con cargas del (2 al 12) % en peso de Mo por el método de impregnación por mojado incipiente. Estos catalizadores se evaluaron en las reacciones de hidrodesulfurización de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno. Al aumentar la carga de Mo, la actividad catalítica se incrementó tanto en hidrodesulfurización como en hidrogenación hasta llegar a un 8 % en peso de Mo. El catalizador optimizado de Mo fue promovido con Ni y Co (del 1 % al 5 % en peso de Ni o Co) por el método de impregnación por mojado incipiente. La actividad catalítica aumentó con el incremento del metal promotor en ambos catalizadores (Co-Mo y Ni-Mo) tanto en hidrodesulfurización como en hidrogenación hasta llegar a una carga del 3 % en peso del metal promotor (Co o Ni), resultando ser de 2 a 2.5

veces más activos, que un catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃. En base a un estudio de quimisorción de O₂ de los catalizadores sulfurados, los autores sugieren que los resultados obtenidos están relacionados con la formación de una monocapa incompleta de MoS₂ altamente dispersa en la superficie de la SBA-15 [53].

Recientemente, Klimova y colaboradores reportaron la síntesis de catalizadores de Ni-Mo soportados en SBA-15 modificada con titanio y circonio evaluados en la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno [54]. Los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva por el método de mojado incipiente (12 % de MoO₃ y 3 % de NiO). Los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 se sintetizaron por el método de injerto químico con cargas hasta el 19 % en peso de TiO₂ y hasta el 22 % en peso de ZrO₂ respectivamente. Los catalizadores Ni-Mo/Ti-SBA-15 y Ni-Mo/Zr-SBA-15 mostraron altas actividades en la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno y todos fueron más activos que un catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Los autores atribuyen la alta actividad catalítica de estos catalizadores a los cambios en la morfología de la fase activa MoS₂, inducidos por la introducción de los átomos de Ti y Zr en el soporte SBA-15 y también, a su alto poder hidrogenante que promueve la ruta de hidrogenación en la reacción de hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

En base a los estudios anteriores, las mallas moleculares mesoporosas parecen ser soportes superiores para catalizadores de hidrotratamiento.

Desarrollo Experimental.

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental para la síntesis de soportes y catalizadores, así como los métodos empleados para su caracterización y el procedimiento para determinación de la actividad catalítica. Los cálculos se encuentran en los anexos (A-F).

2.1. Síntesis del Soporte Catalítico SBA-15.

El soporte mesoporoso SBA-15 se sintetizó por el método sol-gel, empleando un copolímero anfifílico de tres bloques como agente director de la estructura y ortosilicato de tetraetilo como fuente de sílice, de acuerdo a las referencias [13,55]. Se mezclaron 1.92 g de surfactante Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, BASF) con 45 g de agua desionizada y 30 g de solución de HCl 4 M (HCl, J.T. Baker, 36.6 %) a 35 °C, agitando vigorosamente hasta la disolución completa del surfactante. Después se agregaron a la solución 4 g de ortosilicato de tetraetilo (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, Aldrich, 98 %) gota a gota y se continuó agitando por 15 min. Posteriormente se disminuyó la agitación de la mezcla obtenida y se mantuvo a 35 °C por 24 h. El gel de sílice obtenido se maduró a 80 °C por 24 h sin agitación. El residuo sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente por 12 h. Finalmente el material se secó a 110 °C por 18 h (2 °C/min) y se calcinó a 500 °C por 6 h (1 °C/min).

2.2 Modificación del Soporte SBA-15 con Titanio.

Se incorporaron diferentes cantidades de titanio en la SBA-15 utilizando como precursor butóxido de titanio (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, BOTi, Aldrich, 97 %) en las siguientes relaciones molares Si/Ti: 80, 60, 40 y 20 (Tabla 2.1). Los materiales obtenidos se denominaron 80TiSBA-15, 60TiSBA-15, 40TiSBA-15 y 20TiSBA-15, de acuerdo a la relación molar de Si/Ti. La síntesis de cada uno de los materiales anteriores se realizó empleando el mismo procedimiento para obtener la SBA-15; pero la cantidad de titanio para cada relación molar se introdujo durante su preparación mezclando los precursores de sílice y titanio (TEOS + BOTi) y agregándolos gota a gota a la mezcla de surfactante, agua y HCl (síntesis directa). Los tiempos y temperaturas de reacción, madurado, secado y

calcinado para preparar los soportes modificados con titanio fueron los mismos que se utilizaron en la síntesis de la SBA-15. La Figura 2.1 muestra un esquema del procedimiento experimental para la preparación de los soportes puro y modificados con titanio.

Tabla 2.1 Moles de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y butóxido de titanio (BOTi) empleados para la síntesis directa de los soportes (Ti)SBA-15.

Relación molar Si/Ti	Moles de TEOS	Moles de BOTi	Soporte Obtenido
80	0.0192	0.00024	80TiSBA-15
60	0.0192	0.00032	60TiSBA-15
40	0.0192	0.00048	40TiSBA-15
20	0.0192	0.00096	20TiSBA-15

2.3 Síntesis de Catalizadores.

Se depositaron los metales de cobalto y molibdeno en los soportes puro y modificados con titanio por el método de impregnación sucesiva (llenado de poros), empleando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HMA, Aldrich, 99 %) y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NC, Aldrich, 98 %). Una cantidad predeterminada de soporte se humedeció con la solución precursora del metal activo (heptamolibdato de amonio) mezclando constantemente el material para homogeneizarlo. El soporte impregnado se dejó madurar por 18 h a temperatura ambiente, se secó a 110 °C por 20 h (2 °C/min) y se calcinó a 500 °C por 4 h (1.5 °C/min). El material resultante se sometió al mismo procedimiento de impregnación anterior pero utilizando la solución precursora del metal promotor (nitrato de cobalto) repitiendo el procedimiento de madurado, secado y calcinado. Los catalizadores obtenidos se denominaron: Co-Mo/SBA-15, Co-Mo/80TiSBA-15, Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/40TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y fueron preparados con una carga metálica de 3.81 % en peso de CoO y 15 % en peso de MoO_3 . Utilizando el mismo método se preparó también un catalizador con alta carga metálica Co-Mo-AC/SBA-15 (5.715 % en peso de CoO y 22.5 % en peso de MoO_3).

Se prepararon tres catalizadores adicionales. El primero por el método de co-impregnación, depositando el metal activo y el metal promotor en el soporte puro de manera simultánea Co-Mo-CI/SBA-15 (3.81 % en peso de CoO y 15 % en peso de MoO_3). Los dos restantes fueron catalizadores monometálicos preparados por el método de impregnación Co/SBA-15 (15 % en peso de CoO) y Mo/SBA-15 (15 % en peso de MoO_3). Los procedimientos de madurado, secado y calcinado fueron los mismos que se emplearon en la preparación de los catalizadores de manera sucesiva. En la Figura 2.2 se muestra un resumen de los catalizadores obtenidos.

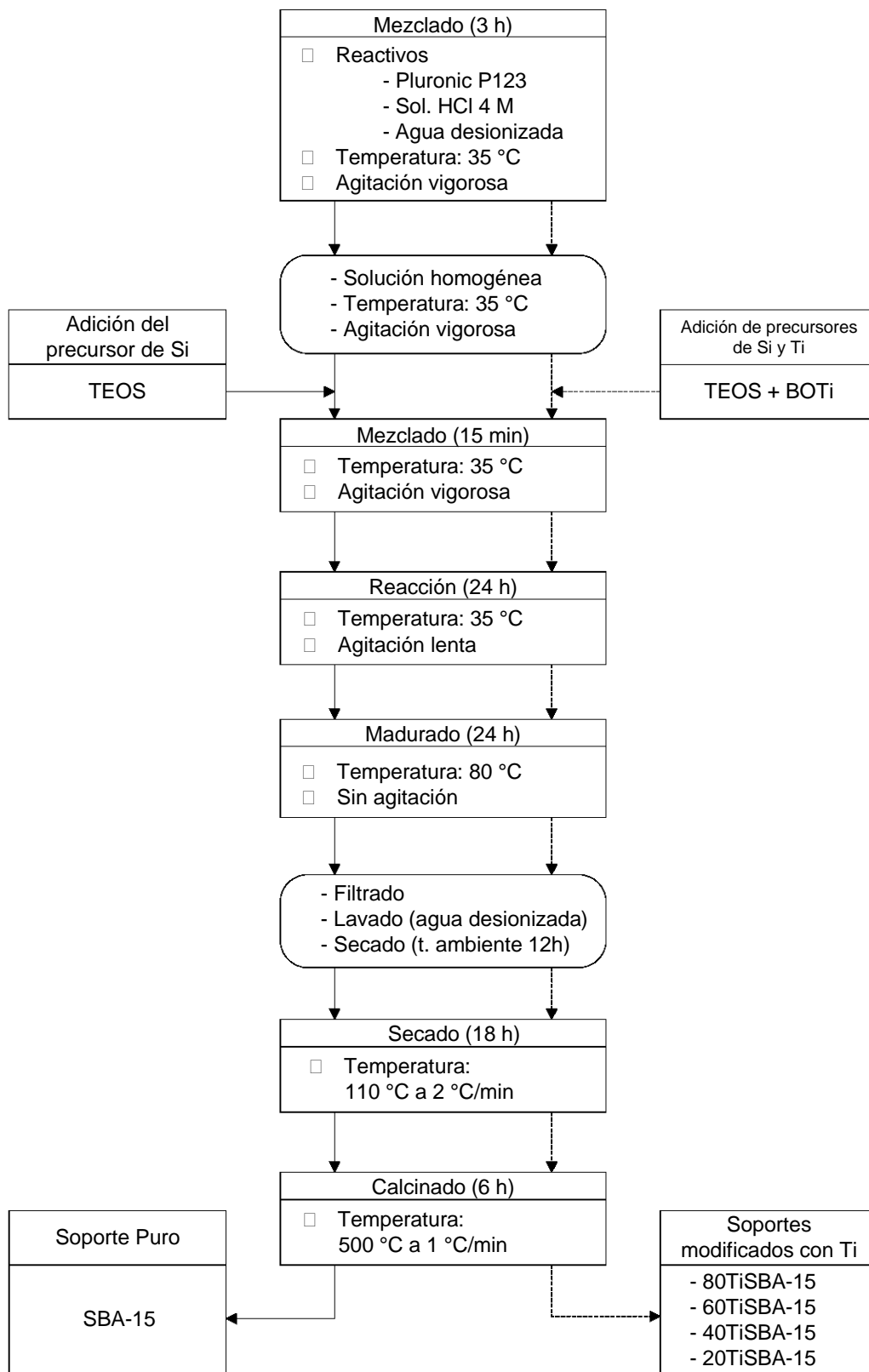


Figura 2.1 Síntesis directa del soporte SBA-15 (línea continua) y de los soportes (Ti)SBA-15 (línea discontinua).

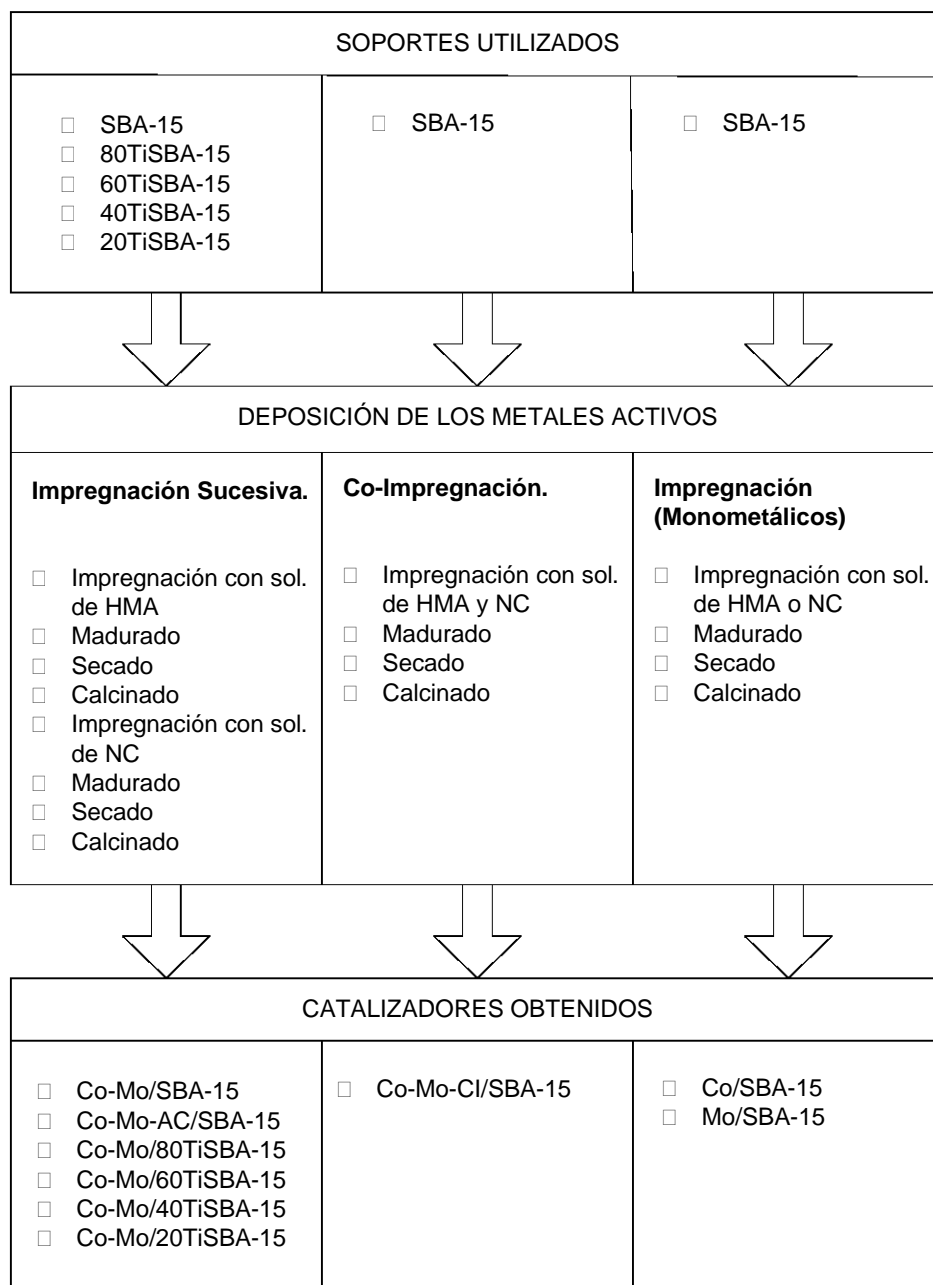


Figura 2.2 Catalizadores soportados Co-Mo/SBA-15, Co-Mo/(Ti)SBA-15 y métodos empleados para su síntesis.

2.4 Caracterización de Soportes y Catalizadores.

En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de las técnicas de caracterización que se realizaron a los materiales preparados en esta tesis.

Tabla 2.2 Técnicas de caracterización realizadas a cada material.

Caracterización		Fisisorción de N ₂	XRD	HRTEM	DRS uv-vis	TPD-NH ₃	TPR	Micro-Raman	Actividad Catalítica
Soportes	SBA-15	•	•	•		•			
	80TiSBA-15	•	•		•	•			
	60TiSBA-15	•	•	•	•	•			
	40TiSBA-15	•	•		•	•			
	20TiSBA-15	•	•	•	•	•			
Catalizadores	Co-Mo/SBA-15	•	•	•	•		•	•	•
	Co-Mo/80TiSBA-15	•	•		•		•	•	•
	Co-Mo/60TiSBA-15	•	•	•	•		•	•	•
	Co-Mo/40TiSBA-15	•	•		•		•	•	•
	Co-Mo/20TiSBA-15	•	•	•	•		•	•	•
	Co-Mo-CI/SBA-15	•	•		•		•	•	•
	Co-Mo-AC/SBA-15	•	•		•		•	•	•
	Co/SBA-15		•					•	
	Mo/SBA-15		•		•			•	
	Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃								•

2.4.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se determinaron por medio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (N₂, Linde, U.A.P.), utilizando el método BET para calcular el área superficial específica (S_{BET}) y el método BJH para calcular la distribución de tamaño de poro en un equipo Quantachrome serie Nova 1000 [56,57]. Las muestras fueron desgasificadas en vacío a 250 °C por 2 h antes de la adsorción de nitrógeno. La ecuación BET se aplicó en el rango de presión relativa de $0.05 < P/P_0 < 0.30$ para calcular S_{BET} y el volumen de poro se determinó en $P/P_0 = 0.98$. Las distribuciones de tamaño de poro BJH se calcularon utilizando las ramas de desorción de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

2.4.2 Difracción de Rayos X.

El análisis de difracción de rayos X de los soportes y catalizadores en su forma de polvos, se realizó para comprobar la formación de la estructura mesoporosa hexagonal en los soportes y para identificar fases cristalinas en los catalizadores. El estudio a bajos ángulos (SAXS) se realizó en un difractómetro Bruker-D8 utilizando radiación monocromática CuK α en el rango 2θ de 0.5 ° a 6 ° ($\lambda = 0.15406$ nm). El análisis a altos ángulos (WAXS) se realizó en un

difractómetro Rigaku DMAX/1200 con filtro de níquel utilizando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ en el rango 2θ de 10° a 80° y con un tamaño de paso de 0.04° .

2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Por medio de esta técnica se identificó el arreglo hexagonal de poros de los soportes y la distribución de las partículas soportadas en los catalizadores utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM-2010F FASTEM operado a 20 kV con una resolución de 0.19 nm. Para su análisis, las muestras en polvo se dispersaron en etanol y las partículas se colocaron en una rejilla de cobre que contenía una película delgada de carbón.

2.4.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.

Los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible (200 nm a 800 nm) de los soportes y catalizadores se utilizaron para obtener información acerca del tipo de coordinación de los iones metálicos (Ti, Co, Mo). Los soportes modificados con titanio fueron analizados en un espectrofotómetro Cary 5E equipado con una esfera de integración y tomando como referencia el soporte puro SBA-15. Los catalizadores se analizaron en un espectrofotómetro Varian Cary 3 equipado con una hemiesfera de integración y tomando como línea base el soporte correspondiente de cada catalizador.

2.4.5 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada.

Por medio de la desorción de amoníaco a temperatura programada se determinaron las propiedades de acidez superficial de los soportes puro y modificados con titanio, utilizando un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector de termoconductividad (TCD). Las muestras fueron desgasificadas en un flujo de He (He, Air Liquid, 99.996 %) a 110°C y se saturaron de NH_3 utilizando una mezcla de NH_3/He (5 % en vol. de NH_3) a 80°C durante 30 min, seguido de un flujo de Ar durante una hora. La desorción de NH_3 se llevó a cabo calentando las muestras hasta 1000°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

2.4.6 Reducción a Temperatura Programada.

Reducción a temperatura programada se utilizó para identificar los tipos de fases soportadas en los catalizadores y caracterizar su grado de reducibilidad. Esta técnica se llevo a cabo en un equipo Micromeritics 2900. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) en una atmósfera controlada del 10 % en vol. de H_2/Ar (flujo de 50 mL/min). Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas desde temperatura ambiente hasta 400°C ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) en un flujo de He por 2 h.

