



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA  
Y COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE  
CoMo/(P)HMS EN LA HIDRODESULFURIZACIÓN  
DEL DIBENZOTIOFENO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**JOSUÉ MORALES SORIA**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. RUFINO NAVA MENDOZA**

2010



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.



## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por haber ayudado y guiado en la realización de esta tesis.

A los miembros del comité tutorial el Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y el Dr. José Luis Rico Cerda por su participación en el mejoramiento de este trabajo.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA, UNAM, por el apoyo en la utilización de los recursos materiales y económicos para la realización de estudios de maestría y el trabajo de tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el corto periodo en el cual se me otorgo la beca.

Agradezco el apoyo recibido para realizar las caracterizaciones de los materiales a las siguientes personas:

Ing. Quim. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez del Laboratorio de Catálisis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México. (Adsorción-desorción de Nitrógeno a 77 K y evaluación de la Actividad Catalítica).

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

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

Dra. Nora Barba Behrens del Posgrado de la Facultad de Química, UNAM. Espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa.

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

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

*Dedico este trabajo a Eve y a mi familia*



## ÍNDICE GENERAL

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Combustibles	5
2.2. Importancia ambiental	7
2.3. Proceso sol-gel	9
2.4. Materiales mesoporosos	13
2.5. Catalizadores	18
2.6. Efecto del fósforo	26
3. HIPÓTESIS	28
4. OBJETIVOS	28
5. METODOLOGÍA	31
5.1. Materiales	31
5.2. Diseño experimental	32
5.2.1. Síntesis del soporte catalítico tipo HMS	32
5.2.2. Modificación superficial del soporte HMS con fósforo	34
5.2.3. Caracterización de los soportes puro y modificados con fósforo	36
5.2.4. Preparación de los catalizadores utilizando cobalto y molibdeno como metales activos	37

5.2.5. Caracterización superficial de los catalizadores puros y modificados con fósforo.	40
5.2.6. Sulfuración de metales soportados	42
5.2.7. Evaluación de las propiedades catalíticas	42
5.2.8. Determinación de la constante de velocidad de reacción	44
6. RESULTADOS	48
6.1. Caracterización de los soportes	48
6.1.1. Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K ( $S_{BET}$ )	48
6.1.2. Difracción de rayos-X	50
6.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	52
6.1.4. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> )	53
6.2. Caracterización superficial de los catalizadores sucesivos y simultáneos	55
6.2.1. Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K	55
6.2.2. Difracción de rayos-X	61
6.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	64
6.2.4. Espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS)	67
6.2.5. Microespectroscopía Raman	69

6.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	76
6.2.7. Espectroscopía infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de NO adsorbido	82
6.3. Evaluación de las propiedades catalíticas	85
7. DISCUSIÓN	92
8. CONCLUSIONES	96
9. BIBLIOGRAFÍA	101
Anexo A	117
Anexo B	118
Anexo C	120
Anexo D	122
Anexo E	134
Anexo F	146



## RESUMEN

Se prepararon materiales de sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura y modificada con fósforo (P/HMS) y se utilizaron como soportes para catalizadores de hidrotratamiento a base de cobalto y molibdeno.

Se prepararon dos series de catalizadores mediante los métodos de impregnación sucesiva y simultánea de las soluciones de las sales de cobalto y molibdeno en los soportes de HMS y P/HMS. En la impregnación sucesiva el molibdeno se introdujo primero.

La influencia del método de preparación de los catalizadores y de la presencia de fósforo en las propiedades estructurales superficiales de los catalizadores de CoMo calcinados y sulfurados, se determinaron mediante algunas técnicas de caracterización: adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K ( $S_{\text{BET}}$ ), difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>), espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS), microespectroscopía Raman, reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopía FT-IR de NO absorbido.

La actividad de los catalizadores de CoMo soportados en HMS y P/HMS se determinó en la reacción de hidrodeshidrosulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y se comparó con un catalizador comercial convencional de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se encontró que la dispersión de las especies de cobalto y molibdeno en su forma de óxidos y sulfurada depende de la presencia de fósforo en el soporte y también de su secuencia de incorporación.

Los resultados de actividad catalítica demostraron que la incorporación simultánea de molibdeno y cobalto fue más efectiva que la incorporación sucesiva. La mayor actividad catalítica mostrada por los catalizadores preparados por impregnación simultánea se puede explicar en base a una mayor dispersión de las fases activas.

Los resultados de las caracterizaciones permiten atribuir la más alta actividad catalítica del catalizador CoMo/(1.5P)/HMS a una mejora en la reducción y sulfuración de las fases activas.

## **ABSTRACT**

Phosphate-containing hexagonal mesoporous silica (P/HMS) materials were used as supports of hydrotreating CoMo catalysts. Two series of catalysts were prepared by sequential and simultaneous impregnation of P/HMS substrates with cobalt and molybdenum salts solutions. Both bulk and surface structures of calcined and sulphided samples were determined by several techniques ( $S_{\text{BET}}$ , XRD, UV-vis, TPD-NH<sub>3</sub>, TPR, FTIR of adsorbed NO and HRTEM). The activity of P-containing CoMo catalysts was examined in hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) and compared to that of a conventional commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. It was found that the dispersion of oxide and sulphide Co and Mo species depends on the presence of phosphate and also on the sequence of Co and Mo incorporation being simultaneous impregnation more favorable than sequential impregnation. HRTEM analysis of sulphided samples (673 K) showed that larger stacking degree of MoS<sub>2</sub> phase and better dispersion of Co and Mo species are achieved by co-impregnation. Activity tests revealed that sequential incorporation of Mo and Co is less effective for S-removal from DBT than co-impregnation. Contrary to sequential impregnation, the presence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (up to 1.5 wt.%) on support surface enhanced S removal from DBT on the catalysts prepared by co-impregnation but the selectivity in this reaction was not influenced by phosphate and catalyst's preparation method. A close parallelism between active phase surface exposure and catalytic response was found.

**Keywords:** CoMo catalysts; Phosphorous; HMS support; HDS; DBT

## 1. INTRODUCCIÓN

La investigación en Hidrodesulfurización (HDS) para la producción de combustibles limpios se ha convertido en un importante tema de estudio de catálisis ambiental en todo el mundo.

Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos (Lee y col., 1993; Unzelman 1993; Khan y Reynolds 1996; EPA US, 1999). Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles para el transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente todos estos combustibles se producen a partir del petróleo.

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en  $SO_x$ , el cual contribuye en la formación de la lluvia ácida, y además envenena el catalizador del convertidor catalítico utilizado en el tratamiento de las emisiones de los gases de escape en los automotores.

Los fuertes intereses en los combustibles limpios son también debidos a la necesidad de usar nuevas tecnologías para el control de emisiones en máquinas de combustión interna (especialmente para combustibles diesel) en nuevos vehículos de celdas de combustión, donde el contenido de azufre es prácticamente cero.

Entonces, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo, debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles, son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más y más altos. Una inspección de los datos en el contenido de azufre en los cortes del petróleo y la gravedad específica API en las dos décadas pasadas, revelan una tendencia y es que la refinación del crudo en el mundo continúa hacia

contenidos de azufre más altos y alimentaciones más pesadas (Swain 1991 y 1998).

En consecuencia, la producción de combustibles de transporte ultra limpios es un tema de enorme interés en las industrias del petróleo, la automotriz y de la comunidad científica en todo el mundo.

Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible, son una de las principales razones de las refinerías, para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, reactores y procesos.

El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas, ya que ellas pueden mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión.

Uno de los procedimientos para la desulfurización profunda, en la cual se basa este trabajo, es precisamente el mejoramiento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores.

Típicamente, las reacciones de hidrodesulfurización son catalizadas por catalizadores de Co(Ni)Mo(W) soportados en gamma-alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Farrauto y Bartholomew, 1997). Con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas, es una práctica común modificar la acidez del soporte mediante la modificación superficial con fósforo (Maity y col., 2003). Una revisión publicada por (Maity y col., 2003; Iwamoto y Grimblot, 1997) cubre todos los aspectos de la incorporación de fósforo en los catalizadores soportados en alúmina.

Aunque el efecto benéfico de la adición de fósforo a los catalizadores comerciales se ha reconocido en muchas patentes (Heinerman y col., 1993; Millman, 1983; Simpson y col., 1985), se encontró que una gran cantidad de fósforo disminuye la actividad de HDS (Maity y col., 2003). Independiente del soporte, los reportes en la literatura sugieren que el efecto del fósforo depende

de su contenido, la naturaleza del precursor del fósforo, el método de introducción del fósforo y el pH de la solución (Maity y col., 2003). Todos esos factores afectan los siguientes aspectos del catalizador final: sus propiedades estructurales y texturales ( $S_{\text{BET}}$ ); su estabilidad térmica; la distribución de las diferentes estructuras de cobalto y molibdeno en los precursores óxidos y/o la morfología del  $\text{MoS}_2$  y del tipo de estructuras “Co-Mo-S” formadas después de la sulfuración del óxido precursor (Farrauto y Bartholomew, 1997; Maity y col., 2003).

En años recientes, para los procesos de HDS profunda, se está explorando el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas a base de sílice MCM-41, HMS, SBA-15 y SBA-16 (puras o modificadas superficialmente con titanio, aluminio y zirconio) como soportes catalíticos (Taguchi y Schüth, 2005; Trong y col., 2003; Tuel, 1999). El procedimiento de diseño hace uso de las altas áreas superficiales para más alta actividad por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos y un control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

La SBA-15 posee un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes y la SBA-16 posee un arreglo cúbico de poros. Ambas sílices mesoporosas tienen diámetros de poro de 5 a 30 nm, los cuales son más grandes que los de la HMS y de la MCM-41. Además, la SBA-15 y la SBA-16 poseen espesores de pared comparables con las de la HMS pero más gruesos y en consecuencia mejor estabilidad hidrotérmica que la MCM-41 (Zhao y col., 1998, 1998; Van Der Voort y col., 2002). Estas cualidades texturales de la HMS, SBA-15 y de la SBA-16 han permitido preparar mejores catalizadores de HDS (Vradman y col., 2003; Dhar y col., 2005; Zepeda y col., 2005).

En particular, la sílice hexagonal mesoporosa (Hexagonal Mesoporous Silica, HMS) pura o modificada con Ti, Al y Zr (Chiranjeevi y col., 2002, 2001; Halachev y col., 1998, 1999; Kostova y col., 2001; Pawelec y col., 2004), ha atraído mucha atención como un posible soporte. La HMS tiene ciertas ventajas en

comparación con la MCM-41, SBA-15 y SBA-16 debido en parte a sus poros más cortos con morfología wormhole y mayor mesoporosidad textural (mesoporosidad formada entre la superficie de contacto entre partículas) (Tanev y col., 1994; Tanev y Pinnavaia, 1995; Zhang y col., 1996; Yang y col., 1997; Tuel, 1999). Estas características de la HMS han permitido preparar mejores catalizadores de HDS en comparación con los catalizadores soportados en alúmina (Halachev y col., 1998, 1999).

Estudios previos (Zepeda y col., 2005, 2006; Morales, 2004) han demostrado que cuando la HMS modificada superficialmente con Ti, se utiliza como soporte para catalizadores sulfurados de CoMo y NiMo, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT).

En consecuencia, en base a lo anteriormente expuesto y a los conocimientos generados en los estudios previos que han tenido gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, en este trabajo se realizó el estudio para conocer la influencia tanto del método de preparación del catalizador como de la presencia de las especies de fosfato en las estructuras de los catalizadores de CoMo soportados en sílice hexagonal mesoporosa (HMS) y cómo estas estructuras determinan el comportamiento para la reacción de HDS del DBT.

Las propiedades fisicoquímicas de los soportes y de los catalizadores de CoMo se evaluaron mediante varias técnicas: isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K (S<sub>BET</sub>); difracción de rayos-X (DRX); espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS); desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>); reducción a temperatura programada (TPR); espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) de NO adsorbido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

## **2. ANTECEDENTES**

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura relacionada con los combustibles, el proceso sol-gel, los materiales mesoporosos y acerca de los catalizadores de hidrotratamiento convencionalmente utilizados y de las últimas investigaciones que se están llevando a cabo para mejorarlos.

### **2.1. Combustibles**

La mayoría de los combustibles utilizados actualmente se obtienen de la refinación del petróleo. La hipótesis más aceptada, acerca del origen del petróleo, es a partir de materia orgánica enterrada en rocas sedimentarias, la cual se depositó en varios tipos de ambientes acuáticos; diferentes procesos como degradación bioquímica, policondensación y reordenamiento molecular, sujetos además a condiciones drásticas de temperatura y altas presiones, dieron como resultado la formación de compuestos intermedios como el kerógeno y a un reagrupamiento de su estructura para dar lugar al petróleo (Philp, 2003).

El petróleo crudo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos que abarcan un amplio intervalo de pesos moleculares, polaridades, solubilidad y composición elemental, que involucran los denominados compuestos hidrocarburos tanto alifáticos (alcanos, alquenos, alquinos) como aromáticos. Estos compuestos están constituidos principalmente por los elementos de carbono e hidrógeno, pero además contienen cantidades significativas de azufre ( $\approx 1$  a  $4.5$  %), nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de metales como el vanadio, níquel, sodio, hierro y cobre. Las características del petróleo varían de un yacimiento a otro pues las condiciones y materiales que les dieron forma no fueron los mismos.

Actualmente todas las personas utilizamos los combustibles, directa o indirectamente en casi todas las actividades de la vida moderna como en transportes, calefacción, generación de energía eléctrica, procesos

industriales, preparación de alimentos, etc. de aquí podemos notar la gran importancia del consumo de estos combustibles.

El supuesto “progreso humano” medido como el desarrollo económico, tecnológico e industrial de un país, trae como consecuencia un aumento en el consumo de combustibles derivados del petróleo como son la gasolina y el diesel en el transporte, así como, gas natural y gas licuado de petróleo en las actividades industriales. La gasolina y el diesel son considerados como combustibles convencionales y el gas natural y el licuado de petróleo como combustibles limpios debido a que su proceso de combustión es menos contaminante.

Estos dos combustibles gasolina y diesel han sido hasta la fecha los más utilizados y al salir al mercado sus exigencias de calidad eran mínimas y no existían restricciones ambientales al respecto, esto por dos aspectos principales: el desconocimiento de sus efectos ambientales reflejado en la utilización del tetraetilo de plomo, así como a la pequeña cantidad de vehículos que existían.

A partir de los años 50's y 70's los avances tecnológicos en los motores obligaron al mejoramiento de la calidad y rendimiento de estos combustibles. Aunque la eliminación del plomo en los combustibles en Estados Unidos comenzó a darse a partir de 1974 debido al impacto causado en la salud de las personas, en México esta eliminación del plomo se realizó hasta 1997 (Rosas y Rodríguez, 1997).

Actualmente la gasolina y diesel utilizados, se han mejorado mediante un reformulamiento catalítico, que consiste en modificar las características químicas y físicas de los componentes orgánicos mejorando su eficiencia energética y minimizando sus impactos en el ambiente, causado por emisiones evaporativas y generación de compuestos tóxicos y reactivos derivados de su combustión (Rodríguez y Rosas, 1996).

Hoy en día existen mayores restricciones ambientales en cuanto a los contenidos de compuestos contaminantes (azufre, nitrógeno, metales pesados y compuestos aromáticos) en los combustibles. Además, en la extracción del petróleo cada vez se obtienen hidrocarburos más pesados debido a la disminución de los niveles de extracción (Trong y col., 2003).

## **2.2. Importancia ambiental**

De los combustibles derivados del petróleo, la gasolina y el diesel son los principales combustibles utilizados, a tal grado que el 88 % de las emisiones al ambiente se deben a su empleo (Strauss y Mainwaring, 1990).

Estas emisiones son derivadas del proceso de combustión, el cual por su complejidad produce compuestos como son óxidos de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas. Estos compuestos en la atmósfera, reaccionan formando contaminantes secundarios que pueden ser incluso más peligrosos. Además estos problemas se ven agravados por las malas condiciones del parque vehicular, una mala relación aire/combustible y una inadecuada temperatura de combustión.

Este trabajo centra su atención en el contenido de azufre que se encuentra en los combustibles por su importancia ambiental y sus efectos en la salud de las personas, y también porque el petróleo más abundante en México denominado “crudo Maya” se clasifica como pesado por su densidad y por su alto contenido de azufre que es del 3.3 % en peso como mínimo.

Actualmente en nuestro país, los combustibles que se comercializan contienen como máximo 300 y 500 ppm en peso de azufre para las gasolinas Premium y Magna, respectivamente, y un máximo de 500 ppm en peso de azufre para el Diesel (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

El azufre contenido en las moléculas de hidrocarburos de los combustibles se emite a la atmósfera como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) a través de los gases de

escape y en la atmósfera se transforma en pequeñas cantidades de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), a ambos se les denomina como óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) (Dickson, 2000).

Este dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , es un gas que al emitirse al aire reacciona con la humedad de la atmósfera para formar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), el cual es uno de los principales compuestos que forman la lluvia ácida, que se asocia con la acidificación de suelos y de cuerpos de agua como lagos y arroyos modificando el hábitat natural de plantas y animales; además al caer como lluvia genera daños en los árboles y cosechas y acelera la corrosión de construcciones históricas y monumentos.

El smog es un tipo de contaminación a gran escala causado por reacciones químicas de diferentes contaminantes y diversas fuentes, siendo el dióxido de azufre, emitido durante la combustión de combustibles fósiles, uno de los principales componentes junto con los óxidos de nitrógeno. Este smog contribuye a generar enfermedades respiratorias, particularmente en niños y ancianos, y agrava problemas existentes en pulmones y corazón.

Las emisiones de  $\text{SO}_2$  se pueden transformar químicamente en el ambiente a sulfatos, los cuales son partículas muy finas que al ser respiradas se acumulan en los pulmones, agravando más los problemas respiratorios. Estas partículas se pueden transportar a grandes distancias y se depositan lejos del punto de emisión, por lo que los problemas causados por emisiones de  $\text{SO}_2$  y de otros contaminantes no están restringidos a las áreas donde se emiten, como son las grandes ciudades (De Nevers, 1998).

En México, el derecho de toda persona a un ambiente adecuado para su desarrollo y bienestar, así como la utilización de los recursos (como lo es el petróleo) de manera sustentable, está fundamentado en la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en sus artículos 4º y 27, y reglamentado por medio de la Ley General del Equilibrio Ecológico y

Protección al Ambiente (LGEEPA) así como sus reglamentos y las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes.

Además México dentro de sus relaciones con otros países ha ratificado su participación en convenios multinacionales entre ellos la Agenda 21 para detener y revertir los efectos de la degradación ambiental y la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.

El reto hoy en día para México, es que para este año 2009, el contenido de azufre debe ser máximo de 30 ppm en peso para la gasolina Premium y Magna y 50 ppm en peso para el Diesel (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Situación que se ha logrado con la gasolina Premium UBA (Ultra Bajo Azufre) y Diesel UBA, utilizando catalizadores costosos de importación, sin embargo, la producción de estos combustibles es muy baja por lo que la mayor parte se esta importando.

### **2.3. Proceso sol-gel**

El proceso Sol-Gel es una reacción química homogénea que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red sólida donde la fase líquida es adsorbida (gel).

El gel formado consiste en una red compleja tridimensional, la cual se forma mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semirrigido y el medio de dispersión inicial se encuentra adsorbido por las partículas de los soles como una esponja con agua.

El proceso Sol-Gel ha sido utilizado desde mediados de 1800, ya que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico. Ya que brinda la posibilidad de controlar las reacciones de hidrólisis

y de condensación por medios químicos, ya que ambos reaccionan rápidamente con el agua (Shmidt, 1988).

Estudios de este proceso mostraron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) bajo condiciones ácidas produce óxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ , similar a un material de vidrio (Hench and West, 1990)

En general, la síntesis de materiales cerámicos por Sol-Gel se ha reconocido por su versatilidad, la cual variando un poco las condiciones experimentales permite un control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos. El método Sol-Gel permitirá obtener materiales con alta área superficial (alta porosidad).

El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes son:

- Hidrólisis
- Condensación de agua y alcohol
- Gelificación
- Maduración
- Secado

#### Hidrólisis y Condensación

Tanto la hidrólisis como la condensación son las etapas más importantes del proceso ya que en estas se determina la estructura final que presentará el material, y por lo tanto sus características físicas y químicas. Estas dos reacciones no están separadas sino que se llevan a cabo simultáneamente.

Al realizar la mezcla de los reactivos, los coloides (soles) se encuentran dispersos en la solución la cual generalmente es agua y etanol. El tetraetilortosilicato precursor de la sílice reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis la cual se muestra en la Figura 1.

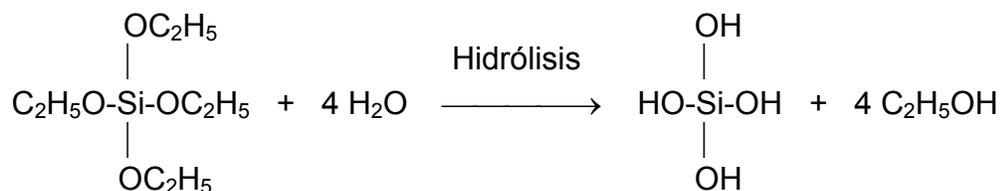


Figura 1. Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS).

En condiciones básicas esta reacción es causada por los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) que son altamente nucleofílicos y atacan directamente al átomo de silicio por su carga positiva. A condiciones ácidas el protón es atacado por medio del átomo de oxígeno del  $\text{OCH}_3$ , esto causa un cambio en la nube electrónica de la unión Si-O hacia el oxígeno y como resultado la carga positiva del átomo de silicio incrementa. Una molécula de agua ahora puede atacar al átomo de silicio y forma un estado de transición.

En esta hidrólisis los grupos etilo son sustituidos por hidrógenos y dan como producto etanol y silanol (hidróxidos de silicio). La sílice hidratada interactúa con otras moléculas mediante una reacción de condensación formando uniones Si-O-Si de las siguientes formas:

- a) por condensación de agua (Figura 2)
- b) y por condensación de alcohol (Figura 3)

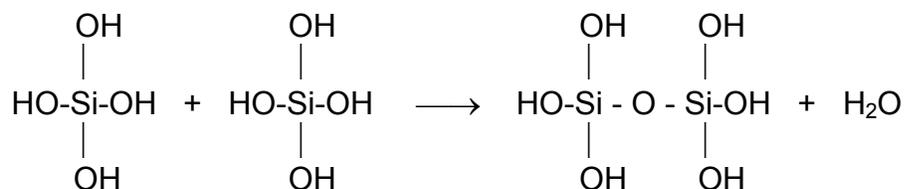


Figura 2. Reacción de condensación de agua por la reacción entre dos grupos silanoles.

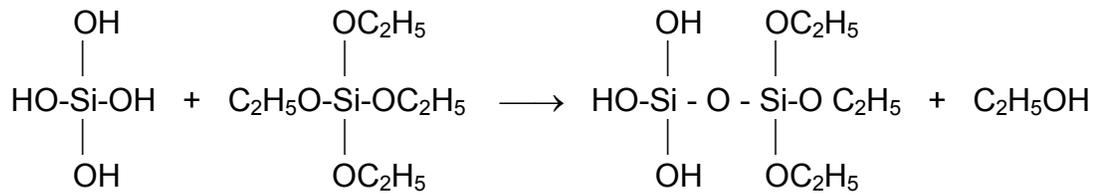


Figura 3. Reacción de condensación de alcohol por la reacción de un grupo silanol y un grupo alcoxilo del TEOS.

Estas reacciones continúan realizándose, pasando de un tamaño coloidal hasta formar una red sólida tridimensional (gel) la cual contiene en sus poros agua y etanol.

Existe una serie de factores los cuales van a afectar la estructura del gel como son la temperatura, la concentración de electrolitos (ácidos y bases), la naturaleza del solvente y el tipo de alcóxido utilizado. Un factor muy importante que debemos de controlar es el pH de la solución en la que se realiza la reacción, ya que este permite controlar la velocidad de reacción a la cual se realizan tanto la hidrólisis como la condensación. La presencia de grupos  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la solución incrementa la velocidad de reacción de la hidrólisis, en cambio los iones  $\text{OH}^-$  incrementan la velocidad de condensación dando como resultado grandes partículas con un alto grado de uniones y ramificaciones.

### Gelificación

La gelificación es la transformación del sol en gel, en esta etapa las partículas de sílice condensadas se unen entre si para dar forma a una red tridimensional. Físicamente esta etapa se puede identificar, ya que se produce un aumento en la viscosidad de la solución.

### Maduración

Esta etapa es un período de tiempo de reposo, en el cual continúan condensándose partículas y uniéndose hasta encontrar la estabilidad estructural.

### Secado

Consiste en la eliminación del líquido que contiene el Gel, este líquido se encuentra dentro de los poros formados por la red. Durante el secado se debe controlar la temperatura y la rapidez de calentamiento, ya que la evaporación rápida del líquido en los poros generaría grandes fuerzas capilares, que podrían provocar la deformación del material (el colapso de la estructura mesoporosa).

Este procedimiento de síntesis publicado por Hench y West (1990) es el que se utiliza para obtener la sílice hexagonal mesoporosa (HMS), pero lo que cambia es la utilización de un agente director de la estructura (surfactante), el cual bajo ciertas condiciones de concentración y polaridad del medio permitirá obtener el arreglo hexagonal de los poros en la sílice.

## **2.4. Materiales mesoporosos**

Los sólidos porosos son de gran interés hoy en día por su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas, no solamente en su superficie, sino también a través del interior de la pared de sus poros. Por lo que han tenido grandes aplicaciones en procesos de intercambio iónico, de adsorción (operaciones de separación) y de catálisis, estos beneficios se deben al alto orden y porosidad que poseen. La necesidad de tener uniformidad en la forma y tamaño de los poros se ha incrementado en recientes años y esto ha guiado a nuevas aplicaciones (Davis, 2002).

Los materiales porosos son aquellos que tienen un diámetro de poro homogéneo en toda su superficie y de acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión internacional de Química Pura y Aplicada) estos materiales porosos se clasifican en:

Microporosos. Diámetros de poro  $< 2$  nm

Mesoporosos. Diámetros de poro entre 2 y 50 nm

Macroporosos. Diámetros de poro  $> 50$  nm

Un ejemplo de material microporoso son las zeolitas, cuya naturaleza cristalina formada por aluminosilicatos posee un tamaño de poro muy pequeño, la cual tiene excelentes propiedades catalíticas. Sin embargo, las zeolitas presentan grandes limitaciones en cuanto a la difusión de moléculas voluminosas presentes en el petróleo (Ciesla y Schüth, 1999).

En vista de lo anterior, una importante línea de investigación se ha enfocado hacia el incremento del tamaño de poro hasta el intervalo mesoporoso, permitiendo a las grandes moléculas difundirse en el interior de los poros, ser procesadas dentro de los mismos y la difusión de los productos.

La distribución del tamaño de poro limita la habilidad para separar moléculas de diferentes tamaños. No sólo el control de la uniformidad de los poros es importante, sino que también la composición de la red que genera diferentes estructuras de los materiales porosos con propiedades de adsorción diferentes; como por ejemplo, las redes moleculares de sílice son hidrofóbicas y pueden absorber compuestos orgánicos, mientras que redes de aluminosilicatos son hidrofílicas y puede absorber agua de solventes orgánicos.

Estos materiales mesoporosos fueron sintetizados desde principios de 1990 y definidos como mallas moleculares mesoporosas (Mesoporous Molecular Sieves, MMS's). Estos materiales son sistemas altamente organizados cuyas estructuras se forman con la participación de componentes inorgánicos y de

surfactantes, estos surfactantes también se conocen como agentes moldeantes o agentes directores de la estructura.

Un surfactante (o agente superficialmente activo) es una sustancia anfifílica (doble afinidad) que presenta una actividad superficial o interfacial. Poseen una dualidad polar-apolar, ya que están formados por dos partes: una parte polar o hidrofílica que posee afinidad por los solventes polares en particular por el agua, esta polaridad es debida a grupos funcionales como alcoholes, ácidos carboxílicos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas o amidas; y una parte no polar o hidrofóbica formada por cadenas hidrocarbonadas.

En los materiales mesoporosos el espacio que se forma entre los poros después de la eliminación del surfactante, son poros uniformes altamente organizados y en el régimen mesoporoso. Estos MMS's son materiales que poseen altas áreas superficiales (hasta de  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  para la sílice ordenada) tienen diámetros de poros de tamaño uniforme en el intervalo de 2 - 50 nm y un arreglo regular y periódico en el espacio. Por lo que resultan de gran interés en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, particularmente, para la transformación de moléculas voluminosas a partir de estos materiales.

Existen tres tipos de materiales mesoporosos relevantes que se obtienen mediante diferentes procedimientos de síntesis. Los primeros materiales mesoporosos sintetizados fueron los pertenecientes a la familia de materiales denominada M41S presentada por la Mobil Oil Corporation, a partir de sílice y aluminosilicatos. Estos materiales obtenidos presentan fases con formas: hexagonal MCM-41 (Mobil Composition of Matter), cúbica MCM-48 y laminar MCM-50.

La preparación de los materiales M41S involucra un ensamble electrostático por medio de la utilización de surfactantes iónicos (catiónicos) como agentes directores de la estructura, como es el bromuro de cetiltrimetil amonio,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , (CTAB). La formación de esta estructura inorgánica-orgánica esta basada en las interacciones electrostáticas entre los

surfactantes cargados positivamente y las especies de silicatos cargados negativamente. Estos materiales muestran un arreglo ordenado de los poros y una distribución estrecha del tamaño de poro.

La MCM-41 fue sintetizada bajo condiciones alcalinas, utilizando moléculas surfactantes iónicas como un templete, obteniendo un material con una estructura hexagonal como un panal de miel, con poros cilíndricos. El éxito en la preparación de estos materiales porosos dio pauta al desarrollo de nuevas rutas de síntesis haciendo uso de materiales surfactantes y su combinación con especies inorgánicas y diferentes interacciones iónicas. Todo esto se enfocó a obtener nuevas propiedades estructurales y la preparación de otros óxidos mesoporosos diferentes a la sílice (Ciesla y Schüth, 1999).

Monnier y colaboradores (1993) sugirieron la posibilidad de sustituir los silicatos por óxidos metálicos capaces de formar uniones de carga. Obteniéndose materiales como el óxido de tungsteno y el óxido de antimonio con estructuras hexagonales, estos materiales presentaron inestabilidad térmica por una condensación incompleta de las especies interiores en los poros.

La MCM-41 creó una gran expectación para su aplicación en la industria petroquímica, en vista de que los materiales aluminosilicatos poseen sitios ácidos fuertes comparables a los de las zeolitas. Sin embargo los materiales MCM-41 independientemente del contenido de aluminio en la red, mostraron solo una acidez débil comparable a aluminosilicatos amorfos. Para mejorar su potencial catalítico se adicionaron iones metálicos como Ti, Zr, V, Fe, Co, B, Sn y Pt. Sin embargo excepto para el Ti-MCM-41, las propiedades de los materiales obtenidos no fueron satisfactorias. El Ti-MCM-41 se ha utilizado como catalizador en la oxidación selectiva de moléculas orgánicas de gran tamaño (Ciesla y Schüth, 1999).

El segundo tipo de material lo introdujo el grupo de Pinnavaia quien sintetizó una red molecular mesoporosa utilizando surfactantes eléctricamente neutros,

cuya actividad se basa en enlaces puente de hidrógeno y precursores inorgánicos neutros. Para este material se utilizan aminas primarias no iónicas como son la dodecilamina o la hexadecilamina y los precursores neutros de la sílice. Los materiales de sílice hexagonal mesoporosa (HMS) producidos por esta técnica son menos ordenados que los materiales producidos con surfactantes iónicos (MCM-41) y además presentan una estructura de poro como el agujero dejado por un gusano (wormhole-like), esta mesoporosidad textural hace más eficiente el transporte de reactivos y adquiere propiedades estructurales que favorecen la actividad catalítica (Tanev y Pinnavaia, 1995, 1996).

Estos materiales HMS tienen un diámetro de poro uniforme, mayor entrecruzamiento entre los poros, paredes de poro más gruesas (alto grado de condensación), y por lo tanto, una alta estabilidad térmica. Además, los mesoporos de la HMS son más cortos que los poros de la MCM-41 y por consecuencia permiten una difusión más rápida de los reactivos hacia los centros activos.

Finalmente, para el tercer tipo de material introdujeron una nueva ruta de síntesis que involucra el uso de copolímeros anfifílicos de dos y tres bloques (óxidos de polietileno) como agentes directores de la estructura (surfactantes no iónicos). Estos materiales MSU (Michigan State University material), ejemplificados por la fase hexagonal SBA-15 (Santa Barbara No. 15), tienen orden de largo alcance, grandes mesoporos con un tamaño uniforme (hasta 50 nm) y paredes gruesas las cuales los hacen más estables térmica e hidrotérmicamente que los materiales M41S (Taguchi y Schüth, 2005).

La metodología de síntesis de los materiales mesoporosos en este estudio se basa en el procedimiento de síntesis del segundo tipo de materiales, es decir, en la HMS. Esta elección se debe a que estos materiales presentan poros con forma de agujero dejado por un gusano, lo cual les proporciona características relevantes para su aplicación en catálisis. La diferencia con el procedimiento

de síntesis original es que en este estudio se utiliza mesitileno como un agente de expansión del diámetro de poro de los materiales mesoporosos.

## 2.5. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que cambia la rapidez de una reacción, generalmente la aumenta, pero no se consume durante el proceso.

Esto se debe a que el catalizador propone un mecanismo alterno con una energía de activación menor que la del proceso sin catalizador. Esta menor energía de activación es la necesaria para que la reacción se lleve a cabo. A este fenómeno se le conoce como catálisis.

A pesar de que los catalizadores no se consumen durante una reacción, estos son participantes activos de la reacción. El catalizador usualmente reacciona con los reactivos para formar un complejo estable:



Entonces el complejo se rearregla para dar lugar a los productos y el catalizador se regenera de tal manera que no hay consumo del catalizador:



Existen dos clases de catalizadores:

- Catalizadores homogéneos: El catalizador se encuentra en la misma fase que la mezcla de la reacción, por ejemplo, un ácido añadido a una disolución acuosa.
- Catalizadores heterogéneos: El catalizador se encuentra en una fase diferente a la de la reacción, por ejemplo, un catalizador sólido para una reacción en fase gas o en fase líquida.

En este trabajo se utilizó un catalizador heterogéneo y específicamente un catalizador heterogéneo soportado, el cual se encuentra en forma sólida y los reactivos para la reacción en forma líquida.

Un catalizador heterogéneo soportado se compone de varios constituyentes tales como: un soporte inerte, componentes catalíticamente activos ya sean metales, óxidos metálicos o sulfuros metálicos y promotores.

El soporte proporciona el sitio para dispersar los componentes activos del catalizador, de aquí la importancia de tener una alta área superficial, además el soporte también proporciona resistencia mecánica y genera la disipación de calor de reacción alrededor de los componentes activos.

Los componentes catalíticamente activos son los responsables de llevar a cabo la reacción, determinan la selectividad de los productos de reacción y la rapidez de su formación.

Un promotor es un componente menor del catalizador capaz de modificar sus propiedades, por ejemplo, puede modificar la acidez del componente principal del catalizador para hacerlo más eficiente.

El adecuado funcionamiento de los catalizadores se basa en tres propiedades fundamentales (Hagen, 1999):

- **Actividad.** Es una medida de la rapidez a la que se llevan a cabo las reacciones.
- **Selectividad.** Es una medida de la fracción de reactivos iniciales convertidos al producto deseado.
- **Estabilidad.** Es una medida de la resistencia de los catalizadores a varias propiedades como son la estabilidad química, la resistencia a la temperatura y la resistencia mecánica, las cuales van a definir la vida útil del catalizador.

La industria química utiliza ampliamente los catalizadores, ya que una gran cantidad de reacciones para la síntesis de productos se basan en su uso y sus productos dependen de su adecuada utilización. Otra aplicación que es la que nos interesa, es la que realiza la industria de la refinación del petróleo y específicamente en el proceso de hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es el proceso utilizado por la industria de la refinación mediante el cual se van a eliminar moléculas o compuestos no deseados.

El proceso de hidrotratamiento involucra varias reacciones:

- Hidrodesulfurización (Hydrodesulfurization, HDS).  
Consiste en la eliminación del azufre que se encuentra formando parte de compuestos orgánicos como son los mercaptanos, tiofenos, benzoniofenos, etc.
- Hidrodenitrogenación (Hydrodenitrogenation, HDN).  
Consiste en la eliminación del nitrógeno contenido en los compuestos orgánicos como piridinas, piroles, etc.
- Hidrodemetalización (Hydrodemetallization, HDM).  
Consiste en eliminar átomos de níquel y vanadio que se encuentran en forma de porfirinas o compuestos quelados, y además evitar el envenenamiento de los catalizadores.
- Hidrogenación (Hydrogenation HYD).  
Consiste en la hidrogenación de compuestos aromáticos convirtiéndolos en compuestos cíclicos saturados o la hidrogenación de olefinas para formar compuestos más ligeros.

Algunos de los catalizadores heterogéneos que se utilizan en la industria de la refinación se pueden ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores industriales usados en diferentes procesos.

Proceso	Catalizador
Hidrocraqueo destilación al vacío para producir gasolina	MoO <sub>3</sub> , CoO , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrotratamiento de las fracciones del crudo	NiS , WS <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoS , MoS <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reformado catalítico de naftas	Pt , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Isomerización de gasolina ligera	Pt , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Desmetilación de tolueno a benceno	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrodesulfurización	CoMo, NiMo

Los catalizadores de hidrodesulfurización comúnmente utilizados están formados por sulfuros de un metal de transición, Mo o W, junto con otro que actúa como promotor, Co o Ni, y un soporte, generalmente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el cual están depositados los metales (Wang y col., 2002). Un problema importante con estos sistemas es la fuerte interacción que se presenta entre las fases activas (metales) y el soporte de alúmina, ocasionando pérdida de material activo y en consecuencia una disminución en la actividad catalítica.

Esto dio pauta al desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento más activos y más selectivos mejorando los sistemas clásicos mencionados anteriormente, mediante el uso de un segundo promotor tal como el fósforo o boro (Ramírez y col., 1995), el uso de nuevos soportes a base de óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel (Tanaka y col., 1996), o el uso de diferentes tipos de zeolitas como soportes y mezclas de zeolitas con alúmina. En algunos casos, se ha disminuido la fuerza de interacción de la fase activa con el soporte y se aumenta su dispersión y con ello su actividad catalítica.

Sin embargo estos catalizadores tienen una desventaja general, ya que al utilizar soportes microporosos, no permiten la difusión de moléculas voluminosas a través de los poros donde se encuentran los sitios activos y como consecuencia no se puede llevar a cabo el procesamiento adecuado de los derivados del petróleo.

Uno de los descubrimientos más importantes durante los últimos años en el área de síntesis de nuevos materiales es la creación de materiales mesoporosos en los que la presencia de surfactantes dirigen la formación de la estructura. Esta familia de nuevos materiales presenta radios de poro en el intervalo de 1.5 hasta 10 nm o más, áreas superficiales entre 700 y 1100 m<sup>2</sup>/g y volúmenes de poro hasta de 1.5 cm<sup>3</sup>/g. Las estructuras de estos materiales son tubulares con arreglos hexagonal, cúbico y laminar, de largo alcance.

Estos materiales mesoporosos, con alta área superficial predominantemente localizadas en grandes diámetros de poros distribuidos uniformemente presentan una clara oportunidad para el diseño de mejores catalizadores de hidrotratamiento, no solo al favorecer una alta dispersión de los metales sobre sus superficies, sino también por facilitar la difusión de las moléculas voluminosas a través de los poros (mesoporos) donde se localizan los centros activos (Kresge y col., 1992; Stucky y col., 1997).

Hay varios trabajos reportados en la literatura (Reddy y Song, 1996, 1999; Halachev y col., 1998,1999; Turaga y Song, 2001, 2003; Wang y col., 2001) que ponen en evidencia la habilidad de los materiales mesoporosos para generar catalizadores de hidrotratamiento muy activos, al favorecer una alta dispersión de las fases activas y mejorar la difusión de las moléculas voluminosas a través de los poros, donde se encuentran los centros activos.

El material mesoporoso Ti-HMS (área superficial de 800 m<sup>2</sup>/g, diámetro promedio de 8.5 nm, volumen de promedio de poro de 1.7 cm<sup>3</sup>/g) ha permitido preparar catalizadores de hidrotratamiento (CoMo, NiMo y NiW) altamente

activos en comparación con los catalizadores convencionales. (Halachev y col., 1998, 1999).

Así por ejemplo, Corma y colaboradores (1995) reportan que la actividad catalítica en el hidrotratamiento de un gasóleo de vacío sobre el catalizador NiMo soportado en aluminosilicato mesoporoso cristalino MCM-41, es superior en las reacciones de HDS, HDN e MHC (mild hydrocracking, hidrocraqueo suave), comparado con el catalizador con el mismo contenido de níquel y molibdeno pero soportado sobre una sílica–alúmina amorfa y en zeolita USY.

Este mejoramiento se atribuye posiblemente a una combinación de un área superficial grande, distribución de tamaño uniforme de poro suficientemente grande que permite la difusión de las moléculas voluminosas a los centros activos, así como centros ácidos del tipo débil-medio y a la alta estabilidad térmica.

Reddy y Song, (1996) encontraron que el Pt soportado en el material mesoporoso Al-MCM-41 posee actividades elevadas para la hidrogenación e hidrocraqueo de hidrocarburos aromáticos policíclicos (moléculas voluminosas). Ellos atribuyen esta alta actividad catalítica probablemente al tamaño de poro, a un área superficial grande del soporte y a su acidez media.

Corma y colaboradores (1997) utilizaron el material amorfo mesoporoso sílica – alúmina (MSA) como soporte de catalizadores metálicos. El catalizador Pt/MSA resultó ser más selectivo que utilizando la zeolita USY y que la sílica – alúmina convencional, durante la hidroconversión a alta presión de n-decano. Este hecho lo explican con base a tres características del material MSA: una acidez de Brønsted suave comparable a la sílica-alúmina comercial, una muy alta área superficial y una distribución uniforme de poros en la región mesoporosa.

También demostraron que el material MCM-41 con su alta área superficial y un el arreglo regular de poros uniformes son excelentes soportes para la preparación de catalizadores de platino metálico altamente dispersos. Estos

catalizadores junto con la sílica-alúmina amorfa mesoporosa (MSA), mostraron una actividad superior para la hidrogenación de naftaleno que los soportes convencionales, tales como sílica – alúmina amorfa comercial, sílica,  $\gamma$ -alúmina y zeolita USY. Adicionalmente, ambos catalizadores basados en Al-MCM-41 y USY mostraron la más alta tolerancia al azufre durante la hidrogenación con una alimentación de naftaleno conteniendo 200 ppm de azufre adicionado como dibenzotiofeno. Esta alta tolerancia se atribuye a la alta dispersión del metal y la interacción de los pequeños cúmulos de platino con los sitios medianamente ácidos.

Reddy y Song (1996, 1999) y Turaga y Song (2001, 2003) han desarrollado catalizadores de hidrodeshulfurización a base de Co-Mo soportados en el material mesoporoso MCM-41. Ellos encontraron que estos catalizadores con alta carga metálica de CoO y MoO<sub>3</sub>, presentaron mayor actividad catalítica en la hidrodeshulfurización del dibenzotiofeno y del diesel, en comparación con el catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Atribuyendo esta alta actividad catalítica a las características superficiales del soporte Al-MCM-41, como es la alta área superficial, la presencia de mesoporosidad uniforme y a la acidez superficial moderada.

La HDS de dibenzotiofeno (DBT) en presencia de catalizadores de CoMo utilizando el soporte CoMo/MCM-41 fue estudiada por Wang y col. (2001). El soporte MCM-41 fue sílice pura con un área superficial de 1000 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 4.6 nm. El catalizador con relación de Co/Mo de 0.75, fue el que presentó la más alta actividad catalítica, con una alta capacidad de hidrogenólisis para formar bifenilo e hidrogenación para formar ciclohexilbenceno y una baja capacidad de hidrocraqueo para formar benceno y ciclohexano. Esta alta actividad catalítica se atribuye a la alta dispersión de las especies activas en la superficie de la MCM-41.

Por otro lado el nuevo material mesoporoso Ti-HMS usado como soporte para catalizadores de NiMo y NiW ha permitido preparar catalizadores de

hidrogenación altamente activos y selectivos en la reacción de hidrogenación de naftaleno en comparación con los catalizadores comerciales soportados en alúmina (Halachev y col., 1998). Esta mejora es atribuida a una alta dispersión de los metales activos, debido a una alta área superficial, una acidez media y al tamaño de poro mesoporoso.

La utilización del fósforo es considerado un segundo promotor en catalizadores de hidrotratamiento, modificando las propiedades fisicoquímicas como son la dispersión de las fases activas, la acidez superficial, la estabilidad térmica y las temperaturas de reducción o sulfuración.

La modificación con fósforo de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizado por Kwak y colaboradores (1999), presentó un mejoramiento en las reacciones de HDS de tiofeno y dibenzotiofeno. Estos resultados se atribuyen al incremento en el número de sitios activos CoMoS.

Como puede notarse en lo anteriormente presentado, los procesos de hidrotratamiento de fracciones pesadas del petróleo con catalizadores soportados en nuevos materiales mesoporosos, son referencias muy importantes de que se puede realizar un tratamiento de HDS de moléculas voluminosas mediante un catalizador de hidrotratamiento a base de CoMo soportado en un material mesoporoso del tipo HMS y P/HMS, además cabe mencionar que no existe ningún otro trabajo reportado en la literatura sobre procesos de hidrotratamiento en el que se use el material HMS y (P)HMS como soportes para los catalizadores de CoMo en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

## 2.6. Efecto del fósforo.

Desde hace algunas décadas los sulfuros mixtos de metales de transición (SMT) tales como Co(Ni)-Mo soportados en el material  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta área superficial son catalizadores comerciales que se aplican para la eliminación de azufre de compuestos heterocíclicos presentes en las fracciones pesadas del petróleo. Sin embargo, la demanda de combustibles con contenidos más bajos de azufre requiere la utilización de nuevos materiales como soportes catalíticos.

Con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas, es una práctica común, la adición de fósforo a los catalizadores comerciales de Co(Ni)Mo.

En pocas patentes (Heinerman y col., 1993; Millman, 1983; Simpson y col., 1985) y en varios artículos científicos (Chadwick y col., 1983; Muralidhar y col., 1984; Lewis y Kydd, 1992; Atanasova y col., 1988; Fierro y col., 1989; López Cordero y col., 1989; Bouwens y col., 1988; Eijsbouts y col., 1989, 1991; Iwamoto y Grimblot, 1997; Van Veen y col., 1993; Kwak y col., 1999; Michaud y col., 1998) se ha presentado un debate acerca del efecto benéfico del fosfato en la actividad de hidrodesulfurización (HDS) de catalizadores sulfurados de Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El efecto de la incorporación de fósforo en la actividad de los catalizadores de Co(Ni)Mo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha estudiado para la HDS de compuestos modelo tales como tiofeno (Chadwick y col., 1983; Muralidhar y col., 1984; Lewis y Kydd, 1992; Atanasova y col., 1988; Fierro y col., 1989; López Cordero y col., 1989; Bouwens y col., 1988; Eijsbouts y col., 1989, 1991; Iwamoto y Grimblot, 1997), dibenzotiofeno (Van Veen y col., 1993) y metil sustituidos de dibenzotiofeno (Kwak y col., 1999; Michaud y col., 1998) así como en alimentaciones reales como el gasóleo (Van Veen y col., 1993). Sin embargo, los resultados fueron contradictorios.

En la literatura se han sugerido algunas propuestas para explicar el mejoramiento en la actividad de HDS en catalizadores soportados en alúmina que contienen fósforo. Las explicaciones más frecuentes son: (i) el fósforo

actúa como un segundo promotor (Robinson y col., 1996); (ii) mejora la solubilidad del molibdato durante la preparación del catalizador mediante la formación de complejos de fosfomolibdatos (Atanasova y col., 1988; Caceres y col., 1984); (iii) inhibe la formación de especies inactivas de Co/Ni (Atanasova y col., 1988; Morales y col., 1988); (iv) mejora la dispersión de la fase activa (Lewis y Kydd, 1992; Atanasova y col., 1988; Michelson, 1973; Hilfman, 1971); (v) se forman un mayor número de capas apiladas las cuales son más fáciles de sulfurar; y (vi) existe una menor desactivación del catalizador durante las condiciones de reacción (Fitz y Rase, 1983).

### **3. HIPÓTESIS**

Se espera que los catalizadores de Co-Mo soportados por impregnación simultánea (co-impregnación) y sucesiva en la sílice mesoporosa HMS pura y modificada superficialmente con fósforo, genere materiales catalíticos con diferente comportamiento. Esta diferencia en comportamiento se deberá por un lado, al tamaño de los poros (en el intervalo de los mesoporos), a la morfología camino de gusano de los poros y a las diferentes propiedades de acidez superficial de la HMS modificada con fósforo.

Lo anterior, permitirá modular el grado de interacción entre los metales soportados y los soportes, lo que se verá reflejado muy probablemente en una diferencia en el tipo de fase activa, en el grado de dispersión de las partículas metálicas y en la estabilidad térmica a la sinterización.

Para lo cual, estos catalizadores serán evaluados en un proceso de HDS profunda (HDS del DBT) y caracterizados por algunos métodos físico-químicos.

En consecuencia, se espera formular catalizadores más activos que los utilizados actualmente en la industria del procesamiento del petróleo.

### **4. OBJETIVOS**

#### **Objetivo general**

Examinar la influencia del método de preparación de los catalizadores (impregnación sucesiva y simultánea) y de la presencia de especies de fosfato en las estructuras de los catalizadores de Co-Mo soportados en HMS y como estas estructuras determinan su comportamiento en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno.

## Objetivos particulares

1. Estudio físico-químico de los soportes preparados con el propósito de obtener información acerca de las propiedades texturales (morfología, área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro) y de las propiedades de acidez superficial.

Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$ ), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco.

2. Estudio físico-químico de los catalizadores preparados con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo y de las propiedades electrónicas de los catalizadores.

Además de utilizar las mismas técnicas de caracterización para los soportes (excepto TPD de  $NH_3$ ), se realizarán las siguientes caracterizaciones: microespectroscopía Raman, y reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores en su estado de óxido y espectroscopía infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR) de NO adsorbido sobre catalizadores sulfurados.

3. Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfurización profunda, en la HDS del DBT. Las cuales se llevarán a cabo en un reactor por lotes de alta presión. Las condiciones de la reacción serán: 3.1 MPa de presión total (presurizando con hidrógeno) y temperatura de 623 K.
4. Establecer la relación funcional entre la estructura y propiedades electrónicas de los catalizadores por un lado y sus propiedades catalíticas por el otro, con el propósito de profundizar en los conocimientos acerca de

los sitios catalíticamente activos. Los conocimientos generados por los estudios propuestos tienen gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y disminuir la contaminación ambiental.

## 5. METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los materiales, equipos y técnicas que se utilizaron para la preparación de los soportes (HMS y P/HMS), la preparación de los catalizadores, la activación de los catalizadores y para las mediciones de la actividad catalítica. Además se presenta la descripción de los equipos utilizados en las diferentes técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores.

### 5.1. Materiales

Reactivos utilizados en la preparación de los soportes HMS y P/HMS:

- Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99%)
- Dodecilamina (DDA, Aldrich, 98%)
- Etanol Absoluto (Merck)
- Agua desmineralizada (J.T. Baker)
- Mesitileno (MES, Aldrich, 97%)
- Ácido fosfórico (J.T. Baker, 98%)

Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores:

- Nitrato de cobalto hexahidratado (Sigma-Aldrich, grado reactivo A.C.S).
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, Sigma-Aldrich, grado reactivo A.C.S).

Reactivos utilizados para la sulfuración de los catalizadores:

- Nitrógeno ( $N_2$ , Linde, U.A.P)
- Mezcla 10%  $H_2S/H_2$  (Linde, U.A.P).

Reactivos utilizados en la medición de la actividad catalítica:

- Dibenzotiofeno (DBT, Aldrich, 98%)
- Decahidronaftaleno anhidro (Decalina) (Aldrich, 99%, mezcla de cis y trans)

- Hidrógeno (H<sub>2</sub>, Linde, U.A.P.).
- Nitrógeno (N<sub>2</sub>, Linde, U.A.P.)

Equipo para la sulfuración de los catalizadores:

- Reactor de flujo continuo de lecho fijo, de vidrio en forma de “U”.

Equipo utilizado en la evaluación de las propiedades catalíticas:

- Reactor por lotes (batch), de alta presión y alta temperatura, Parr Instruments.

## **5.2. Diseño experimental**

### **5.2.1. Síntesis del soporte catalítico tipo HMS.**

Este material mesoporoso se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Zhang y col. (1997). Un resumen de este procedimiento se describe a continuación (los cálculos se presentan en el Anexo A): Primero, se prepara una solución homogénea del surfactante dodecilamina (DDA), disolviéndolo en etanol y en la cantidad adecuada de agua en agitación constante. Segundo, se adiciona el mesitileno (MES) a la solución anterior y se continúa la agitación, a temperatura ambiente y por 20 minutos. A esta nueva solución se le adiciona lentamente el tetraetilortosilicato (TEOS) y se permite que se lleve a cabo la reacción (hidrólisis y condensación) bajo agitación; a temperatura ambiente y por 20 horas. Finalmente, el sólido obtenido (gel) se recupera por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente, seguido por un secado a 110 °C. El material orgánico se elimina por medio de la calcinación en aire a 540 °C por 4 horas.

Siguiendo este procedimiento se obtiene el material mesoporoso HMS (sílice hexagonal mesoporosa), que es un polvo muy fino de color blanco; la Figura 4 muestra un esquema de este procedimiento experimental.

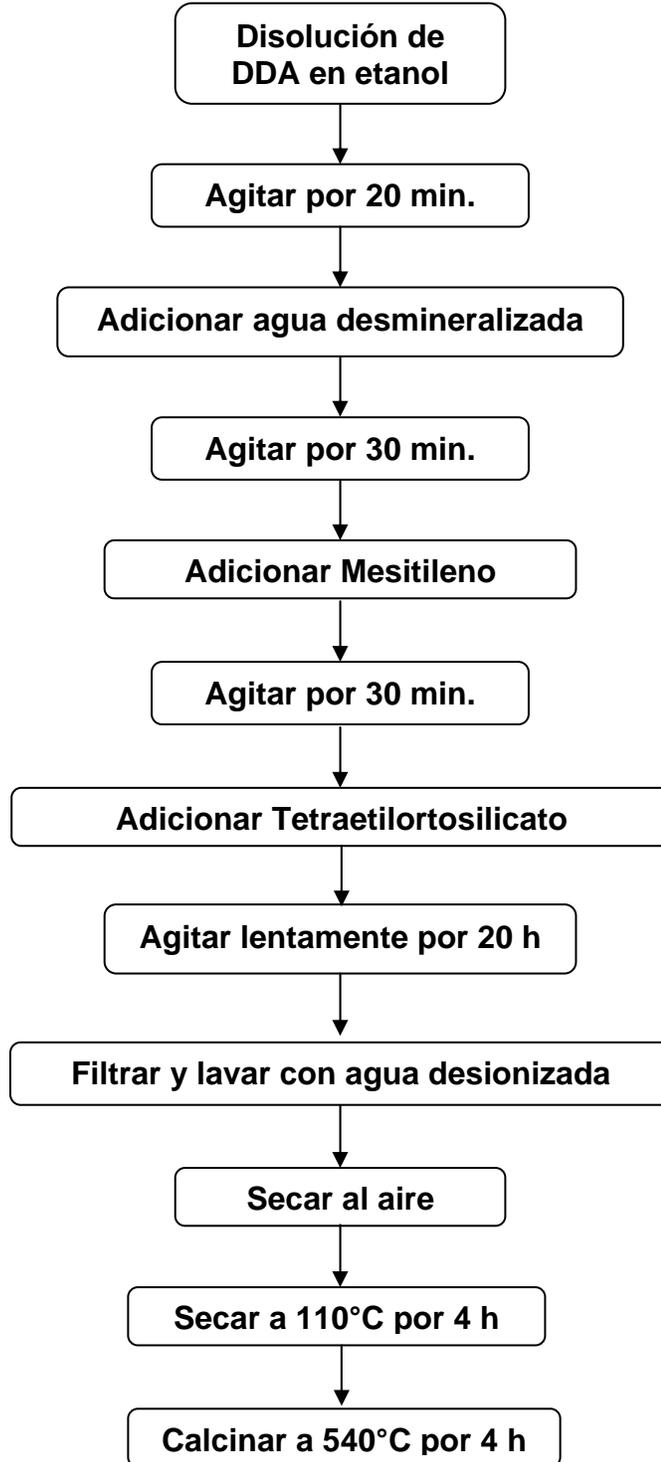


Figura 4. Esquema del procedimiento de síntesis del material mesoporoso HMS.

### 5.2.2. Modificación superficial del soporte HMS con fósforo.

Esta etapa consiste en modificar las propiedades de acidez superficial de los soportes.

El soporte HMS se modificó superficialmente con fósforo utilizando soluciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con diferentes concentraciones. La incorporación del fósforo se realizó por el método de impregnación (llenado de poros), utilizando soluciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con las correspondientes concentraciones, para obtener diferentes cargas de fósforo como  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 % en peso, de acuerdo a los cálculos presentados en el Anexo B.

Después de la impregnación, los soportes se secaron a  $110^\circ\text{C}$  por 4 horas y finalmente se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas. La Figura 5 presenta un esquema del procedimiento de modificación de la HMS.

Algunas formas de interacción entre la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que forma el soporte HMS y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) se presentan en el esquema de la Figura 6. En ella se muestra que estas interacciones pueden ocurrir de diferentes maneras, entre grupos OH pertenecientes a grupos silanoles superficiales de la sílice y los grupos OH de las moléculas del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Iwamoto y Grimblot, 1997).

Los soportes mesoporosos se denominaron como: HMS y P/HMS, donde "P" corresponde a 0.5P, 1.0P, 1.5P y 2.0P de acuerdo con el incremento en la concentración de fósforo adicionado.

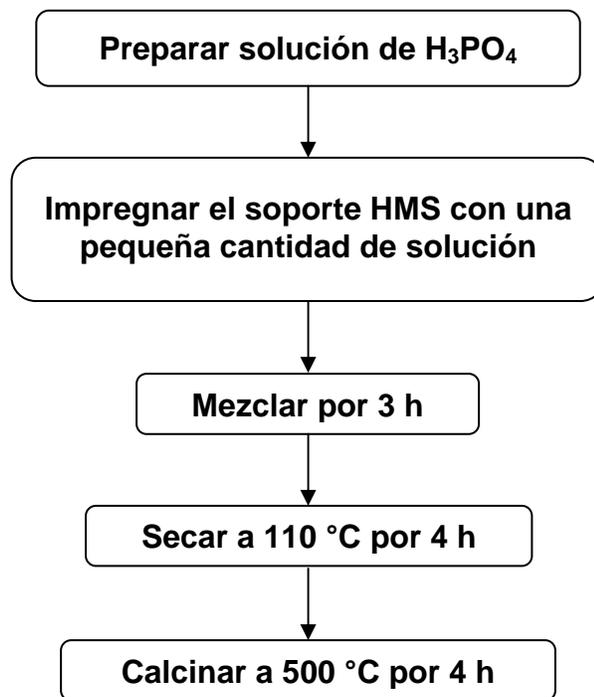


Figura 5. Esquema del procedimiento de modificación por impregnación de la HMS con fósforo.

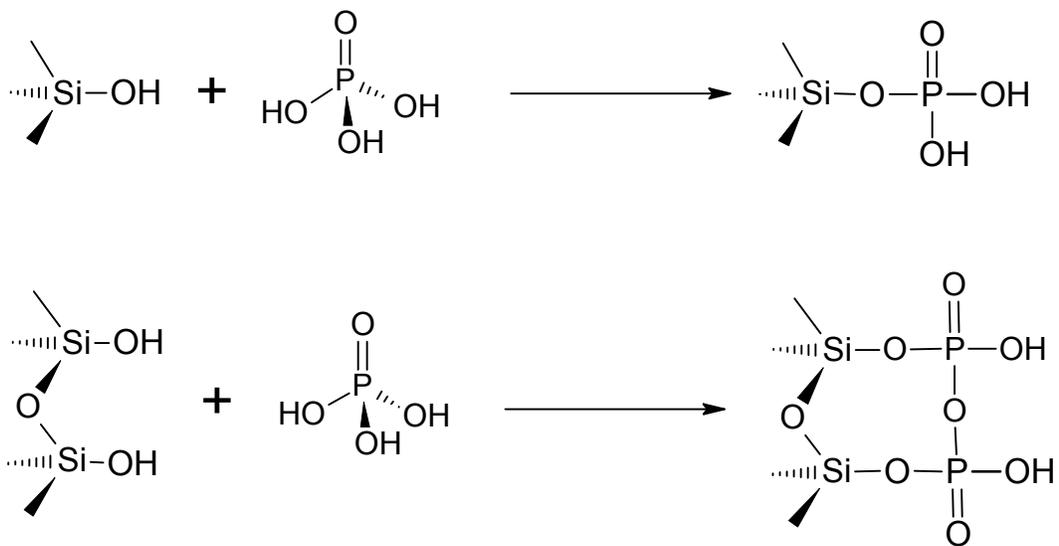


Figura 6. Algunas reacciones entre la sílice y el ácido fosfórico.