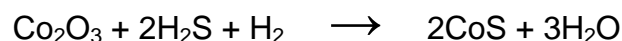
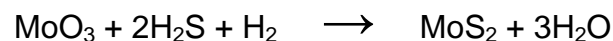
2.4.7 Micro-Raman.

Esta técnica permitió identificar los diferentes tipos de especies superficiales de cobalto y molibdeno presentes en los catalizadores. Se utilizó un micro-espectrofotómetro marca DILOR, modelo LABRAM, constituido con un microscopio OLYMPUS BX40 con objetivo 100x que concentra el haz del láser en un diámetro de una micra. El láser utilizado fue de He-Ne con una frecuencia de 632.8 nm y potencia de 25 mW.

2.4.8 Actividad Catalítica.

- Activación de los Catalizadores.

Consiste en la transformación de los óxidos metálicos de cobalto y molibdeno soportados a sulfuros metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



La reducción-sulfuración de los catalizadores se realizó en un horno tubular Thermolyne 21100 a 400 °C por 3 h con un flujo constante de 15 % en vol. de H₂S/H₂ (H₂S/H₂, Linde, U.A.P.).

- Evaluación de la Actividad Catalítica.

La medición de actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos sulfurados se llevó a cabo mediante la reacción de HDS de DBT en un reactor por lotes para alta presión Parr modelo 4520 de 1 L de capacidad, operado a 350 °C, 490 psi y constante agitación de 600 rpm por un tiempo de 5 h, muestreando la solución cada 30 min. La carga inicial para cada reacción fue de 150 mL de decalina (C₁₀H₁₈, mezcla cis y trans, Aldrich, 99 %) 6.6 g de DBT (C₁₂H₈S, Aldrich, 98 %), 1 g de catalizador sulfurado y 160 psi de H₂ (H₂, Linde, U.A.P.). Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Auto-system con una columna empacada de 12 ft de longitud por 1/8" de diámetro exterior conteniendo OV-17 (fenil 50 % metil silicón) como fase de separación. Con fines comparativos se realizó la evaluación de la actividad catalítica de un catalizador comercial (Co-Mo/γ-Al₂O₃, Lummus Global Inc.) sulfurado y evaluado en las mismas condiciones que los demás catalizadores, con la excepción de que los productos de reacción se muestrearon cada hora durante un periodo de 5 h.

- Determinación de la Constante de Velocidad de Reacción.

Antes de presentar el procedimiento utilizado en el cálculo de las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores estudiados en esta tesis, es importante conocer lo reportado en la literatura acerca de la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

- I) Entre los diferentes estudios relacionados en el tema, es un hallazgo experimental común que la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se comporta como de pseudoprimer orden con respecto al dibenzotiofeno, independientemente del catalizador involucrado, las condiciones experimentales y el tipo de reactor utilizado ya sea por lotes y/o de flujo continuo con lecho fijo [58]. En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de hidrógeno debido a que éste se encuentra en gran exceso. Por lo tanto, el consumo de hidrógeno se considera despreciable en términos de la cantidad total disponible [58].
- II) Generalmente, los productos principales en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno son bifenilo, ciclohexilbenceno y los dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados (Figura 3.14). El bifenilo y los dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados se forman de manera independiente y simultánea a partir del dibenzotiofeno mediante dos procesos en paralelo. Esto pone en evidencia que la reacción procede mediante un mecanismo en el cual se involucran reacciones paralelas y consecutivas.
- III) El modelo de pseudoprimer orden ha sido ampliamente utilizado en la catálisis heterogénea para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [59-61]. En general, este modelo involucra la integración de la ecuación de velocidad de reacción (método integral), la cual ajusta muy bien los datos experimentales.
- IV) El mecanismo Langmuir-Hinshelwood también ha sido frecuentemente aplicado para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [58]. En general, este mecanismo involucra la naturaleza de la adsorción de los reactivos y productos en los sitios activos del catalizador, haciendo la correspondiente ecuación de velocidad sencilla o complicada. Existe un número de formas limitantes de esta expresión de velocidad, dependiendo sobre cuales especies se adsorben fuertemente o débilmente. Sin embargo, este modelo utiliza un considerable número de constantes, que aunque puede dar lugar a una expresión matemática que ajusta apropiadamente los datos experimentales, no significa necesariamente que el mecanismo supuesto es en verdad el más factible.
- V) Los productos generados en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno no inhiben la velocidad de la reacción [58]. Sin embargo, el H_2S producido en la reacción, sí la afecta. La reactividad

disminuye debido a que el H₂S satura las vacancias de azufre de los sitios activos del catalizador [62-64].

En esta tesis se utilizó el modelo de pseudoprimer orden para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores estudiados.

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno es una reacción dependiente de la temperatura [58,59]. Tal dependencia se observa en la ecuación de Arrhenius: $k = A \exp(-E/RT)$ en donde k es la constante de velocidad de reacción; A es el factor preexponencial; E es la energía de activación; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción k será distinto para diferentes temperaturas de reacción. En este trabajo no se evaluó el efecto de la temperatura en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno. Las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinaron a la temperatura comúnmente empleada en los procesos de hidrodesulfurización de 350 °C [1]. También, se descartaron las resistencias a la difusión (externas e internas) debido a que los catalizadores se evaluaron en forma de polvos, en constante agitación y el tamaño de sus poros es suficientemente grande para permitir el acceso de las moléculas de dibenzotiofeno dentro y fuera de los mismos.

Considerando el esquema (Figura 3.14) de reacción simplificado de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad global en dos partes, tal como se describe a continuación:

$$\begin{aligned} r_{DDS} &= k_1 C_{DBT} \\ r_{HYD} &= k_2 C_{DBT} \end{aligned}$$

En donde r_{DDS} y r_{HYD} son: la velocidad de desulfurización directa (DDS), es decir, hidrogenólisis para producir bifenilo y la velocidad de hidrogenación (HYD), es decir, producción de los dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados, respectivamente. k_1 y k_2 son las constantes de velocidad intrínsecas para las rutas de desulfurización directa e hidrogenación. C_{DBT} es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido. En consecuencia, la velocidad total, r_{TOTAL} , es la suma de las velocidades para la ruta de desulfurización directa (r_{DDS}) y la ruta de hidrogenación (r_{HYD}).

$$\begin{aligned} r_{TOTAL} &= r_{DDS} + r_{HYD} \\ r_{TOTAL} &= k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} \\ r_{TOTAL} &= (k_1 + k_2) C_{DBT} \end{aligned}$$

Tomando $k_{ap} = (k_1 + k_2)$

$$r_{TOTAL} = k_{ap} C_{DBT}$$

En donde k_{ap} es la constante de velocidad aparente y estrictamente es una constante de velocidad aparente total, debido a que involucra el efecto de la concentración de los reactivos, la dependencia de la temperatura y el efecto negativo del H_2S producido en la reacción, el cual no es eliminado del reactor. La ecuación anterior se puede expresar como:

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_{ap} C_{DBT}$$

Si la condición inicial es $C_{DBT} = (C_{DBT})_0$, la integración de la ecuación anterior da:

$$-\ln \frac{C_{DBT}}{(C_{DBT})_0} = k_{ap} t$$

Al graficar $-\ln[C_{DBT}/(C_{DBT})_0]$ contra t se comprueba la linealidad concentración-tiempo y el valor de la pendiente corresponde a la constante de velocidad de reacción. Este procedimiento se aplica para obtener la constante de velocidad de todos los catalizadores (anexo E).

Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización físico-química de soportes y catalizadores.

3.1 Soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15.

3.1.1 Fisorción de Nitrógeno a 77 K.

La Figura 3.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15. Todos los materiales exhiben isothermas de tipo IV con una curva de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [18]. Estas isothermas son características de los materiales mesoporosos que contienen poros cilíndricos de tamaño y forma regulares. Las isothermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.6 < P/P_0 < 0.8$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes. Las curvas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes son similares a las reportadas en la literatura para el material mesoporoso SBA-15 [13,55,65-69].

La Figura 3.2 muestra las distribuciones de tamaño de poro calculadas por el método BJH de los soportes puro y modificados con titanio. Todas las muestras presentan una distribución uniforme en el diámetro de poro centrado aproximadamente en 60 Å. Estos resultados sugieren que la modificación del soporte con diferentes cantidades de titanio no destruye la estructura hexagonal de la SBA-15.

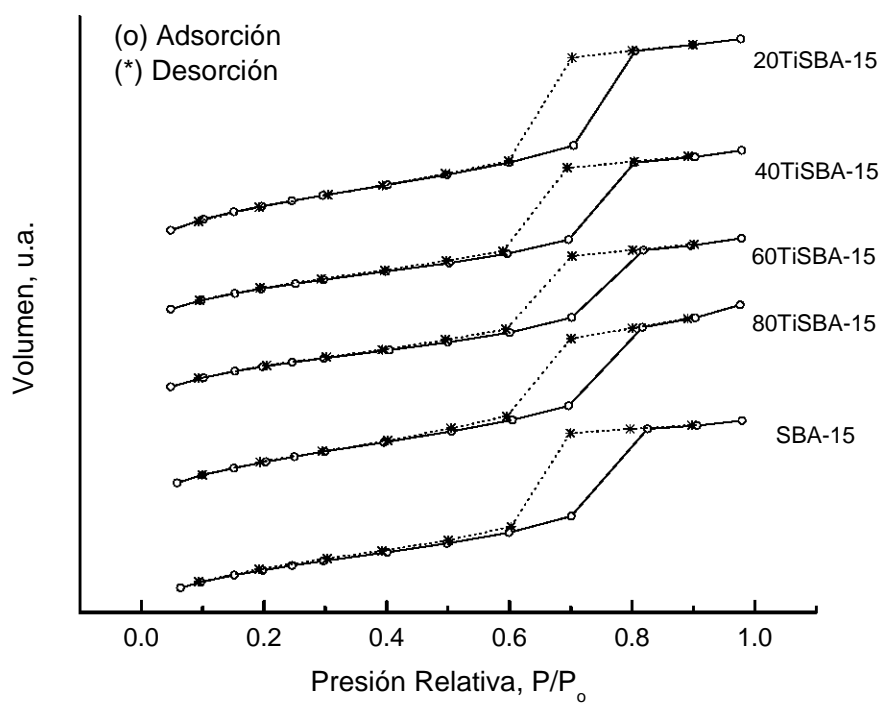


Figura 3.1 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los soportes.

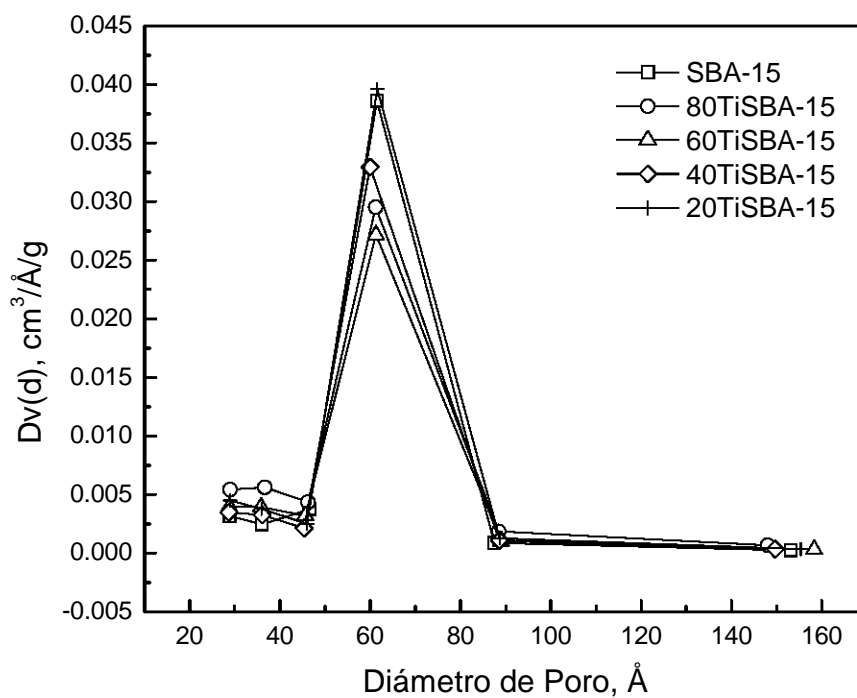


Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro BJH de los soportes (utilizando curvas de desorción).

Un resumen de las áreas superficiales específicas y de los volúmenes de poro promedio de los soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15 se presenta en la Tabla 3.1. En las muestras 60TiSBA-15 y 40TiSBA-15 se observa una disminución tanto en el área superficial específica como en el volumen de poro promedio que se puede atribuir a la disminución de la mesoporosidad textural de estas muestras.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes.

SOPORTE	ÁREA SUPERFICIAL m²/g	VOLUMEN DE PORO cm³/g
SBA-15	932.6	1.054
80TiSBA-15	940.8	1.086
60TiSBA-15	814.8	0.907
40TiSBA-15	866.1	0.9748
20TiSBA-15	976.6	1.143

3.1.2 Difracción de Rayos X.

La Figura 3.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de los soportes puro y modificados con titanio. A bajos ángulos todos los patrones presentan una primera reflexión muy intensa seguida por reflexiones de más baja intensidad en 2θ de 0.5° a 2° que corresponden de acuerdo a la literatura a las reflexiones (100), (110) y (200), asociadas con la simetría hexagonal (honeycomb-like) [13,55,65-69]. La presencia de titanio provoca un desplazamiento muy ligero del pico de mayor intensidad ($hkl=100$) a ángulos mayores en 2θ de 0.85° a 0.95° ocasionando una pequeña disminución de los espacios d_{100} y del espesor de pared de poro de los materiales (Ti)SBA-15. Los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos sugieren que la estructura mesoporosa de la SBA-15 permanece prácticamente intacta con la presencia de titanio. Los difractogramas de los soportes a altos ángulos ($10 < 2\theta < 80$) muestran una banda amplia centrada aproximadamente en $2\theta = 24^\circ$ característica de la sílice amorfa (SiO_2). No se observa ninguna reflexión característica de la estructura tipo anatasa asociada con un depósito de partículas grandes de TiO_2 .

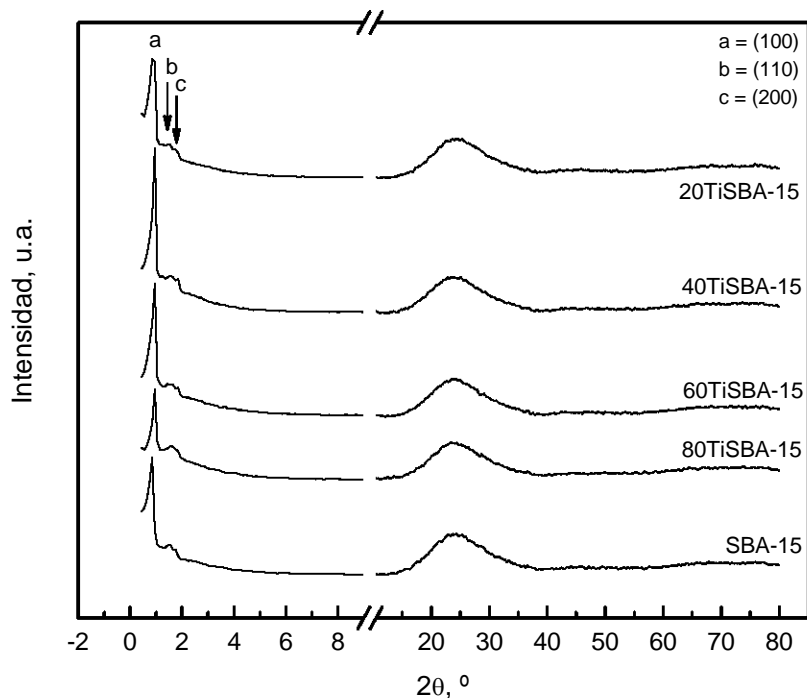


Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos X de los soportes.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Las Figuras 3.4 (a-c), muestran las imágenes de los soportes SBA-15, 60TiSBA-15 y 20TiSBA-15 respectivamente. En ellas se observan imágenes típicas de un arreglo hexagonal de poros uniformes del material SBA-15 ensamblado a partir de un copolímero anfifílico de tres bloques (Pluronic P123) como agente director de la estructura [13,55,65-69]. Las muestras modificadas con titanio 60TiSBA-15 y 20TiSBA-15 preservan la estructura hexagonal de poros. La imagen de la muestra 20TiSBA-15 (relación atómica Si/Ti de 20) revela la presencia de nanopartículas de óxido de titanio dispersas en el interior de los mesoporos de la SBA-15 [70].

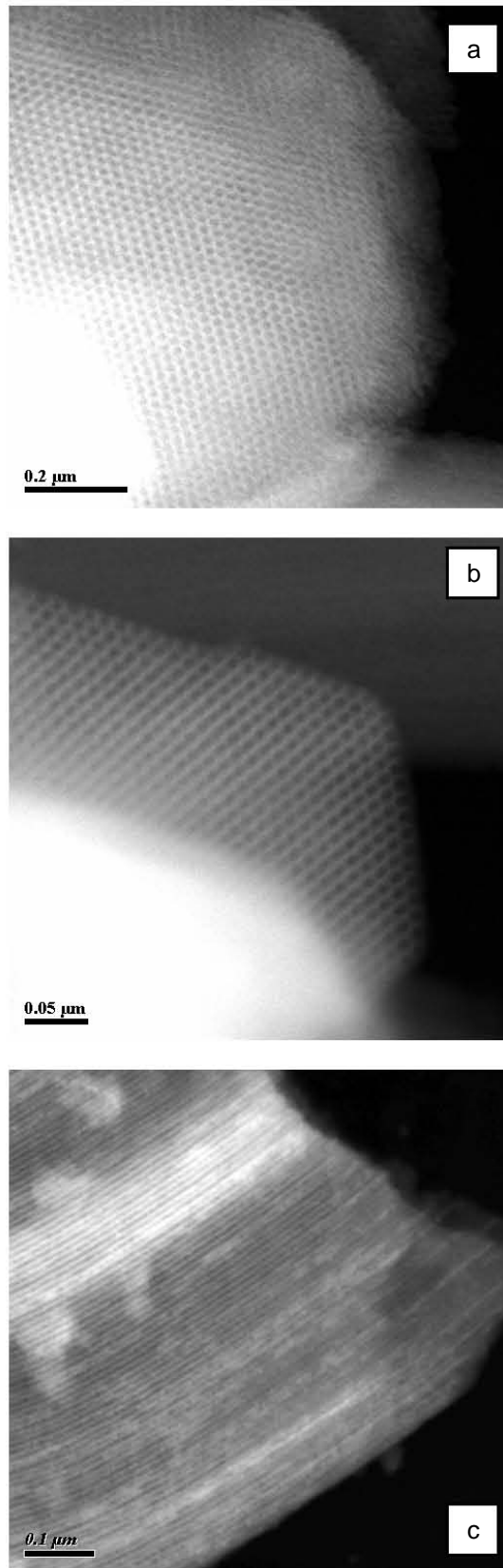


Figura 3.4 Imágenes de los soportes SBA-15 (a), 60TiSBA-15 (b), 20TiSBA-15 (c).

3.1.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.