### 5.2.3. Caracterización de los soportes puro y modificados con fósforo.

- Propiedades texturales.

Este método se basa en el principio de adsorción/desorción de las moléculas de un gas (nitrógeno) en forma de multicapas a diferentes presiones relativas sobre la superficie de un sólido a 77 K, de acuerdo con la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

El área superficial y el diámetro de poro se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, utilizando un equipo NOVA 1000 de Quantachrome. Antes de efectuar las mediciones las muestras fueron desgasificadas bajo un flujo de argón a 473 K por 2 horas. Las áreas superficiales se determinaron aplicando la ecuación teórica de BET.

Las distribuciones del tamaño de poro se calcularon utilizando los datos de la isoterma de desorción de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la fórmula de BJH (Barret-Jayner-Halenda).

- Difracción de rayos-X.

El análisis por difracción de rayos-X de los soportes en su forma de polvos, se realizó para comprobar la formación de la estructura mesoporosa.

Los patrones de difracción de rayos-X se midieron en un difractorímetro Rigaku MAXD usando una radiación de Cu K $\alpha$  en el intervalo  $2\theta$  de 0.5° a 80°.

- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Por medio de esta técnica se identificó la morfología camino de gusano de los poros de los soportes, utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM-2010F FASTEM operado a 200 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 amorfo el cual fue soportado por medio de una película polimérica.

- Desorción de amoníaco a temperatura programada (Temperature Programmed Desorption, TPD-NH<sub>3</sub>).

Por medio de la desorción de amoníaco a temperatura programada se determinaron las propiedades de acidez superficial de los soportes puro y modificados con fósforo, utilizando un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector de termoconductividad (TCD). Las muestras fueron desgasificadas en un flujo de He (He, aire líquido, 99.996 %) a 110 °C y se saturaron de NH<sub>3</sub> utilizando una mezcla de NH<sub>3</sub>/He (5 % en vol. de NH<sub>3</sub>) a 80 °C durante 30 min, seguido de un flujo de Ar durante una hora. La desorción de NH<sub>3</sub> se llevó a cabo calentando las muestras hasta 1000 °C (10 °C/min).

#### 5.2.4. Preparación de los catalizadores utilizando cobalto y molibdeno como metales activos.

La incorporación de los metales de Co y Mo en la superficie de los soportes puros y modificados con fósforo, se efectuó por dos métodos diferentes, uno por impregnación sucesiva y el otro por impregnación simultánea.

En la impregnación sucesiva se utilizaron dos soluciones, una de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) y otra de nitrato de cobalto hexahidratado, para obtener catalizadores con la siguiente composición en peso: MoO<sub>3</sub> (15.0 %) - CoO (3.81 %), los cálculos se presentan en el Anexo C. Bajo este procedimiento, primero se impregnó el precursor del metal activo, es decir el HMA y posteriormente el precursor del metal promotor (nitrato de cobalto). Después de cada impregnación, los catalizadores se secan a 110 °C por 4 horas y finalmente se calcinan a 500 °C por 4 horas. La Figura 7 muestra un esquema del procedimiento de la impregnación del

molibdeno. Al término de esta impregnación se realiza el mismo procedimiento de impregnación pero ahora utilizando la solución de nitrato de cobalto sobre los catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{HMS}$  y  $\text{MoO}_3/\text{P}/\text{HMS}$ .

Los catalizadores obtenidos se denominaron como:  $\text{Co}/\text{Mo}/\text{HMS}$ ;  $\text{Co}/\text{Mo}/\text{P}/\text{HMS}$ , donde “P” corresponde a 0.5P, 1.0P, 1.5P y 2.0P de acuerdo al incremento en la concentración de fósforo. El “Co/Mo” significa que el cobalto fue agregado sobre el molibdeno (método sucesivo).

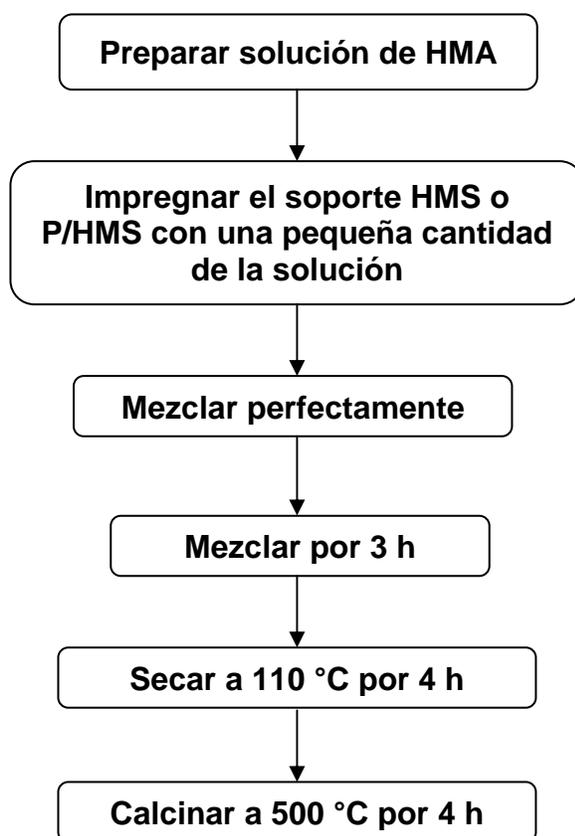


Figura 7. Esquema del procedimiento de impregnación del molibdeno en el método sucesivo.

Para la impregnación simultánea se utilizó una solución preparada a partir de las sales de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) y nitrato de

cobalto hexahidratado, en proporciones adecuadas para tener la misma composición final que los catalizadores preparados por el método sucesivo (ver Anexo E). Después de la impregnación los catalizadores se secan a 110 °C por 4 horas y finalmente se calcinan a 500 °C por 4 horas. La Figura 8 muestra el esquema del procedimiento de impregnación.

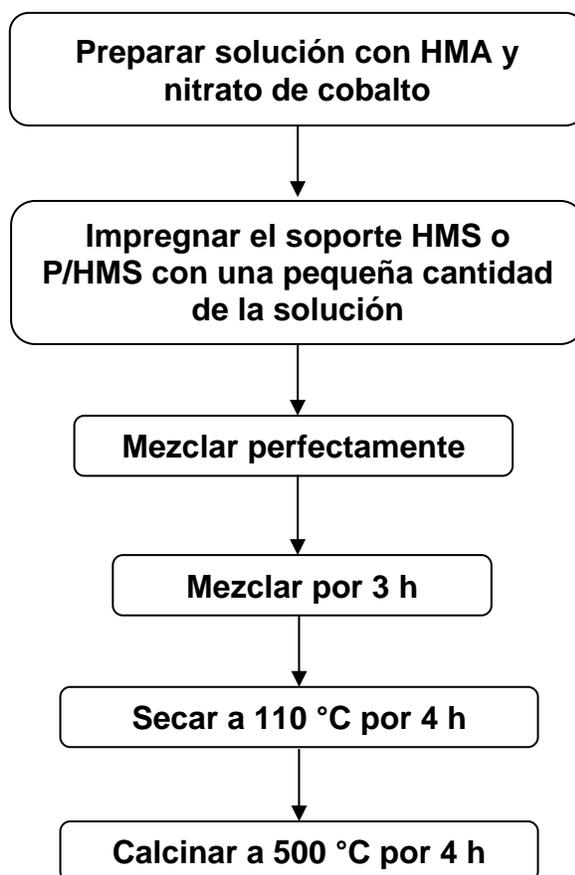


Figura 8. Esquema del procedimiento de impregnación simultánea.

Los catalizadores se denominaron como: CoMo/HMS; CoMo/P/HMS, donde P es 0.5P, 1.0P, 1.5P y 2.0P de acuerdo al incremento en la concentración de fósforo; el “CoMo” significa que la integración de los metales activos de cobalto y molibdeno se realizó de manera simultánea.

#### 5.2.5. Caracterización de los catalizadores puro y modificados con fósforo.

- Propiedades texturales.

En la determinación del área superficial, diámetro y volumen promedio de poros, se utilizó el mismo equipo que para el caso de los soportes.

- Difracción de rayos-X (DRX).

Para la determinación del grado de cristalinidad y las fases presentes de los precursores de los metales activos, se utilizó el mismo equipo de rayos-X que para el caso de los soportes.

- Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Para observar la distribución de los metales soportados y la morfología. Se utilizó el mismo equipo que para el caso de los soportes y se siguió el mismo procedimiento de preparación de la muestra.

- Espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores se utilizaron para obtener información acerca del tipo de coordinación de los iones metálicos (Co y Mo). Los espectros de UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS) de los catalizadores en estado de óxidos se midieron en el intervalo de longitudes de onda de 200-700 nm a temperatura ambiente, utilizando un espectrofotómetro óptico UV-vis (VARIAN CARY 5E) equipado con esfera de integración.

- Microespectroscopía Raman

Esta técnica permitió identificar los diferentes tipos de especies superficiales de cobalto y molibdeno presentes en los catalizadores. Se utilizó un microespectrómetro Raman 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 longitud de onda de 632.8 nm y potencia de 25 mW.

- Reducción a temperatura programada (TPR)

Consiste en la reacción de reducción de los óxidos de Co y Mo soportados en función de la temperatura, para lo cual la muestra de catalizador se calienta gradualmente en un flujo de hidrógeno, mientras se monitorea el consumo de hidrógeno. Esta técnica se utilizó para identificar los tipos de fases soportadas en los catalizadores y caracterizar su grado de reducibilidad. Los perfiles de reducción se midieron en un equipo Micromeritics 2900. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (15 °C/min) en una atmósfera controlada del 10 % en vol. de H<sub>2</sub>/Ar (flujo de 50 mL/min). Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas desde temperatura ambiente hasta 400 °C (15 °C/min) en un flujo de He por 2 h.

- Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de óxido de nitrógeno (NO) adsorbido.

Esta caracterización permite obtener información a cerca de los sitios activos por medio de la adsorción de NO sobre las especies metálicas sulfuradas de cobalto y molibdeno; los catalizadores se sulfuraron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.26.

La espectroscopia de infrarrojo de NO adsorbido se utilizó para determinar la dispersión y grado de sulfuración de las fases de Co y Mo en los catalizadores sulfurados. Se prepararon pastillas delgadas de los catalizadores sulfurados con un espesor de 12 mg/cm<sup>2</sup>, presionando las muestras en polvo a una presión de 7 x 10<sup>3</sup> Kg/cm<sup>2</sup> durante 10 minutos. Las muestras se desgasificaron a 400 °C durante 2 horas en una celda de infrarrojo con ventanas de KBr. Una vez que las muestras se enfriaron a temperatura ambiente se expusieron a 20 mbar de NO durante 5

minutos y subsecuentemente se registró el espectro de infrarrojo en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 510 a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Entonces, las muestras se desgasificaron a 400 °C durante 2 horas para eliminar las moléculas de NO adsorbidas y se registró el espectro del catalizador. El espectro de infrarrojo neto del NO adsorbido se obtuvo restando el espectro de la muestra desgasificada a 400 °C del espectro registrado durante la adsorción.

#### 5.2.6. Sulfuración de los metales soportados.

La sulfuración se realizó con el fin de realizar la conversión de los metales presentes en el catalizador (en forma de óxidos) en su forma catalíticamente activa que es en su forma de sulfuros (Figura 9).

Antes de llevar a cabo las reacciones de HDS de DBT, los catalizadores que se encuentran en su forma de óxidos, fueron sulfurados en un reactor de flujo continuo de lecho fijo de vidrio en forma de U, colocado en un horno eléctrico con una zona de calentamiento controlado y se hizo pasar una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10 % en volumen de H<sub>2</sub>S) a 25 ml/min durante 3 horas a una temperatura de 400°C y a presión atmosférica.

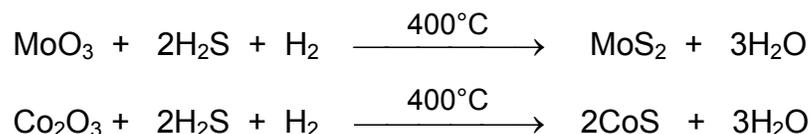


Figura 9. Reacciones de la sulfuración de los metales activos.

#### 5.2.7. Evaluación de las propiedades catalíticas.

Las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) se determinaron mediante la reacción de hidrosulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Dentro de la literatura Houalla y col. (1980) describen que en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno (Figura 10) pueden llevarse a cabo a través de dos rutas paralelas:

- Desulfurización directa (DDS).  
En esta reacción el DBT se transforma dando como resultado formación de bifenilo (BF).
- Hidrogenación (HYD).  
En esta reacción el DBT se transforma a tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), y posteriormente se lleva a cabo una desulfurización a ciclohexilbenceno (CHB).

Los productos de estas rutas continúan reaccionando con la hidrogenación del ciclohexilbenceno para formar biciclohexilo (BCH).

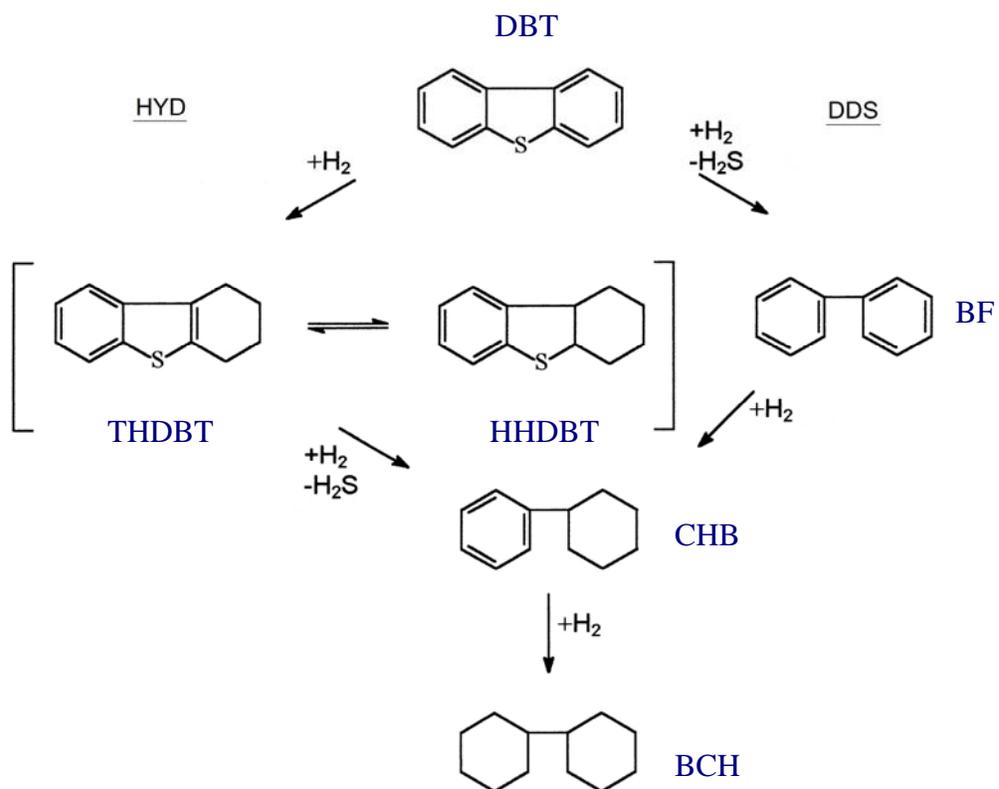


Figura 10. Mecanismo de reacción para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

Las mediciones de actividad y selectividad catalíticas se llevaron a cabo en un reactor por lotes Parr Instruments Modelo 4522 de acero inoxidable de 300 ml. El reactor está equipado con mantilla de calentamiento, válvula de alimentación de gas, válvula de toma de muestra líquida, control e indicador de temperatura, control e indicador de presión y agitación magnética.

Primeramente, se cargó al reactor una solución al 5 % en volumen de DBT en decalina (cis y trans) y posteriormente se adicionó 1 g del catalizador sulfurado, manteniendo una atmósfera inerte. El reactor fue presurizado a 3.1 MPa (30.6 atm) con hidrógeno y calentado a 623 K. La reacción se llevó a cabo a 623 K por 5 horas.

Los productos de la reacción se analizaron cada 30 minutos con un cromatógrafo de gases Auto-System XL Perkin Elmer, utilizando una columna OV-17 al 3 % sobre Cromosorb WaW 80/100, con una longitud de 9 pies y 1/8" de diámetro, de acero inoxidable. El programa del análisis térmico inicia a 130 °C manteniéndose por 3 minutos, después se incrementa a una rapidez de 20 °C/min hasta 280 °C y se mantiene por 3 minutos.

#### 5.2.8. Determinación de la constante de velocidad de reacción.

Dentro de esta determinación de la constante de velocidad de reacción es importante conocer acerca de la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se comporta como de pseudoprimer orden con respecto al dibenzotiofeno, este comportamiento se debe a que la cantidad de hidrógeno en la reacción se encuentra en gran exceso, por lo que el consumo de H<sub>2</sub> en la reacción se considera despreciable y no influye en la velocidad de reacción. Este comportamiento es independiente del catalizador utilizado, del tipo de reactor y sus condiciones de reacción (Farag, 2006).

Como se menciono anteriormente la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno se puede lleva a cabo por dos rutas paralelas (Figura 10), dando como resultado la formación de ciclohexilbenceno y posteriormente una reacción consecutiva para la formación de biciclohexilo (BCH). En esta reacción así como otras de catálisis heterogénea se utiliza el modelo de pseudoprimer orden, ya que los datos experimentales se ajustan muy bien en el calculo de la velocidad de reacción (Wang y col., 2004; Rivera-Muñoz y col., 2003 y 2004).

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood también ha sido frecuentemente aplicado para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno (Farag, 2006). 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. 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 sea el más factible.

Los productos generados en la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno no inhiben la velocidad de la reacción (Farag, 2006), sin embargo, el H<sub>2</sub>S producido en la reacción sí la afecta, debido a que el H<sub>2</sub>S satura las vacancias de azufre de los sitios activos del catalizador disminuyendo la reactividad (Cristol y col., 2000; Raybaud y col., 2000; Texier y col., 2004).

La reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno como muchas otras, tiene una constante de velocidad de reacción que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $A$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Debido a que la velocidad de reacción aumenta al elevar la temperatura (Farag, 2006; Wang y col., 2004), en este trabajo las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinaron a una sola temperatura (350 °C), generalmente utilizada en los procesos de HDS de DBT (Farrauto y Bartholomew, 1997). 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, no se evaluaron las resistencias a la difusión.

De acuerdo a la Figura 10 de la reacción de HDS de DBT y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes, podemos expresar la ecuación de velocidad total en dos partes:

$$r_{DDS} = k_1[DBT]_t$$

$$r_{HYD} = k_2[DBT]_t$$

donde  $r_{DDS}$  y  $r_{HYD}$  son: la velocidad de desulfurización directa (DDS) y la velocidad de hidrogenación (HYD),  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad pertenecientes a las rutas de desulfurización directa e hidrogenación,  $[DBT]_t$  es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido.

La velocidad total,  $r_{TOTAL}$ , es la suma de las velocidades de la reacción de desulfurización directa ( $r_{DDS}$ ) y la reacción de hidrogenación ( $r_{HYD}$ ):

$$r_{TOTAL} = r_{DDS} + r_{HYD}$$

$$r_{TOTAL} = k_1[DBT]_t + k_2[DBT]_t$$

$$r_{TOTAL} = (k_1 + k_2)[DBT]_t$$

Si consideramos que la constante de velocidad total involucra solamente las constantes de cada ruta y despreciamos los efectos negativos como la desactivación por H<sub>2</sub>S, entonces la constante de velocidad total será:

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

donde  $k_{ap}$  es la constante de velocidad aparente y la reacción total quedara:

$$r_{TOTAL} = k_{ap} [DBT]_t$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[DBT]_t}{dt} = -k_{ap} [DBT]_t$$

Si la condición inicial es  $[DBT]_t = [DBT]_0$ , la integración de esta ecuación queda de la siguiente forma:

$$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0} = -k_{ap} t$$

La velocidad de reacción corresponde a la pendiente que se obtiene de la correlación lineal de la grafica del  $\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$  contra  $t$ . De esta correlación lineal se verifica que la linealidad sea aceptable. En el anexo D se presentan los datos obtenidos de la reacción de HDS del DBT, así como los cálculos de la velocidad de reacción de todos los catalizadores.

## 6. RESULTADOS.

En esta parte se presentan los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización de los materiales, así como de las propiedades catalíticas.

### 6.1. Caracterización de los soportes.

#### 6.1.1. Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K ( $S_{BET}$ ).

Las áreas superficiales específicas y los volúmenes de poro de los soportes se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  aplicando la ecuación de BET (Brunauer y col., 1938). En la Tabla 2 se presenta un resumen de las propiedades texturales (área superficial y volumen promedio de poro) de los soportes.

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes.

<b>Soporte</b>	<b>Área superficial promedio (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Volumen promedio de poro (<math>cm^3/g</math>)</b>
HMS	951.1	1.3
0.5/HMS	968.2	1.0
1.0P/HMS	997.5	1.1
1.5P/HMS	871.1	1.3
2.0P/HMS	993.1	1.2

En esta tabla se observa que el área superficial y el volumen promedio de poro de los soportes son grandes, alrededor de  $900 m^2/g$  y  $1.1 cm^3/g$  respectivamente. Estos valores obtenidos son muy similares independientemente de la cantidad de fósforo adicionado. Esto era de esperarse debido a las bajas cargas de  $P_2O_5$  utilizadas en este estudio.

La Figura 11 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los soportes, las cuales tienen la forma de la isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Gregg y Sing, 1982) y son similares con aquellas de materiales a base de sílice hexagonal mesoporosa, reportadas por otros autores (Tanev y Pinnavaia, 1996; Mokaya y Jones, 1997; Zhang y col., 1997; Pauly y col., 1999). Las curvas de histéresis para estos materiales comienzan alrededor de la presión parcial de 0.4, indicando la presencia de mesoporosidad de red. La mesoporosidad adicional observada a altas presiones parciales ( $p/p_0 > 0.8$ ) se debe a la mesoporosidad o macroporosidad textural interpartícula.

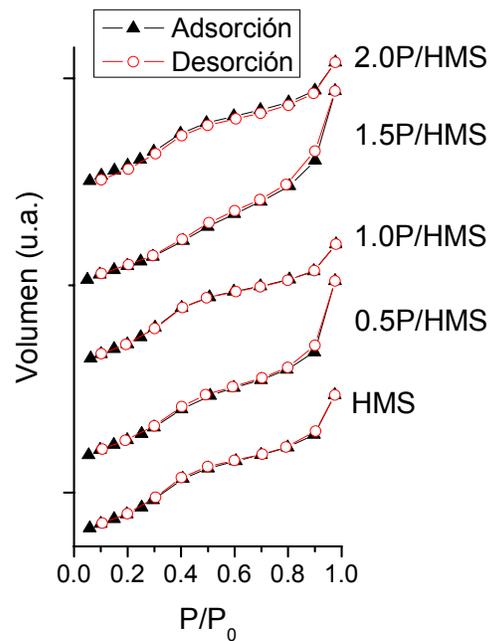


Figura 11. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes.

La distribución del diámetro de poro de los soportes se observa en la Figura 12. En esta figura se observa que los soportes presentan una distribución

uniforme, con un diámetro promedio de poro de 3 nm. El soporte con 1.5 % de  $P_2O_5$  presenta un ligero desplazamiento hacia mayores diámetros de poro.

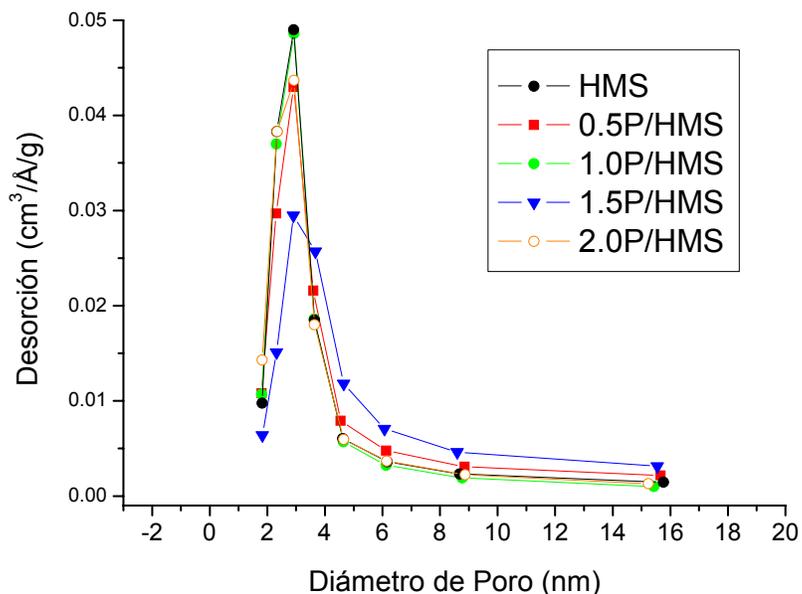


Figura 12. Diámetro promedio de poro de los soportes.

### 6.1.2. Difracción de rayos-X.

Los patrones de difracción de rayos-X, a altos y bajos ángulos, de los soportes puro, HMS, y modificados con fósforo, P/HMS, se muestran en la Figura 13.

La difracción a bajos ángulos de las muestras presenta una reflexión muy intensa entre 1.2 y 1.3 en  $2\theta$  que corresponde a la reflexión  $d_{100}$ . No se observan reflexiones de difracción de más alto orden, indicando que estos materiales se caracterizan por un orden de corto alcance, es decir un arreglo hexagonal de corto alcance (Tanev y Pinnavaia, 1995). El orden de corto alcance de las reflexiones se debe al pequeño tamaño de los dominios de dispersión. Esto mismo se observó en otras preparaciones obtenidas con la

ruta del agente director de la estructura neutral con la ayuda de aminas (Mokaya y Jones, 1997; Tanev y Pinnavaia, 1995). La ausencia de un orden de largo alcance se puede atribuir a las débiles fuerzas de enlace (entre el grupo amino y las especies de silicato) que gobiernan el arreglo neutral (Tanev y Pinnavaia, 1996).

La incorporación de  $P_2O_5$  en la superficie interna de los poros de la HMS provoca un desplazamiento muy pequeño, hacia ángulos mayores de la reflexión  $d_{100}$ , que va de  $1.2^\circ$  en  $2\theta$  para HMS y  $1.3^\circ$  en  $2\theta$  para 1.5P/HMS y 2.0P/HMS. Lo anterior indica que la incorporación de  $P_2O_5$  no ocasiona cambios importantes en la estructura mesoporosa del soporte HMS. Esto era de esperarse debido a las bajas concentraciones de  $P_2O_5$  utilizadas.

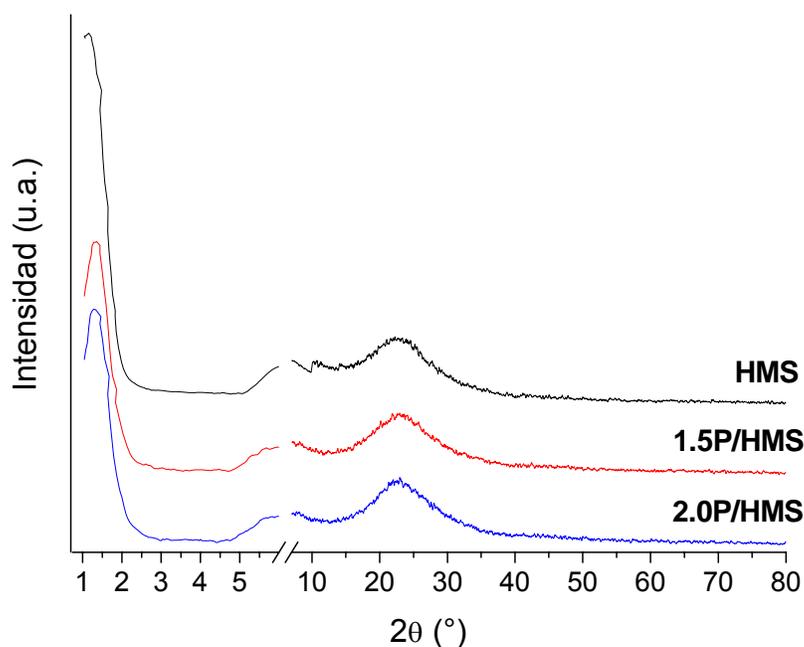


Figura 13. Patrones de difracción de rayos-X de los soportes HMS.

A altos ángulos de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  se observa una curva amplia correspondiente a la sílice amorfa ( $SiO_2$ ), de la cual esta compuesta el

soporte HMS, es importante mencionar que la sílice de estos materiales mesoporosos presenta solo un arreglo de corto alcance de los poros y no una formación cristalina a nivel atómico, la cuál se vería reflejada por la presencia de picos intensos y bien definidos en esta zona.

### 6.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Para tener una mejor información de la estructura y morfología superficial del material se utilizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la Figura 14 se muestra una imagen obtenida del soporte HMS puro calcinado. En esta imagen se observa claramente la uniformidad de la estructura del material (estructura de la red).

La estructura de red de los poros es del tipo de agujero dejado por un gusano (wormhole), característico de este material HMS, el cual es similar al reportado en la literatura (Pauly y col., 1999; Zhang y col., 1997).