La Figura 3.5 muestra los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible de los soportes puro y modificados con titanio. Los soportes 80TiSBA-15, 60TiSBA-15 y 40-TiSBA-15 presentan un espectro muy similar, exhibiendo una fuerte banda alrededor de 210 nm. De acuerdo a la literatura [69,71-73] la transición de transferencia de carga alrededor de (210-220) nm caracteriza especies aisladas de titanio en coordinación tetraédrica. Esto indica que el titanio se integró en la red de sílice de los materiales (Ti)SBA-15 formando el enlace Si-O-Ti. El espectro de la muestra con mayor carga de titanio 20TiSBA-15 que corresponde a la relación atómica Si/Ti de 20, muestra la misma banda principal alrededor de 210 nm y otra muy débil alrededor de (300-325) nm centrada en 310 nm, la cual se asigna a nanopartículas de TiO_2 anatasa [69,74-76]. Estos resultados indican que se forman pequeñas cantidades de pequeños cúmulos (clusters) de TiO_2 anatasa en la muestra 20TiSBA-15. La ausencia de absorciones alrededor de (360-370) nm en las muestras nos indica que no se formaron grandes cúmulos de anatasa durante la incorporación de titanio [69,74-76].

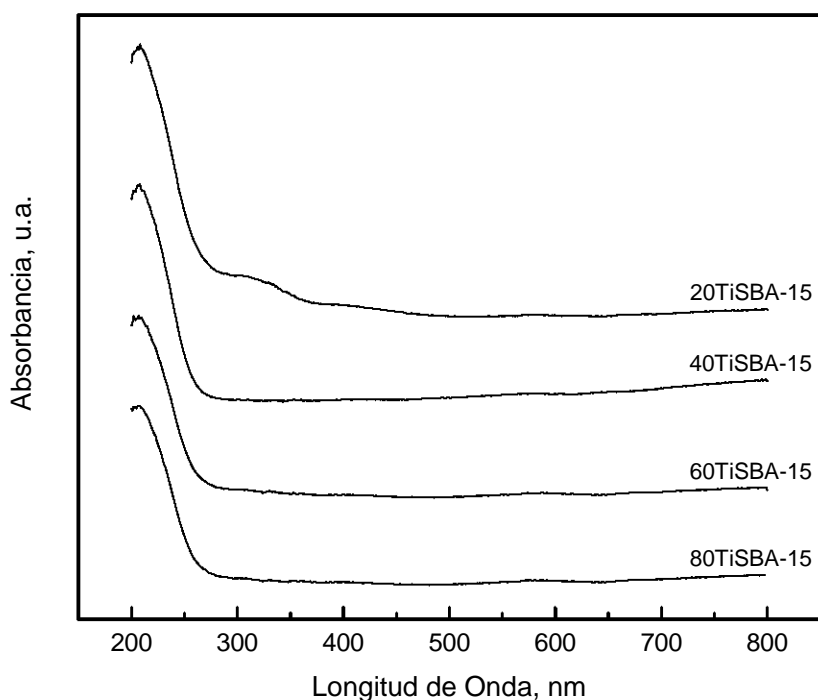


Figura 3.5 Espectros de reflectancia difusa uv-vis de los soportes.

3.1.5 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada.

Los resultados de las mediciones de la acidez superficial de los soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15 se muestran en la Figura 3.6. Los perfiles de desorción de la muestra libre de titanio (SBA-15) y de las muestras con relaciones molares Si/Ti de 40 y 20, presentan un pico con un máximo alrededor de 163 °C, que indica la presencia de sitios ácidos débiles en estos soportes (una interacción débil entre el amoníaco y los soportes). Todas las muestras que contienen titanio, presentan grandes cantidades de sitios ácidos de fuerza media (temperatura de desorción de NH₃ entre 227 °C y 527 °C) y una cantidad apreciable de sitios ácidos fuertes (temperatura de desorción de NH₃ arriba de 527 °C) [77,78]. Se debe hacer notar, que la muestra SBA-15 presenta la más alta cantidad de sitios ácidos fuertes entre todos los soportes, seguido por la muestra con el contenido más alto de titanio (20TiSBA-15). Los perfiles de desorción indican que la presencia de titanio y su contenido en la SBA-15, promueve la formación de sitios ácidos de fuerza media. Se espera que estas nuevas propiedades de acidez superficial en los materiales (Ti)SBA-15, modifique el grado de interacción entre estos soportes y los metales activos de cobalto y molibdeno en los catalizadores preparados.

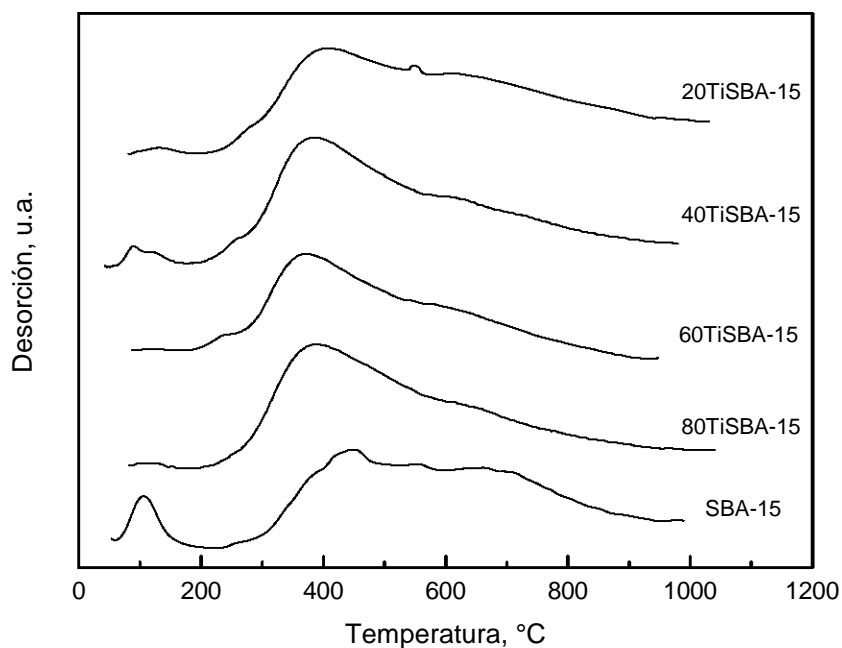


Figura 3.6 Perfiles de desorción de amoníaco de los soportes.

3.2 Catalizadores Co-Mo/SBA-15 y CoMo/(Ti)SBA-15.

3.2.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores bimetálicos (Figura 3.7), son de tipo IV y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC pertenecen a sistemas mesoporosos [18]. Las curvas de histéresis de los catalizadores (tipo H2) son características de un efecto de percolación causado por pequeñas partículas de los óxidos metálicos que se encuentran depositadas dentro de los poros, formando poros de tipo cuello de botella (ink-bottle) [47,79].

La Figura 3.8 muestra las distribuciones de tamaño de poro calculadas por el método BJH de los catalizadores bimetálicos. La introducción de los óxidos metálicos resulta en un ensanchamiento de la distribución de tamaño de poro de los catalizadores con respecto a la de los soportes. La tendencia a la aparición de diámetros de poro menores en los catalizadores refleja la formación de partículas de los óxidos metálicos dentro de los poros, formando poros tipo cuello de botella tal y como lo indicaron las curvas de histéresis. Se ve claramente que una proporción importante de tamaños de poro corresponde con el diámetro de poro de los soportes (6 nm), que sería el cuerpo de las botellas (sin deposición de partículas de los óxidos metálicos). La otra proporción de los tamaños de poro corresponde a diámetros de poro de menor tamaño (aproximadamente de 5 nm), que sería el cuello de las botellas (donde están depositadas las partículas de los óxidos metálicos).

Los catalizadores Co-Mo-Cl/SBA-15 y Co-Mo-AC/SBA-15 presentan una distribución de tamaño de poro bimodal. La isoterma de estos materiales presenta una curva de histéresis diferente a los demás catalizadores. Ambos catalizadores muestran el primer tamaño de poro en 3.6 nm y el segundo en 6 nm. En el catalizador preparado por co-impregnación, Co-Mo-Cl/SBA-15, el primer tamaño de poro en 3.6 nm es el que predomina, sucede lo contrario para el catalizador con alta carga metálica, Co-Mo-AC/SBA-15. Estos resultados probablemente indiquen que en el catalizador preparado por co-impregnación, las partículas de los óxidos metálicos se hayan distribuido uniformemente en el interior de los poros de la SBA-15, formando poros tipo cuello de botella. Por el contrario, en el catalizador con alta carga metálica, las partículas de los óxidos metálicos probablemente estén bloqueando cierta proporción de poros, aunque una parte importante está formando poros tipo cuello de botella. Estos resultados se corroborarán más adelante cuando se discutan los resultados de las áreas superficiales. Este resultado indica que la secuencia de adición de las fases activas y la alta carga metálica, tienen un fuerte impacto en las propiedades estructurales del soporte que se verá reflejado en sus propiedades catalíticas (más adelante).

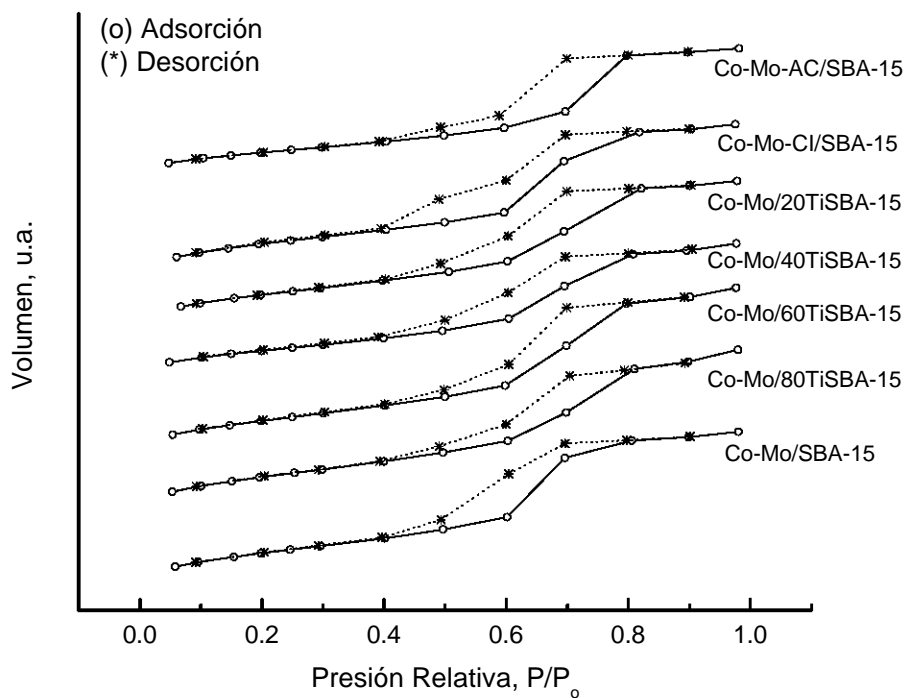


Figura 3.7 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores.

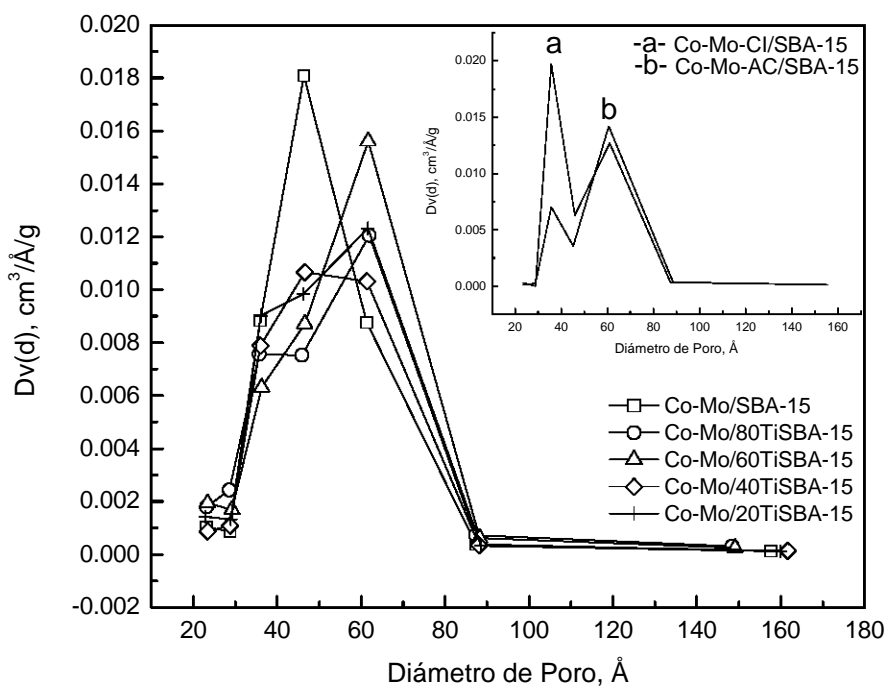


Figura 3.8 Distribución de tamaño de poro BJH de los catalizadores (utilizando curvas de desorción).

El área superficial específica y el diámetro de poro promedio disminuyen significativamente después de la impregnación de los óxidos metálicos (Tabla 3.2). Esta disminución está relacionada con la formación de partículas de las especies soportadas, que en algunas ocasiones bloquean los poros de la SBA-15 y no al colapso de la estructura hexagonal del soporte. En el caso del catalizador con alta carga metálica (Co-Mo-AC/SBA-15), la disminución en el área superficial y el volumen de poro es mayor y se puede relacionar con la formación de grandes partículas de los óxidos de cobalto y molibdeno, que producen un bloqueo mayor en los poros de la SBA-15. El catalizador Co-Mo-Cl/SBA-15 presenta la más alta área superficial específica lo que puede atribuirse a una distribución más uniforme de las partículas de los óxidos metálicos.

Los resultados anteriores muestran ciertos cambios en las propiedades superficiales de los catalizadores pero sugieren que la introducción de las especies de cobalto y molibdeno no destruyen la estructura hexagonal del soporte mesoporoso.

Tabla 3.2 Propiedades texturales de los catalizadores.

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL m²/g	VOLUMEN DE PORO Cm³/g
Co-Mo/SBA-15	377.1	0.5092
Co-Mo/80TiSBA-15	379.7	0.5267
Co-Mo/60TiSBA-15	373.5	0.5414
Co-Mo/40TiSBA-15	314.1	0.4427
Co-Mo/20TiSBA-15	377.7	0.4900
Co-Mo-Cl/SBA-15	424.4	0.5284
Co-Mo-AC/SBA-15	265.2	0.4120

3.2.2 Difracción de Rayos X.

La Figura 3.9 muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores. Todas las muestras presentan a bajos ángulos las difracciones asociadas con la estructura de poro hexagonal en 2θ de 0.5° a 2° denominadas: (100), (110) y (200). Esto indica que la estructura de la SBA-15 no sufre cambios importantes después de la deposición de los óxidos de cobalto y molibdeno. En ángulos mayores ($10 < 2\theta < 80$), todos los catalizadores bimetálicos presentan un pico de baja intensidad sobre el comportamiento amorfo de la sílice centrado en $2\theta = 26.5^\circ$. Este pico se asigna a cristalitas de beta-molibdato de cobalto (β -CoMoO₄, PDF # 21-0868, JCPDS-ICDD) que se formaron debido a la introducción de los óxidos de cobalto y molibdeno [80]. La baja intensidad de este pico indica que la mayoría de las especies soportadas están altamente dispersas en la superficie de los soportes (SBA-15 y (Ti)SBA-15). El pico localizado en $2\theta = 26.5^\circ$ es muy débil para el catalizador CoMo/20TiSBA-15, lo cual sugiere una muy alta dispersión de las especies soportadas. La muestra preparada con alta carga metálica (Co-Mo-AC/SBA-15) presenta la mayor intensidad en el pico asignado a la fase β -CoMoO₄, lo que sugiere la presencia de cristalitas de β -CoMoO₄ de mayor tamaño. Sin embargo, la alta intensidad de las reflexiones asociadas con la simetría hexagonal a bajos ángulos para esta muestra, indican que la estructura hexagonal del material mesoporoso se conservó aún con la alta carga metálica. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras Co/SBA-15 y Mo/SBA-15, presentan las reflexiones características de las especies de Co₃O₄ (PDF # 42-1467, JCPDS-ICDD) y MoO₃ (PDF # 35-0609, JCPDS-ICDD) respectivamente [53,81]. Se observa en dichos patrones, que las reflexiones son débiles, lo que indica que tanto el Co₃O₄ como el MoO₃ se encuentran bien dispersos en la superficie de la SBA-15. Los catalizadores bimetálicos no muestran en sus patrones reflexiones que correspondan al Co₃O₄ o al MoO₃, indicando que se ha formado una nueva fase cristalina en los catalizadores bimetálicos, los cristalitas de la fase β -CoMoO₄.

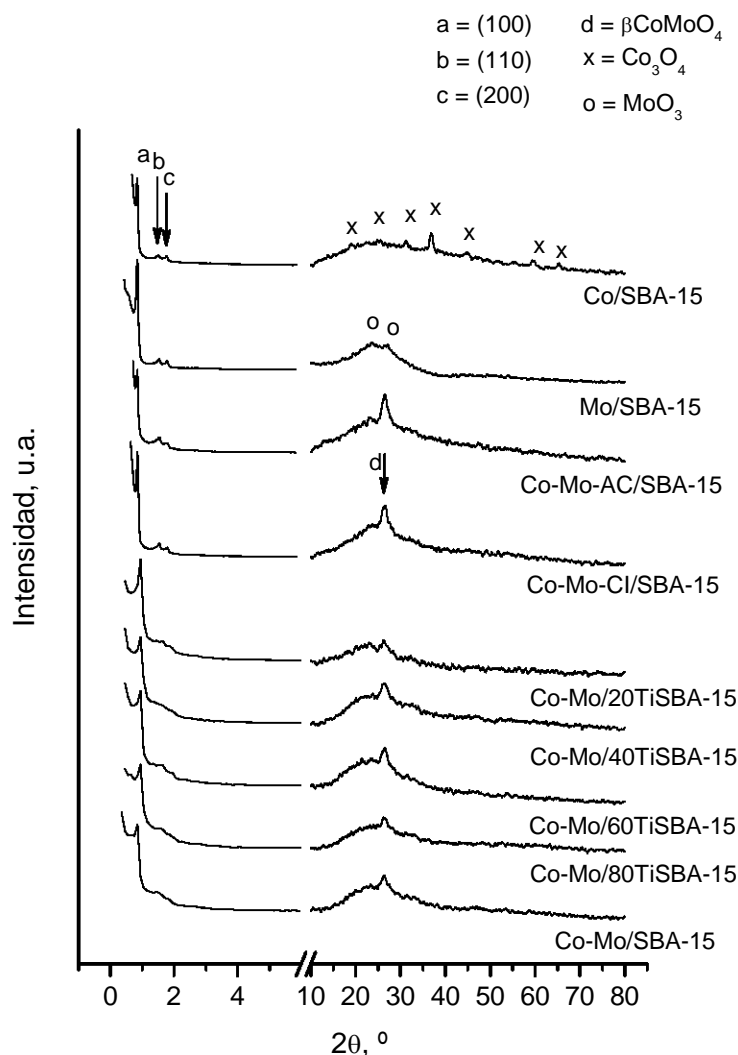


Figura 3.9 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Las imágenes de los catalizadores Co-Mo/SBA-15, Co-Mo/60TiSBA-15 y Co-Mo/20TiSBA-15 se presentan en las Figuras 3.10 (a-c) respectivamente. Las imágenes muestran que la estructura de poro hexagonal se conservó después de la impregnación de los óxidos metálicos. También se infiere que ocurrió una buena dispersión de los óxidos de cobalto y molibdeno depositados en el interior de los poros, ya que no se observan cúmulos de las especies soportadas. Es posible que parte de estos óxidos estén dispersos en la superficie externa de la SBA-15. La Figura 3.10c que corresponde a la imagen del catalizador Co-Mo/20TiSBA-15 revela la presencia de nanopartículas de óxido de titanio dentro de los poros de la SBA-15 [70], pero no es posible determinar si existen óxidos de cobalto y molibdeno localizados en la superficie del TiO_2 .