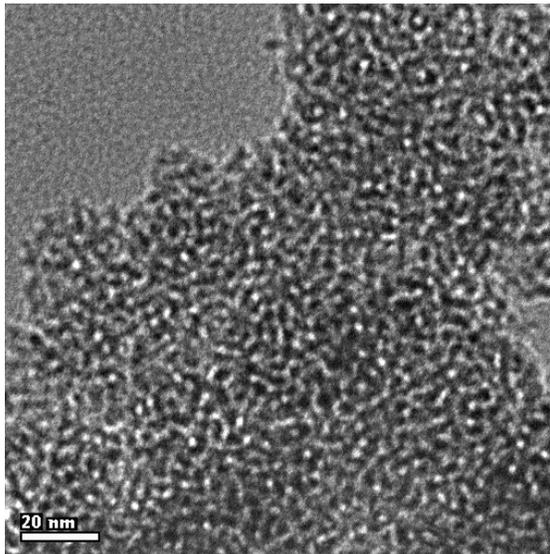


Figura 14. Imagen de HRTEM del soporte HMS.

En el caso de los soportes modificados con fósforo no se observó ninguna diferencia respecto las imágenes del soporte HMS puro, por lo que la incorporación del fósforo, no provocó alteraciones importantes en la estructura superficial del soporte. En los resultados de HRTEM de los catalizadores se comprueba esta conclusión.

#### 6.1.4. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).

El comportamiento de los catalizadores heterogéneos soportados se ve afectada por la naturaleza física y química del material de soporte, siendo la acidez superficial de éstos un parámetro muy importante. Esto es debido a que la acidez superficial del soporte tiene una influencia muy significativa en el tipo de fase activa obtenida y en su grado de dispersión.

Por tal motivo, en esta tesis se estudió el efecto de la modificación de la acidez superficial de la HMS con fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), y de aquí la importancia de determinar la acidez superficial que presentan los soportes.

La Figura 15 muestra los termogramas de desorción de amoníaco a temperatura programada realizado al soporte HMS y a los soportes modificados con fósforo P/HMS. En la figura se observa que el soporte puro (HMS) presenta dos picos principales, el primero localizado entre 300 y 500 °C, este pico se asigna a una acidez de tipo media y el segundo pico en el intervalo de 600-800 °C correspondiente a una acidez de tipo fuerte, la cual se debe probablemente al NH<sub>3</sub> desorbido de sitios ácidos de tipo Lewis (Barthos y col., 2000).

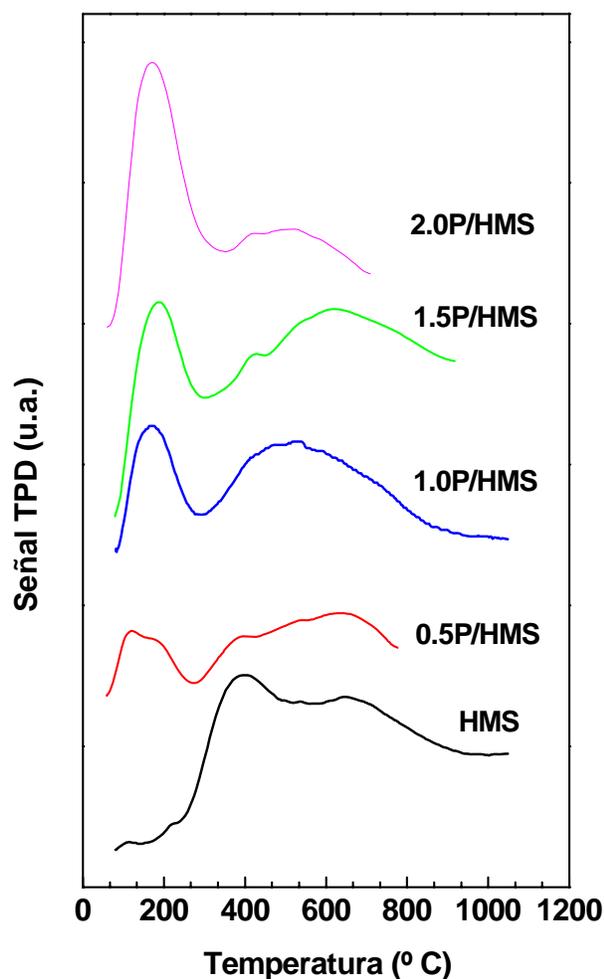


Figura 15. Termogramas de TPD de  $\text{NH}_3$  de los soportes.

En los termogramas de los soportes modificados con fósforo sobresale la formación de un pico intenso en el intervalo de 100-200 °C asociado a sitios ácidos débiles del tipo Brönsted (Forni y col., 2004; Kwak y col., 1999). Estos sitios ácidos débiles, probablemente se deben a la desorción del  $\text{NH}_3$  de grupos OH terminales que están enlazados al fósforo (-P-OH), ya que el incremento en el contenido de fósforo en el soporte provoca un aumento en la cantidad de sitios ácidos débiles.

Estos soportes modificados con fósforo también presentan dos picos menos intensos y más amplios, pertenecientes a una acidez media y fuerte, las cuáles disminuyen con el incremento en el contenido de fósforo.

La muestra modificada con 1.5% de  $P_2O_5$  presenta un desplazamiento hacia valores más altos en el pico perteneciente a sitios ácidos débiles (de 168 a 185 °C) y además se observa que los dos picos pertenecientes a la acidez media y fuerte, también se desplazan hacia temperaturas más altas de desorción.

## **6.2. Caracterización de los catalizadores sucesivos y simultáneos.**

### **6.2.1. Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K.**

Las áreas específicas de los soportes y de los catalizadores se calcularon a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K aplicando la ecuación de BET (Brunauer y col., 1938). La Figura 16 muestra la variación del área específica de BET con el contenido de fósforo. Las áreas superficiales de los soportes son realmente grandes, alrededor de 900  $m^2/g$  y completamente similares independientemente de la carga de  $P_2O_5$ .

El área BET disminuye fuertemente con la incorporación de los óxidos de Co y Mo. Esta disminución depende tanto del método de preparación, como de la carga de  $P_2O_5$  y es mucho más grande para los catalizadores preparados mediante impregnación sucesiva que por impregnación simultánea.

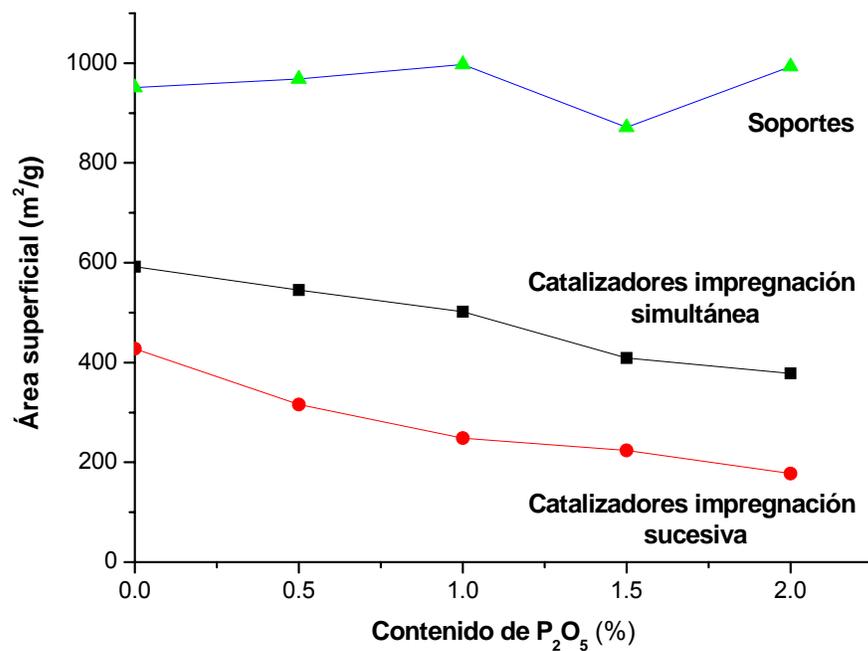


Figura 16. Variación del área superficial con respecto del contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las propiedades texturales (área superficial y volumen de poro) de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y simultánea.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y simultánea.

<b>Catalizador</b>	<b>Área superficial promedio (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen promedio de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Co/Mo/HMS	427.7	0.796
Co/Mo/0.5P/HMS	315.6	0.618
Co/Mo/1.0P/HMS	248.6	0.484
Co/Mo/1.5P/HMS	223.4	0.655
Co/Mo/2.0P/HMS	177.2	0.478
CoMo/HMS	592.0	0.650
CoMo/0.5P/HMS	544.8	0.612
CoMo/1.0P/HMS	502.0	0.597
CoMo/1.5P/HMS	409.2	0.526
CoMo/2.0P/HMS	378.2	0.190

En las Figuras 17 y 18 se exhiben las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y simultánea, respectivamente, las cuáles son similares a las isotermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Gregg y Sing, 1982), y que son características del material HMS.

Las isotermas de los catalizadores preparados por impregnación simultánea (Figura 18) son muy similares a las de los soportes (HMS y P/HMS) indicando que los óxidos de cobalto y molibdeno se encuentran en gran

medida distribuidos uniformemente en el interior de los poros de los soportes. Por el contrario, las isothermas de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva (Figura 17) difieren de la de los soportes, ya que ocurren cambios en las curvas de histéresis a bajas presiones parciales ( $p/p_0$  de 0.4 - 0.8) y a altas presiones parciales ( $p/p_0 > 0.8$ ), siendo estas últimas donde se presentan los principales cambios. Lo anterior indica que la incorporación de los óxidos de cobalto y molibdeno por impregnación sucesiva, no da como resultado una distribución alta y uniformemente y además provoca la generación de mayor mesoporosidad textural.

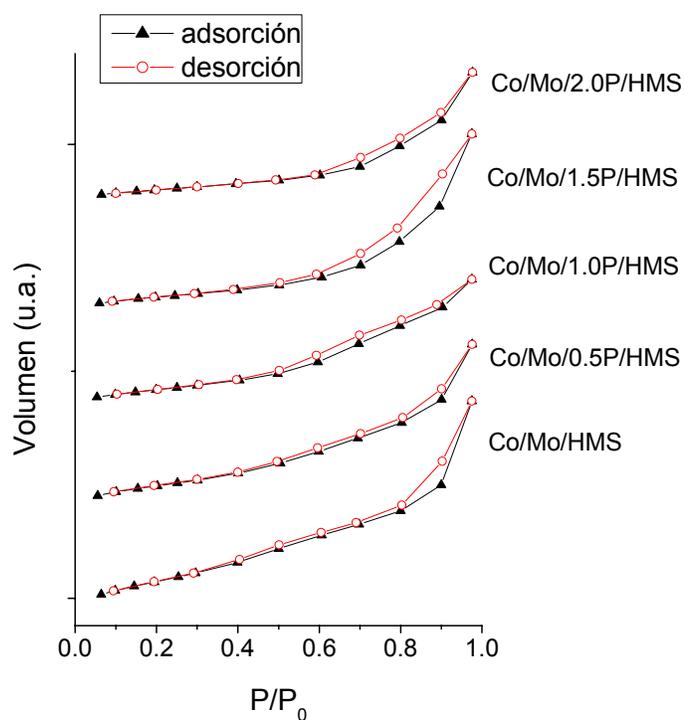


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores por impregnación sucesiva.

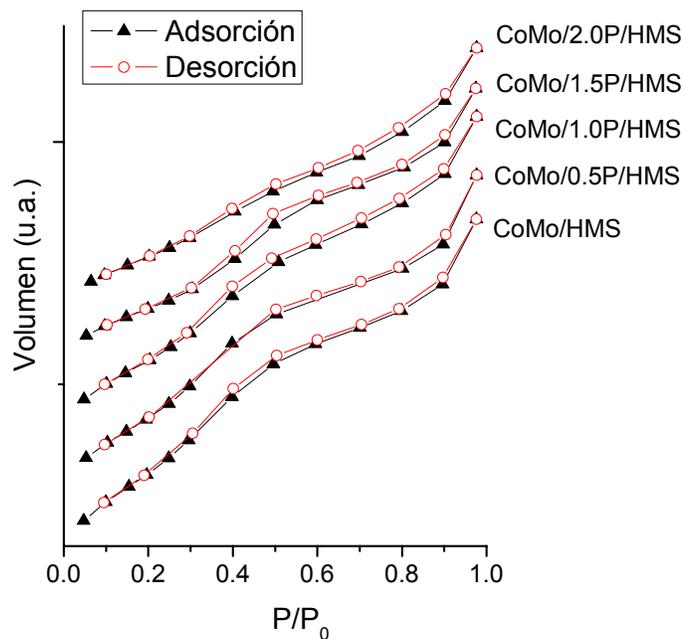


Figura 18. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores por impregnación simultánea.

Las Figuras 19 y 20 muestran las distribuciones del tamaño de poro de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y simultánea, respectivamente, las cuales se calcularon mediante el método B.J.H. utilizando los datos de las isothermas de desorción. Considerando los tamaños de poro relativamente grande de los soportes (Figura 12), uno puede esperar que la solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) pueda penetrar a la estructura interna de los mesoporos de los soportes HMS y P/HMS. En consecuencia, la disminución significativa en el área superficial BET que se observó para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva se debe probablemente a la oclusión del poro mediante las especies de óxido de molibdeno formalmente depositadas y/o a la ocupación de las paredes del poro mediante el  $\text{MoO}_3$ .

Independientemente del método de preparación del catalizador, el bloqueo de la entrada del poro mediante las fases de  $P_2O_5$  localizadas en la superficie del soporte puede explicar la disminución adicional en el área superficial BET con el incremento en el contenido de fósforo.

Esta conclusión se corrobora con el tamaño promedio de poro más grande de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva con respecto a los preparados por impregnación simultánea (ver Figuras 19 y 20).

La distribución del tamaño de poro más estrecha y uniforme de los catalizadores preparados por impregnación simultánea con respecto a los preparados por impregnación sucesiva, sugiere que las especies soportadas se encuentran más uniformemente distribuidas en los primeros que en los segundos.

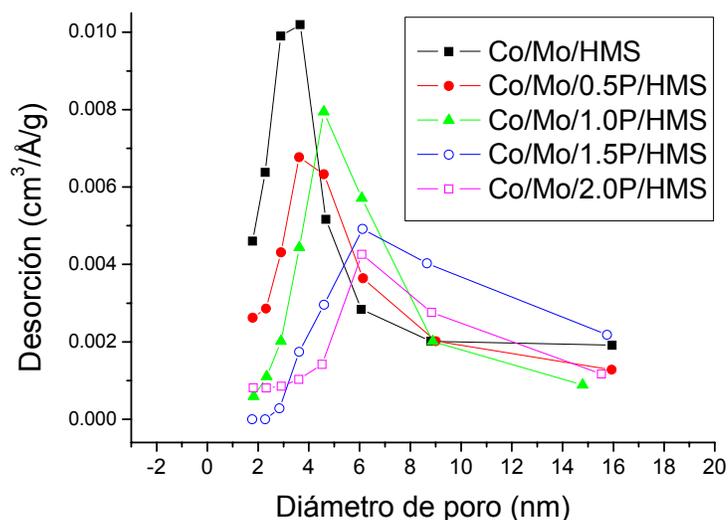


Figura 19. Diámetro promedio de poro de los catalizadores impregnados de manera sucesiva.

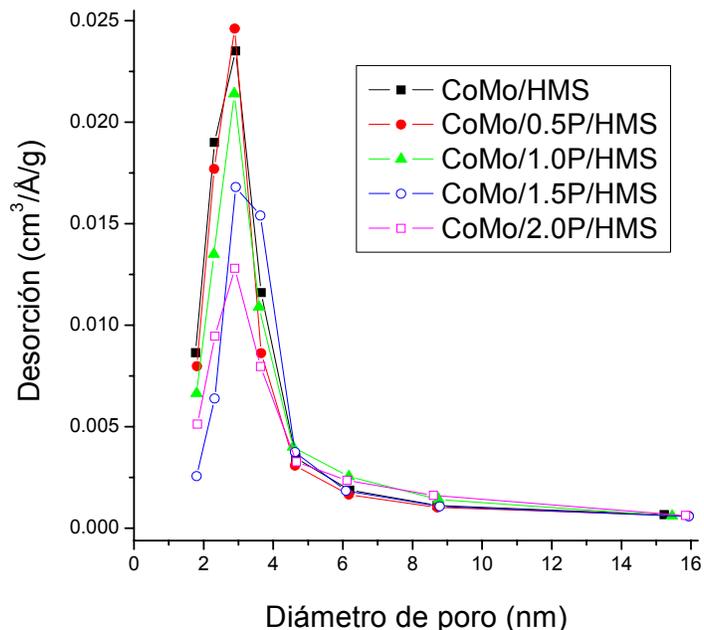


Figura 20. Diámetro promedio de poro de los catalizadores impregnados de manera simultanea.

### 6.2.2. Difracción de rayos-X.

Las Figuras 21 y 22 muestran los patrones de difracción de los catalizadores en su estado de óxidos. Todas las muestras presentaron las reflexiones de difracción características asociadas con la estructura camino de gusano de la HMS con un arreglo hexagonal de corto alcance (Tanev y Pinnavaia, 1995), indicando que la estructura de la HMS no sufre cambios importantes después de la deposición de cobalto y molibdeno. Presentándose únicamente un corrimiento hacia valores de ángulos ligeramente más altos de  $1.2^{\circ}$ – $1.3^{\circ}$  (soportes) hacia  $1.4^{\circ}$  en  $2\theta$ , tanto para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva como simultánea.

En las mismas Figuras 21 y 22 se puede observar a altos ángulos de  $10^{\circ}$  a  $80^{\circ}$  en  $2\theta$  la presencia de reflexiones de baja intensidad sobre la reflexión

amplia de la sílice amorfa del soporte HMS, pertenecientes a las especies cristalinas de los óxidos de cobalto y molibdeno soportados.

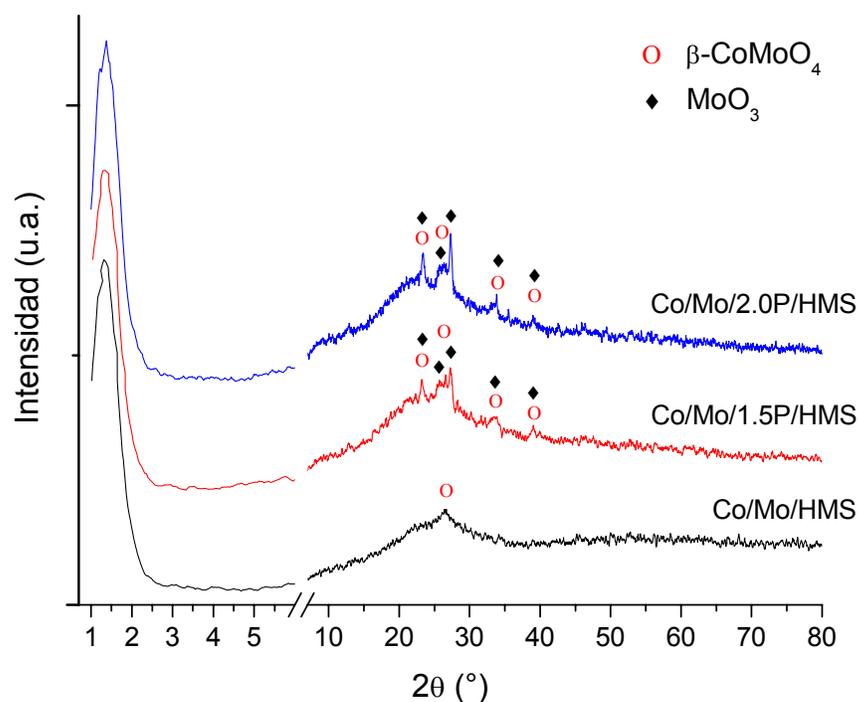


Figura 21. Difracción de rayos-X de los catalizadores sucesivos

En los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, el catalizador sin fósforo Co/Mo/HMS, presenta solamente una pequeña e intensa reflexión en  $26.5^\circ$  de  $2\theta$  que es característica de la fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$  (Cauzzi y col., 1999; Venecia y col., 2000). La aparición de esta reflexión amplia y de baja intensidad es característica de cristales de tamaño muy pequeño.

La incorporación de fósforo genera en los catalizadores la presencia de un número mayor de reflexiones y mejor definidas, pertenecientes a cristales de mayor tamaño, como se puede observar en la reflexión intensa a  $27.3^\circ$  de  $2\theta$  en el catalizador con 2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , perteneciente a cristales de la especie  $\text{MoO}_3$  (Ressler y col., 2000; Xie y col., 2000). El aumento en el contenido de fósforo de catalizadores impregnados de forma sucesiva favorece la

formación de cristales más grandes (principalmente de  $\text{MoO}_3$ ) y por lo tanto una menor dispersión de los cristales en la superficie interna de los poros del soporte, lo cual repercutirá en la actividad catalítica.

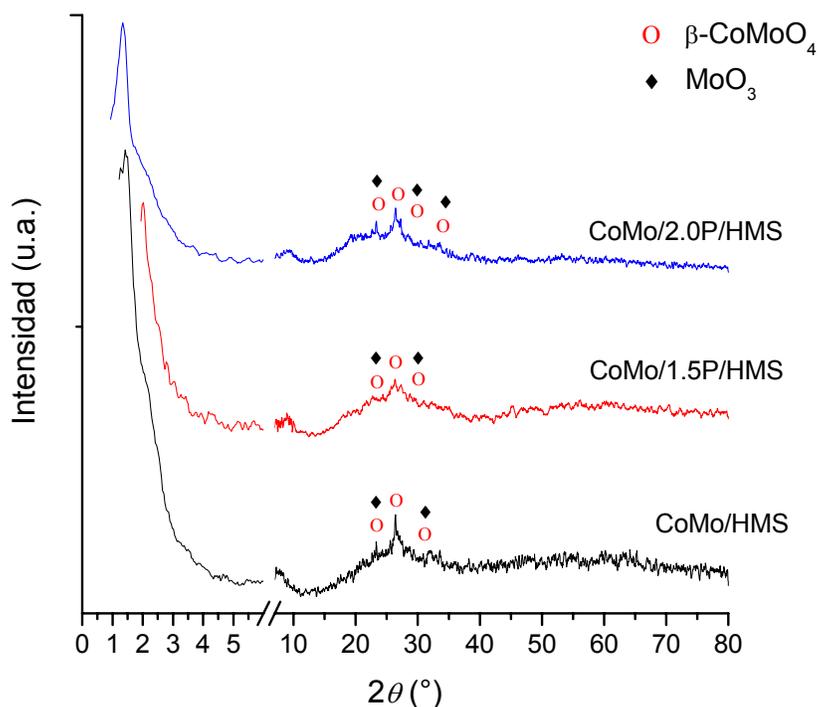


Figura 22. Difracción de rayos-X de los catalizadores simultáneos

En los catalizadores preparados por impregnación simultánea se observa que el catalizador sin fósforo CoMo/HMS presenta principalmente un pico intenso a  $26.4^\circ$  de  $2\theta$  perteneciente al  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , además se observan otras reflexiones de baja intensidad pertenecientes al  $\text{MoO}_3$ . La presencia de fósforo en el catalizador al igual que en los catalizadores sucesivos genera un aumento en la intensidad de las reflexiones, tal y como se observa en el catalizador con 2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; excepto en el caso del catalizador CoMo/1.5P/HMS, en el cual se observa un pico menos definido y más amplio perteneciente al  $\beta\text{-CoMoO}_4$  y también la presencia de otros de menor intensidad asignados a esta misma fase y a la posible presencia del  $\text{MoO}_3$ .

En ninguno de los catalizadores tanto sucesivos como simultáneos se presentaron los picos característicos del óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), por lo que esto muestra que todo el cobalto se encuentra formando parte de la fase  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  (Venezia y col., 2007; Radwan y col., 2003).

### 6.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

En la Figura 23 se presentan las imágenes de HRTEM de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, Co/Mo/HMS y Co/Mo/1.0P/HMS, y del catalizador preparado por impregnación simultánea, CoMo/1.5P/HMS, en su forma de óxidos (calcinados a 500 °C). En las imágenes se puede apreciar claramente que la estructura mesoporosa “wormhole” del soporte puro HMS se conserva después de la incorporación de los óxidos metálicos. Los manchones oscuros muestran las zonas donde se localizan los óxidos metálicos soportados y se puede ver claramente que los óxidos metálicos se encuentran altamente dispersos en el interior de los poros de los soportes. En estas imágenes no se observan aglomerados de partículas de los óxidos metálicos en la superficie externa de los soportes.

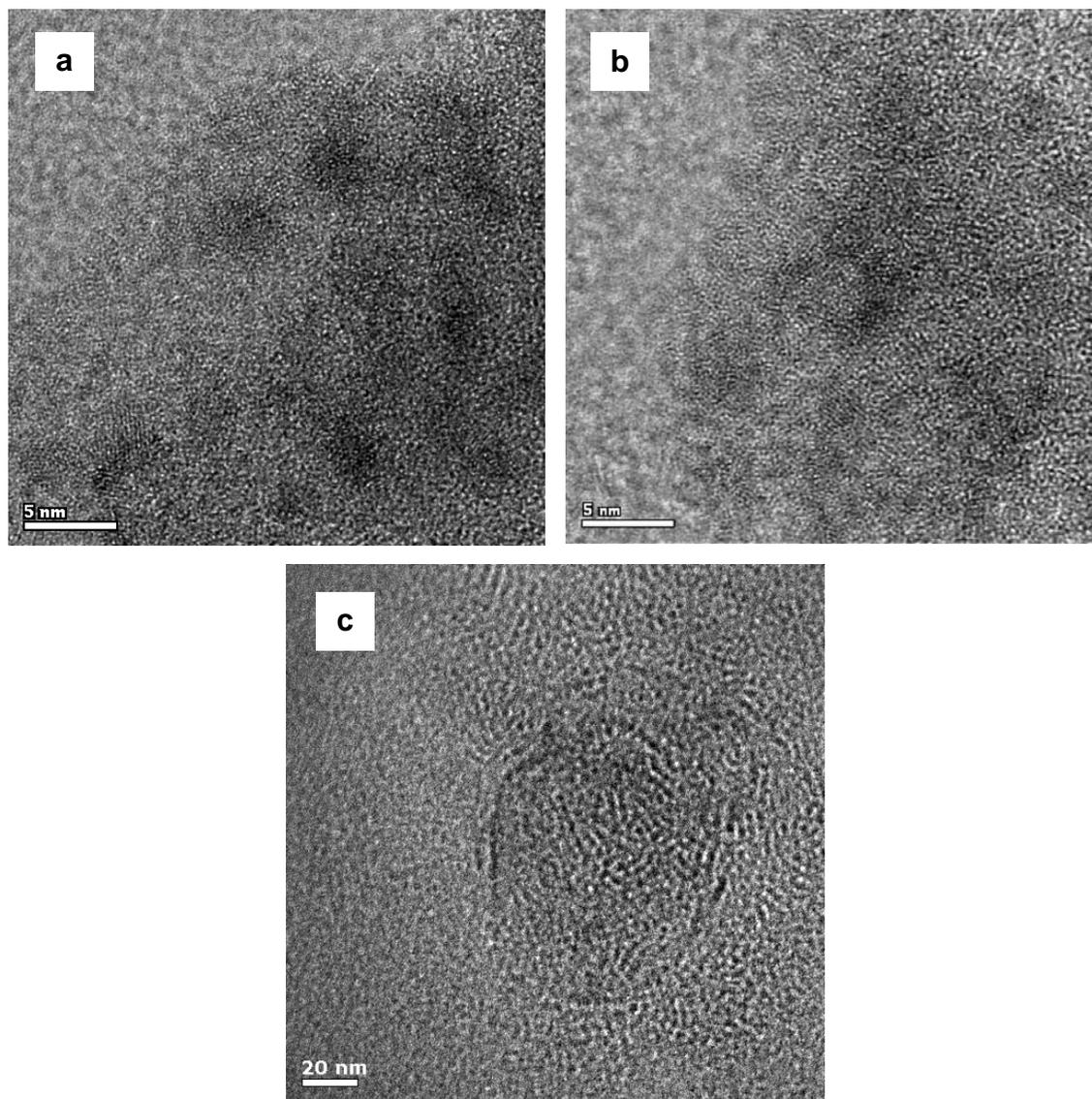


Figura 23. Imágenes por HRTEM de los catalizadores: (a) Co/Mo/HMS, (b) Co/Mo/1.0P/HMS y (c) CoMo/1.5P/HMS.

Las dimensiones de los cristalitos de la fase de  $\text{MoS}_2$  y su apilamiento para los catalizadores sulfurados de Co/Mo/1.5P/HMS y CoMo/1.5P/HMS se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las imágenes de HRTEM de estas dos muestras representativas

se presentan en la Figura 24 (a y b), respectivamente. Para ambos catalizadores, el tamaño típico de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  aleatoriamente distribuidos en el soporte se puede identificar desde sus huellas típicas, las láminas de  $\text{MoS}_2$ . La distancia entre dos láminas que fue de 0.6 nm está de acuerdo con lo esperado para los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ . La imagen de HRTEM del catalizador preparado por impregnación simultánea (Figura 24 b) indica cristalitas de  $\text{MoS}_2$  más pequeños (aproximadamente 2.8 nm contra 5.7 nm) y apilamiento más grande (2-7 nm contra 2-4 nm) que en su homólogo preparado por impregnación sucesiva (Figura 24 a).

Entonces, se puede concluir que el principal efecto de la impregnación sucesiva es la formación de cristalitas de  $\text{MoS}_2$  más grandes, lo cuál resulta en una menor dispersión de la fase de  $\text{MoS}_2$ .

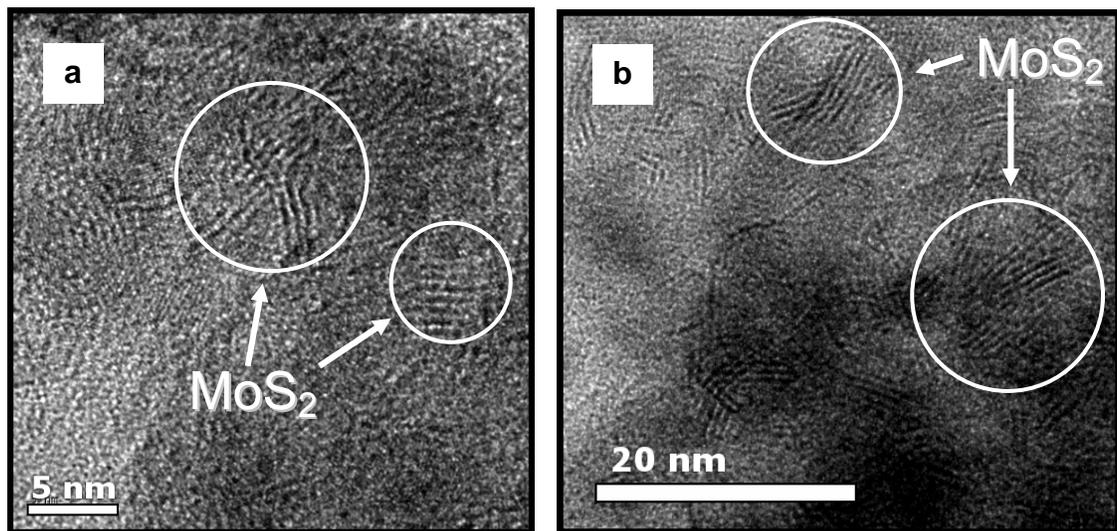


Figura 24. Imágenes de HRTEM de los catalizadores sulfurados:  
(a) Co/Mo/1.5P/HMS y (b) CoMo/1.5P/HMS.

#### 6.2.4. Espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS).

Los estados de coordinación de los iones de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  en los catalizadores en su estado de óxido se estudiaron mediante la espectroscopía óptica UV-vis utilizando reflectancia difusa (DRS). La Figura 25 muestra los espectros de UV-vis de los catalizadores en su estado de óxidos preparados por impregnación sucesiva y simultánea (al espectro del catalizador se restó el espectro del soporte correspondiente). En esta figura se comparan los métodos de impregnación de los catalizadores y además se muestra como referencia el catalizador Mo/HMS.

Independientemente de la metodología de impregnación empleada, todos los catalizadores en su estado de óxido mostraron espectros similares. La fuerte banda alrededor de 300 nm que se observa en todos los espectros, se puede asignar a la transición de transferencia de carga a partir de los ligantes oxígeno a los iones de  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación octaédrica (Schoonheydt, 1984; Fournier y col., 1989).

La parte visible de los espectros contiene un hombro alrededor de 400 nm, el cual se asigna al  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación octaédrica (Kasper, 1967). También, se pueden observar tres bandas de absorción en 446, 489 y 653 nm pertenecientes a los iones de cobalto (II) tetraédricos (Fajardo y col., 1979; Fernandez y col., 2001; Zayat y Levy, 2000; Matralis y col., 1994). Se ha sugerido que los iones de  $\text{Co}^{2+}$  pertenecen a la fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , la cual se forma a temperaturas superiores a 623 K. Como se estableció anteriormente, los resultados de rayos-X revelaron que la fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$  prevalece en las muestras que contienen fósforo, por lo que una conclusión similar también se puede derivar a partir de los espectros de reflectancia difusa. Independiente del método de preparación del catalizador, la intensidad de la banda en 400 nm es mucho más intensa que aquella en 450-650 nm, esto es debido a que la transición  $d-d$  en coordinación octaédrica es menos probable que aquella en coordinación tetraédrica, la diferencia en la

intensidad de las bandas es posible cuando la concentración de las especies octaédricas es mucho más alta que aquella de las eventualmente formadas especies tetraédricas de  $\text{Co}^{2+}$ .

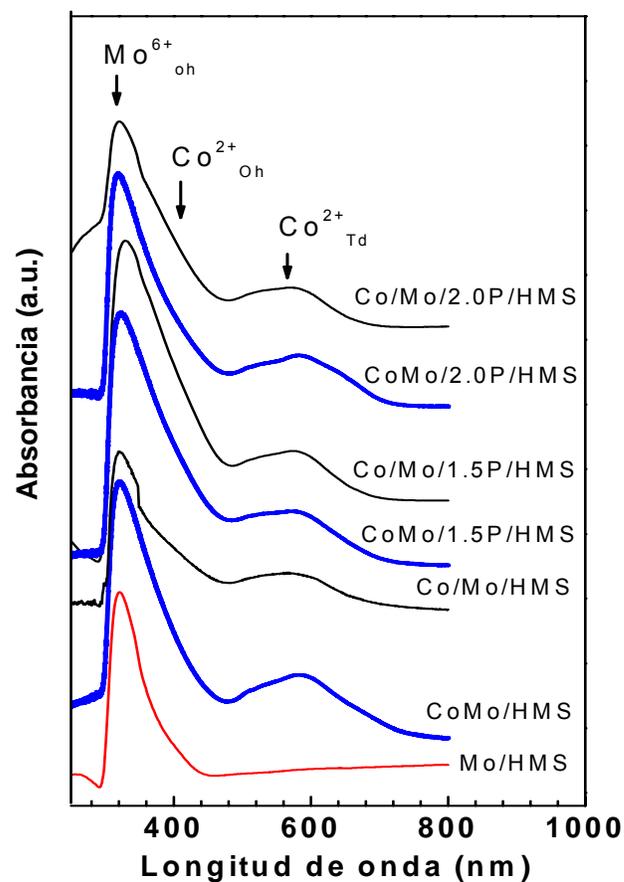


Figura 25. Espectros de UV-VIS de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y simultánea.

## 6.2.5. Microespectroscopía Raman.

### **Catalizadores preparados por impregnación sucesiva.**

La Figura 26 muestra el espectro Raman del catalizador preparado por impregnación sucesiva Co/Mo/HMS, el cual presenta una banda principal e intensa alrededor de  $950\text{ cm}^{-1}$  y un hombro alrededor de  $968\text{ cm}^{-1}$ , que se han asignado al estiramiento simétrico del enlace Mo=O en forma tipo puente o en forma polimérica en dos dimensiones de especies de óxido de Mo en coordinación octaédrica de los cúmulos (clusters) de molibdeno,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , respectivamente (Choi y col., 2004; Kunisada y col., 2004; Dieterle y col., 2002; Kim y col., 1994; Vuurman y Wachs, 1992; Adachi y col., 1996; Herrera y Resasco, 2004; La Parola y col., 2002; Bergwerff y col., 2004; González-Cortés y col., 2004).

También, se observa un débil hombro en  $784\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento antisimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo del cúmulo de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Sin embargo, la banda en  $854\text{ cm}^{-1}$  característica del estiramiento antisimétrico del enlace Mo-O-Mo del cúmulo de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  prácticamente no se observa, indicando que este cúmulo existe en muy pequeñas cantidades.

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía anterior, se piensa que tales cúmulos de Mo ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) interactúan débilmente con el soporte, dando como resultado una mayor reducibilidad y mayor actividad en la reacción de HDS.

Se puede observar en el espectro del catalizador de Co/Mo/HMS la presencia de una débil y ancha banda alrededor de  $820\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico del enlace Mo=O) y débil banda a  $708\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento asimétrico del enlace O-Mo-O), que indican la presencia de una pequeñísima cantidad de  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico. Se considera que estas especies superficiales de  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico generan catalizadores menos activos en la reacción de HDS (Seguin y col., 1995; Choi y col., 2004; Li y col., 2001; Kunisada y col., 2004; Dieterle y col., 2002).

La banda en  $885\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de estiramiento del Mo-O-Co presente en las especies de  $\text{CoMoO}_4$  (Li y col., 2001; Herrera y Resasco, 2004; La Parola y col., 2002; Brown y col., 1977; Clark y Doyle, 1966; Trifiro y col., 1968).

Estos resultados indican que la especie superficial predominante en este catalizador es el cúmulo de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .

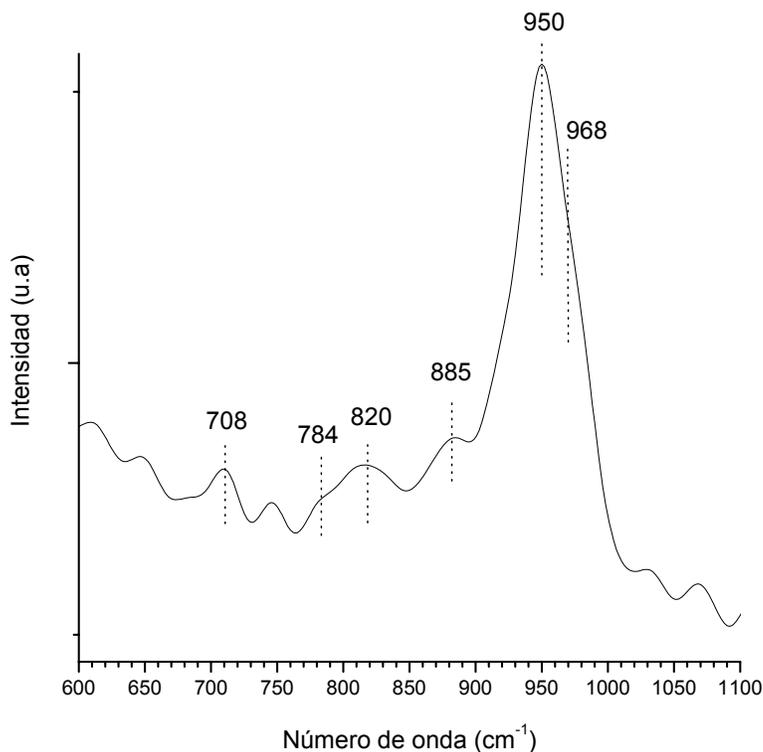


Figura 26. Espectro de Raman del catalizador preparado por impregnación sucesiva Co/Mo/HMS.

En la Figura 27 se presentan los espectros de los catalizadores cuyo soporte contienen fósforo, Co/Mo/P/HMS, en la cual se manifiesta la presencia de diferentes especies superficiales de acuerdo a la concentración de fósforo. El espectro de Raman de la muestra Co/Mo/0.5P/HMS es similar con el de la muestra de Co/Mo/HMS, el espectro del catalizador Co/Mo/0.5P/HMS mostró un banda principal alrededor de  $950\text{ cm}^{-1}$ , la cual se ha asignado a las

especies de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . La presencia de una pequeña banda en  $786\text{ cm}^{-1}$  confirma la existencia de las especies de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Las bandas en  $854$  y  $968\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las especies de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  prácticamente no se observan, lo que indica que existen en muy pequeñas cantidades.

Sin embargo, el espectro de Raman del catalizador Co/Mo/0.5P/HMS, a diferencia del catalizador Co/Mo/HMS, presenta una débil banda en  $914\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se atribuye al modo de estiramiento del enlace Mo=O de las especies de Mo coordinados tetraédricamente y que constituyen las especies de Mo inactivas en la reacción de HDS (Kunisada y col., 2004; Kim y col., 1994; Adachi y col., 1996).

También, se observa la banda en  $880\text{ cm}^{-1}$  que se ha asignado a la vibración de estiramiento del enlace Mo-O-Co presente en las especies de  $\text{CoMoO}_4$ . La presencia de las débiles bandas alrededor de  $668$ ,  $823$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  (esta última correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace Mo=O), confirman la existencia de una pequeña cantidad de  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico.

En el catalizador de Co/Mo/1.0P/HMS, el cual no se incluyó en la Figura 27, presentaba un espectro de Raman muy diferente al de los catalizadores Co/Mo/HMS y Co/Mo/0.5P/HMS. El espectro exhibe las tres bandas bien definidas en  $670$ ,  $823$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , las cuales previamente se han asignado al  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico. No hay picos atribuibles a las especies de óxido de Mo octaédricamente y tetraédricamente coordinados, tales como  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , y  $\text{MoO}_4^{2-}$ , respectivamente.

Los espectros de los catalizadores de Co/Mo/1.5P/HMS y Co/Mo/2.0P/HMS, son muy similares entre sí, y muestran principalmente las tres bandas en  $670$ ,  $823$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  atribuible al  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico. A diferencia con el catalizador de Co/Mo/1.0P/HMS, en estos espectros se presentaron pequeñas bandas atribuibles a especies de óxido de Mo octaédricamente coordinados, tales como  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  en  $790$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  en  $854$  y  $968\text{ cm}^{-1}$ .

En resumen, se puede esperar que el catalizador de Co/Mo/HMS presente la más alta actividad catalítica entre los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, puesto que mostró la mayor concentración de especies superficiales de cúmulos de Mo, que de acuerdo con la literatura son las especies superficiales activas para la reacción de HDS.

El pico intenso característico del cobalto de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  alrededor de  $621\text{ cm}^{-1}$  no se observa en ninguno de los catalizadores por lo que podemos concluir que el cobalto no se ha segregado y esta formando una fase con el molibdeno (Herrera y Resasco, 2004).

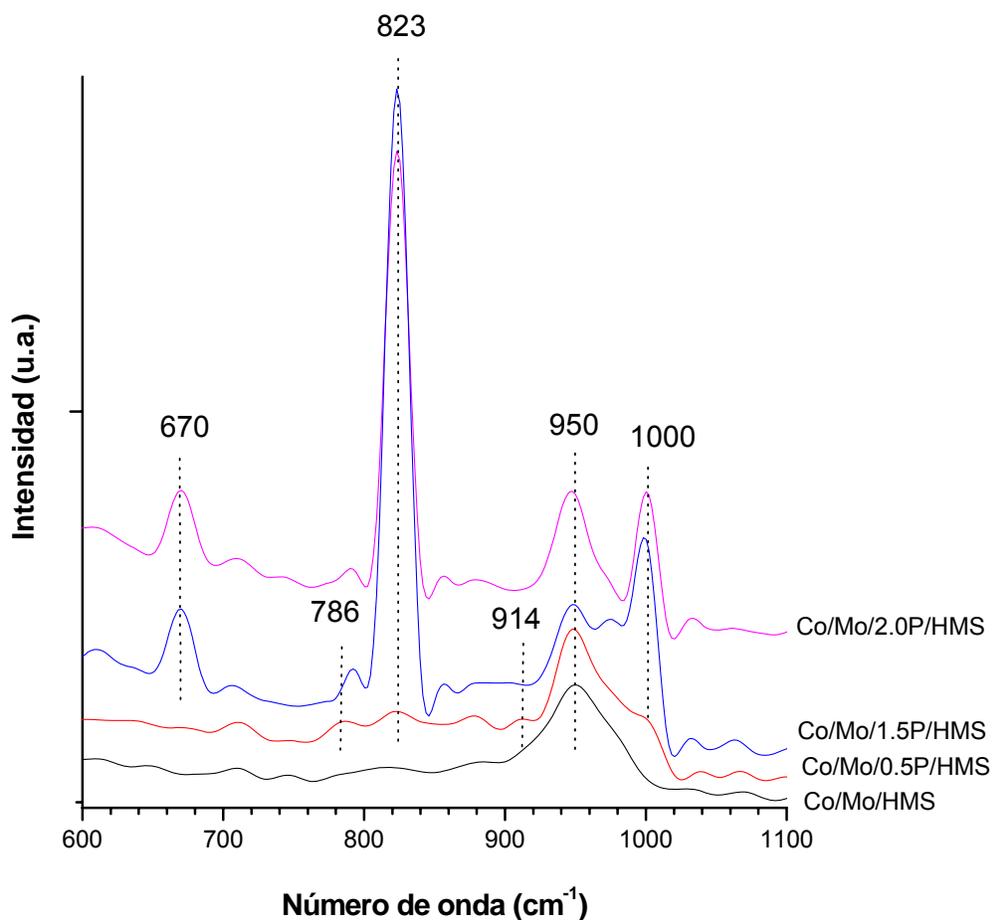


Figura 27. Espectro de Raman de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva Co/Mo/P/HMS.

### Catalizadores preparados por impregnación simultánea.

La Figura 28 exhibe el espectro de Raman del catalizador preparado por impregnación simultánea y sin fósforo, CoMo/HMS, en ella se observa un pico ancho e intenso centrado en  $943\text{ cm}^{-1}$ , esta banda corresponde al estiramiento simétrico del enlace Mo=O del molibdeno en coordinación octaédrica en su forma polimérica  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , así como las contribuciones de la banda perteneciente a especies de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  que se presentan como un hombro alrededor de  $968\text{ cm}^{-1}$  (Kunisada y col., 2004; Herrera y Resasco, 2004; González-Cortés y col., 2004).

También, se presenta una pequeña banda centrada en  $822\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento simétrico del enlace Mo=O del molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) en coordinación ortorrómbica (Choi y col, 2004; Kunisada y col., 2004).

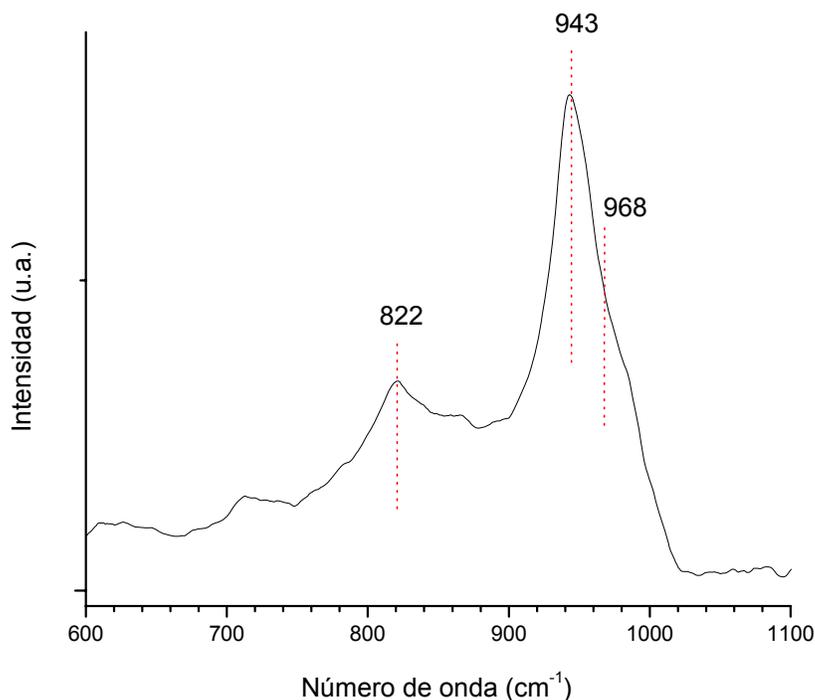


Figura 28. Espectro de Raman del catalizador preparado por impregnación simultánea CoMo/HMS.

Los espectros de Raman de los catalizadores preparados de manera simultánea y cuyo soporte se modificó con fósforo, se muestran en la Figura 29, en ella se observa que todos los catalizadores presentan un pico intenso alrededor de  $943\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico del enlace Mo=O del molibdeno en coordinación octaédricas del tipo  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ .

Los catalizadores con 0.5 y 1.0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  tienen un espectro similar al catalizador sin fósforo CoMo/HMS. En el catalizador CoMo/2.0P/HMS se observa un aumento en la intensidad de las bandas localizadas a 668, 822 y alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{MoO}_3$  en coordinación ortorrómbica (Choi y col, 2004; Kunisada y col., 2004).

El catalizador CoMo/1.5P/HMS presenta la banda en  $943\text{ cm}^{-1}$  mucho más estrecho e intenso en comparación con los otros catalizadores, indicando que se tiene prácticamente un solo tipo de especie superficial de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y una mayor concentración de estas especies. Además, la presencia de las bandas débiles correspondientes al molibdeno ortorrómbico indica que este catalizador contiene una mínima cantidad de estas especies.

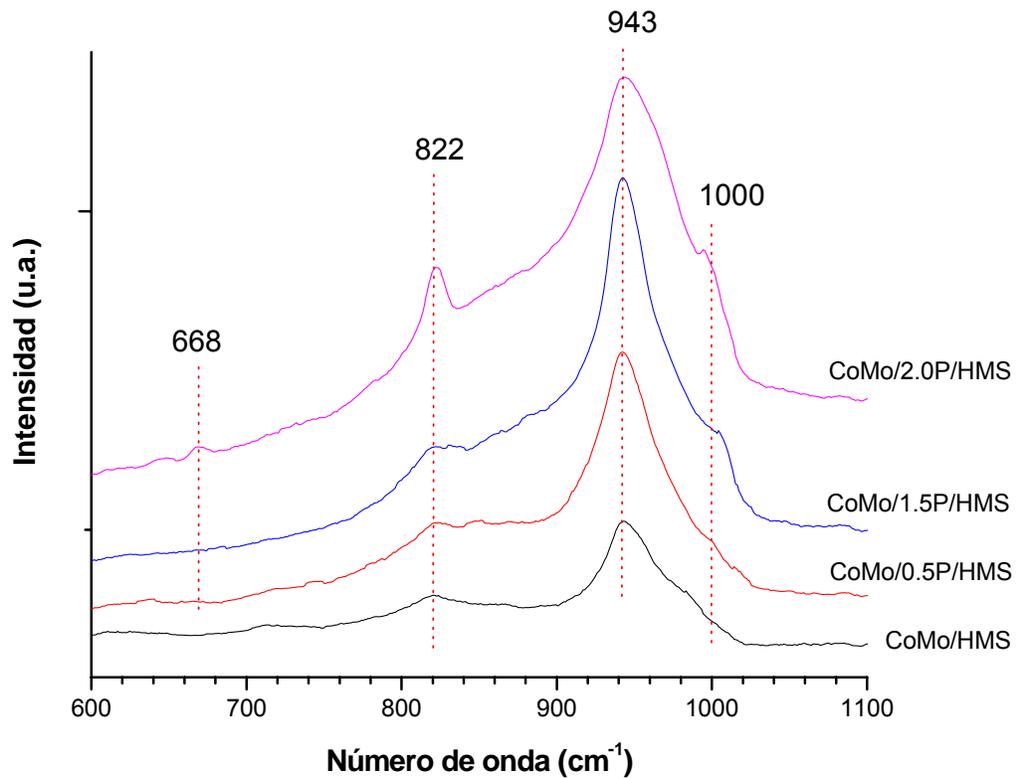


Figura 29. Espectros Raman de los catalizadores simultáneos.

Al igual que en los espectros de Raman de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, los espectros de Raman de los catalizadores preparados por impregnación simultánea no muestran la banda en 621 cm<sup>-1</sup> correspondiente al cobalto segregado (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

#### 6.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR).

Algunos indicios acerca del efecto del fósforo y del método de preparación en la estructura del catalizador se pueden encontrar a partir de los perfiles de reducción de las especies de cobalto y molibdeno.

##### **Catalizadores preparados por el método de impregnación sucesiva.**

La Figura 30 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores en su estado de óxido. Los patrones de TPR de los catalizadores son completamente diferentes y dependen de la concentración de fósforo.

De acuerdo con lo reportado en la literatura (Khodakov y col., 1997, 2001, 2002, 2004; Van't Blik y col., 1986; Bechara y col., 1999; Castner y col., 1990; Ernst y col., 1998; De Boer y col., 1993; Herrera y col., 2001; Herrera y Resasco, 2004; Damyanova y col., 2002), el perfil de TPR del catalizador monometálico de cobalto,  $\text{Co/SiO}_2$ , presenta dos picos de reducción a 360 y 445 °C, los cuales se asignan a la reducción de las especies de óxido de cobalto, debido a una reducción en dos etapas: de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  y de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ , respectivamente. Por otro lado, la reducción del catalizador monometálico de molibdeno,  $\text{Mo/SiO}_2$  también muestra dos picos, los cuales aparecen a temperaturas mucho más altas que aquellas para cobalto, el primer pico a 580 °C y el segundo a 740 °C, que también corresponden a una reducción en dos etapas del óxido de molibdeno, de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ .

Por lo tanto, a partir de estos perfiles de reducción presentados en la literatura, es posible que podamos identificar la presencia de especies de cobalto y molibdeno en ausencia de interacciones.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los perfiles de TPR de nuestros catalizadores bimetalicos indican que en las muestras, la gran mayoría de las especies de óxido de cobalto están interactuando con el

molibdeno. Es claro que mientras la mayoría del cobalto en el catalizador monometálico consigue reducirse por debajo de 500 °C, prácticamente ninguna reducción de este metal toma lugar por debajo de esa temperatura en los catalizadores preparados. Se ha reportado que la reducción de las especies soportadas de Co-Mo (en interacción) ocurre a temperaturas similares que aquellas asignadas para la reducción de las especies de molibdeno libre (De Boer y col., 1993). Por otro lado, se ha observado que la presencia de molibdeno en un íntimo contacto con cobalto, modifica la temperatura de reducción de las especies de cobalto, desplazándose a valores más altos debido a la polarización del enlace Co-O, haciendo estos enlaces más iónicos y consecuentemente más difíciles de reducir (Herrera y col., 2001; Herrera y Resasco, 2004; Damyanova y col., 2002; Halawy y col., 1993).

Los perfiles de TPR de los catalizadores preparados de forma sucesiva indican que un alto grado de interacción Co-Mo se observa para los catalizadores libre de fósforo, Co/Mo/HMS, y para los modificados con baja concentración de fósforo Co/Mo/0.5P/HMS y Co/Mo/1.0P/HMS, lo que está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, UV-vis y de microespectroscopía Raman.

Tal y como se muestra en la Figura 30, cuando se incrementa la concentración de fósforo (1.5 y 2.0 % en peso), se observa un gradual incremento en el contenido de especies de molibdeno segregadas, como lo indican los picos alrededor de 645 y 769 °C, los cuales se asocian con la reducción de óxido de molibdeno que no se encuentra interactuando, este resultado concuerda con los resultados observados por difracción de rayos-X y microespectroscopía Raman.

Es importante hacer notar que los perfiles de TPR de los catalizadores de Co/Mo/HMS y Co/Mo/0.5P/HMS, prácticamente muestran un solo pico de reducción, sugiriendo la existencia de un solo tipo de especie superficial. Estos perfiles de TPR son muy similares al que presenta el  $\text{CoMoO}_4$ ,

indicando que la gran mayoría de las especies de cobalto están interactuando con las especies de molibdeno (Herrera y col., 2001; Herrera y Resasco, 2004; Damyanova y col., 2002; Halawy y col., 1993; Chung y Massoth, 1980; Calafat y col., 1998; Arnoldy y col., 1985).

Sin embargo, el catalizador libre de fósforo, Co/Mo/HMS, es el que presenta la más baja temperatura de reducción, lo que indica una alta dispersión de las especies metálicas en la superficie del soporte HMS, por lo que se espera que este catalizador presente mayor actividad catalítica en la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

Para resumir, los resultados de TPR indican que la presencia de altos contenidos de fósforo, tiene un efecto perjudicial en la dispersión de los componentes activos y en consecuencia en la actividad catalítica para la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

Por otro lado, no se puede descartar la posibilidad de que a altas concentraciones de fósforo (1.5 y 2.0 % en peso) ocurra una interacción fuerte entre el fósforo y las especies de óxido de Mo, conduciendo a la formación de fosfuro de molibdeno (MoP). Sin embargo, los resultados de difracción de rayos-X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR) recientemente publicados en la literatura (Phillips y col., 2002; Clark y col., 2002, 2003; Wu y col., 2004; Shu y col., 2005; Burns y col., 2006) acerca del fosfuro de molibdeno puro y soportado en SiO<sub>2</sub>, indican que en nuestros catalizadores no se tiene la formación de esta especie, ya que en nuestros resultados de DRX únicamente se observan reflexiones que corresponden a la fase  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> y al MoO<sub>3</sub>, y en los perfiles de TPR no se observan picos de reducción que correspondan al MoP.

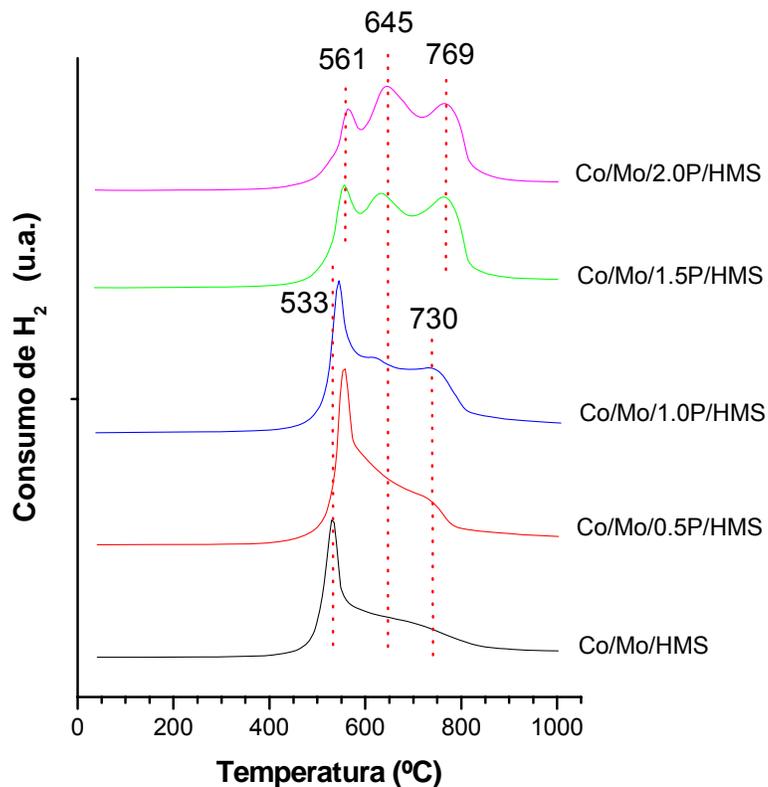


Figura 30. Perfiles de TPR de catalizadores preparados por impregnación sucesiva.

### **Catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea.**

La Figura 31 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores en su estado de óxido.

Los patrones de TPR de los catalizadores presentan cierto grado de similitud entre ellos. Todos muestran un primer pico de reducción en el intervalo de temperatura de 530-570 °C, el cual se observa bien definido e intenso. Este pico presenta cierto desplazamiento en función del contenido de fósforo. También muestran un segundo pico de reducción en el intervalo de temperatura de 650-800 °C, que se observa amplio y con menor intensidad

que el primer pico, la intensidad de este segundo pico se incrementa y se desplaza con el contenido de fósforo en las muestras.

Estos dos picos de reducción se han asignado a la reducción de especies de Co-Mo en interacción mutua (Brito y Barbosa, 1997; Rodríguez y col., 1999; Herrera y col., 2001). En realidad, los perfiles de TPR de nuestros catalizadores son muy similares con aquellos de CoMo/SiO<sub>2</sub> reportados por Herrera y col. (2001).

De igual forma como se comentó en los resultados de TPR para los catalizadores preparados de manera sucesiva, la gran mayoría de las especies de óxido de cobalto están interactuando con el molibdeno y esta interacción modifica la temperatura de reducción del cobalto hacia valores más altos.

Los catalizadores de CoMo/HMS, CoMo/0.5P/HMS y CoMo/1.5P/HMS son los que presentan el primer pico de reducción a más baja temperatura, seguidos por el catalizador de CoMo/1.0P/HMS, mientras que el catalizador modificado con la más alta concentración de fósforo (CoMo/2.0P/HMS) es el que presenta el primer pico de reducción a la más alta temperatura. Se observa un alto consumo de hidrógeno para este primer pico de reducción para los catalizadores de CoMo/0.5P/HMS y CoMo/1.5P/HMS.