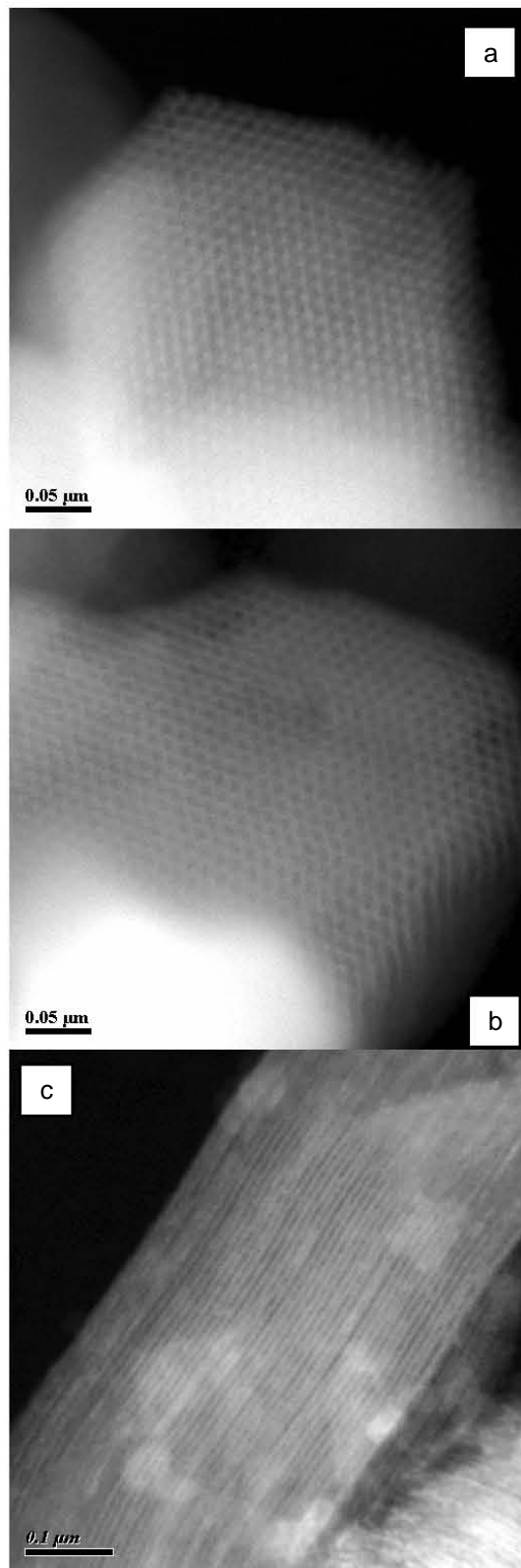


Figura 3.10 Imágenes de los catalizadores Co-Mo/SBA-15 (a), Co-Mo/60TiSBA-15 (b) y Co-Mo/20TiSBA-15 (c).

3.2.4 Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.

En la Figura 3.11 se muestran los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible de los catalizadores. Todos los espectros exhiben una fuerte banda alrededor de 327 nm la cual se ha asignado a la transición de transferencia de carga ligante-metal (LMCT) $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$, en donde los iones de Mo^{6+} se encuentran en coordinación octaédrica [82,83]. Las muestras Co-Mo/40TiSBA-15 y Co-Mo/60TiSBA-15 presentan un pequeño hombro centrado en 250 nm, el cual se asigna a la transición de transferencia de carga de los ligandos de O^{2-} a iones de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica [82,83]. Estos resultados indican que las especies dominantes presentes en las muestras son iones de Mo^{6+} en coordinación octaédrica. En la parte visible todos los espectros de los catalizadores bimetálicos tienen una banda ancha en la región de (500-650) nm, la cual se asocia a las transiciones $d-d$ de especies de cobalto en coordinación octaédrica [84,85]. Se observa en todos los catalizadores (excepto en la muestra Mo/SBA-15) un hombro alrededor de 425 nm que se ha asignado a especies de Co^{2+} en coordinación octaédrica [86,87]. La parte visible de los espectros de los catalizadores bimetálicos de este trabajo es muy similar al espectro de la fase $CoMoO_4$ del trabajo de Herrera y colaboradores, en donde el cobalto se encuentra en un ambiente octaédrico [88]. La muestra con alta carga metálica (Co-Mo-AC/SBA-15) muestra una débil banda en 680 nm, la cual se asigna a especies de Co_3O_4 [89]. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la mayoría del cobalto presente en las muestras (excepto Mo/SBA-15) se encuentra interaccionando con el molibdeno. Tal y como lo indican los resultados de difracción de rayos X.

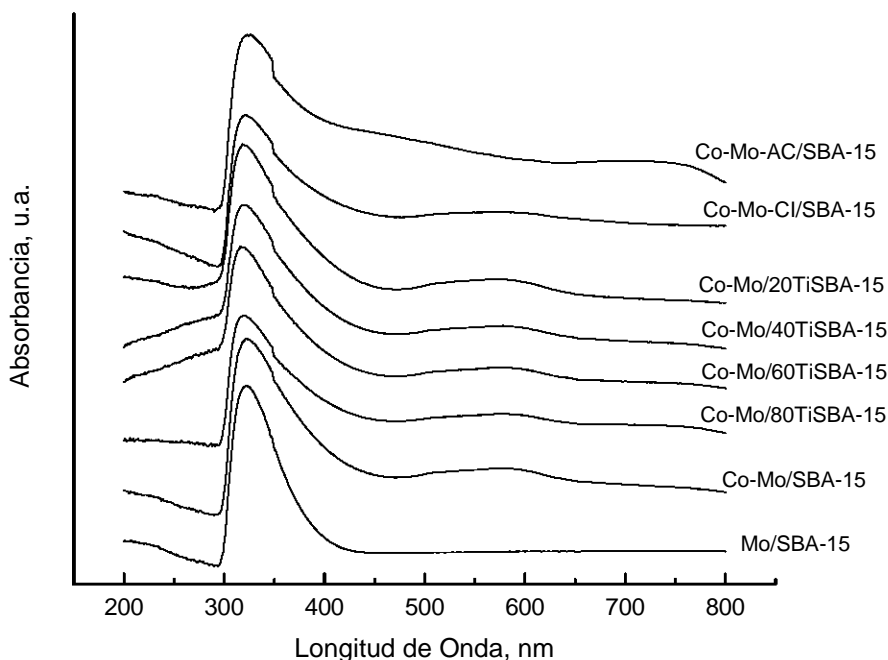


Figura 3.11 Espectros de reflectancia difusa uv-vis de los catalizadores.

3.2.5 Reducción a Temperatura Programada.

Los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos se muestran en la Figura 3.12. Todas las muestras presentan un pico de reducción en un intervalo de temperaturas entre (526 y 545) °C, el cual se observa bien definido e intenso. La segunda reducción se observa en el intervalo de temperaturas entre (550 y 850) °C, en forma de una banda amplia y con menor intensidad. El catalizador Co-Mo/20TiSBA-15 presenta el primer pico de reducción a más baja temperatura (526 °C), lo que indica una alta dispersión de las especies metálicas en la superficie del soporte.

Para determinar si existen interacciones metal-soporte e interacciones cobalto-molibdeno en los catalizadores bimetalicos, se realizaron comparaciones con otros trabajos.

De acuerdo con lo reportado en la literatura [90-94], el perfil de reducción del compuesto Co_2O_3 presenta dos picos de consumo de hidrógeno a 280 °C y 365 °C, que se atribuyen a la reducción de Co_2O_3 a CoO y CoO a Co respectivamente ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$). Así mismo, el compuesto MoO_3 se reduce en dos pasos que ocurren a 730 °C y 861 °C, que corresponden a las reducciones de MoO_3 a MoO_2 y MoO_2 a Mo respectivamente ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$). En el caso de ausencia de interacciones metal-soporte se podría esperar que las reducciones de los catalizadores bimetalicos estuvieran cerca de las reducciones de sus respectivos componentes en bulto (Co_2O_3 y MoO_3), pero no es así, lo que indica que existe cierta interacción metal-soporte en los catalizadores bimetalicos.

En otros estudios [89,95,96], el perfil de reducción de un catalizador monometálico de cobalto soportado, Co/SiO_2 , muestra dos picos de reducción a 360 °C y 445 °C, los cuales se asignan a la reducción de especies de óxido de cobalto ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$). La reducción de un catalizador monometálico de molibdeno soportado, Mo/SiO_2 , también muestra dos picos aproximadamente en 580 °C y 655 °C, que se atribuyen a la reducción de las especies de óxido de molibdeno ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$). Los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos indican que la mayoría de las especies de cobalto, están interaccionando con las especies de molibdeno. Es claro que la mayoría del cobalto en el catalizador monometálico Co/SiO_2 , se reduce abajo de 500 °C, mientras que por debajo de esa temperatura no se lleva a cabo ninguna reducción en los catalizadores bimetalicos. Se ha reportado en dicha literatura que la reducción de las especies soportadas de cobalto-molibdeno en interacción ocurre a temperaturas similares a las de reducción del molibdeno soportado (Mo/SiO_2). Los autores comentan que la reducción de las especies de cobalto-molibdeno en interacción, se realiza a temperaturas mayores porque los iones de Mo^{6+} inhiben la reducción de las especies de cobalto, polarizando el enlace Co-O, haciéndolo más iónico y por lo tanto más difícil de reducir.

La banda débil a 360 °C que presenta el catalizador de alta carga (Co-Mo-AC/SBA-15) se atribuye a la reducción de especies segregadas de óxido de cobalto [89,95,96]. En base a los resultados anteriores se sugiere que los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos corresponden a la reducción de especies presentes de cobalto-molibdeno en interacción.

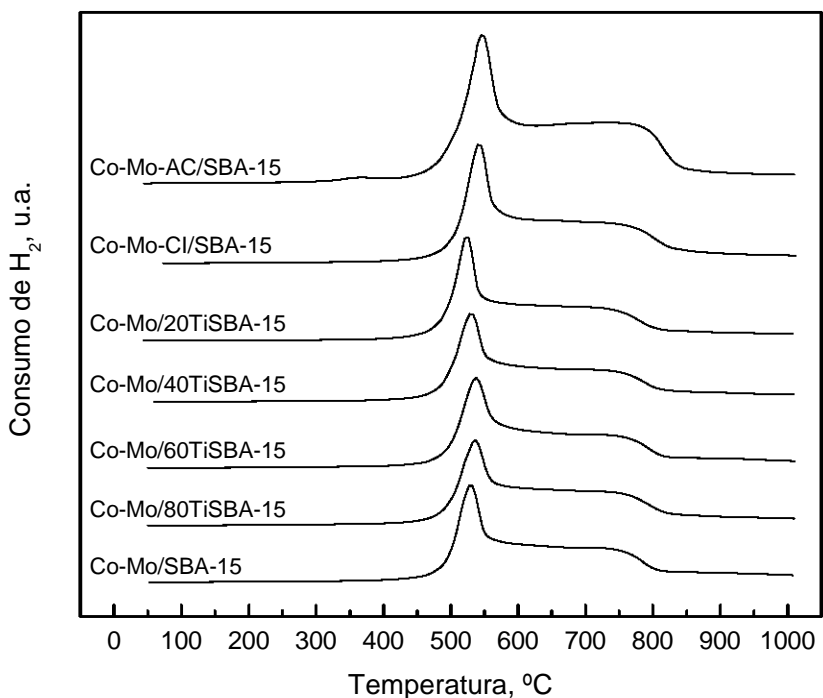


Figura 3.12 Perfiles de reducción de los catalizadores.

3.2.6 Micro-Raman.

Los espectros de Raman de los catalizadores se muestran en la Figura 3.13. Todos los catalizadores bimetalicos presentan un pico principal en 951 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento simétrico del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ (grupo terminal) de especies de cúmulos de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [80,88,89,97-100]. Los hombros en $(850\text{ y }960)\text{ cm}^{-1}$ se asignan al estiramiento antisimétrico del enlace tipo puente $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ y al estiramiento antisimétrico del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ respectivamente de especies de cúmulos de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [80,88,89,97-100]. La banda alrededor de 360 cm^{-1} se atribuye a la deformación del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ de especies de molibdeno en coordinación octaédrica como son hepta y octamolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) [80,97,99]. Se cree que tales especies de óxido de molibdeno interactúan con el soporte débilmente, resultando en una alta reducibilidad y actividad en la reacción de hidrodesulfurización [99,100]. Las bandas débiles en $(350, 880\text{ y }930)\text{ cm}^{-1}$, que presentan los catalizadores bimetalicos, son características de la vibración de estiramiento del enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Co}$ presente en las especies CoMoO_4 [80,88,89,98,101]. Un pequeño hombro en 914 cm^{-1} se atribuye a especies de molibdeno en coordinación tetraédrica (MoO_4^{2-}), que constituyen las especies inactivas en la hidrodesulfurización [98,100]. Otras bandas en 668 cm^{-1} (muy débil excepto para $\text{Co-Mo}/80\text{TiSBA-15}$) y 820 cm^{-1} se observan en todos los

catalizadores bimetálicos y se han asignado al estiramiento antisimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo de especies de MoO_3 ortorrómbico [99,100,102].

Los catalizadores Co-Mo-AC/SBA-15 y Co/SBA-15, muestran cuatro bandas situadas en (477, 525, 621 y 681) cm^{-1} , que se atribuyen a especies segregadas de Co_3O_4 [88,89]. Los catalizadores Co-Mo-Cl/SBA-15 y Co-Mo-AC/SBA-15 presentan un hombro en 998 cm^{-1} , que se ha asignado a MoO_3 ortorrómbico [102]. El catalizador monometálico Mo/SBA-15 presenta especies de molibdeno $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en (360, 850, 951 y 960) cm^{-1} , especies de molibdeno MoO_4^{2-} en 914 cm^{-1} , MoO_3 ortorrómbico en (668, 820 y 998) cm^{-1} y una banda en 890 cm^{-1} que se atribuye a especies de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [103].

Los resultados anteriores demuestran que las especies dominantes en la superficie de todos los catalizadores bimetálicos (excepto Co-Mo-AC/SBA-15), son especies de óxido de molibdeno coordinadas octaédricamente como son $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Se puede concluir que la presencia de estas especies indica la formación de una fase de molibdeno bien dispersa en la superficie de la SBA-15 que muy probablemente se manifestará en un incremento en la actividad catalítica.

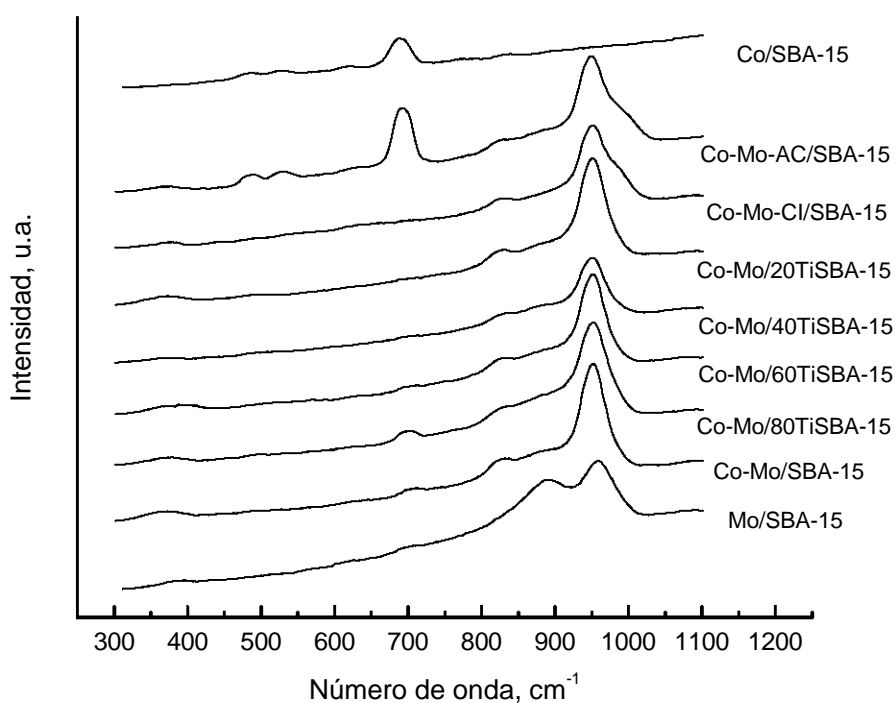


Figura 3.13 Espectros de micro-raman de los catalizadores.

3.2.7 Actividad, Selectividad y Estabilidad Catalíticas.

Se utilizó la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) para evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores sulfurados de Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15. Los productos de reacción identificados por cromatografía de gases para todos los catalizadores bimetalicos fueron: bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB). No se identificaron productos de hidrocraqueo tales como benceno y ciclohexano. El esquema de reacción basado en los resultados obtenidos se muestra en la Figura 3.14.

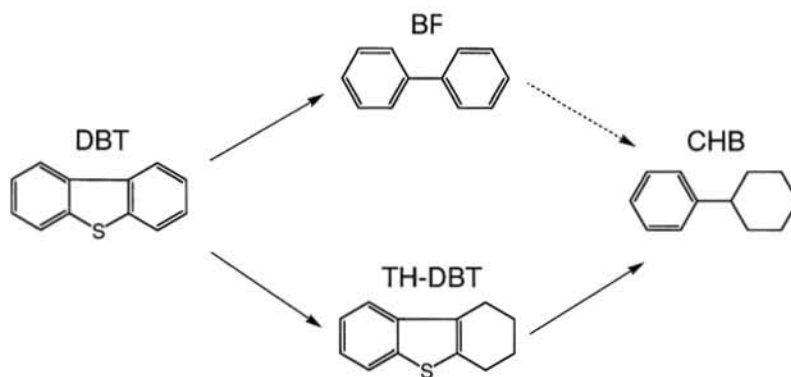


Figura 3.14 Esquema de reacción simplificado de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se llevó a cabo a través de dos rutas diferentes:

- Desulfurización directa (DDS), conduciendo a la formación de bifenilo.
- Hidrogenación (HYD), para formar tetrahidrodibenzotiofeno, seguido de su desulfurización a ciclohexilbenceno.

Se puede ver en el esquema de reacción que el ciclohexilbenceno se forma tanto por la desulfurización del tetrahidrodibenzotiofeno (rápida) como por la hidrogenación del bifenilo (lenta), pero principalmente el ciclohexilbenceno se forma por la desulfurización del tetrahidrodibenzotiofeno. Los perfiles de formación de los productos de reacción corroboran estos resultados (Anexo F).

En la Tabla 3.3 se muestra un resumen de la conversión total de dibenzotiofeno y de la distribución de productos después de cinco horas de reacción para todos los catalizadores bimetalicos. Con el propósito de comparación, también se incluyen los resultados obtenidos con un catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃. La Figura 3.15 muestra la misma distribución de productos en una gráfica de barras.

Para todos los catalizadores, incluyendo el comercial, el producto principal fue bifenilo, lo que indica el alto poder de desulfurización de los catalizadores, etapa que se lleva a cabo mediante la reacción de hidrogenólisis del enlace C-S

(presente en la molécula de dibenzotiofeno) y que representa la ruta de desulfurización directa del dibenzotiofeno. En segundo lugar se obtuvo una cantidad importante de ciclohexilbenceno, que se forma preferentemente por la desulfurización del tetrahidrodibenzotiofeno. Finalmente, todos los catalizadores mostraron una pequeña cantidad de tetrahidrodibenzotiofeno, lo que indica su bajo poder hidrogenante, etapa que se lleva a cabo mediante la hidrogenación directa de uno de los anillos bencénicos del dibenzotiofeno. Los catalizadores Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-Cl/SBA-15 resultaron ser los más activos.

Tabla 3.3 Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

Catalizador	% en peso				Conversión % en peso	k_{ap} mol DBT/gCat.s
	DBT	BF	THDBT	CHB		
Co-Mo/SBA-15	46.27	40.49	2.15	11.09	53.73	1.6191 e-06
Co-Mo/80TiSBA-15	51.51	34.65	2.97	10.86	48.49	1.2387 e-06
Co-Mo/60TiSBA-15	36.33	52.08	1.58	10.00	63.67	2.0810 e-06
Co-Mo/40TiSBA-15	43.73	44.86	1.67	9.74	56.27	1.6077 e-06
Co-Mo/20TiSBA-15	33.77	50.57	1.27	14.40	66.23	2.1395 e-06
Co-Mo-Cl/SBA-15	35.45	51.28	1.43	11.84	64.55	2.1502 e-06
Co-Mo-AC/SBA-15	52.82	35.41	2.35	9.43	47.18	1.3260 e-06
Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	46.43	34.98	3.38	15.21	53.57	1.6481 e-06

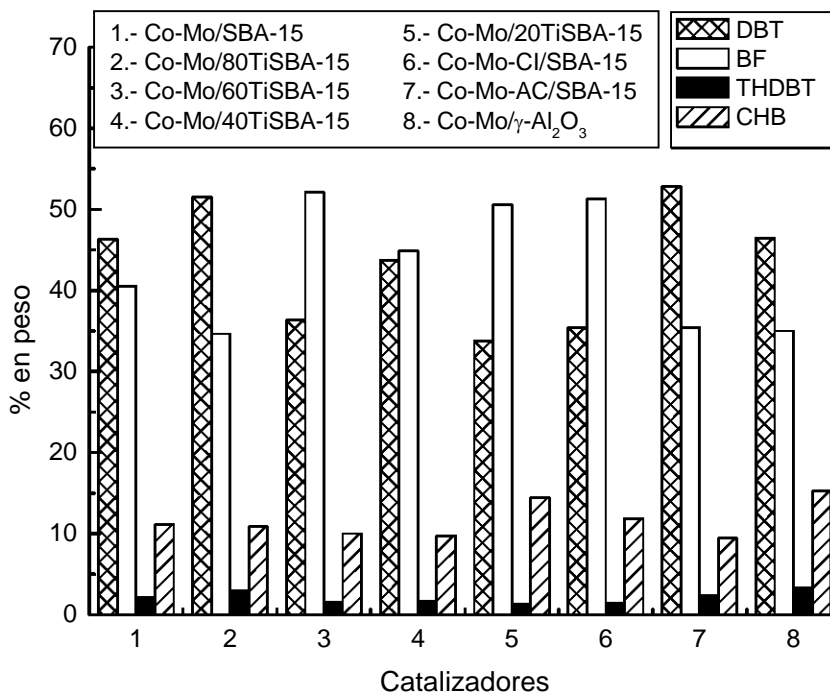


Figura 3.15 Distribución de reactivo y productos en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

En la Tabla 3.4 se observa una relación de las constantes de velocidad aparentes de todos los catalizadores con respecto a la constante del catalizador libre de titanio Co-Mo/SBA-15. Se tomó el valor de la constante de velocidad de reacción como una medida de la actividad catalítica.

Tabla 3.4 Comparación de las constantes de velocidad entre los catalizadores bimetálicos.

i	$\frac{k_{ap,i}}{k_{ap, Co-Mo/SBA-15}}$
Co-Mo/80TiSBA-15	0.77
Co-Mo/60TiSBA-15	1.29
Co-Mo/40TiSBA-15	0.99
Co-Mo/20TiSBA-15	1.32
Co-Mo-Cl/SBA-15	1.32
Co-Mo-AC/SBA-15	0.81
Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	1.01

Los catalizadores Co-Mo/SBA-15, Co-Mo/40TiSBA-15 y Co-Mo/ γ -Al₂O₃, presentaron actividades muy similares. Los resultados de micro-raman mostraron una menor proporción de especies de molibdeno en coordinación octaédrica en la muestra Co-Mo/40TiSBA-15 entre todos los catalizadores. Esto puede explicar el comportamiento de dicho catalizador. Las mayores actividades se obtuvieron con los catalizadores Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-Cl/SBA-15, que fueron aproximadamente 32 % más activos que un catalizador libre de titanio y un catalizador comercial. Los resultados de reducción a temperatura programada y micro-raman permiten atribuir la alta actividad de los catalizadores Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-Cl/SBA-15, a la presencia de óxidos de molibdeno en coordinación octaédrica como especies superficiales dominantes y que corresponden a los cúmulos Mo₇O₂₄⁶⁻ y Mo₈O₂₆⁴⁻. Estas especies superficiales de molibdeno interactúan débilmente con el soporte, dando como resultado una alta dispersión de las mismas en la superficie del soporte, lo que a su vez se ve reflejado en una alta reducibilidad de estas especies y en consecuencia en una alta actividad catalítica. Por el contrario, los resultados de difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y micro-raman de los catalizadores con actividades más bajas Co-Mo/80TiSBA-15 y Co-Mo-AC/SBA-15 (23 % y 19 % menos activos respectivamente), presentaron la formación de: especies segregadas de Co₃O₄ (inactivas en hidrodesulfurización), una mayor cantidad de MoO₃ ortorrómbico y cristalitos de β -CoMoO₄ de mayor tamaño, que interactúan más fuertemente con el soporte provocando un menor grado de reducibilidad de las especies soportadas y a su vez, una menor actividad catalítica.

La Figura 3.16 presenta una comparación de las selectividades hacia los productos bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidroindolizina de todos los catalizadores determinadas al 40 % en peso de conversión de dibenzotiofeno. La ruta predominante para la eliminación del azufre es la ruta de desulfurización directa del dibenzotiofeno debido a la alta selectividad hacia bifenilo. Los catalizadores más activos Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-Cl/SBA-15 fueron más selectivos hacia bifenilo y menos selectivos hacia tetrahidroindolizina. Por otra parte, el catalizador comercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃, resultó ser el menos selectivo hacia bifenilo y más selectivo hacia ciclohexilbenceno y tetrahidroindolizina entre todas las muestras, demostrando tener un carácter más hidrogenante que los catalizadores soportados en SBA-15 y (Ti)SBA-15.

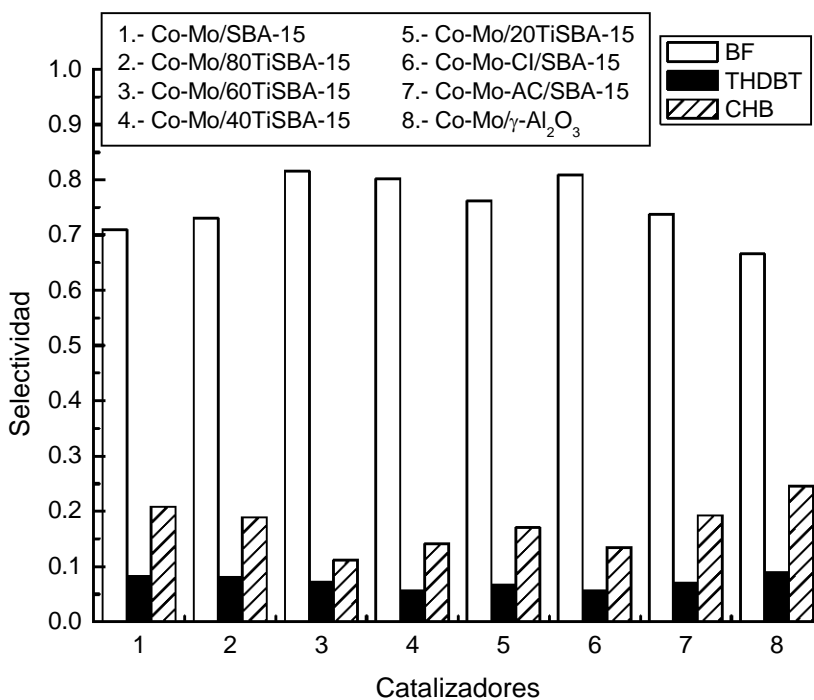


Figura 3.16 Selectividades hacia bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidroindolizina de los catalizadores.

En la Figura 3.17 se observa el perfil de formación de los productos para el catalizador Co-Mo/SBA-15. Durante el tiempo de reacción de cinco horas no se observó una disminución importante en su actividad catalítica. A pesar de la formación de H₂S dentro del reactor y de las condiciones severas de evaluación (1 g de catalizador por 6.6 g de dibenzotiofeno). El comportamiento del catalizador Co-Mo/SBA-15 fue estable. Lo mismo sucedió con los demás catalizadores bimetálicos estudiados, que mostraron un comportamiento estable durante su evaluación en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno (Anexo F).

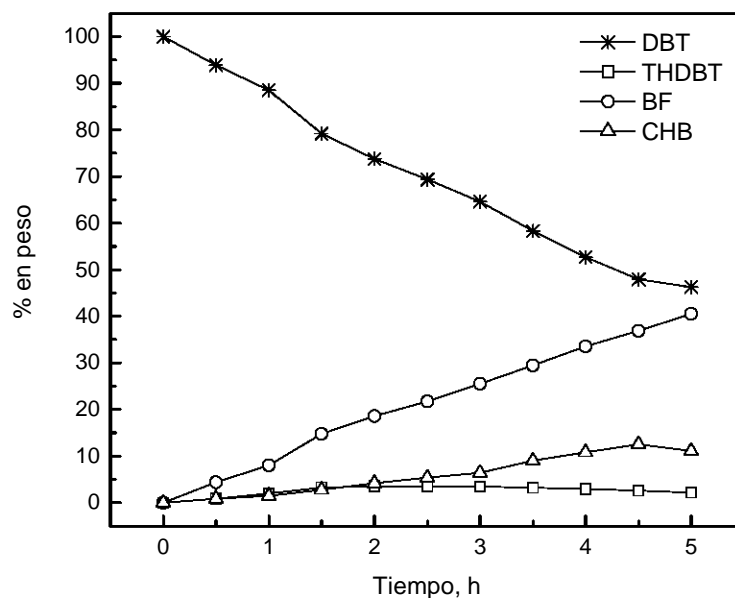


Figura 3.17 Perfil de formación de los productos para el catalizador Co-Mo/SBA-15.

Conclusiones.

Se logró sintetizar la malla molecular mesoporosa SBA-15 en medio ácido utilizando un copolímero anfifílico de tres bloques (Pluronic P123, surfactante neutro) como agente director de la estructura y ortosilicato de tetraetilo como fuente de sílice. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y la curva de histéresis de este material (tipos IV y H1 respectivamente de acuerdo a la IUPAC), corresponden a los materiales clasificados como mesoporosos con poros cilíndricos de forma y tamaño regulares. El análisis de sus propiedades texturales reveló que posee una alta área superficial específica de $932 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro promedio de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 6.2 nm como se esperaba para este material. Los resultados de rayos X a bajos ángulos y microscopía electrónica de transmisión mostraron que el material presenta un arreglo hexagonal de poros parecido a un panal de abejas (honeycomb-like).

Los materiales modificados con titanio no presentaron cambios importantes en sus propiedades texturales con respecto al material libre de titanio. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, curvas de histéresis y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales (Ti)SBA-15 fueron muy similares a las que presentó la SBA-15, indicando que la mesoestructura de los materiales (Ti)SBA-15 se mantuvo casi intacta. En los materiales 60TiSBA-15 y 40TiSBA-15 se observó una disminución en el área superficial y el volumen de poro debido a una disminución en la mesoporosidad textural de dichas muestras. Los resultados de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y reflectancia difusa en el rango uv-vis demostraron que el titanio se integró en la red de la sílice de los materiales (Ti)SBA-15 formando el enlace Si-O-Ti y que la estructura hexagonal de poros se conservó en todas las muestras. Sin embargo, por medio de microscopía electrónica de transmisión y reflectancia difusa en el rango uv-vis se observó la formación de nanopartículas de titania anatasa (TiO_2) dentro de los mesoporos de la muestra 20TiSBA-15. La incorporación completa de titanio en la red de la sílice de la SBA-15 por el método de síntesis directa se logró llevar a cabo exitosamente utilizando pequeñas cantidades de titanio y hasta relaciones Si/Ti de 40. Los estudios de desorción de amoníaco mostraron que la incorporación de titanio en la SBA-15 promueve la formación de sitios ácidos de fuerza media. En base a los resultados obtenidos, los materiales (Ti)SBA-15

poseen las características necesarias para ser utilizados como soportes catalíticos en la preparación de catalizadores de hidrodesulfurización.

Las propiedades texturales de los catalizadores mostraron un cambio importante en comparación con las de los soportes. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron características de materiales mesoporosos, pero la deposición de las fases activas dió origen a la formación de partículas de los óxidos de cobalto y molibdeno dentro de los poros de la SBA-15 pura y modificada con titanio, lo cual, ocasionó un ensanchamiento de la distribución de tamaño de poro de los catalizadores y la aparición de poros más pequeños. Las curvas de histéresis de los catalizadores fueron de tipo H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y corresponden a poros cilíndricos irregulares denominados como poros de tipo cuello de botella. La formación de este tipo de poros sugiere la manera en que se lleva a cabo la distribución de los óxidos metálicos dentro de los poros del soporte, ésto es, dejando una entrada de poro más estrecha con respecto al cuerpo del poro. En el catalizador preparado por co-impregnación, las partículas de los óxidos metálicos se hallan distribuidas uniformemente en el interior de los poros de la SBA-15, formando poros tipo cuello de botella. Por el contrario, en el catalizador con alta carga metálica, las partículas de los óxidos metálicos probablemente estén bloqueando cierta proporción de poros, aunque una parte importante está formando poros tipo cuello de botella. El área superficial y el volumen de poro de todos los catalizadores disminuyeron considerablemente. Esto se debe a que las partículas de las especies soportadas en ocasiones bloquean los poros de los soportes mesoporosos.

Los análisis de rayos X a bajos ángulos mostraron las reflexiones características de la estructura de poro hexagonal en todos los catalizadores (incluso en el de alta carga), indicando que se preservó la estructura de forma hexagonal después de la deposición de los óxidos de cobalto y molibdeno. A altos ángulos todos los catalizadores bimetalicos presentaron una reflexión asociada a la fase cristalina de $\beta\text{-CoMoO}_4$, que se formó como consecuencia de la impregnación de los óxidos metálicos. La baja intensidad de la reflexión de la fase $\beta\text{-CoMoO}_4$ y la ausencia de reflexiones correspondientes a las fases Co_3O_4 y MoO_3 en los catalizadores bimetalicos, indican que la mayoría de las especies soportadas están altamente dispersas en la superficie de la SBA-15 pura y modificada con titanio. Los resultados de microscopía electrónica de transmisión corroboran que la estructura de poro hexagonal se conservó después de la impregnación de los óxidos metálicos. Las imágenes muestran que ocurrió una buena dispersión de los óxidos de cobalto y molibdeno. En la imagen del catalizador Co-Mo/20TiSBA-15 se observó la presencia de nanopartículas de titania anatasa dentro de sus poros. Este resultado concuerda con la imagen del soporte 20TiSBA-15 que también presentó la formación de titania anatasa dentro de sus poros. Los análisis de reflectancia difusa en el rango uv-vis mostraron que las especies dominantes en todos los catalizadores bimetalicos fueron iones de Mo^{6+} y Co^{+2} en coordinación octaédrica y sugieren que la mayoría del cobalto presente se encuentra interaccionando con el molibdeno. Los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos se atribuyen a la reducción de especies de cobalto-molibdeno en interacción. Estos resultados indican que existen ambos

tipos de interacciones en los catalizadores: interacciones metal-soporte e interacciones cobalto-molibdeno. Los estudios de micro-raman demuestran que las especies dominantes en la superficie de todos los catalizadores bimetalicos (excepto alta carga), son especies de molibdeno coordinadas octaédricamente del tipo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y sugieren la formación de una fase de molibdeno bien dispersa en la superficie de los soportes. El catalizador preparado con alta carga metálica Co-Mo-AC/SBA-15, además presentó la formación de especies segregadas de óxido de cobalto, que fueron identificadas por reflectancia difusa en el rango uv-vis, reducción a temperatura programada y micro-raman.

Todos los catalizadores presentaron alta selectividad hacia bifenilo (el producto principal) demostrando su alto poder de desulfurización y que la ruta predominante para la eliminación de azufre fue la ruta de desulfurización directa del dibenzotiofeno a bifenilo. Sin embargo, el catalizador comercial Co-Mo/ γ - Al_2O_3 fue el menos selectivo hacia bifenilo y el más selectivo hacia tetrahidrodibenzotiofeno y ciclohexilbenceno, mostrando tener un carácter más hidrogenante que los catalizadores soportados en SBA-15 y (Ti)SBA-15. Los catalizadores Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/20TiSBA-15 y Co-Mo-CI/SBA-15 presentaron actividades catalíticas mayores comparadas con un catalizador libre de titanio y con un catalizador comercial soportado en γ - Al_2O_3 . Los resultados de rayos X, reflectancia difusa en el rango uv-vis, reducción a temperatura programada y micro-raman atribuyen dichas actividades a la formación de especies superficiales que son más fáciles de reducir, además de una mayor cantidad de especies de Mo^{6+} en coordinación octaédrica dando como resultado una mayor dispersión de las especies soportadas. El catalizador preparado por co-impregnación Co-Mo-CI/SBA-15 presentó una alta actividad catalítica, indicando que la secuencia de adición de las fases activas de manera simultánea, también produce una alta reducibilidad y alta dispersión de las especies soportadas. Es importante mencionar que el catalizador bimetalico Co-Mo-CI/SBA-15 no sólo presentó una actividad catalítica alta, también fue el más económico, debido a que el método de impregnación simultánea permite el ahorro de tiempo y energía al depositar los óxidos de cobalto y molibdeno juntos. Por otra parte, el catalizador con alta carga metálica Co-Mo-AC/SBA-15 fue 20 % menos activo que el catalizador comercial. Los resultados de rayos X, reducción a temperatura programada y micro-raman, muestran la presencia de cristales de β - CoMoO_4 de mayor tamaño y especies segregadas de Co_3O_4 para este material, que propician la formación de especies más difíciles de reducir y una menor dispersión de los óxidos de cobalto y molibdeno. Lo anterior indica que un catalizador con una alta carga metálica no necesariamente producirá una alta actividad catalítica.