En cuanto al segundo pico de reducción, los catalizadores modificados con altos contenidos de fósforo (CoMo/1.0P/HMS, CoMo/1.5P/HMS y CoMo/2.0P/HMS), presentan este pico con mayor intensidad. Sin embargo, de estos tres catalizadores, el catalizador de CoMo/1.5P/HMS, presenta este segundo pico de reducción a más baja temperatura.

De acuerdo con los resultados de TPR, se espera que los catalizadores de CoMo/0.5P/HMS y CoMo/1.5P/HMS, presenten la más alta actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT.

Por lo tanto, los resultados de TPR indican que la presencia de 2.0 % en peso de fósforo en la HMS, tiene un efecto perjudicial en la dispersión de los

componentes activos y en consecuencia en la actividad catalítica para la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

Por otro lado, se puede descartar la posibilidad de que a altas concentraciones de fósforo (1.5 y 2.0 % en peso) ocurre una interacción fuerte entre el fósforo y las especies de óxido de molibdeno, que conducirían a la formación de fosfuro de Mo (MoP). Sin embargo, los resultados de difracción de rayos-X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR) recientemente publicados en la literatura (Phillips y col., 2002; Clark y col., 2002; Clark y Oyama, 2003; Wu y col., 2004; Shu y col, 2005; Burns y col., 2006) acerca del fosfuro de molibdeno puro y soportado en SiO<sub>2</sub>, indican que en nuestros catalizadores no se tiene la formación de esta especie. Ya que, en nuestros resultados de DRX únicamente se observan reflexiones que corresponden a la fase  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> y en los perfiles de TPR no se observan picos de reducción que correspondan al MoP.

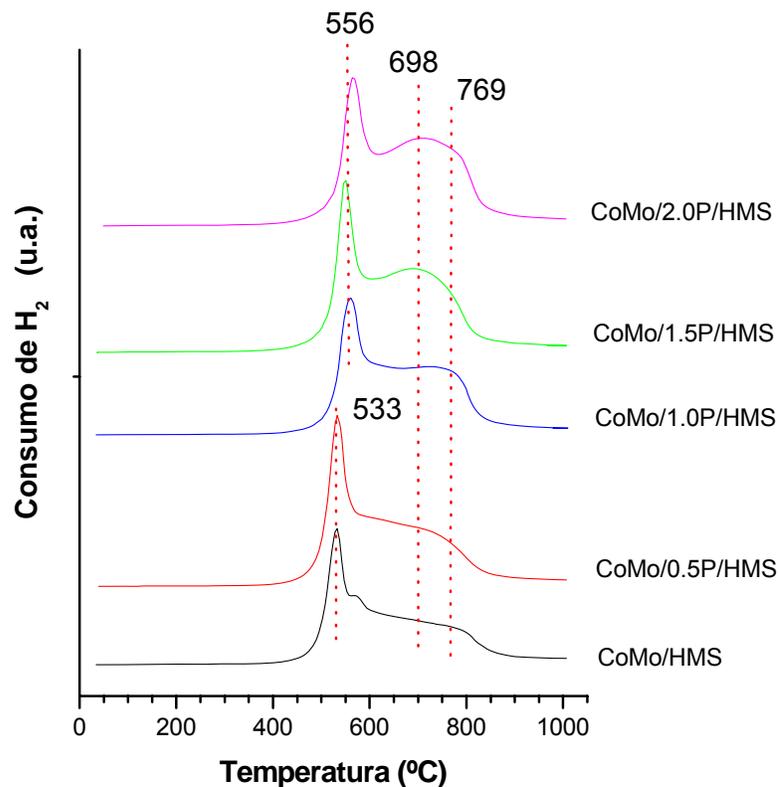


Figura 31. Perfiles de TPR de los catalizadores preparados por impregnación simultánea.

### 6.2.7. Espectroscopía infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de NO adsorbido.

En la Figura 32 se presentan los espectros de FT-IR de óxido de nitrógeno (NO) adsorbido de los catalizadores sulfurados (400 °C) de CoMo/1.5P/HMS y Co/Mo/1.5P/HMS, preparados por impregnación simultánea y sucesiva, respectivamente. Tal y como se esperaba, de acuerdo a los resultados reportados en la literatura (Topsøe y Topsøe, 1983; Pawelec y col., 1998; Fierro, 1990; Arteaga y col., 1986), los espectros muestran dos bandas principales alrededor de 1870 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  junto con una banda muy ancha

localizada a más baja frecuencia en  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Para el catalizador preparado por impregnación simultánea, la descomposición del espectro de IR en picos Gausianos (deconvolución) muestra la presencia de tres juegos de dos bandas alrededor de  $1877$ ,  $1856$ ,  $1801$ ,  $1787$ ,  $1672$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  mientras que para el catalizador preparado por impregnación sucesiva la posición de los tres juegos de dos bandas fueron:  $1872$ ,  $1852$ ,  $1795$ ,  $1773$ ,  $1680$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$ . Las asignaciones de estas bandas se han realizado considerando que el espectro de NO quimisorbido en la muestra de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta las bandas en  $1857$  y  $1792\text{ cm}^{-1}$  (los modos de vibración del estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, de un dinitrosilo adsorbido en los sitios de  $\text{Co}^{2+}$  sulfurado), de acuerdo a lo reportado en la literatura (Arteaga y col., 1986). Similarmente, los catalizadores de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan las dos bandas alrededor de  $1740$  y  $1652\text{ cm}^{-1}$  (las vibraciones del estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, de NO adsorbido en sitios de  $\text{Mo}^{4+}$  sulfurado). Sobre esta base, las dos bandas alrededor de  $1672$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a especies de nitrosilo adsorbidas en  $\text{MoS}_2$  con dos diferentes ambientes de Mo-S.

Para ambos catalizadores, la presencia de las bandas de absorción alrededor de  $1877$  y  $1801\text{ cm}^{-1}$  se puede deber a la adsorción en sitios de  $\text{Co}^{2+}$  no sulfurados, es decir,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y/o  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , mientras que las dos bandas alrededor de  $1856$  y  $1787\text{ cm}^{-1}$  surge de los dinitrosilos adsorbidos en especies de  $\text{Co}^{2+}$  sulfurados. Entonces, independientemente del método de preparación del catalizador, estos espectros confirman la presencia tanto de especies de  $\text{Co}^{2+}$  sulfurados y no sulfurados en ambas muestras junto con una pequeña contribución de especies de  $\text{MoS}_2$ .

Por otro lado, se ha aceptado en la literatura que los átomos de Co se localizan en los bordes del  $\text{MoS}_2$ , sin embargo, la localización exacta de los átomos de Co en relación al Mo y al S, y el mecanismo de su efecto promocional todavía se encuentran bajo estudio. La decoración de la superficie de borde con Co disminuye la energía de enlace del S en la

superficie del catalizador, ocasionando la formación de vacancias de S en la superficie de borde del catalizador.

De ahí, podemos afirmar que la intensidad de la banda en  $1867\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al NO adsorbido en sitios de Co, indicaría la cantidad de Co de borde en el  $\text{MoS}_2$ .

De esta manera, el catalizador preparado por impregnación simultánea  $\text{CoMo}/1.5\text{P}/\text{HMS}$  presentaría una mayor cantidad de Co de borde en el  $\text{MoS}_2$ . En consecuencia, este catalizador presentaría una mayor cantidad de vacancias de S en sus superficies de borde y con ello muy probablemente mayor actividad de HDS.

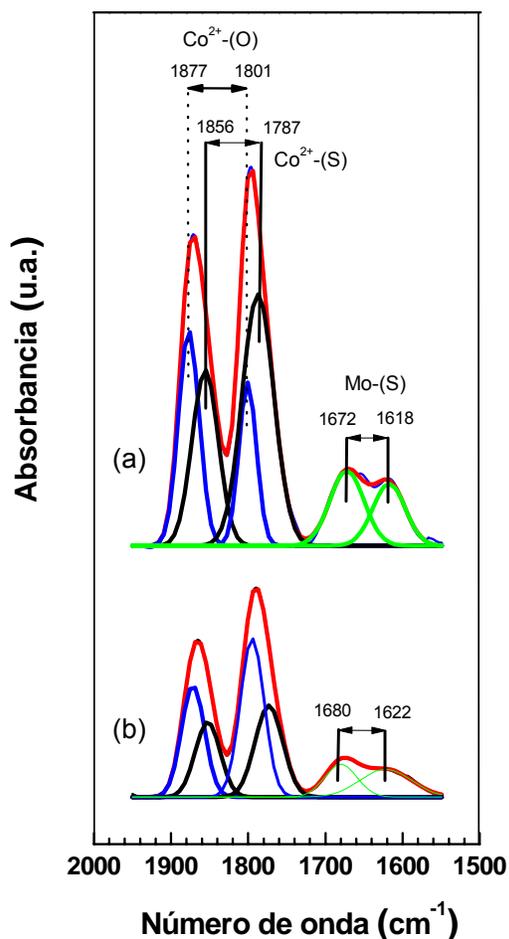


Figura 32. Espectros de FT-IR de NO adsorbido de los catalizadores sulfurados: (a)  $\text{CoMo}/1.5\text{P}/\text{HMS}$  y (b)  $\text{Co}/\text{Mo}/1.5\text{P}/\text{HMS}$ .

### 6.3. Evaluación de las propiedades catalíticas.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores se evaluaron a través de la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Para fines de comparación se evaluó la actividad de un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para todos los catalizadores, los productos de la reacción identificados por cromatografía de gases fueron bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). No se detectaron los productos del hidrocrackeo, tales como benceno y ciclohexano.

En la Tabla 4 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4. Porcentaje de los productos obtenidos con cada catalizador.

Catalizador	% en peso					Velocidad de reacción (mol DBT/g·s)
	DBT	THDBT	BF	CHB	Conversión DBT	
Co/Mo/HMS	44.68	2.97	39.33	13.02	55.32	1.5423e-06
Co/Mo/0.5P/HMS	54.35	3.29	32.01	10.35	45.65	1.0901e-06
Co/Mo/1.0P/HMS	51.41	2.83	36.01	9.75	48.59	1.2332e-06
Co/Mo/1.5P/HMS	51.45	3.07	33.87	11.62	48.55	1.2708e-06
Co/Mo/2.0P/HMS	62.31	3.05	28.21	6.44	37.69	0.8957e-06
CoMo/PHMS	39.28	1.74	47.13	11.86	60.72	1.8131e-06
CoMo/0.5P/HMS	24.89	1.06	58.05	16.01	75.11	2.7759e-06
CoMo/1.0P/HMS	34.11	1.58	49.86	14.45	65.89	2.2063e-06
CoMo/1.5P/HMS	15.51	0.45	64.33	19.70	84.49	3.5705e-06
CoMo/2.0P/HMS	46.71	1.96	39.74	11.59	53.29	1.5121e-06
Catalizador comercial	46.43	3.38	34.98	15.21	53.57	1.5275e-06

En la gráfica de la Figura 33 se presenta el grado de conversión de DBT para todos los catalizadores. Se ve claramente que los catalizadores preparados por impregnación simultánea son más activos que aquellos preparados por impregnación sucesiva. Además, la actividad de los catalizadores preparados por impregnación simultánea se incrementa con el incremento en el contenido de fósforo, alcanzando un valor máximo en 1.5 % en peso de  $P_2O_5$ , a partir de la cuál ocurre una disminución en la actividad. Resultados similares fueron obtenidos por Kwak y col. (1999), en donde reportaron un incremento máximo en la actividad de HDS de DBT para catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -alúmina, pero el máximo de  $P_2O_5$  para  $\gamma$ -alúmina fue mucho más bajo que para el caso de

nuestro material de sílice HMS (0.5 % en peso de  $P_2O_5$  contra 1.5 % en peso de  $P_2O_5$ ).

Los catalizadores preparados por impregnación sucesiva fueron menos activos que los preparados por impregnación simultánea. Además, la actividad de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva disminuye con el incremento en el contenido de fósforo, siendo el catalizador menos activo el que contenía la mayor carga de fósforo (2 % en peso de  $P_2O_5$ ).

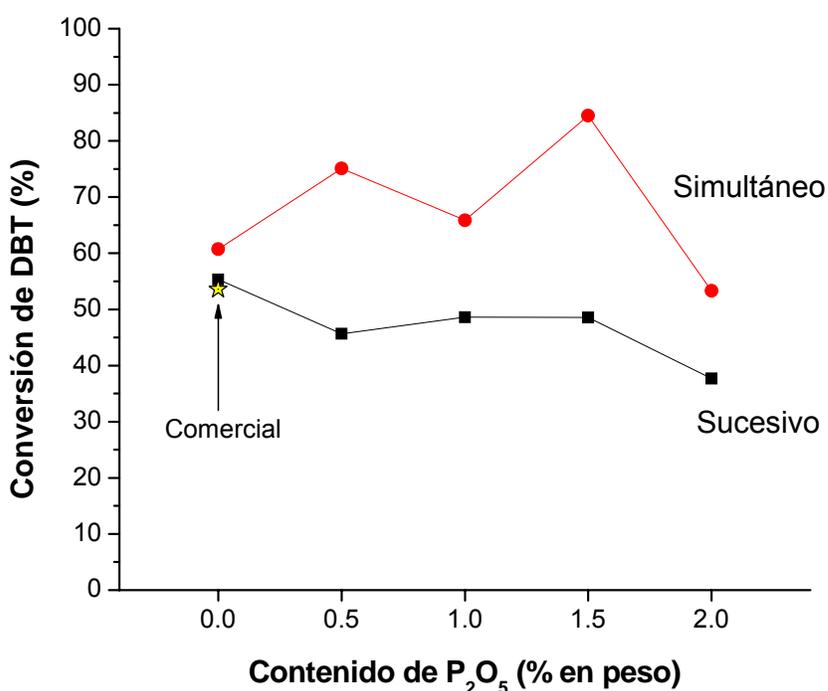


Figura 33. Conversión total de DBT a 5 h de reacción en la HDS de DBT para todos los catalizadores en función del contenido de  $P_2O_5$ .

En la Figura 34 se presenta la distribución de los productos obtenidos. Se observa que 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.

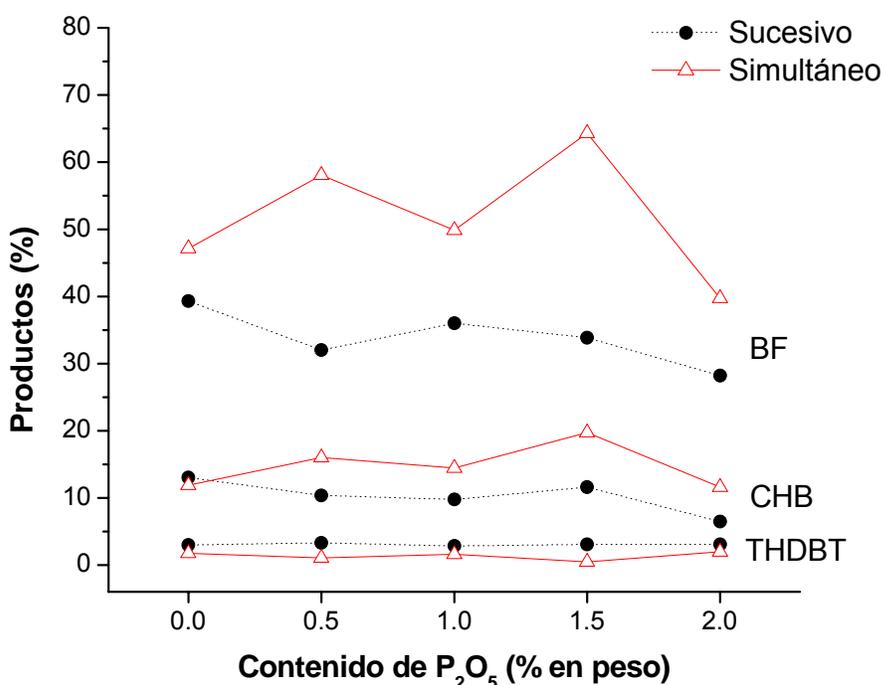


Figura 34. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS de DBT para todos los catalizadores en función del contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Las distribuciones de los productos durante las 5 h de reacción demuestran que la conversión hacia CHB se incrementa con el tiempo de reacción. Tal incremento debe indicar que el CHB se produce principalmente desde el THDBT. La Figura 10 muestra las rutas de reacción de HDS de DBT obtenidas a partir de las distribuciones de los productos. La reacción de HDS de DBT

procede a través de dos rutas diferentes, una ruta de hidrogenación (HYD) y una ruta de desulfurización directa (DDS). Para todos los catalizadores incluyendo el comercial, el BF fue el producto principal (ruta de DDS) y se formaron cantidades significantes de CHB (ruta de HYD). El CHB se produce principalmente a partir de la transformación del THDBT.

Las constantes de velocidad de reacción aparente para todos los catalizadores que se presentan en la Tabla 4 muestra que los catalizadores preparados por impregnación simultánea con 0.5, 1.0 y 1.5 % de  $P_2O_5$  presentaron las más altas velocidades, siendo estos más de dos veces más activos que los catalizadores preparados por impregnación sucesiva.

Las selectividades de los catalizadores hacia los productos se determinaron al 30% de conversión de DBT, utilizando las fórmulas del Anexo E. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 5, y en la Figura 35 se representan de manera gráfica estos resultados. En esta Figura 34 se puede apreciar que la tendencia principal de los catalizadores es hacia la ruta de desulfurización directa del DBT, independientemente del método de preparación y del contenido de fósforo en el soporte.

La Tabla 5 presenta una comparación de las selectividades hacia los productos bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno de todos los catalizadores determinadas al 30 % en peso de conversión de dibenzotiofeno, utilizando el procedimiento matemático descrito en el Anexo E. En la Figura 35 se representa de manera gráfica esta situación y se puede observar claramente que 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 CoMo/0.5P/HMS, CoMo/1.0P/HMS y CoMo/1.5P/HMS fueron más selectivos hacia bifenilo y menos selectivos hacia tetrahidrodibenzotiofeno. Por otra parte, el catalizador comercial Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , resultó ser el menos selectivo hacia bifenilo y más selectivo hacia ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno entre todas las

muestras, demostrando tener un carácter más hidrogenante que los catalizadores soportados en HMS y (P)/HMS.

Tabla 5. Comparación de las selectividades durante la HDS de DBT de los catalizadores sucesivos y simultáneos con las del catalizador comercial.

Catalizador	Porcentaje de productos			Selectividad al 30%		
	THDBT	BF	CHB	S <sub>THDBT/DBT</sub>	S <sub>BF/DBT</sub>	S <sub>CHB/DBT</sub>
Co/Mo/HMS	3.794	21.407	4.799	0.126	0.714	0.160
Co/Mo/0.5P/HMS	3.715	21.122	5.163	0.124	0.704	0.172
Co/Mo/1.0P/HMS	3.404	22.021	4.576	0.113	0.734	0.153
Co/Mo/1.5P/HMS	3.593	21.017	5.390	0.120	0.701	0.180
Co/Mo/2.0P/HMS	3.150	22.312	4.538	0.105	0.744	0.151
CoMo/HMS	2.958	23.020	4.022	0.099	0.767	0.134
CoMo/0.5P/HMS	2.636	22.496	4.868	0.088	0.750	0.162
CoMo/1.0P/HMS	2.600	22.176	5.224	0.087	0.739	0.174
CoMo/1.5P/HMS	2.330	22.514	5.156	0.078	0.750	0.172
CoMo/2.0P/HMS	2.577	22.231	5.192	0.086	0.741	0.173
Catalizador comercial	3.284	20.232	6.483	0.109	0.674	0.216

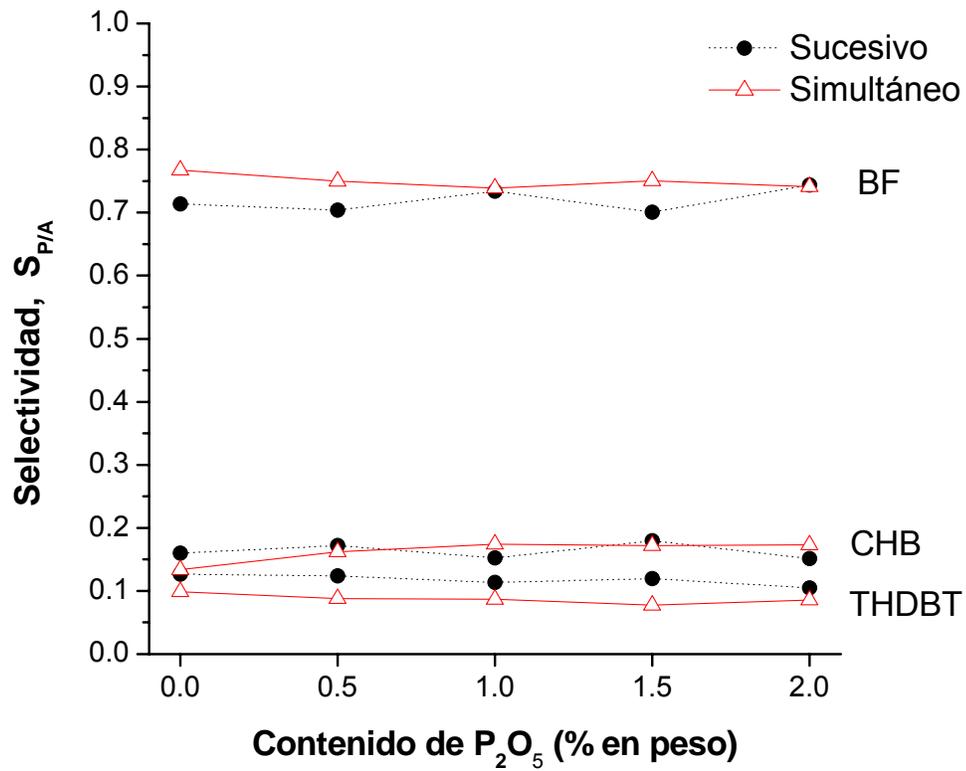


Figura 35. Selectividades de los catalizadores hacia BF, CHB y THDBT.

## 7. DISCUSIÓN

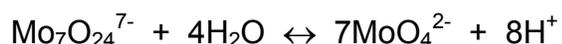
En este estudio tanto la morfología y la actividad de los catalizadores CoMo/P/HMS dependió de la presencia de las especies de fósforo en la superficie del soporte de HMS, así como del método empleado en la preparación de los catalizadores.

El mejor comportamiento catalítico de los catalizadores preparados por impregnación simultánea CoMo/P/HMS con respecto a los catalizadores preparados por impregnación sucesiva Co/Mo/P/HMS, se ve que está relacionado con la morfología de las fases formadas de Co/Mo después de la calcinación/sulfuración. Esta conexión se puede explicar considerando que las fases activas formadas después de la sulfuración a 673 K tienen su origen en los precursores en su estado de óxido. Entonces, se discutirán en primera instancia las propiedades superficiales de los soportes P/HMS y de los correspondientes precursores de los catalizadores de CoMo en estado de óxido.

Con respecto a la incorporación de fósforo, las mediciones de TPD de  $\text{NH}_3$  confirmaron que el fósforo provocó cambios en la distribución de los sitios ácidos de los soportes P/HMS. Después de la calcinación a 813 K, los soportes P/HMS mostraron una menor cantidad de sitios ácidos de fuerza media y fuerte y una gran cantidad de sitios ácidos débiles en comparación con la muestra de HMS libre de fósforo (Figura 15). Entonces, en acuerdo con lo reportado en la literatura (Cáceres y col., 1990), la distribución de los grupos OH superficiales en los soportes se modifica en gran medida con la presencia de la fase  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la superficie del soporte. Puesto que los grupos OH superficiales son particularmente importantes para la distribución de las especies de Mo y el tipo de especie de Mo que se forma, se ha propuesto que una gran cantidad de fase  $\text{P}_2\text{O}_5$  (arriba de 1.5 % en peso) en la superficie del catalizador influyó negativamente en la distribución de Mo, debido a que la mayoría de los grupos OH se pueden eliminar después de la interacción con los grupos fosfato. En otras palabras, la presencia del fósforo altera el punto isoeléctrico de la superficie de la HMS (pH aproximadamente de 3.0).

Como la impregnación sucesiva de los soportes P/HMS fue primeramente con soluciones de molibdato, se debe formar un fosfomolibdato tal como  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{26}^{6-}$ . Durante la adsorción en la superficie de la HMS estos complejos se descomponen debido a la adsorción preferencial de los iones molibdato en sitios básicos y de la adsorción de los iones fosfato en sitios más ácidos (Cheng y Luthra, 1988). Después de la calcinación en aire a 773 K, las especies de Mo-O-Mo, y aún los cristalitas de  $\text{MoO}_3$ , se forman en la superficie del soporte. Entonces, la impregnación de los catalizadores de Mo/HMS con la solución de la sal de cobalto resulta en la formación de especies de Co en contacto con las especies de Mo.

Por otro lado, un simple modelo electrostático puede dar cuenta para la formación de la fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$  en las muestras preparadas por impregnación simultánea. Durante la impregnación de los soportes de HMS modificados con fósforo, con la solución de molibdato es muy probable que la superficie de los soportes P/HMS se llegue a cargar positivamente (presencia de grupos P-OH). En paralelo, ocurre el siguiente equilibrio iónico en la solución de molibdato:



Esto significa que la adsorción de iones polimolibdatos ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{7-}$ ) se favorecería a pH bajo. En tal caso, los iones polimolibdatos adsorbidos a través de fuerzas electrostáticas con grupos OH de la superficie del soporte pueden entonces facilitar la adsorción de iones de  $\text{Co}^{2+}$  cargados positivamente en sus vecinos. Tal similitud se podría aplicar para la formación de una fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$  durante la calcinación, como se confirmó con las mediciones de DRX y TPR. A favor de esta interpretación es la formación de una muy baja cantidad de fase  $\beta\text{-CoMoO}_4$  en la muestra libre de fósforo preparada por impregnación simultánea.

Los espectros de UV-VIS de todos los catalizadores calcinados Co/Mo/P(x)/HMS revelaron que los iones de  $\text{Co}^{2+}$  son principalmente coordinados octaédricamente. Este resultado es consistente con la observación mediante DRX de la fase, cuya proporción se encontró que se incrementó con el

incremento en el contenido de fósforo en el soporte de HMS. Un efecto similar ha sido previamente reportado para los catalizadores soportados en alúmina (Atanasova y Halachev, 1994).

Los resultados de FT-IR de NO adsorbido en los catalizadores sulfurados indicaron que los catalizadores sulfurados preparados por impregnación sucesiva muy probablemente presentaron una menor exposición superficial de especies sulfuradas de Co y Mo, con una menor cantidad de Co de borde y en consecuencia una menor cantidad de sitios activos para la HDS de DBT. En acuerdo con esta situación, los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> muestran una gran disminución del área superficial de BET después de la incorporación de Co y Mo (Figura 16). Tal disminución es más grande en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva que en los catalizadores preparados por impregnación simultánea. Esto debe indicar que la correlación observada entre la exposición superficial de sulfuro de cobalto y la actividad del catalizador se debe a una localización preferencial de los componentes activos en la superficie. Es importante mencionar que la dispersión de la fase activa lograda en nuestros sistemas de HMS que contienen fósforo es mucho mejor que lo reportado para los catalizadores soportados en alúmina (Kwak y col., 1999).

Un análisis de la estructura y comportamiento del catalizador indica que se deben considerar algunos factores para explicar el mejoramiento de la actividad de HDS de los soportes de HMS modificados con fósforo en los cuales las fases de CoMo se incorporaron por impregnación simultánea. Estos incluyen: (i) la más alta área superficial BET (Tabla 2); (ii) el mejoramiento de la reducibilidad de los óxidos precursores (Figura 31); (iii) mejoramiento en el grado de sulfuración de las especies de cobalto y mejoramiento de la exposición superficial de las fases activas (Figura 32); (iv) formación de capas de molibdeno más gruesas las cuales son más fácilmente sulfurables (resultados de HRTEM); (v) la formación de una mayor cantidad de sitios coordinativamente insaturados (SCI) en las fases de MoS<sub>2</sub>. Se encontró que la muestra del

catalizador sulfurado preparado por impregnación simultánea CoMo/1.5P/HMS fue el más activo entre los catalizadores estudiados (Figura 33).

En este estudio, la comparación de las imágenes de HRTEM de la muestra del catalizador sulfurado preparado por impregnación simultánea CoMo/1.5P/HMS (Figura 24 b) con su contraparte impregnada sucesivamente (Co/Mo/1.5P/HMS) (Figura 24 a) reveló la presencia de cristalitas más pequeños de aproximadamente 2.8 nm contra 5.7 nm) y apilamiento más grande (número de capas 2-7 contra 2-4) en los primeros. Las columnas más grandes de la fase MoS<sub>2</sub>, presumiblemente decoradas en los bordes por átomos de Co, son más activos para la reacción de HDS. Entonces, la probabilidad de formación de vacancias de azufre, las cuáles se conocen como las más activas en la reacción de HDS, son favorecidas en la muestra del catalizador sulfurado preparado por impregnación simultánea CoMo/1.5P/HMS. Este catalizador mostró más alta actividad en la reacción de HDS de DBT que un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (84.5 % contra 53.6 %).

## 8. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar la malla molecular mesoporosa HMS en medio ácido utilizando dodecilamina (surfactante neutro) como agente director de la estructura y tetraetilortosilicato como fuente de sílice.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, la curva de histéresis, el difractograma de rayos-X a bajos ángulos y la imagen de microscopía electrónica de transmisión demuestran que el material preparado en este trabajo corresponde a los materiales clasificados como mesoporosos con poros en forma de camino de gusano.

El análisis de sus propiedades texturales reveló que posee una alta área superficial específica de  $950 \text{ m}^2/\text{g}$ , un alto volumen de poro promedio de  $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro promedio de  $3.0 \text{ nm}$ , tal y como se esperaba para este material.

La incorporación de fósforo en la superficie del material mesoporoso HMS no provocó cambios importantes en sus propiedades texturales con respecto al material libre de fósforo. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las curvas de histéresis y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales P/HMS fueron muy similares a las que presentó la HMS, indicando que la mesoestructura de los materiales P/HMS se mantuvo casi intacta.

Los estudios de desorción de amoníaco mostraron que la incorporación de fósforo en la superficie de la HMS promueve la formación de sitios ácidos débiles los cuáles se incrementan con el aumento en el contenido de fósforo en el soporte de HMS. En base a los resultados obtenidos, los materiales P/HMS poseen las características necesarias para ser utilizados como soportes catalíticos en la preparación de catalizadores de hidrodesulfurización.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , las curvas de histéresis, los difractogramas de rayos-X y las imágenes de HRTEM de los catalizadores

indicaron que la incorporación de los metales activos de Co y Mo en los soportes no modificó significativamente su estructura mesoporosa.