Finalmente, en esta tesis se muestra que la incorporación de titanio en la SBA-15 tiene un efecto benéfico en el desarrollo de mejores catalizadores heterogéneos soportados de hidrodeshulfurización, debido a que se obtiene una alta dispersión de las especies de los óxidos de cobalto y molibdeno, las cuales presentan alto grado de sulfuración. Las perspectivas de este trabajo incluyen encontrar una relación óptima Co/Mo para la hidrodeshulfurización, preparar una serie de catalizadores Co-Mo/(Ti)SBA-15 por el método de co-impregnación utilizando las relaciones Si/Ti que dieron mejores resultados y el desarrollo de un

modelo cinético para la hidrodeshulfurización de dibenzotiofeno que involucre tanto la difusión de los reactivos y productos dentro y fuera de los poros de la SBA-15, como los fenómenos de superficie de una reacción catalítica heterogénea: la adsorción de los reactivos, la reacción sobre el sólido que actúa como catalizador y la desorción de los productos.

Referencias.

- [1] Robert J. Farrauto & Calvin H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, London 1997.
- [2] C. Song & K.M. Reddy, *Catal. Today* 31(1996)137.
- [3] L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, *Mesoporous Molecular Sieves*, C. Song & K.M. Reddy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117(1998)291.
- [4] C. Song & K.M. Reddy, *Appl. Catal. A: Gen.* 176(1999)1.
- [5] K.M. Reddy, B. Wei, C. Song, *Catal. Today* 43(1998)261.
- [6] N.G. Kostova, A.A. Spojakina, K. Jiratova, O. Solcova, L.D. Dimitrov, L.A. Petrov, *Catal. Today* 65(2001)217.
- [7] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S.K. Maity, M.S. Rana, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45(2001)547.
- [8] T. Chiranjeevi, P. Kumar, M.S. Rana, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 181(2002)109.
- [9] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* 223(2004)86.
- [10] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368(1994)321.
- [11] T. Halachev, J.A. de Los Reyes, C. Araujo, L. Dimitrov, G. Cordoba. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127(1999)401.
- [12] T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 169(1998)111.
- [13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279(1998)548.
- [14] L. Vradman, M.V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.* 213(2003)163.
- [15] N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *J. Catal.* 57(1979)509.
- [16] D.R. Kilanowski, H. Teeuwen, B.C. Gates, V.H.J.D. Beer, G.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55(1978)129.
- [17] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D. Beer, *J. Catal.* 61(1980)523.
- [18] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure Appl. Chem.* 57(1985)603.
- [19] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359(1992)710.
- [20] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114(1992)10834.
- [21] J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm, *Chem. Mater.* 6(1994)1816.
- [22] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* 6(1994)2070.
- [23] Weitkamp J, Karge HG, Pfeifer H, Hölderich W, *Zeolites and Related Microporous Materials*, J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84(1994)53.
- [24] J.C. Vartuli, S.S. Shih, C.T. Kresge, J.S. Beck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117(1998)13.
- [25] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schueth, Q. Huo, D.I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 240(1994)187.
- [26] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schueth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 11(1994)1387.
- [27] Weitkamp J, Karge HG, Pfeifer H, Hölderich W, *Zeolites and Related Microporous Materials*, L. Bull, D. Kumar, S.P. Millar, T. Besier, M. Janicke, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84(1994)429.

- [28] Q. Huo, R. Leon, P. Petroff, G.D. Stucky, *Science* 268(1995)1324.
- [29] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J. Zasadzinski, A.G. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* 267(1995)1138.
- [30] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 8(1996)1147.
- [31] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 167(1995)865.
- [32] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269(1995)1242.
- [33] W. Zhang, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 9(1997)2491.
- [34] W. Zhang, M. Froeba, J. Wang, P.T. Tanev, J. Wong, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 118(1996)9164.
- [35] W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 8(1996)979.
- [36] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35(1996)1102.
- [37] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36(1997)516.
- [38] L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, Mesoporous Molecular Sieves, T.J. Pinnavaia, W. Zhang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117(1998)23.
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120(1998)6024.
- [40] L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, Mesoporous Molecular Sieves, G.D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B.F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117(1998)1.
- [41] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, *J. Catal.* 153(1995)25.
- [42] Y.H. Yue, Y. Sun, Z. Gao, *Catal. Lett.* 47(1997)167.
- [43] H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh, *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, J. Cui, Y.N. Yue, Y. Sun, W.Y. Dong, Z. Gao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105A(1997)687.
- [44] T. Klimova, J. Ramirez, M. Calderon, J.M. Dominguez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117(1998)493.
- [45] J. Ramirez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zarate, R. Luna, *Appl. Catal. A: Gen.* 197(2000)69.
- [46] A. Klemt, A. Taouli, H. Koch, W. Reschetilowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127(1999)405.
- [47] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199(2001)19.
- [48] T.A. Zepeda, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, T. Halachev, *Chem. Mater.* 17(2005)4062.
- [49] T.A. Zepeda, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.* 7(2006)33.
- [50] A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchilles, *J. Catal.* 159(1996)375.
- [51] T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J.M. Domínguez *Catal. Today* 98(2004)141.
- [52] J.C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J.M. Domínguez, T. Klimova, *Catal. Today* 107-108(2005)578
- [53] G. Murali Dhar, G.M. Kumaran, M. Kumar, K.S. Rawat, L.D. Sharma, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, *Catal. Today* 99(2005)309.
- [54] O.Y. Gutiérrez, G.A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today* 116(2006)485.
- [55] Katarina Flodström, Viveka Alfredsson, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59(2003)167.
- [56] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60(1938)309.
- [57] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73(1951)373.
- [58] Hamdy Farag, *Energy & Fuels* 20(2006)1815.
- [59] Yao Wang, Zhongchao Sun, Anjie Wang, Lifeng Ruan, Mohong Lu, Jing Ren, Xiang Li, Chu Li, Yongkang Hu, Pingjing Yao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(2004)2324.
- [60] E. Rivera-Muñoz, D. Lardizabal, G. Alonso, A. Aguilar, M.H. Siadati, R.R. Chianelli, *Catalysis Letters* 85(2003)147.
- [61] E. Rivera-Muñoz, G. Alonso, M.H. Siadati, R.R. Chianelli, *Catalysis Letters* 94(2004)199.
- [62] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189(2000)129.
- [63] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clemendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* 104(2000)11220.
- [64] S. Texier, G. Berhault, G. Perot, V. Harle, F. Diehl, *J. Catal.* 223(2004)404.

- [65] Z. Luan, E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11(1999)3680.
- [66] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem Mater.* 12(2000)275.
- [67] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12(2000)1961.
- [68] Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today* 68(2001)3.
- [69] A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Catal.* 217(2003)343.
- [70] G. Li, X. S. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006)3569.
- [71] F. Chiker, J.Ph. Nogier, F. Launay, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A: Gen.* 243(2003)309.
- [72] B. Notari, *Adv. Catal.* 41(1996)253.
- [73] G. Bellussi, M.S. Rigutto, *Advanced Zeolite Science and Applications*, J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85(1994)177.
- [74] S. Klein, B.M. Veckhuysen, J.A. Martens, W.F. Maier, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 163(1996)489.
- [75] B.J. Aronson, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* 9(1997)2842.
- [76] X. Gao, S.R. Bare, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, E. Wachs, *J. Phys. Chem. B.* 102(1998)5653.
- [77] R. Barthos, F. Lónyi, J. Engelhardt, J. Valyon, *Topics in Catal.* 10(2000)79.
- [78] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90(2006)314.
- [79] F. Schüth, A. Wingen, J. Saver, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45(2001)465.
- [80] Sergio L. González-Cortés, Tian-Cun Xiao, Pedro M.F.J. Costa, Bernardo Fontal, Malcolm L.H. Green, *Appl. Catal. A: Gen.* 270(2004)209.
- [81] Agustín Martínez, Carlos López, Francisco Márquez, Isabel Díaz, *J. Catal.* 220(2003)486.
- [82] K.S. Chung, F.E. Massoth, *J. Catal.* 64(1980)320.
- [83] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.* 119(1989)400.
- [84] H. Kasper, *Monatsh Chem.* 98(1967)2104.
- [85] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon, *J. Phys. Chem.* 83(1979)1771.
- [86] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Coll. Int. Sci.* 261(2003)146.
- [87] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, Ch. Kordulis, *J. Coll. Int. Sci.* 274(2004)159.
- [88] José E. Herrera, Daniel E. Resasco, *J. Catal.* 221(2004)354.
- [89] José E. Herrera, Daniel E. Resasco, *J. Phys. Chem. B.* 107(2003)3738.
- [90] P. Arnoldy, J.C.M. de Jonge, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89(1985)4517.
- [91] John Vakros, Christos Kordulis, Alexis Lycourghiotis, *Langmuir* 18(2002)417.
- [92] C.Y. Park, S.E. Oh, K.H. Rhee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1997)5083.
- [93] S. Damyanova, L. Petrov, M.A. Centeno, P. Grange, *Appl. Catal. A: Gen.* 224(2002)271.
- [94] P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 96(1985)381.
- [95] Halawy S., Mohamed M., Bond G. J., *Chem. Technol. Biotechnol.* 58(1993)237.
- [96] Li J., Jacobs G., Zhang Y., Das T., Davis B.H., *Appl. Catal. A Gen.* 223(2002)195.
- [97] Guang Xiong, Zhaochi Feng, Jian Li, Qihua Yang, Pinliang Ying, Qin Xin, Can Li, *J. Phys. Chem. B.* 104(2000)3581.
- [98] V. La Parola, G. Deganello, C.R. Tewell, A.M. Venezia, *Appl. Catal. A Gen.* 235(2002)171.
- [99] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. of Colloid and Interface Sci.* 261(2003)146.
- [100] Naoyuki Kunisada, Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, Isao Mochida, Koji Nakano, *Appl. Catal. A Gen.* 269(2004)43.
- [101] Zhongrui Li, Yilu Fu, Jun Bao, Ming Jiang, Tianduo Hu, Tao Liu, Ya-ning Xie, *Appl. Catal. A Gen.* 220(2001)21.
- [102] Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, Isao Mochida, *Appl. Catal. A Gen.* 260(2004)229.
- [103] Helge Jezlorowski, Helmut Knozinger, *J. Phys. Chem.* 83(1979)1166.

Anexo A.

Síntesis de Soportes SBA-15 y (Ti)SBA-15.

El material mesoporoso SBA-15 ^{a,b} se preparó utilizando 45 g de agua, 30 g de sol. HCl 4 M, 1.92 g de Pluronic P123 y 4 g de ortosilicato de tetraetilo. La preparación de los materiales (Ti)SBA-15 se realizó por síntesis directa empleando butóxido de titanio en las siguientes relaciones molares de Si/Ti: 80, 60, 40 y 20.

Material	Marca	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)
Ácido Clorhídrico	J.T.Baker	HCl	36.46	1.185	36.6
Pluronic P123	BASF	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ ^c	5750	--	100
Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS)	Aldrich	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208.33	0.934	98
Butóxido de Titanio (BOTi)	Aldrich	Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	340.36	1.0	97

A.I Solución HCl 4 M.

Concentración deseada: 4 mol/L.
Cantidad deseada: 500 mL de sol.
Moles de HCl requeridos: 2 mol. de HCl.

$$2 \text{ mol HCl} \left(\frac{36.46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL HCl}}{1.185 \text{ g HCl}} \right) \left(\frac{1}{0.366} \right) = 168 \text{ mL HCl}$$

Aforar 168 mL de HCl a 500 mL de solución con agua desionizada.

A.II Soporte SBA-15.

$$4 \text{ g TEOS} \left(\frac{1 \text{ mL TEOS}}{0.934 \text{ g TEOS}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right) = 4.4 \text{ mL TEOS}$$

^a D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279(1998)548

^b Katarina Flodström, Viveka Alfredsson, Micropor. Mesopor. Mater. 59(2003)167

^c Código Comercial: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)

$$4 \text{ g TEOS} \left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g de TEOS}} \right) = 0.0192 \text{ mol TEOS}$$

A.III Soporte 80TiSBA-15.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Ti}} = 80 \quad ; \quad \text{Ti} = \frac{\text{Si}}{80} = \frac{0.0192 \text{ mol TEOS}}{80} = 0.00024 \text{ mol BOTi}$$

$$0.00024 \text{ mol BOTi} \left(\frac{340.36 \text{ g BOTi}}{1 \text{ mol BOTi}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL BOTi}}{1 \text{ g BOTi}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) = 0.0842 \text{ mL BOTi}$$

A.IV Soporte 60TiSBA-15.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Ti}} = 60 \quad ; \quad \text{Ti} = \frac{\text{Si}}{60} = \frac{0.0192 \text{ mol TEOS}}{60} = 0.00032 \text{ mol BOTi}$$

$$0.00032 \text{ mol BOTi} \left(\frac{340.36 \text{ g BOTi}}{1 \text{ mol BOTi}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL BOTi}}{1 \text{ g BOTi}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) = 0.1123 \text{ mL BOTi}$$

A.V Soporte 40TiSBA-15.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Ti}} = 40 \quad ; \quad \text{Ti} = \frac{\text{Si}}{40} = \frac{0.0192 \text{ mol TEOS}}{40} = 0.00048 \text{ mol BOTi}$$

$$0.00048 \text{ mol BOTi} \left(\frac{340.36 \text{ g BOTi}}{1 \text{ mol BOTi}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL BOTi}}{1 \text{ g BOTi}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) = 0.1684 \text{ mL BOTi}$$

A.VI Soporte 20TiSBA-15.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Ti}} = 20 \quad ; \quad \text{Ti} = \frac{\text{Si}}{20} = \frac{0.0192 \text{ mol TEOS}}{20} = 0.00096 \text{ mol BOTi}$$

$$0.00096 \text{ mol BOTi} \left(\frac{340.36 \text{ g BOTi}}{1 \text{ mol BOTi}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL BOTi}}{1 \text{ g BOTi}} \right) \left(\frac{1}{0.97} \right) = 0.3369 \text{ mL BOTi}$$

Anexo B.

Síntesis de Catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15.

Los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva mediante el método de llenado de poros, introduciendo primero el molibdeno. Se emplearon 3.5 g de cada soporte y se utilizó un volumen de poro de 1.0 cm³/g para todas las preparaciones. Los materiales obtenidos se denominaron: Co-Mo/SBA-15, Co-Mo/80TiSBA-15, Co-Mo/60TiSBA-15, Co-Mo/40TiSBA-15 y Co-Mo/20TiSBA-15.

Material	Marca	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado (HMA)	Aldrich	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1235.86	99
Nitrato de Cobalto hexahidratado (NC)	Aldrich	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291.03	98

$$\begin{aligned}
 \text{vol. de impregnación} &= (\text{vol. de poro})(\text{masa del soporte}) \\
 &= (1 \text{ cm}^3/\text{g})(3.5 \text{ g}) \\
 &= 3.5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Porcentaje en peso:} & \quad 3.81 \% \text{ CoO} \\
 & \quad 15.00 \% \text{ MoO}_3 \\
 & \quad 81.19 \% \text{ Soporte}
 \end{aligned}$$

B.I Solución de Impregnación HMA.

$$\text{g MoO}_3 = \frac{(15\%)(3.5 \text{ g})}{81.19 \%} = 0.6466 \text{ g MoO}_3$$

$$0.6466 \text{ g MoO}_3 = \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) = 0.8011 \text{ g HMA}$$

$$\text{g HMA} = 0.8011 \text{ g HMA} \left(\frac{10 \text{ mL}}{3.5 \text{ mL}} \right) = 2.28899 \text{ g HMA}$$

Sol. de impregnación HMA: Para cada catalizador se utilizaron 3.5 mL de una solución de 2.28899 g de HMA aforados a 10 mL con agua desionizada.

B.II Solución de Impregnación NC.

$$\text{g CoO} = \frac{(3.81\%)(3.5 \text{ g})}{81.19\%} = 0.1642 \text{ g CoO}$$

$$0.1642 \text{ g CoO} = \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.93 \text{ g CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NC}}{1 \text{ mol CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g NC}}{1 \text{ mol NC}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right) = 0.6509 \text{ g NC}$$

$$\text{g NC} = 0.6509 \text{ g NC} \left(\frac{10 \text{ mL}}{3.5 \text{ mL}} \right) = 1.85985 \text{ g NC}$$

Sol. de impregnación NC: Para cada catalizador se utilizaron 3.5 mL de una solución de 1.85985 g de NC aforados a 10 mL con agua desionizada.

Anexo C.

Síntesis de Catalizadores Co-Impregnación y Alta Carga.

Los catalizadores Co-Mo-Cl/SBA-15 y Co-Mo-AC/SBA-15 se prepararon por impregnación simultánea e impregnación sucesiva respectivamente, ambos por el método de llenado de poros, empleando 2.5 g de soporte para cada catalizador y utilizando un volumen de poro de 1.0 cm³/g.

Material	Marca	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado (HMA)	Aldrich	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1235.86	99
Nitrato de Cobalto hexahidratado (NC)	Aldrich	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291.03	98

$$\begin{aligned}
 \text{vol. de impregnación} &= (\text{vol. de poro})(\text{masa del soporte}) \\
 &= (1 \text{ cm}^3/\text{g})(2.5 \text{ g}) \\
 &= 2.5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

C.I Catalizador Co-Mo-Cl/SBA-15.

Porcentaje en peso:

3.81 % CoO
15.00 % MoO₃
81.19 % Soporte

$$\text{g MoO}_3 = \frac{(15\%)(2.5 \text{ g})}{81.19\%} = 0.4618 \text{ g MoO}_3$$

$$\text{g CoO} = \frac{(3.81\%)(2.5 \text{ g})}{81.19\%} = 0.1173 \text{ g CoO}$$

$$0.4618 \text{ g MoO}_3 = \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) = 0.5722 \text{ g HMA}$$

$$0.1173 \text{ g CoO} = \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{74.93 \text{ g CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NC}}{1 \text{ mol CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g NC}}{1 \text{ mol NC}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right) = 0.4649 \text{ g NC}$$

Anexo E.

Determinación de la Constante de Velocidad de Reacción.

Para determinar el valor de la constante de velocidad aparente para cada catalizador se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.4.8. La pendiente de la línea que se ajusta a los datos experimentales de la gráfica $-\ln[C_{\text{DBT}}/(C_{\text{DBT}})_0]$ en función del tiempo corresponde al valor de la constante de velocidad de reacción en unidades $[=] \text{h}^{-1}$. Para calcular el valor de la pendiente a partir de los datos experimentales se realizó una aproximación de mínimos cuadrados empleando las siguientes ecuaciones ^d:

$$m = \frac{n \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$
$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$
$$y' = mx + b$$

El coeficiente de determinación (R^2) es un indicador del grado de correspondencia entre los valores estimados (y') y los valores reales (y), y su campo de variación es: $0 \leq R^2 \leq 1$. Una aproximación lineal es confiable si el valor de R^2 es, o se acerca a la unidad.

$$R^2 = 1 - \frac{SCR}{SCT}$$
$$SCR = \sum_{i=1}^n (y_i - y_i')^2$$
$$SCT = \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n}$$

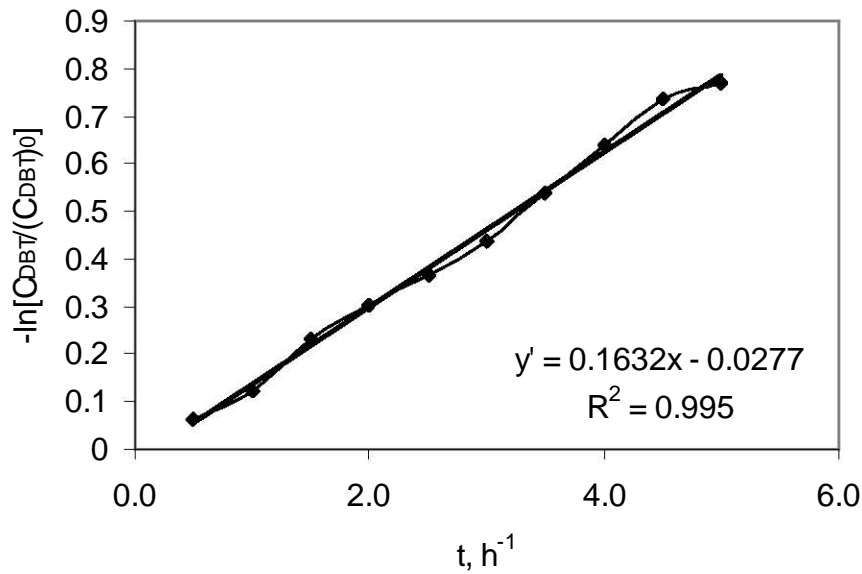
^d Richard L. Burden, J. Douglas Faires, Numerical Analysis 6th Edition, 1997, Brooks/Cole Publishing. Pacific Grove, CA

E.I Catalizador Co-Mo/SBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	93.86634	6.195178	0.063298344	0.25	0.00400668	0.03164917	0.05390906	8.8159E-05
2	1.0	88.48212	5.83982	0.122369695	1.00	0.01497434	0.12236969	0.13552499	0.00017306
3	1.5	79.18569	5.226256	0.23337459	2.25	0.0544637	0.35006188	0.21714093	0.00026353
4	2.0	73.72403	4.865786	0.304841421	4.00	0.09292829	0.60968284	0.29875687	3.7022E-05
5	2.5	69.38165	4.579189	0.36554774	6.25	0.13362515	0.91386935	0.38037281	0.00021978
6	3.0	64.60367	4.263842	0.436898929	9.00	0.19088067	1.31069679	0.46198874	0.0006295
7	3.5	58.33486	3.8501	0.538970401	12.25	0.29048909	1.8863964	0.54360468	2.1477E-05
8	4.0	52.70093	3.478262	0.640537001	16.00	0.41028765	2.56214801	0.62522062	0.00023459
9	4.5	47.94158	3.164144	0.735187086	20.25	0.54050005	3.30834189	0.70683656	0.00080375
10	5.0	46.26509	3.053496	0.770782538	25.00	0.59410572	3.85391269	0.78845249	0.00031223
suma:	27.5	--	--	4.211807745	96.25	2.32626135	14.9491287	--	0.0027831

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.163231875
b =	-0.027706881
y' =	0.1632 x - 0.0277

SCR =	0.002783103
SCT =	0.552328905
R ² =	0.994961148



$$k_{ap} = \left(\frac{0.1632}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0029g\ cat.} \right) = 1.6191 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

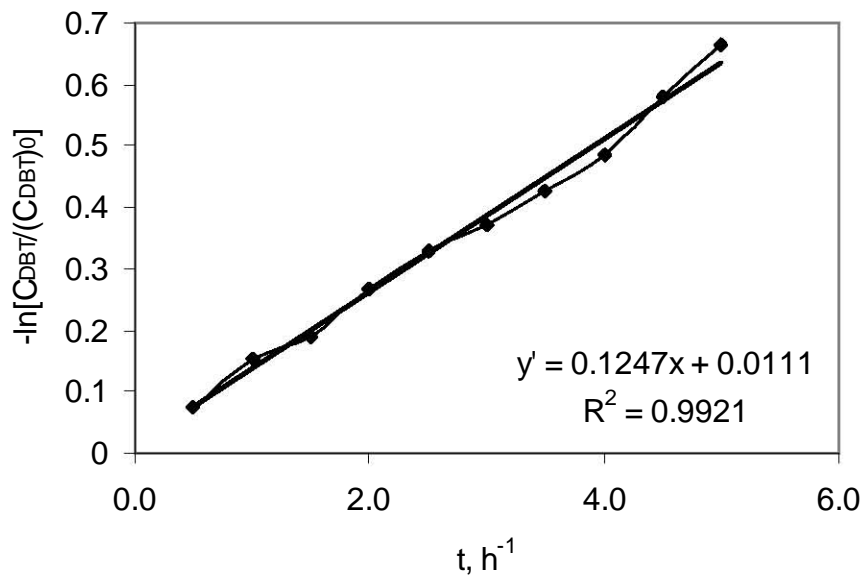
E.II Catalizador Co-Mo/80TiSBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	92.731	6.120246	0.075467391	0.25	0.00569533	0.0377337	0.07342021	4.191E-06
2	1.0	85.93056	5.671417	0.151630682	1.00	0.02299186	0.15163068	0.13577543	0.00025139
3	1.5	82.7071	5.458668	0.189864787	2.25	0.03604864	0.28479718	0.19813064	6.8324E-05
4	2.0	76.50935	5.049617	0.26775727	4.00	0.07169396	0.53551454	0.26048586	5.2873E-05
5	2.5	71.98668	4.751121	0.328689017	6.25	0.10803647	0.82172254	0.32284108	3.4198E-05
6	3.0	69.03772	4.556489	0.370517207	9.00	0.137283	1.11155162	0.3851963	0.00021548
7	3.5	65.18618	4.302288	0.427922763	12.25	0.18311789	1.49772967	0.44755152	0.00038529
8	4.0	61.60728	4.06608	0.484390179	16.00	0.23463385	1.93756071	0.50990674	0.00065109
9	4.5	55.95492	3.693024	0.580623907	20.25	0.33712412	2.61280758	0.57226196	6.9922E-05
10	5.0	51.51363	3.3999	0.663323706	25.00	0.43999834	3.31661853	0.63461717	0.00082407

suma:	27.5	--	--	3.540186909	96.25	1.57662345	12.3076668	--	0.00255682
-------	------	----	----	-------------	-------	------------	------------	----	------------

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.124710437
b =	0.01106499
y' =	0.1247 x + 0.0111

SCR =	0.002556822
SCT =	0.323331116
R ² =	0.992092249



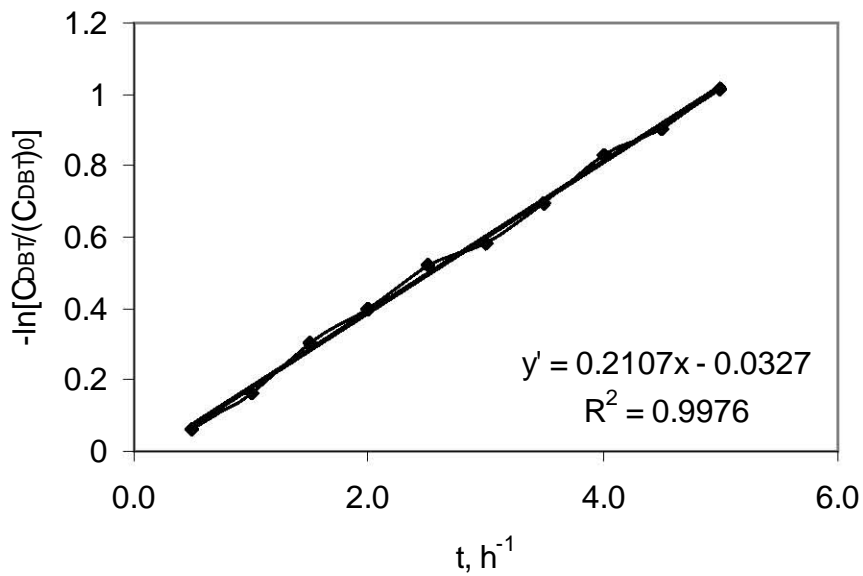
$$k_{ap} = \left(\frac{0.1247}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0016g\ cat.} \right) = 1.2387 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

E.III Catalizador Co-Mo/60TiSBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	94.0795	6.209247	0.061029998	0.25	0.00372466	0.030515	0.07260209	0.00013391
2	1.0	85.17143	5.621314	0.16050419	1.00	0.0257616	0.16050419	0.17793058	0.00030368
3	1.5	73.96769	4.881868	0.301541786	2.25	0.09092745	0.45231268	0.28325906	0.00033426
4	2.0	67.32742	4.44361	0.395602626	4.00	0.15650144	0.79120525	0.38858755	4.9211E-05
5	2.5	59.51946	3.928284	0.518866858	6.25	0.26922282	1.29716715	0.49391603	0.00062254
6	3.0	55.69363	3.67578	0.585304411	9.00	0.34258125	1.75591323	0.59924452	0.00019433
7	3.5	49.7981	3.286675	0.697193286	12.25	0.48607848	2.4401765	0.704573	5.446E-05
8	4.0	43.67636	2.88264	0.828363128	16.00	0.68618547	3.31345251	0.80990149	0.00034083
9	4.5	40.45651	2.67013	0.904942495	20.25	0.81892092	4.07224123	0.91522997	0.00010583
10	5.0	36.33263	2.397954	1.012453955	25.00	1.02506301	5.06226978	1.02055846	6.5683E-05
suma:	27.5	--	--	5.465802734	96.25	3.90496709	19.3757575	--	0.00220474

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.21065697
b =	-0.032726393
y' =	0.2107 x - 0.0327

SCR =	0.002204739
SCT =	0.917467141
R ² =	0.997596928



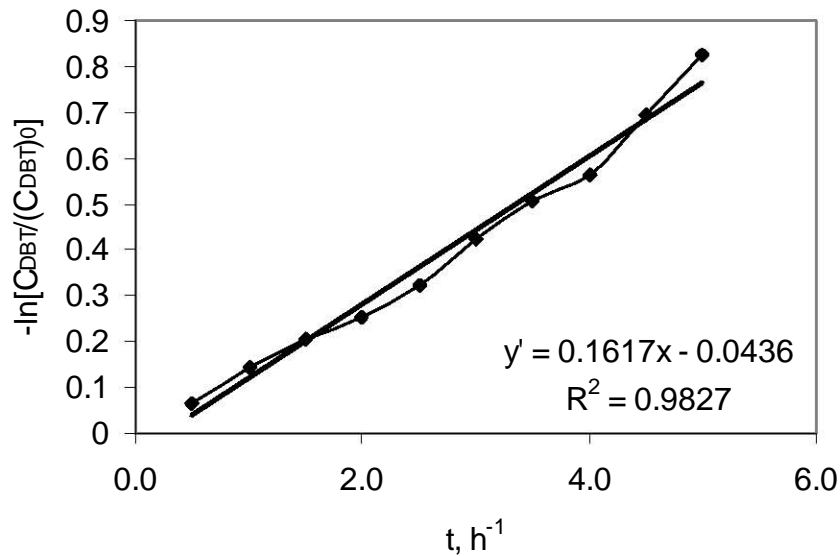
$$k_{ap} = \left(\frac{0.2107}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0074g\ cat.} \right) = 2.0810 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

E.IV Catalizador Co-Mo/40TiSBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	93.47181	6.169139	0.067510309	0.25	0.00455764	0.03375515	0.03723883	0.00091636
2	1.0	86.68417	5.721155	0.142898929	1.00	0.0204201	0.14289893	0.1180856	0.0006157
3	1.5	81.4209	5.373779	0.205538184	2.25	0.04224594	0.30830728	0.19893238	4.3637E-05
4	2.0	77.50451	5.115298	0.254834067	4.00	0.0649404	0.50966813	0.27977915	0.00062226
5	2.5	72.37624	4.776832	0.323292098	6.25	0.10451778	0.80823025	0.36062592	0.00139381
6	3.0	65.32263	4.311294	0.425831642	9.00	0.18133259	1.27749493	0.44147269	0.00024464
7	3.5	60.35817	3.983639	0.504873899	12.25	0.25489765	1.76705865	0.52231947	0.00030435
8	4.0	56.7919	3.748265	0.565776552	16.00	0.32010311	2.26310621	0.60316624	0.00139799
9	4.5	50.01524	3.301006	0.692842341	20.25	0.48003051	3.11779054	0.68401301	7.7957E-05
10	5.0	43.73178	2.886298	0.827095053	25.00	0.68408623	4.13547526	0.76485978	0.00387323
suma:	27.5	--	--	4.010493074	96.25	2.15713196	14.3637853	--	0.00948994

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.161693545
b =	-0.043607941
y' =	0.1617 x - 0.0436

SCR =	0.009489936
SCT =	0.548726488
R ² =	0.982705525



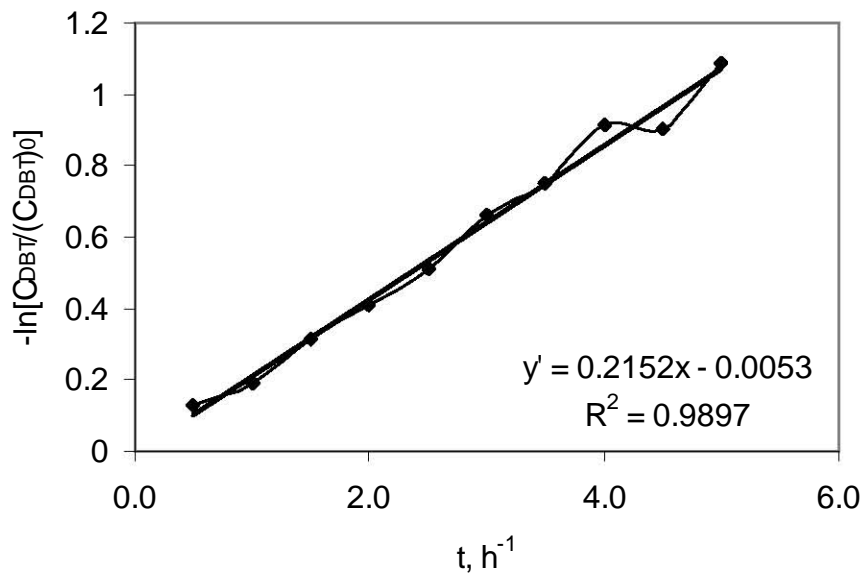
$$k_{ap} = \left(\frac{0.1617}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6 \text{ g DBT}}{1} \right) \left(\frac{1 \text{ mol DBT}}{184.26 \text{ g DBT}} \right) \left(\frac{1}{1.0007 \text{ g cat.}} \right) = 1.6077 \times 10^{-06} \frac{\text{mol DBT}}{\text{g cat.} \cdot \text{s}}$$

E.V Catalizador Co-Mo/20TiSBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	87.76335	5.792381	0.130526208	0.25	0.01703709	0.0652631	0.10235479	0.00079363
2	1.0	82.68423	5.457159	0.190141262	1.00	0.0361537	0.19014126	0.20996362	0.00039293
3	1.5	73.01104	4.818729	0.314559521	2.25	0.09894769	0.47183928	0.31757244	9.0777E-06
4	2.0	66.52697	4.39078	0.407562774	4.00	0.16610741	0.81512555	0.42518127	0.00031041
5	2.5	60.05957	3.963931	0.509833316	6.25	0.25993001	1.27458329	0.5327901	0.00052701
6	3.0	51.67535	3.410573	0.66018936	9.00	0.43584999	1.98056808	0.64039893	0.00039166
7	3.5	47.13729	3.111061	0.752105806	12.25	0.56566314	2.63237032	0.74800775	1.6794E-05
8	4.0	40.07836	2.645172	0.914333597	16.00	0.83600593	3.65733439	0.85561658	0.00344769
9	4.5	40.61808	2.680793	0.900956876	20.25	0.81172329	4.05430594	0.96322541	0.00387737
10	5.0	33.7653	2.22851	1.085736403	25.00	1.17882354	5.42868202	1.07083424	0.00022207
suma:	27.5	--	--	5.865945123	96.25	4.4062418	20.5702132	--	0.00998865

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.215217656
b =	-0.00525404
y' =	0.2152 x - 0.0053

SCR =	0.009988646
SCT =	0.96531058
R ² =	0.989652402



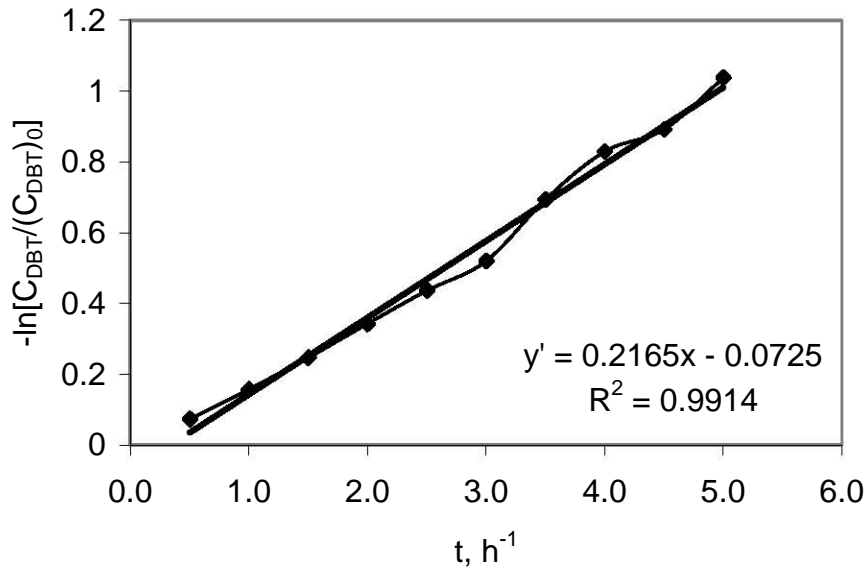
$$k_{ap} = \left(\frac{0.2152}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0008g\ cat.} \right) = 2.1395 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

E.VI Catalizador Co-Mo-CI/SBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	0.5	92.94814	6.134578	0.073128438	0.25	0.00534777	0.03656422	0.03568828	0.00140177
2	1.0	85.41169	5.637172	0.157687215	1.00	0.02486526	0.15768722	0.14392519	0.00018939
3	1.5	78.13467	5.156888	0.246736354	2.25	0.06087883	0.37010453	0.2521621	2.9439E-05
4	2.0	70.98103	4.684748	0.342757467	4.00	0.11748268	0.68551493	0.36039902	0.00031122
5	2.5	64.62816	4.265459	0.436519922	6.25	0.19054964	1.09129981	0.46863593	0.00103144
6	3.0	59.46537	3.924714	0.519776092	9.00	0.27016719	1.55932828	0.57687284	0.00326004
7	3.5	49.99664	3.299778	0.693214469	12.25	0.4805463	2.42625064	0.68510976	6.5686E-05
8	4.0	43.64297	2.880436	0.829127892	16.00	0.68745306	3.31651157	0.79334667	0.0012803
9	4.5	41.00624	2.706412	0.891445955	20.25	0.79467589	4.0115068	0.90158358	0.00010277
10	5.0	35.44634	2.339459	1.037150063	25.00	1.07568025	5.18575032	1.0098205	0.00074691
suma:	27.5	--	--	5.227543867	96.25	3.70764687	18.8405183	--	0.00841896