Independientemente del método empleado en la preparación de los catalizadores, la presencia de fósforo provocó una disminución en el área superficial. Sin embargo, la presencia de fósforo en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva provocó una distribución amplia en el diámetro de poro.

El método de incorporación de los metales activos de Co y Mo en el soporte afectó en gran medida las propiedades texturales de los catalizadores. El método de incorporación de los metales activos de Co y Mo de manera simultánea promovió una alta dispersión de las especies metálicas en el interior de los poros de los soportes, como así lo indican las altas áreas superficiales y la distribución uniforme del tamaño de los poros en estos materiales en comparación con los catalizadores preparados por impregnación sucesiva.

Los difractogramas de rayos-X a altos ángulos revelaron que la incorporación de los metales activos de Co y Mo de manera simultánea condujo a la formación de cristalitos más pequeños de la fase  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> y de MoO<sub>3</sub>. El incremento en el contenido de fósforo provocó un incremento en el tamaño de estos cristalitos, cuando los metales activos de Co y Mo se incorporaron de manera sucesiva.

Los espectros de UV-vis con reflectancia difusa mostraron que las especies dominantes en todos los catalizadores (independientemente del método de preparación y del contenido de fósforo) fueron los iones de Mo<sup>6+</sup> y Co<sup>+2</sup> en coordinación octaédrica y sugieren que la mayoría del cobalto presente se encuentra interaccionando con el molibdeno.

Los perfiles de reducción de los catalizadores preparados por impregnación simultánea, independientemente de la presencia de fósforo, revelan la existencia de un solo tipo de especie superficial, las especies de cobalto-molibdeno en interacción, es decir, a la reducción de los cristalitos de la fase  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>. Sin embargo, cuando los metales activos se incorporan de manera

sucesiva se generan diferentes tipos de especies superficiales ( $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> y MoO<sub>3</sub>), cuyo grado de reducción se incrementa con el aumento en el contenido de fósforo.

Los espectros de microespectroscopía Raman de los catalizadores demostraron que independientemente del método de incorporación de los metales activos de Co y Mo en el soporte de HMS generó la formación de las especies de molibdeno coordinadas octaédricamente, del tipo de los cúmulos de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> y Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> y sugieren la formación de una fase de molibdeno bien dispersa en la superficie de los soportes. Sin embargo, la presencia de fósforo y de su contenido tuvo influencia importante en los tipos de especies superficiales de Co y Mo generadas. La presencia de fósforo en los catalizadores preparados por impregnación simultánea provocó la formación de una pequeña cantidad de MoO<sub>3</sub> ortorrómbico, cuya concentración se incrementó con el aumento en el contenido de fósforo. En contraste, la presencia de fósforo en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva generó la formación preferente de MoO<sub>3</sub> ortorrómbico, cuyo contenido se incrementó con el aumento en el contenido de fósforo.

Las imágenes de HRTEM y los espectros de FT-IR de NO adsorbido indicaron que la incorporación simultánea de los metales activos de Co y Mo en el soporte de 1.5P/HMS promovió la formación de cristallitos de MoS<sub>2</sub> más cortos y más apilados, generando así una gran cantidad de sitios de borde, donde se localizan los átomos de Co que generan los sitios activos del catalizador para la reacción de HDS.

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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró menor selectividad hacia bifenilo y mayor selectividad hacia tetrahidrodibenzotiofeno y ciclohexilbenceno, mostrando tener mayor carácter hidrogenante que los catalizadores soportados en HMS y P/HMS.

Para los catalizadores en estado de óxido, los resultados de TPR mostraron que tanto la presencia de fósforo como del método de impregnación simultánea incrementa la reducibilidad total de los catalizadores.

Los catalizadores preparados por impregnación sucesiva de las sales de Co y Mo en los soportes de P/HMS fueron menos activos en la hidrodeshidrosulfurización de dibenzotiofeno que los catalizadores preparados por impregnación simultánea. Contrario a la impregnación sucesiva, la adición de fósforo al soporte de HMS hasta 1.5 % en peso de  $P_2O_5$  es positivo cuando los catalizadores se prepararon por impregnación simultánea.

La incorporación de las sales de Co y Mo mediante impregnación simultánea en el soporte de 1.5P/HMS condujo a un catalizador mucho más activo (84.5 % de conversión) en la reacción de HDS de BDT que el catalizador comercial de  $CoMo/Al_2O_3$  (53.6 % de conversión). Como lo revelaron los resultados de FT-IR de NO adsorbido y HRTEM, esta diferencia en comportamiento catalítico se relaciona con la más alta exposición superficial de las fases sulfuradas de Co y Mo en los catalizadores preparados por impregnación simultánea. En realidad, las imágenes de HRTEM para el catalizador más activo  $CoMo/1.5P/HMS$  revelaron la existencia de cristalitas de  $MoS_2$  más pequeños y más gruesos.

Finalmente, en este trabajo se muestra que la incorporación de fósforo en la HMS tiene un efecto benéfico en el desarrollo de mejores catalizadores heterogéneos soportados de hidrodeshidrosulfurización preparados por impregnación simultánea, 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: (1) encontrar una relación óptima Co/Mo para la hidrodeshidrosulfurización; (2) un modelo cinético para la hidrodeshidrosulfurización de dibenzotiofeno, que involucre tanto la difusión de los reactivos y productos dentro y fuera de los poros de la HMS, así 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) y (3) la preparación de prototipos de catalizadores para su evaluación en una fracción del petróleo y su evaluación a nivel de planta piloto.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

**Adachi M**, Contescu C, Schwarz JA. **1996**. Catalyst preparation variables that affect the creation of active sites for HDS on Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic Materials. *J Catal*: 162: 66-75.

**Arnoldy P**, Franken MC, Scheffer B, Moulijn JA. **1985**. Temperature-programmed reduction of CoO---MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J Catal*: 96: 381-395.

**Arteaga A**, Fierro JLG, Delanny F, Delmon B. **1986**. Simulated deactivation and regeneration of an industrial CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulphurization catalyst. *Appl Catal A*: 26: 227-249.

**Atanasova P**, Halachev T, Uchtyl J, Kraus M. **1988**. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. *Appl Catal A*: 38: 235-240.

**Atanasova P**, Halachev T. **1994**. Phosphorus induced formation of a NiWO<sub>4</sub> phase in the oxide form of P-Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A*: 108: 123-139.

**Barthos R**, Lónyi F, Engelhardt J, Valyon J. **2000**. A study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia–titania and zirconia–silica mixed oxides. *Topics in Catalysis*: 10: 79-87.

**Bechara R**, Balloy D, Dauphin JY, Grimblot J. **1999**. Influence of the characteristics of γ-aluminas on the dispersion and the reducibility of supported cobalt Catalysts. *Chem Mater*: 11: 1703-1711.

**Bergwerff JA**, Visser T, Leliveld BRG, Rossenaar BD, de Jong KP, Weckhuysen BM. **2004**. Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts: Raman microscopy on the impregnation of Mo onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates. *J Am Chem Soc*: 126: 14548-14556.

**Bouwens SMAM**, Vissers JPR, De Beer VHJ, Prins R. **1988**. Phosphorus poisoning of molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts supported on carbon and alumina. *J Catal*: 112: 401-410.

**Brito** JL, Barbosa AL. **1997**. Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II). *J Catal*: 171: 467-475.

**Brown** FR, Makovsky LE, Rhee KH. **1977**. Raman spectra of supported molybdena catalysts: I. Oxide catalysts. *J Catal*: 50: 162-171.

**Brunauer** S, Emmett PH, Teller E. **1938**. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*: 60: 309-319.

**Burns** S, Hargreaves JSJ, Pal P, Parida KM, Parija S. **2006**. Using phosphorus doping of MoO<sub>3</sub>/ZSM-5 to modify performance in methane dehydroaromatisation. *J Mol Catal A-Chem*: 245: 141-146.

**Caceres** CV, Fierro JLG, Blanco MN, Thomas HJ. **1984**. Influence of the preparation conditions on the surface properties of HDS catalysts. *Appl Catal*: 10: 333-346.

**Caceres** CV, Fierro JLG, Lázaro J, López-Agudo A, Soria J. **1990**. Effect of support on the surface characteristics of supported molybdena catalysts. *J Catal*: 122: 113-125.

**Calafat** A, Vivas F, Brito JL. **1998**. Effects of phase composition and of potassium promotion on cobalt molybdate catalysts for the synthesis of alcohols from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *Appl Catal A*: 172: 217-224.

**Castner** DG, Watson PR, Chan IY. **1990**. X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties. *J Phys Chem*: 94: 819-828.

**Cauzzi** D, Deltratti M, Predieri G, Tiripicchio A, Kaddouri A, Mazzocchia C, Tempesti E, Armigliato A, Vignali C. **1999**. Synthesis of MMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst (M=Ni or Co) by a sol gel route via silicon alkoxides Stabilization of at room temperature. *Appl Catal A Gen*: 182, 125-135.

- Chadwick** D, Aitchinson DW, Badilla-Ohlbaum R, Joseffson L. **1983**. Influence of phosphorus on the HDS activity of Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Stud Surf Sci Catal*: 16: 323-332.
- Cheng** WC, Luthra NP. **1988**. NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina. *J Catal*: 109: 163-169.
- Chiranjeevi** T, Kumar P, Maity SK, MS Rana, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao. **2001**. Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS<sub>2</sub> supported on mesoporous Al-HMS material. *Micropor Mesopor Mater*: 44-45: 547-556.
- Chiranjeevi** T, Kumar P, Rana MS, Dhar GM, Rao TSRP. **2002**. Physico-chemical characterization and catalysis on mesoporous Al-HMS supported molybdenum hydrotreating catalysts. *J Mol Catal A*: 181: 109-117.
- Choi** KH, Korai YK, Mochida I. **2004**. Preparation and characterization of nano-sized CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrodesulfurization. *Appl Catal A*: 260: 229-236.
- Chung** KS, Massoth FE. **1980**. Studies on molybdena-alumina catalysts: VII. Effect of cobalt on catalyst states and reducibility. *J Catal*: 64: 320-331.
- Ciesla** U, Schüth F. **1999**. Ordered mesoporous materials. *Micropor Mesopor Mater*: 27: 131-149.
- Clark** GM, Doyle WP. **1966**. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. *Spectrochim Acta*: 22: 1441-1447.
- Clark** PA, Oyama ST. **2003**. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts. *J Catal*: 218: 78-87.
- Clark** PA, Wang X, Oyama ST. **2002**. Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Catal*: 207: 256-265.
- Corma** A, Martínez A, Martínez-Soria V, Monton JB. **1995**. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalysis. *J Catal*: 153: 25-31.

**Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. 1997.** Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts. *J Catal*: 169: 480-489.

**Cristol S, Paul JF, Payen E, Bougeard D, Clemendot S, Hutschka F. 2000.** Theoretical study of the MoS<sub>2</sub> (100) surface: A chemical potential analysis of sulfur and hydrogen coverage. *J Phys Chem B*: 104: 11220-11229.

**Damyanova S, Petrov L, Centeno MA, Grange P. 2002.** Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> carriers. *Appl Catal A*: 224: 271-285.

**Davis ME. 2002.** Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*: 417: 813-821.

**De Boer M, Koch EPFM, Blaauw RJ, Stobbe ER, Hoffmann ANJM, Boot LA, van Dillen AJ, Geus JW. 1993.** The cobalt-molybdenum interaction in CoMo/SiO<sub>2</sub> catalysts: A CO-oxidation study. *Solid State Ionics*: 63-65: 736-742.

**De Nevers N. 1998.** Control de los compuestos orgánicos volátiles, control de los óxidos de azufre. En: Ingeniería de control de la contaminación del aire. McGraw-Hill, México: 299-305, 355-357.

**Dhar GM, Kumaran GM, Kumar M, Rawat KS, Sharma LD, Raju BD, Rao KSR. 2005.** Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catal Today*: 99: 309-314.

**Dickson TR. 2000.** Contaminación del aire. En: Química Enfoque Ecológico. Limusa, México: 169-191.

**Eijsbouts S, Van Gestel JNM, Van Veen JAR, De Beer VHJ, Prins R. 1991.** The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts. *J Catal*: 131: 412-432.

**Eijsbouts S, Van Gruijthuisen L, Volmer J, De Beer VHJ, Prins R. 1989.** The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni and Ni-Mo catalysts. *Stud Surf Sci Catal*: 50: 79-90.

**EPA US. 1999.** Diesel Fuel Quality: Advance notice of proposed rulemaking, EPA420-F-99-011, office of Mobile Sources.

**Ernst B, Bensaddik A, Hilaire L, Chuamette P, Kiennemann A. 1998.** Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD. *Catal Today*: 39: 329-341.

**Farag H. 2006.** Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of dibenzothiophene: approach solution to the reaction network. *Energy & Fuels*: 20: 1815-1821.

**Farrauto RJ, Bartholomew CH. 1997.** Fundamentals of industrial catalytic processes, Blackie Academic & Professional, London.

**Fernandez S, Pizarro JL, Lezama JL, Arriortua MI, Rojo T. 2001.** Hydrothermal synthesis of a new layered inorganic-organic hybrid cobalt(II) phosphite:  $(C_2H_{10}N_2)[Co_3(HPO_3)_4]$ : Crystal structure and spectroscopic and magnetic properties. *Int J Inorg Mater*: 3: 331-336.

**Fierro JLG, López Agudo A, Esquivel N, López Cordero R. 1989.** Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts: II. hydrodesulphurization activity and characterization of the sulphided state of P&z.sbnd;Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Appl Catal*: 48: 353-363.

**Fierro JLG. 1990.** En: Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts, part b, elsevier science publishers. Amsterdam: B67.

**Fitz CW, Rase HF. 1983.** Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*: 22: 40-44.

**Forni L, Fornasari G, Giordano G, Lucarelli C, Katovic A, Trifirò F, Perri C, Nagy JB. 2004.** Vapor phase Beckmann rearrangement using high silica zeolite catalyst. *Phys Chem Chem Phys*: 6: 1842-1847.

**Fournier M, Louis C, Che M, Chaquin P, Masure D. 1989.** Polyoxometallates as models for oxide catalysts : Part I. An UV-visible reflectance study of

polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *J Catal*: 119: 400-414.

**González-Cortés** SL, Xia TC, Costa PMFJ, Fontal B, Green MLH. **2004**. Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalyst. *Appl Catal A*: 270: 209-222.

**Gregg** SJ, Sing KSW. **1982**. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., Academia Press, New York.

**Hagen** J. **1999**. En: Industrial Catalysis, a practical approach. Wiley-Vch. Federal Republic of Germany: 4-8, 302.

**Halachev** T, de los Reyes JA, Araujo C, Dimitrov L, Cordoba G. **1999**. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Ni-Mo/(P)Ti-HMS catalysts. *Stud Surf Sci Catal*: 127: 401-404.

**Halachev** T, Nava R, Dimitrov L. **1998**. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene. *Appl Catal A*: 169: 111-117.

**Halawy** S, Mohamed M, Bond G. **1993**. Characterization of unsupported molybdenum oxide - cobalt oxide catalysts. *J Chem Tech Biotechnol*: 58: 237-245.

**Heinerman** JJJ, van Hengstum AJ, de Mind M. **1993**. US Patent 5246569, to Akzo N.V.

**Hench** LL, West JK. **1990**. The Sol-gel process. *Chem Rev*: 90: 33-72.

**Herrera** JE, Balzano L, Borgna A, Alvarez WE, Resasco DE. **2001**. Relationship between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. *J Catal*: 204: 129-145.

**Herrera** JE, Resasco DE. **2004**. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. *J Catal*: 221: 354-364.

**Hilfman** L. **1971**. U.S. Pat., 3,617,528

**Houalla** M, Broderick DH, Sapre AV, Nag NK, Beer VHJD. **1980**. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Catal*: 61: 523-527.

**Iwamoto** R, Grimblot J. **1997**. Genesis, characterizations and HDS activity of Mo-P-aluminabased hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method. *Stud Surf Sci Catal*: 106: 195-210.

**Kasper** H. **1967**. *Monatsh Chem*: 98: 2104

**Khan** MR, Reynolds JG. **1996**. Formulating a response to the Clean Air Act. *Chemtech*: 26: 56-61.

**Khodakov** AY, Bechara R, Griboval-Constant A. **2004**. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. *Appl Catal A*: 254: 273-288.

**Khodakov** AY, Griboval-Constant A, Bechara R, Villain F. **2001**. Pore-size control of cobalt dispersion and reducibility in mesoporous silicas. *J Phys Chem B*: 105: 9805-9811.

**Khodakov** AY, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholovenko VL. **2002**. Pore size effects in Fischer Tropsch Synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. *J Catal*: 206: 230-241.

**Khodakov** AY, Lynch J, Bazin D, Rebours B, Zanier N, Moisson B, Chaumette P. **1997**. Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer–Tropsch catalysts. *J Catal*: 168: 16-25.

**Kim** DS, Wachs IE, Segawa K. **1994**. Molecular structures and reactivity of supported molybdenum oxide catalysts. *J Catal*: 146: 268-277.

**Kostova** NG, Spojakina AA, Jiratova K, Solcova O, Dimitrov LD, Petrov LA. **2001**. Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts. *Catal Today*: 65: 217-223.

**Kresge** CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Beck JS. **1992**. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal templated mechanism. *Nature*: 359: 710-712.

**Kunisada** N, Choi KH, Korai Y, Mochida I, Nakano K. **2004**. Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil. *Appl Catal A*: 269: 43-51.

**Kwak** C, Kim MY, Choi K, Moon SH. **1999**. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl Catal A Gen*: 185: 19-27.

**La Parola** V, Deganello G, Tewel CR, Venezia AM. **2002**. Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. *Appl Catal A*: 235: 171-180.

**Lee** SL, De Wind M, Desai PH, Jonson CC, Asim Mehmet Y. **1993**. Aromatics reduction and cetane improvement of diesel fuels. *Fuel Reformulation*: 5: 26-31.

**Lewis** JM, Kydd RA. **1992**. The MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction: Influence of phosphorus on MoO<sub>3</sub> impregnation and reactivity in thiophene HDS. *J Catal*: 136: 478-486.

**Li** Z, Fu Y, Bao J, Jiang M, Hu T, Liu T, Xie Y. **2001**. Effect of cobalt promoter on Co-Mo-K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis. *Appl Catal A*: 220: 21-30.

**López Cordero** R, Esquivel N, Lazaro J, Fierro JLG, López Agudo A. **1989**. Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts: I. characterization of the oxidic state of P&z.sbnd;Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Appl Catal A*: 48: 341-353.

**Maity** SK, Ancheyta J, Soberanis L, Alonso F. **2003**. Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude. *Appl Catal A*: 253: 125-134.

**Matralis** HK, Papadopoulou Ch, Lycourghiotis A. **1994**. Fluorinated hydrotreatment catalysts effect of the deposition order of F<sup>-</sup> ions on F-CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A*: 116: 221-236.

**Dieterle** M, Weinberg G, Mestl G. **2002**. Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part 1. *Phys Chem Chem Phys*: 4: 812-821.

**Michaud** P, Lemberon JL, Pérot G. **1998**. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Appl Catal A*: 169: 343-353.

**Michelson** GA. **1973**. U.S. Pats., 3,749,663; 3,755,196; 3,755,150; 3,755,148; 3,749,664.

**Millman** WS. **1983**. US Patent 4392985, to Union Oil Co. of California.

**Mokaya** R, Jones W. **1997**. Physicochemical characterisation and catalytic activity of primary amine templated aluminosilicate mesoporous catalysts. *J Catal*: 172: 211-221;

**Monnier** A, Schüth F, Huo Q, Kumar D, Margolese D, Maxwell RS, Stucky GD, Krishnamurty M, Petroff P, Firouzi A, Janicke M, Chmelka BF. **1993**. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*: 261: 1299.

**Morales** A, Ramirez de Agudelo MM, Hernández F. **1988**. Adsorption mechanism of phosphorus on alumina. *Appl Catal*: 41: 261-271.

**Morales** SJ. **2004**. Tesis: Síntesis, Caracterización y Comportamiento de Catalizadores CoMo/(P)HMS en la Hidrodesulfurización del Dibenzotiofeno. Universidad Autonoma de Querétaro.

**Muralidhar** G, Massoth FE, Shabtai J. **1984**. Catalytic functionalities of supported sulfides : I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *J Catal*: 85: 44-52.

**NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.** Norma Oficial Mexicana, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

**Pauly TR, Liu Y, Pinnavaia TJ, Billinge SJL, Rieker TP. 1999.** Textural mesoporosity and the catalytic activity of mesoporous molecular sieves with wormhole framework structures. *J Am Chem Soc*: 121: 8835-8842.

**Pawelec B, Damyanova S, Mariscal R, Fierro JLG, Sobrados I, Sanz J, Petrov L. 2004.** HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica. *J Catal*: 223: 86-97.

**Pawelec B, Navarro R, Fierro JLG, Vasudevan PT. 1998.** Studies of molybdenum sulfide catalyst ex ammonium tetrathiomolybdate: effect of pretreatment on hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl Catal A*: 168: 205-217.

**Phillips DC, Sawhill SJ, Self R, Bussell ME. 2002.** Synthesis, characterization, and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts. *J Catal*: 207: 266-273.

**Philp R. P. 2003.** Treatise on Geochemistry. *Formation and Geochemistry of Oil and Gas*. 223-256.

**Radwan NRE, Ghozza AM, El-Shobaky GA. 2003.** Solid-Solid interactions in  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3/\text{MgO}$  system. *Thermochim Acta*: 398: 211-221.

**Ramírez J, Castillo P, Cedeno L, Cuevas R, Castillo M, Palacios JM, Agudo AL. 1995.** Effect of boron addition on the activity and selectivity of hidrotreatind  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Appl Catal A-Gen*: 132: 317-334.

**Raybaud J, Hafner J, Kresse G, Kasztelan S, Toulhoat H. 2000.** Ab initio study of the  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}/\text{MoS}_2$  Gas-Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites. *J Catal*: 189: 129-146.

**Reddy KM, Song C. 1996.** Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Catal Today*: 31. 137-141.

- Reddy KM, Song C. 1999.** Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Appl Catal A-Gen*: 176: 1-10.
- Ressler T, Jentoft RE, Wienold J, Gunter MM, Timpe O. 2000.** In Situ XAS and XRD Studies on the Formation of Mo Suboxides during Reduction of MoO<sub>3</sub>. *J Phys Chem B*: 104 (27): 6360-6370.
- Rivera-Muñoz E, Alonso G, Siadati MH, Chianelli RR. 2004.** Silica gel-supported, metal-promoted MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions. *Catal Letters*: 94: 199.
- Rivera-Muñoz E, Lardizabal D, Alonso G, Aguilar A, Siadati MH, Chianelli RR. 2003.** Silica gel- and MCM-41-supported MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions. *Catal Letters*: 85: 147-151.
- Robinson WRAM, van Gestel JNM, Koranyi TI, Eijssbouts S, van der Kraan AM, van Veen JAR, de Beer VHJ. 1996.** Phosphorus promotion of Ni(Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline hydrodenitrogenation. *J Catal*: 161: 539-550.
- Rodríguez JA, Chaturvedi S, Hanson JC. 1999.** Reaction of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S with CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub>: TPR, XANES, Time-Resolved XRD, and Molecular-Orbital Studies. *J Phys Chem B*: 103: 770-781.
- Rodríguez MN, Rosas JJA. 1996.** Evolución de la calidad del diesel en México. Octanaje, Revista de la Franquicia Pemex: 5.
- Rosas JJA, Rodríguez MN. 1997.** Gasolinas. Octanaje, Revista de la Franquicia Pemex: 11 y 13.
- Schoonheydt RA. 1984.** Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker, New York, pp. 125–160.
- Seguin L, Fliglarz M, Cavagnat R, Lassegues JC. 1995.** Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochim Acta A* : 51: 1323-1344.

- Shmidt H. 1988.** Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *J Non-crystalline solids*: 100: 51-64.
- Shu Y, Oyama ST. 2005.** Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides. *Carbon*: 43: 1517-1532.
- Simpson HD, Richardson RL, Baron K. 1985.** US Patent 4500424, to Union Oil Co. of California.
- Smith JM.** Chemical Engineering Kinetics. **1981.** 3rd edition. McGraw-Hill.
- Strauss W, Mainwaring SJ. 1990.** Contaminación del aire causas, efectos y soluciones. Trillas. México.
- Stucky GD, Huo Q, Firouzi A, Chmelka BF, Schacht S, Voigt-Martin IG, Schuth F. 1997.** Directed synthesis of organic/inorganic composite structures, in progress in zeolite and microporous materials. *Stud Surf Sci Catal*: 105: 3-28.
- Swain EJ. 1991.** US crude slate gets heavier, higher in sulfur. *Oil Gas J*: 89 (36): 59-61.
- Swain EJ. 1998.** US refining crude slates continue towards heavier feeds, higher sulfur contents. *Oil Gas J*: 96 (40): 43-48.
- Taguchi A, Schüth F. 2005.** Ordered mesoporous materials in catalysis. *Micropor Mesopor Mater*: 77: 1-45.
- Tanaka H, Boulinguez M, Vrinat M. 1996.** Hidrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene and gas oil on various CoMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal Today*: 29: 209-213.
- Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ. 1994.** Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*: 368: 321-323.
- Tanev PT, Pinnavaia TJ. 1995.** A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*: 267: 865-867.

**Tanev** PT, Pinnavaia TJ. **1996**. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. *Chem Mater*: 8: 2068-2079.

**Texier** S, Berhault G, Perot G, Harle V, Diehl F. **2004**. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides: comparison with H<sub>2</sub>S and effect of different solvents. *J Catal*: 223: 404-418.

**Topsøe** NY, Topsøe H. **1983**. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co---Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni---Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption. *J Catal*: 84: 386-401.

**Trifiro** F, Cantola P, Pasquon I. **1968**. The role of a metal-oxygen double bond in the activity of molybdates in oxidation reactions. *J Catal*: 10: 86-88.

**Trong** On D, Desplantier-Giscard D, Danumah C, Kaliaguine S. **2003**. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Appl Catal A*: 253: 545-602.

**Tuel** A. **1999**. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. *Micropor Mesopor Mater*: 27: 151-169.

**Turaga** UT, Song C. **2001**. Deep hydrodesulfurization of diesel and jet fuels using mesoporous molecular sieve – supported Co-Mo/MCM-41 catalysts. *Am Chem Soc Div Petrol Chem*: 46: 275-279.

**Turaga** UT, Song C. **2003**. MCM-41 supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Catal Today*: 86: 129-140.

**Unzelman** GH. **1993**. Fuel projections and technology closer to reality. *Fuel Reformulation*: 5: 38-44.

**Van Der Voort** P, Ravikovitch PI, Niemark AV, Bengelloun M, Van Barel E, De Jong KP, Weckhuysen BM, Vansant EF. **2002**. Plugged hexagonal mesoporous templated silica: A unique micro- and mesoporous material with internal silica nanocapsules. *Stud Surf Sci Catal*: 141: 45-52.

- Van Veen** JAR, Colijn HA, Hendriks PAJM, VanWelsenes AJ. **1993**. On the formation of type I and type II NiMoS phases in NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts and its catalytic implications. *Fuel Proc Tech*: 35: 137-157.
- Van 't Blik** HFJ, Koningsberger DC, Prins R. **1986**. Characterization of supported cobalt and cobalt-rhodium catalysts: III. Temperature-programmed reduction (TPR), Oxidation (TPO), and EXAFS of Co---Rh/SiO<sub>2</sub>. *J Catal*: 97: 210-218.
- Venezia** AM, Murania R, Pantaleo G, Deganello G. **2007**. Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects. *J Mol Catal A: Chem*: 271: 238.
- Venezia** AM, Raimondi F, La Parola V, Deganello G. **2000**. Influence of sodium on the structure and HDS activity of Co-Mo catalysts supported on silica and aluminosilicate. *J Catal*: 194(2): 393-400.
- Vradman** L, Landau MV, Herskowitz M, Ezersky V, Talianker M, Nikitenko S, Koltypin Y, Gedanken A. **2003**. High loading of short WS<sub>2</sub> slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *J Catal*: 213: 163-175.
- Vuurman** MA, Wachs IE. **1992**. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts. *J Phys Chem*: 96: 5008-5016.
- Wang** A, Wang Y, Kabe T, Chen Y, Ishihara A, Qian W, Yao P. **2002**. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41 supported catalysts, sulfided Ni-Mo catalysts. *J Catal*: 210: 319-327.
- Wang** A, Wang Y, Kabe T, Chen Y, Ishihara A, Qian W. **2001**. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41 Supported Catalysts, Sulfided Co-Mo Catalysts. *J Catal*: 199: 19-29.
- Wang** Y, Sun Z, Wang A, Ruan L, Lu M, Ren J, Li X, Li C, Hu Y, Yao P. **2004**. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/MCM-41. *Ind Eng Chem Res*: 43: 2324-2329.

- Wu Z**, Sun F, Wu W, Feng Z, Liang C, Wei Z, Li C. **2004**. On the surface sites of MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies. *J Catal*: 222: 41-52.
- Xie S**, Chen K, Bell AT, Iglesia E. **2000**. Structural Characterization of Molybdenum Oxide Supported on Zirconia. *J Phys Chem B*: 104(43): 10059-10068.
- Yang RT**, Pinnavaia TJ, Li W, Zhang W. **1997**. Fe<sup>3+</sup> exchanged mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 molecular sieves for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *J Catal*: 172: 488-493.
- Zayat M**, Levy D. **2000**. Blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel methods. *Chem Mater*: 12: 2763-2769.
- Zepeda TA**, Fierro JLG, Pawelec B, Nava R, Klimova T, Fuentes GA, Halachev T. **2005**. Synthesis and characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS oxide materials with varying Ti content. *Chem Mater*: 17: 4062-4073.
- Zepeda TA**, Halachev T, Pawelec B, Nava R, Klimova T, Fuentes GA, Fierro JLG. **2006**. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts. *Catal Commun*: 7: 33-41.
- Zhang W**, Froba M, Wang J, Tanev PT, Wong J, Pinnavaia TJ. **1996**. Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S<sup>+</sup>T<sup>-</sup>, S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>T<sup>+</sup>) and neutral (S<sup>0</sup>I<sup>0</sup>) assembly pathways: A comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations. *J Am Chem Soc*: 118: 9164-9171.
- Zhang W**, Pauly TR, Pinnavaia TJ. **1997**. Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral (S<sup>0</sup>I<sup>0</sup>) assembly pathway. *Chem Mater*: 9: 2491-2498.
- Zhao D**, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD. **1998**. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*: 279: 548-552.