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.216473826
b =	-0.072548636
y' =	0.2165 x - 0.0725

SCR =	0.008418958
SCT =	0.974925381
R ² =	0.99136451



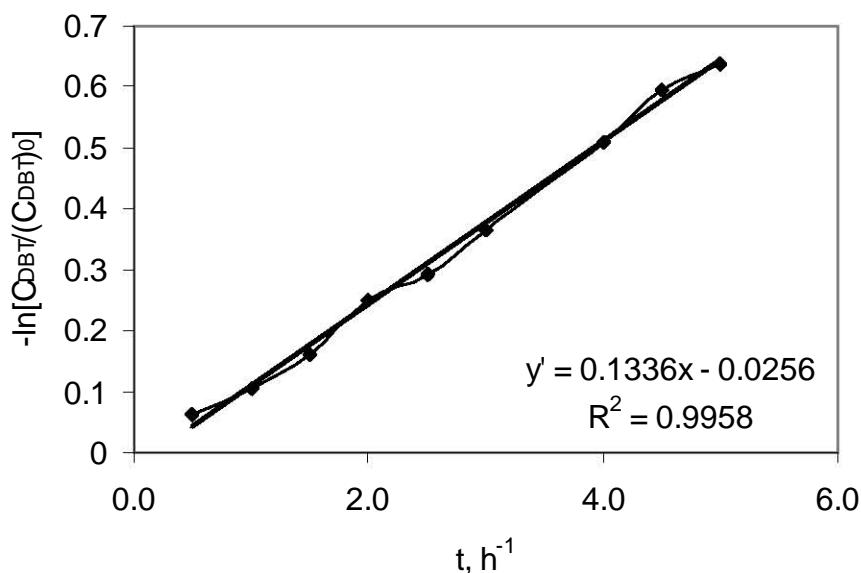
$$k_{ap} = \left(\frac{0.2165}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0018g\ cat.} \right) = 2.1502 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

E.VII Catalizador Co-Mo-AC/SBA-15.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	-ln[C _{DBT} /(C _{DBT}) ₀] y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y')
1	0.5	93.92984	6.199369	0.062622087	0.25	0.00392153	0.03131104	0.04125164	0.0004567
2	1.0	90.10894	5.94719	0.104150854	1.00	0.0108474	0.10415085	0.10806764	1.5341E-05
3	1.5	85.16683	5.621011	0.160558159	2.25	0.02577892	0.24083724	0.17488364	0.00020522
4	2.0	78.02101	5.149387	0.248192026	4.00	0.06159928	0.49638405	0.24169964	4.2151E-05
5	2.5	74.64218	4.926384	0.292464375	6.25	0.08553541	0.73116094	0.30851564	0.00025764
6	3.0	69.4046	4.580704	0.365216998	9.00	0.13338346	1.09565099	0.37533164	0.00010231
7	4.0	60.09591	3.96633	0.509228454	16.00	0.25931362	2.03691381	0.50896365	7.0122E-08
8	4.5	55.08519	3.635623	0.596289234	20.25	0.35556085	2.68330155	0.57577965	0.00042064
9	5.0	52.81544	3.485819	0.638366608	25.00	0.40751193	3.19183304	0.64259565	1.7885E-05
suma:	24	--	--	2.977088794	84	1.34345239	10.6115435	--	0.00151796

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.133632004
b =	-0.025564366
y' =	0.1336 x - 0.0256

SCR =	0.001517955
SCT =	0.358668203
R ² =	0.995767801



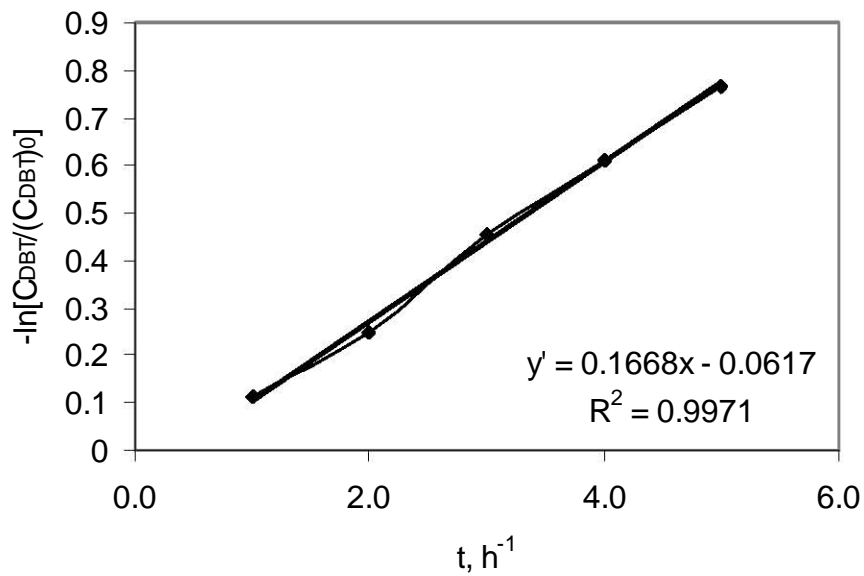
$$k_{ap} = \left(\frac{0.1336}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6g\ DBT}{1} \right) \left(\frac{1mol\ DBT}{184.26g\ DBT} \right) \left(\frac{1}{1.0025g\ cat.} \right) = 1.3260 \times 10^{-06} \frac{mol\ DBT}{g\ cat.s}$$

E.VIII Catalizador Co-Mo/ γ -Al₂O₃.

Datos	Tiempo (h ⁻¹) x	% DBT	C _{DBT} (g)	$-\ln[C_{DBT}/(C_{DBT})_0]$ y	x ²	y ²	(x)(y)	y'	(y-y') ²
1	1.0	89.29071	5.893187	0.1132727	1.00	0.0128307	0.1132727	0.10504277	6.7732E-05
2	2.0	77.90456	5.141701	0.249685714	4.00	0.06234296	0.49937143	0.27181626	0.00048976
3	3.0	63.55315	4.194508	0.453293597	9.00	0.20547508	1.35988079	0.43858974	0.0002162
4	4.0	54.3662	3.58817	0.609427463	16.00	0.37140183	2.43770985	0.60536323	1.6518E-05
5	5.0	46.42792	3.064243	0.76726925	25.00	0.5887021	3.83634625	0.77213671	2.3692E-05
suma:	15	--	--	2.192948723	55	1.24075268	8.24658102	--	0.00081391

(C _{DBT}) ₀ =	6.6
m =	0.166773485
b =	-0.06173071
y' =	0.1668 x - 0.0617

SCR =	0.000813906
SCT =	0.278947859
R ² =	0.997082228



$$k_{ap} = \left(\frac{0.1668}{h} \right) \left(\frac{1h}{3600s} \right) \left(\frac{6.6 \text{ g DBT}}{1} \right) \left(\frac{1 \text{ mol DBT}}{184.26 \text{ g DBT}} \right) \left(\frac{1}{1.007 \text{ g cat.}} \right) = 1.6481 \times 10^{-06} \frac{\text{mol DBT}}{\text{g cat.} \cdot s}$$

Anexo F.

Selectividad Catalítica hacia Bifenilo, Tetrahidrodibenzotiofeno y Ciclohexilbenceno.

Las selectividades catalíticas hacia los productos: bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB) en la reacción de HDS de DBT, se calcularon a una conversión del 40 % en peso del reactivo clave dibenzotiofeno (DBT). La selectividad (S) hacia un producto determinado (P) a partir de un reactivo clave (A) es ^e:

$$S_{P/A} = \frac{\text{cantidad de } P}{\text{cantidad desaparecida de } A} = \frac{[P]}{[A]_0 - [A]}$$

Las ecuaciones de selectividad para cada uno de los productos generados son:

$$S_{BF/DBT} = \frac{[BF]}{[DBT]_0 - [DBT]}$$

$$S_{THDBT/DBT} = \frac{[THDBT]}{[DBT]_0 - [DBT]}$$

$$S_{CHB/DBT} = \frac{[CHB]}{[DBT]_0 - [DBT]}$$

Para calcular el porcentaje en peso de todos los productos generados a una conversión del 40 % en peso de DBT, se realizaron interpolaciones de los datos experimentales de reacción. Este procedimiento se aplicó a todos los catalizadores. La ecuación de interpolación lineal es ^f:

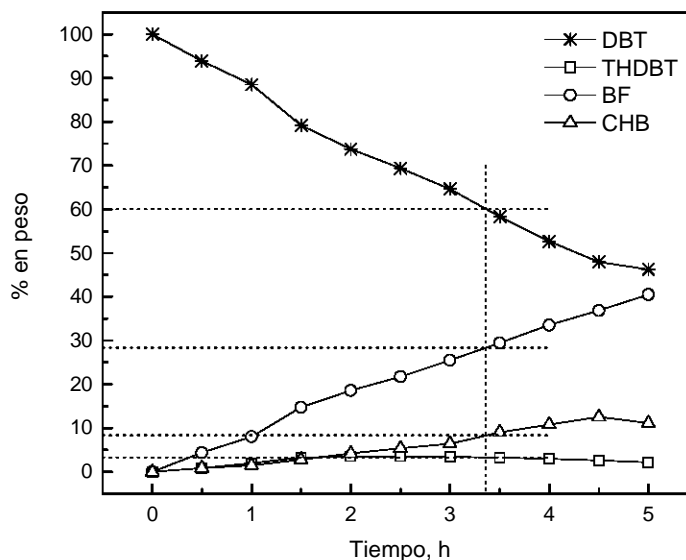
$$\begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x & y \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} \quad x = \left[\frac{(y - y_1)(x_2 - x_1)}{y_2 - y_1} \right] + x_1$$

^e J.M. Smith. Chemical Engineering Kinetics. 3rd edition. McGraw-Hill 1981

^f Richard L. Burden, J. Douglas Faires, Numerical Analysis 6th Edition, 1997, Brooks/Cole Publishing. Pacific Grove, CA

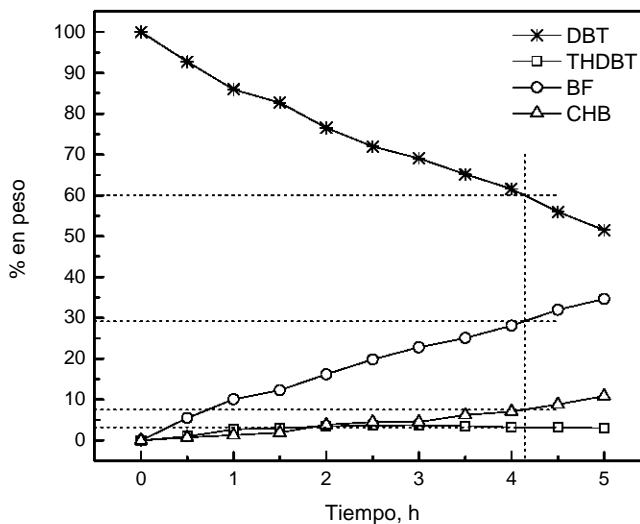
F.I Catalizador Co-Mo/SBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
3	64.60367	25.49282	3.46235	6.44116
3.367188509	60	28.38727155	3.290513121	8.322215328
3.5	58.33486	29.43419	3.22836	9.00259
Selectividad =		0.709681789	0.082262828	0.208055383



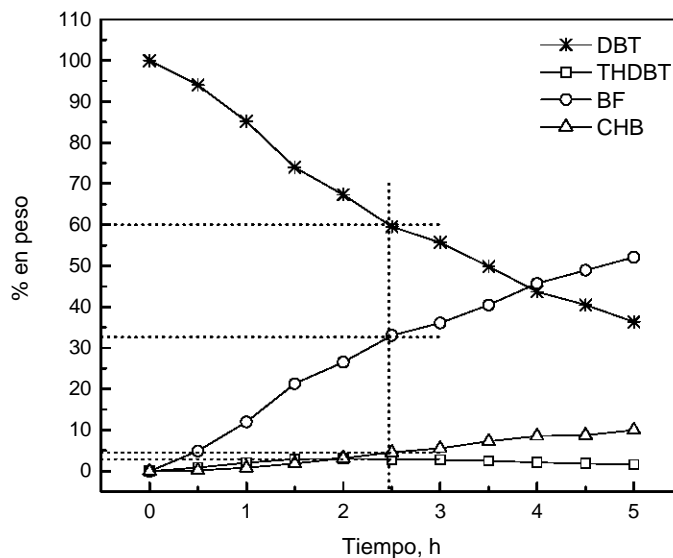
F.II Catalizador Co-Mo/80TiSBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
4	61.60728	28.08719	3.23769	7.06784
4.142177781	60	29.20696798	3.23006074	7.562974121
4.5	55.95492	32.02514	3.21086	8.80909
Selectividad =		0.7301742	0.080751519	0.189074353



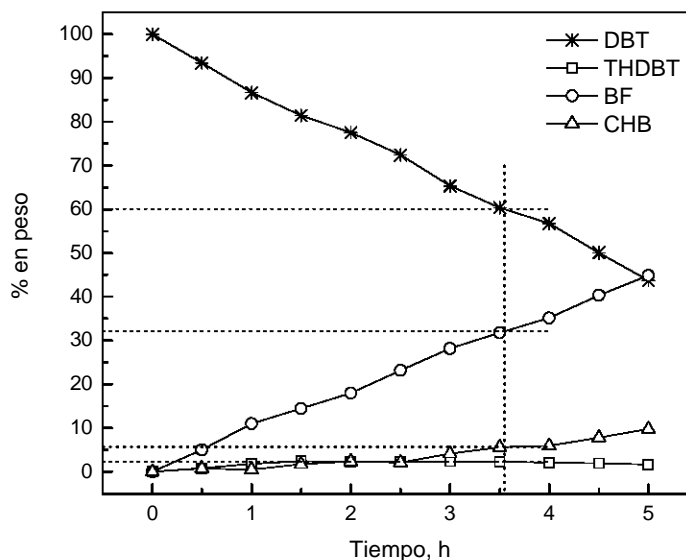
F.III Catalizador Co-Mo/60TiSBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
2	67.32742	26.49006	3.02067	3.16185
2.469227558	60	32.62936767	2.891472884	4.47916883
2.5	59.51946	33.03199	2.883	4.56556
Selectividad =		0.815734192	0.072286822	0.111979221



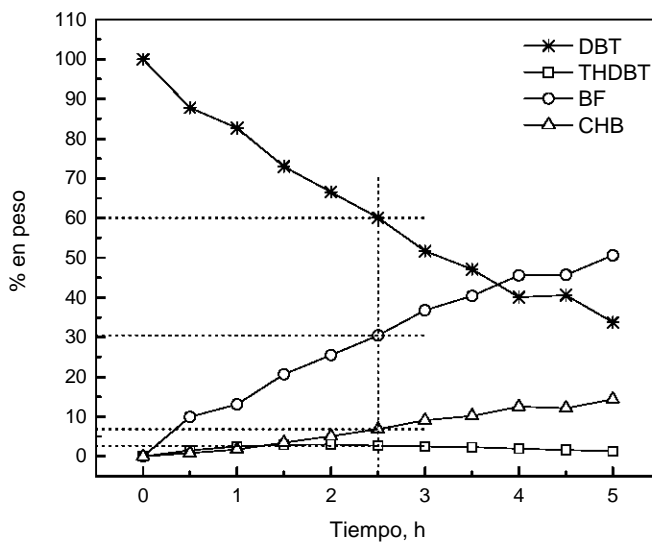
F.IV Catalizador Co-Mo/40TiSBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
3.5	60.35817	31.74884	2.28894	5.60405
3.550216332	60	32.0912481	2.268792203	5.639959699
4	56.7919	35.15817	2.08833	5.9616
Selectividad =		0.802281202	0.056719805	0.140998992



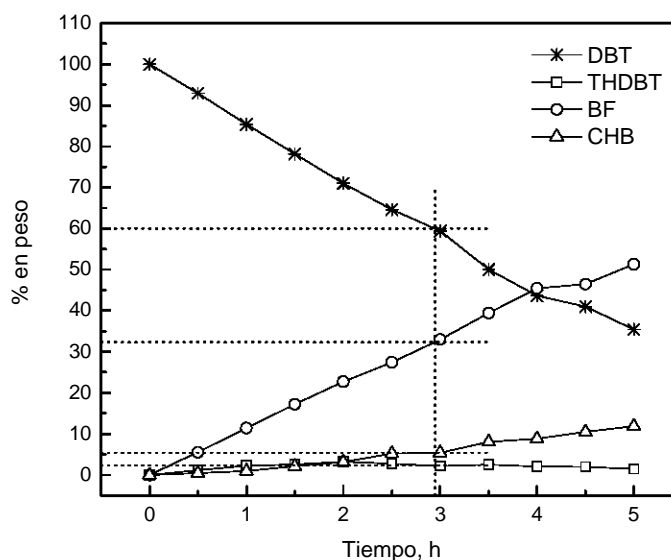
F.V Catalizador Co-Mo/20TiSBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
2.5	60.05957	30.43257	2.69362	6.81424
2.503552507	60	30.47744626	2.692313956	6.830239781
3	51.67535	36.74871	2.5098	9.06614
Selectividad =		0.761936157	0.067307849	0.170755995



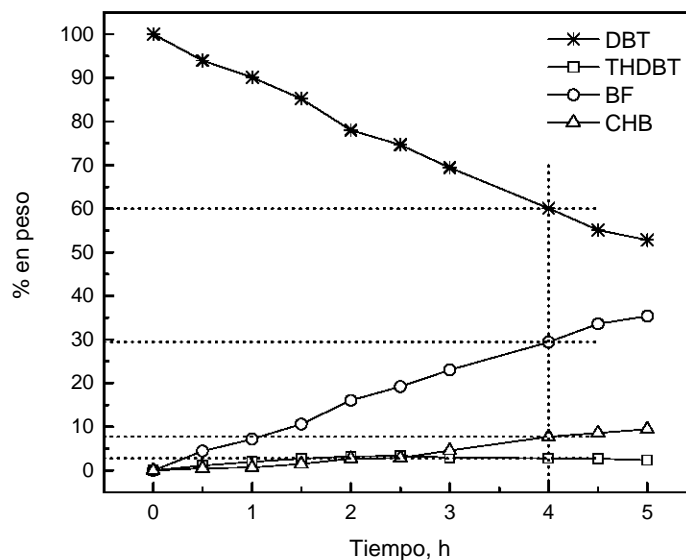
F.VI Catalizador Co-Mo-CI/SBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
2.5	64.62816	27.38812	2.76386	5.21986
2.948222763	60	32.37268881	2.247937671	5.379373517
3	59.46537	32.94849	2.18834	5.3978
Selectividad =		0.80931722	0.056198442	0.134484338



F.VII Catalizador Co-Mo-AC/SBA-15.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
4	60.09591	29.42915	2.78232	7.69263
4.009570481	60	29.50862098	2.78103679	7.710352042
4.5	55.08519	33.58103	2.71528	8.6185
Selectividad =		0.737715524	0.06952592	0.192758801



F.VIII Catalizador Co-Mo/ γ -Al₂O₃.

Tiempo (h)	DBT	BF (% en peso)	THDBT	CHB
3	63.55315	24.42404	3.51578	8.50703
3.386760568	60	26.63702982	3.548871234	9.814098942
4	54.3662	30.1459	3.60134	11.88656
Selectividad =		0.665925746	0.088721781	0.245352474