**Zhao D, Huo QS, Feng JL, Chmelka BF, Stucky GD. 1998.** Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc*: 120: 6024-6036.

## Anexo A

### Síntesis de soportes HMS

En la preparación de los soportes se siguió la misma relación molar descrita en la bibliografía (Zhang y col., 2007).

**1 mol TEOS : 0.25 mol DDA : 10 mol Etanol : 130 mol H<sub>2</sub>O : X mol MES**

La relación Mes/DDA utilizada fue de 4.5, por lo que se utilizó 1.125 mol de mesitileno. Esta proporción se utilizó ya que de acuerdo a sus resultados genera soportes con un mayor volumen de poro.

En el siguiente cuadro se presentan las propiedades de los reactivos, así como las cantidades utilizadas de cada uno de ellos, para la preparación de aproximadamente 6 g de soporte HMS seco y calcinado.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)	Volumen necesario (mL)
Tetraetilortosilicato	208.33	0.934	99	22.8
Dodecilamina	185.36	0.806	98	5.9
Etanol	46.07	0.790	100	58.4
Agua desmineralizada	18.01	0.999	100	234.2
Mesitileno	120.20	0.864	97	16.1

## Anexo B

### Modificación del soporte HMS con fósforo

La modificación del soporte HMS se realizó con la utilización de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) con las siguientes características:

Ácido fosfórico	
Peso molecular	98 g/mol
Densidad	1.69 g/mL
Pureza	85.1 %

Para el cálculo de la cantidad de solución de ácido fosfórico a adicionar al soporte se utilizó la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} X \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 & \left( \frac{1 \text{ mol } \text{P}_2\text{O}_5}{141.94 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5} \right) \left( \frac{2 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol } \text{P}_2\text{O}_5} \right) \left( \frac{98 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4} \right) \left( \frac{1 \text{ mL } \text{H}_3\text{PO}_4}{1.685 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4} \right) \left( \frac{1}{0.851} \right) \\ & = \text{mL } \text{H}_3\text{PO}_4 \end{aligned}$$

Donde  $X \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5$  corresponde al porcentaje de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de acuerdo al peso de soporte HMS a modificar.

Para obtener la cantidad de solución necesaria para la impregnación se utilizó el volumen de impregnación.

$$\begin{aligned} \text{Volumen de impregnación} &= (\text{volumen de poro})(\text{masa de soporte HMS}) \\ &= (1.6 \text{ cm}^3/\text{g})(4 \text{ g}) \\ &= 6.4 \text{ cm}^3 \\ &= 6.4 \text{ mL} \end{aligned}$$

Los volúmenes necesarios se presentan en la siguiente tabla, cabe mencionar que los cálculos se realizaron para la modificación de 4 g de soporte:

% en peso de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Peso de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	Volumen de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL)	Normalidad de la solución
0.5	0.0201	0.0193	0.1348
1.0	0.0404	0.0388	0.2696
1.5	0.0609	0.0585	0.4023
2.0	0.0816	0.0784	0.5392

La preparación de estas soluciones se hizo por medio de diluciones a partir de la solución de mayor concentración (25 mL de solución de ácido fosfórico 0.5392 N).

$$X = \frac{(25 \text{ mL})(0.0784 \text{ mL H}_3\text{PO}_4)}{(6.4 \text{ mL})} = 0.3062 \text{ mL de H}_3\text{PO}_4$$

Solución para la modificación con 1.5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$V_{2.0} = \frac{V_{1.5}N_{1.5}}{N_{2.0}} = \frac{(10 \text{ mL})(0.4023 \text{ N})}{(0.5392 \text{ N})} = 7.462 \text{ mL}$$

Solución para la modificación con 1.0 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$V_{2.0} = \frac{V_{1.0}N_{1.0}}{N_{2.0}} = \frac{(10 \text{ mL})(0.2696 \text{ N})}{(0.5392 \text{ N})} = 5.0 \text{ mL}$$

Solución para la modificación con 0.5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$V_{2.0} = \frac{V_{0.5}N_{0.5}}{N_{2.0}} = \frac{(10 \text{ mL})(0.1348 \text{ N})}{(0.5392 \text{ N})} = 2.5 \text{ mL}$$

## Anexo C

### Preparación de catalizadores sucesivos

Para la preparación de estos catalizadores se realizó por medio del método de impregnación (mojado incipiente), primero mediante el molibdeno y posteriormente el cobalto como se describió en el inciso 5.2.2.

Las características de los reactivos utilizados son:

	<b>Heptamolibdato de amonio tetrahidratado</b>	<b>Nitrato de cobalto hexahidratado</b>
Fórmula	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular (g/mol)	1235.86	291.03
Densidad (g/mL)	2.498	1.88
Pureza (%)	99	98

Primeramente se determinó el volumen necesario para la impregnación a partir del volumen de poro del material HMS.

$$\begin{aligned}\text{Volumen de impregnación} &= (\text{volumen de poro})(\text{masa de soporte HMS}) \\ &= (1.6 \text{ cm}^3/\text{g})(3 \text{ g}) \\ &= 4.8 \text{ cm}^3 \\ &= 4.8 \text{ mL}\end{aligned}$$

Para la preparación de los soportes se utilizaron los siguientes porcentajes en peso a fin de obtener las concentraciones adecuadas de los metales:

	<b>Porcentaje en peso</b>	<b>Peso (g)</b>
CoO	3.81 %	0.1408
MoO <sub>3</sub>	15.00 %	0.5543
Soporte HMS	81.19 %	3.0000

$$0.1408 \text{ g CoO} = \left( \frac{1 \text{ mol CoO}}{75 \text{ g CoO}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoO}} \right) \left( \frac{291.03 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1}{0.98} \right)$$

$$= 0.5574 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5543 \text{ g MoO}_3 = \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \right) \left( \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left( \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right)$$

$$= 0.6864 \text{ g HMA}$$

donde HMA significa  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Heptamolibdato de amonio tetrahidratado).

El volumen de las soluciones preparadas de estas sales, corresponde al volumen de impregnación que es de 4.8 mL, por lo que se prepararon 10 mL de cada solución en un matraz aforado.

1.1613 g de Nitrato de cobalto hexahidratado aforado a 10 mL

1.4300 g de Heptamolibdato de amonio tetrahidratado aforado a 10 mL

### **Preparación de catalizadores simultáneos**

Para la preparación de los catalizadores impregnados de manera simultánea, se realizó el mismo procedimiento y los mismos cálculos que los sucesivos. La diferencia está en que en los catalizadores simultáneos se preparó 10 mL de una sola solución conteniendo ambos metales.

1.1613 g de Nitrato de cobalto hexahidratado y 1.4300 g de Heptamolibdato de amonio tetrahidratado aforados a 10 mL

## Anexo D

### Cálculo de la velocidad de reacción para los diferentes catalizadores

En este anexo se presentan los datos de las reacciones de cada catalizador y el análisis de correlación lineal por medio del método de mínimos cuadrados.

Como se menciono anteriormente para esta correlación se graficó el  $\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$  contra el tiempo en horas, en donde  $[DBT]_0$  es la concentración inicial del dibenzotiofeno y  $[DBT]_t$  es la concentración de dibenzotiofeno al tiempo  $t$ .

La constante de velocidad de reacción ( $k$ ) se obtiene en  $h^{-1}$  y esta dada por la pendiente ( $k = -m$ ) para su conversión se utilizó la siguiente fórmula, obteniendo el valor de la velocidad en moles de DBT convertidas por gramo de catalizador y por segundo:

$$k(\text{mol DBT} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = (\text{pendiente}) \left( \frac{1 \text{ mol DBT}}{184.26 \text{ g DBT}} \right) (6.6 \text{ g DBT}) \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \left( \frac{1}{X \text{ g catalizador}} \right)$$

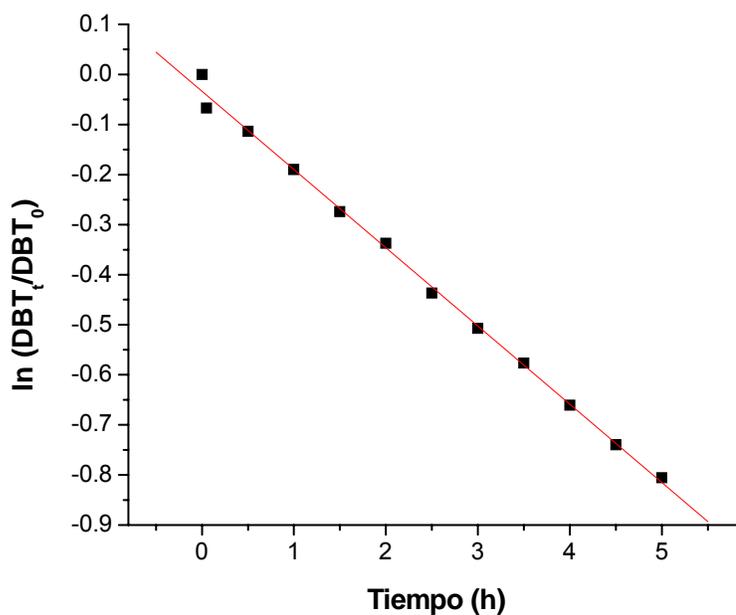
Este procedimiento se aplicó a todos los catalizadores para obtener la constante de velocidad.

El coeficiente de correlación ( $r$ ) es una medida de la relación lineal entre las dos variables que se graficaron. Este coeficiente toma valores van de  $-1 \leq r \leq 1$ , en donde 0 indica que no hay relación y 1 o -1 que la relación es perfecta.

El coeficiente de determinación ( $r^2$ ) representa la proporción de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar. Si este valor de  $r^2$  es multiplicado por el 100% obtenemos " $r^2 \times 100\%$ " que es una medida descriptiva de la idoneidad del modelo lineal aplicado, sus valores van de 0 a 100 %.

## 1. Catalizador Co/Mo/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	93.53	-0.0669
0.50	89.23	-0.1140
1.00	82.69	-0.1901
1.50	76.04	-0.2740
2.00	71.36	-0.3374
2.50	64.62	-0.4367
3.00	60.21	-0.5073
3.50	56.20	-0.5763
4.00	51.65	-0.6607
4.50	47.72	-0.7398
5.00	44.68	-0.8056

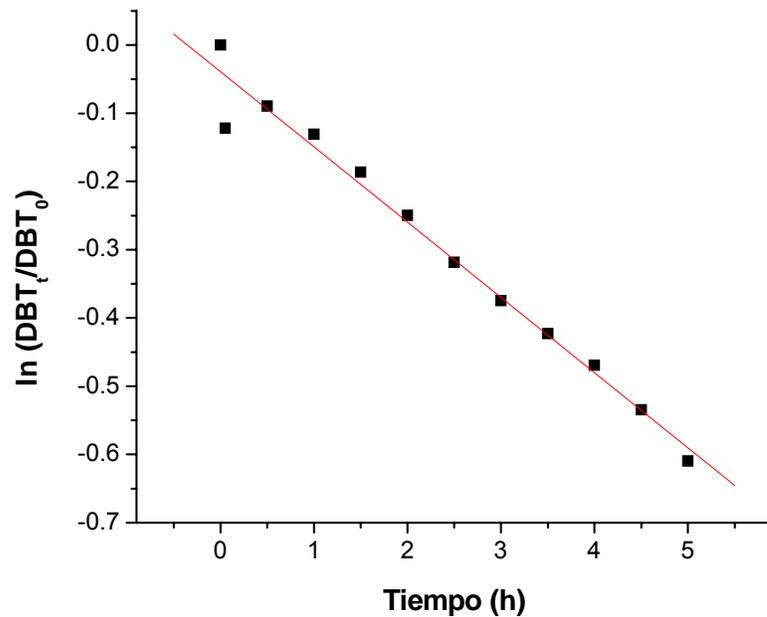


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0337 - 0.1563 * X$
Pendiente (m)	-0.1563
r	-0.9986
$r^2 \times 100\%$	99.13

Velocidad de reacción	
$k$ ( $h^{-1}$ )	0.1563
Catalizador (g)	1.0080
Velocidad de reacción ( $mol\ DBT * g^{-1} * s^{-1}$ )	1.5423e-06

## 2. Catalizador Co/Mo/0.5P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	88.52	-0.1219
0.50	91.46	-0.0893
1.00	87.73	-0.1309
1.50	83.00	-0.1863
2.00	77.90	-0.2497
2.50	72.74	-0.3183
3.00	68.76	-0.3746
3.50	65.51	-0.4230
4.00	62.55	-0.4692
4.50	58.59	-0.5346
5.00	54.35	-0.6097

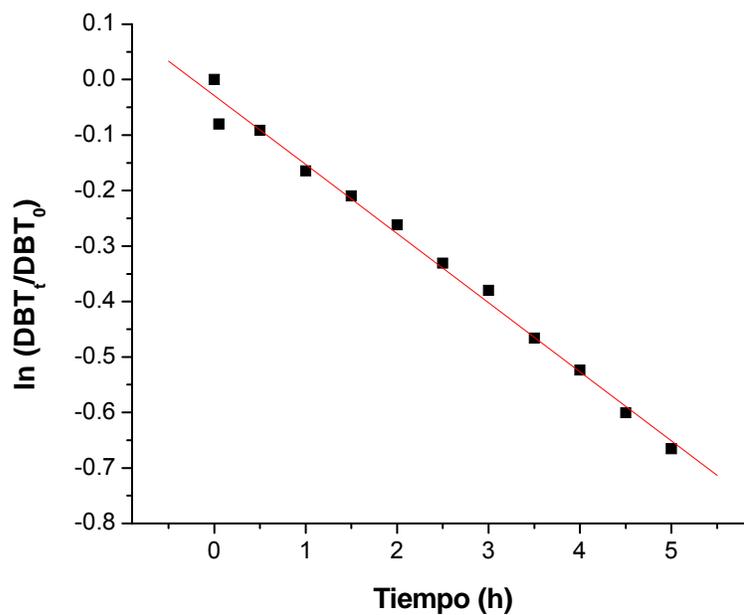


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0392 - 0.1103 * X$
Pendiente (m)	-0.1103
r	-0.9892
r <sup>2</sup> x100%	97.85

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.1103
Catalizador (g)	1.0064
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	1.0901e-06

### 3. Catalizador Co/Mo/1.0P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	92.31	-0.0800
0.50	91.26	-0.0915
1.00	84.82	-0.1646
1.50	81.09	-0.2096
2.00	76.96	-0.2619
2.50	71.85	-0.3306
3.00	68.39	-0.3799
3.50	62.75	-0.4660
4.00	59.22	-0.5239
4.50	54.86	-0.6004
5.00	51.41	-0.6653

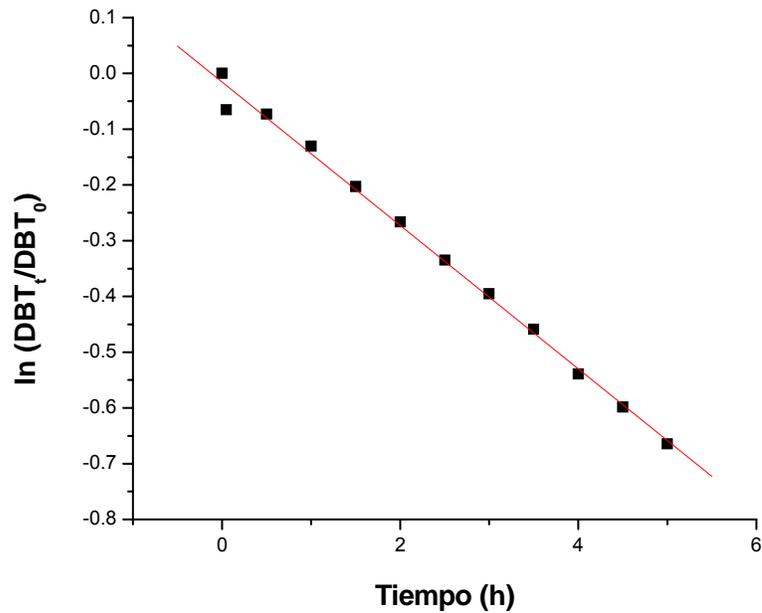


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0286 - 0.1245 * X$
Pendiente (m)	-0.1245
r	-0.9959
r <sup>2</sup> x100%	99.19

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.12454
Catalizador (g)	1.00480
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	1.2332e-06

#### 4. Catalizador Co/Mo/1.5P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	93.67	-0.0654
0.50	92.96	-0.0730
1.00	87.78	-0.1303
1.50	81.64	-0.2029
2.00	76.62	-0.2663
2.50	71.55	-0.3348
3.00	67.36	-0.3951
3.50	63.21	-0.4587
4.00	58.34	-0.5389
4.50	54.97	-0.5984
5.00	51.45	-0.6646

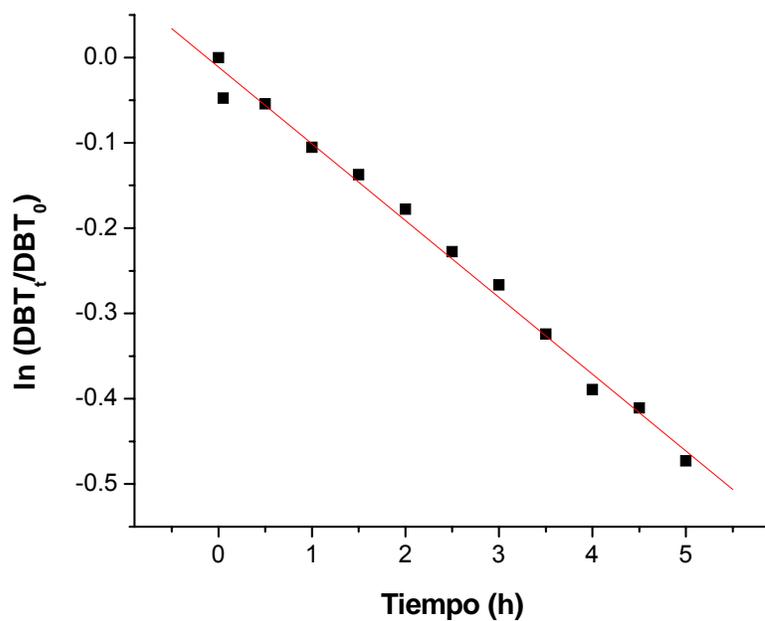


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0153 - 0.1287 * X$
Pendiente (m)	-0.1287
r	-0.9978
r <sup>2</sup> x100%	99.51

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.1287
Catalizador (g)	1.0073
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	1.2709e-06

## 5. Catalizador Co/Mo/2.0P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	95.37	-0.0474
0.50	94.72	-0.0543
1.00	90.02	-0.1051
1.50	87.18	-0.1372
2.00	83.71	-0.1778
2.50	79.65	-0.2275
3.00	76.61	-0.2664
3.50	72.31	-0.3242
4.00	67.74	-0.3895
4.50	66.32	-0.4107
5.00	62.31	-0.4731

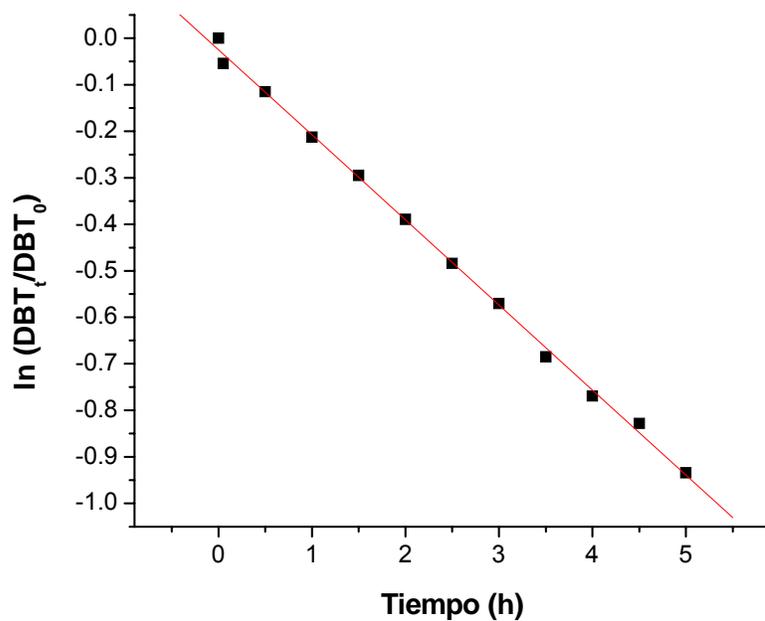


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0111 - 0.0900 * X$
Pendiente (m)	-0.0900
r	-0.9959
r <sup>2</sup> x100%	99.18

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.0900
Catalizador (g)	1.0000
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	8.9567e-07

## 6. Catalizador CoMo/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	94.72	-0.0543
0.50	89.15	-0.1149
1.00	80.86	-0.2125
1.50	74.42	-0.2955
2.00	67.71	-0.3899
2.50	61.63	-0.4840
3.00	56.52	-0.5706
3.50	50.43	-0.6846
4.00	46.34	-0.7692
4.50	43.69	-0.8281
5.00	39.28	-0.9345

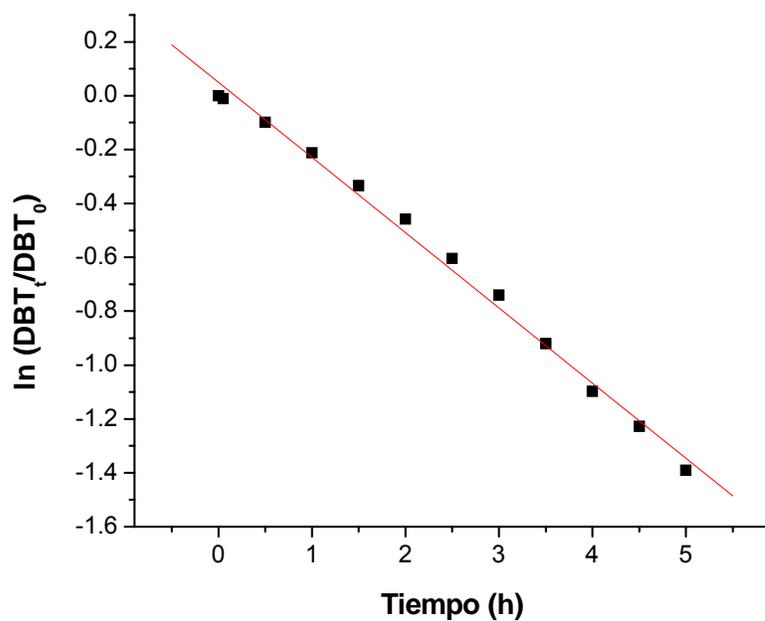


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = -0.0251 - 0.1828 * X$
Pendiente (m)	-0.1828
r	-0.9991
$r^2 \times 100\%$	99.82

Velocidad de reacción	
$k$ ( $h^{-1}$ )	0.1828
Catalizador (g)	1.0033
Velocidad de reacción ( $mol\ DBT * g^{-1} * s^{-1}$ )	1.8131e-06

## 7. Catalizador CoMo/0.5P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	98.86	-0.0115
0.50	90.65	-0.0982
1.00	80.91	-0.2118
1.50	71.57	-0.3345
2.00	63.23	-0.4584
2.50	54.65	-0.6042
3.00	47.70	-0.7403
3.50	39.82	-0.9208
4.00	33.37	-1.0975
4.50	29.32	-1.2269
5.00	24.89	-1.3907

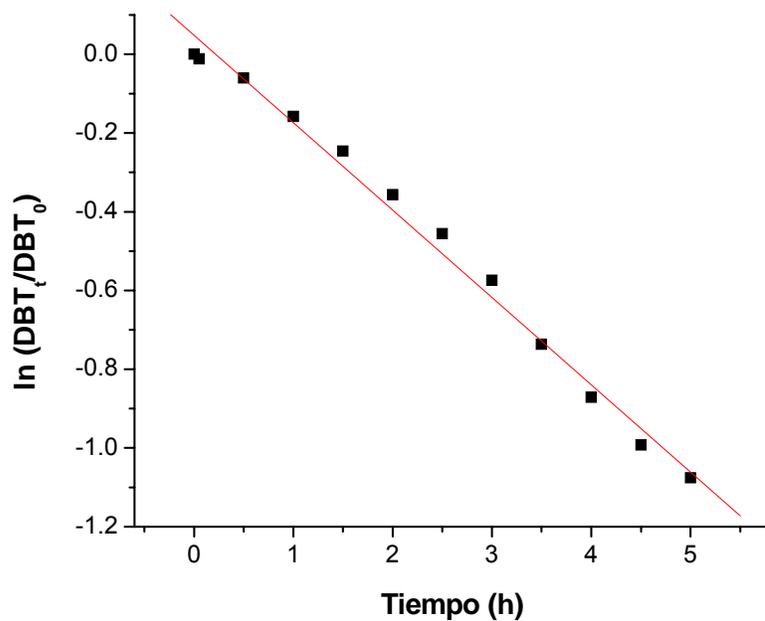


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = 0.0495 - 0.2791 * X$
Pendiente (m)	-0.2791
r	-0.9968
$r^2 \times 100\%$	99.37

Velocidad de reacción	
$k$ ( $h^{-1}$ )	0.2791
Catalizador (g)	1.0003
Velocidad de reacción ( $mol\ DBT * g^{-1} * s^{-1}$ )	2.7759e-06

## 8. Catalizador CoMo/1.0P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	98.86	-0.0115
0.50	94.13	-0.0605
1.00	85.36	-0.1583
1.50	78.20	-0.2459
2.00	70.00	-0.3567
2.50	63.38	-0.4560
3.00	56.32	-0.5741
3.50	47.88	-0.7365
4.00	41.85	-0.8711
4.50	37.08	-0.9921
5.00	34.11	-1.0756

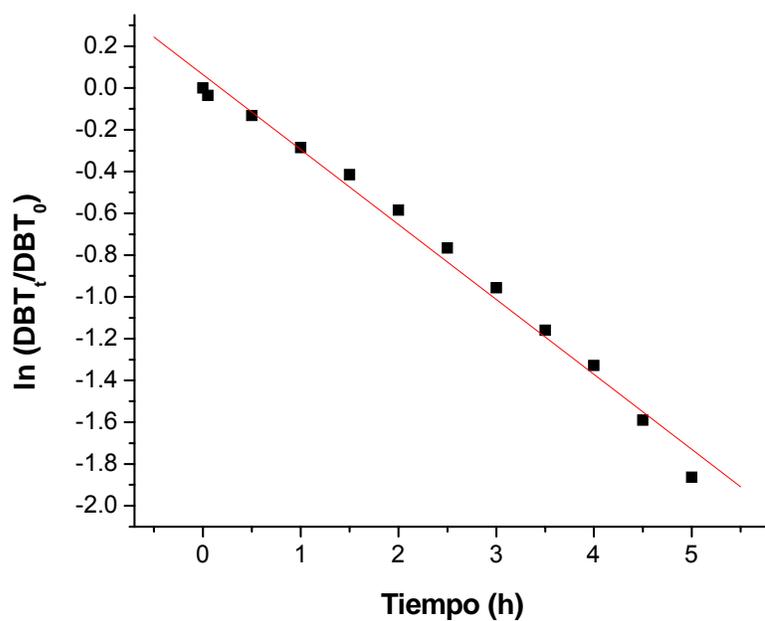


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = 0.0479 - 0.2219 * X$
Pendiente (m)	-0.2219
r	-0.9953
$r^2 \times 100\%$	99.06

Velocidad de reacción	
$k$ ( $h^{-1}$ )	0.2219
Catalizador (g)	1.0007
Velocidad de reacción ( $mol\ DBT * g^{-1} * s^{-1}$ )	2.2063e-06

## 9. Catalizador CoMo/1.5P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	96.53	-0.0353
0.50	87.58	-0.1326
1.00	75.15	-0.2857
1.50	66.10	-0.4140
2.00	55.75	-0.5843
2.50	46.51	-0.7655
3.00	38.41	-0.9569
3.50	31.36	-1.1596
4.00	26.50	-1.3280
4.50	20.39	-1.5901
5.00	15.51	-1.8637

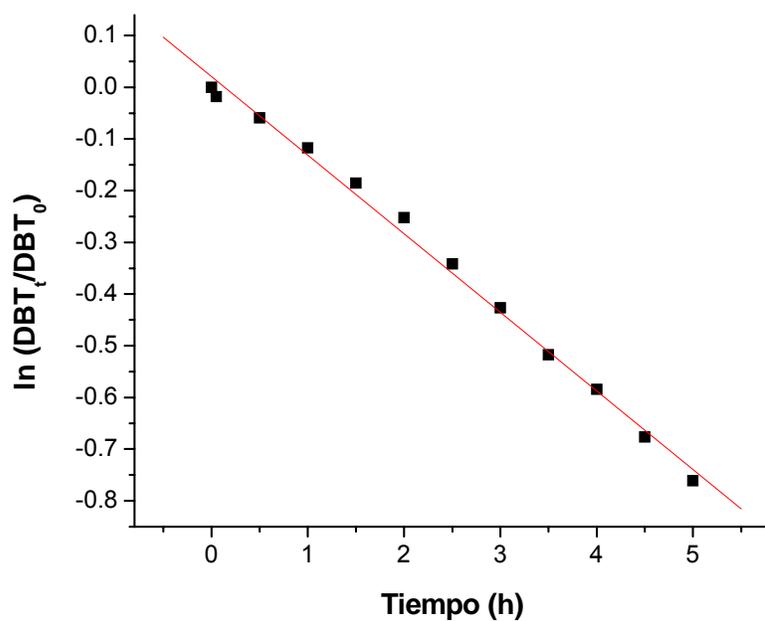


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = 0.0643 - 0.3589 * X$
Pendiente (m)	-0.3589
r	-0.9942
r <sup>2</sup> x100%	98.85

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.3589
Catalizador (g)	1.0001
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	3.5705e-06

## 10. Catalizador CoMo/2.0P/HMS

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	98.18	-0.0184
0.50	94.27	-0.0590
1.00	88.96	-0.1170
1.50	83.08	-0.1854
2.00	77.72	-0.2521
2.50	71.07	-0.3415
3.00	65.25	-0.4269
3.50	59.60	-0.5175
4.00	55.74	-0.5845
4.50	50.83	-0.6767
5.00	46.71	-0.7612

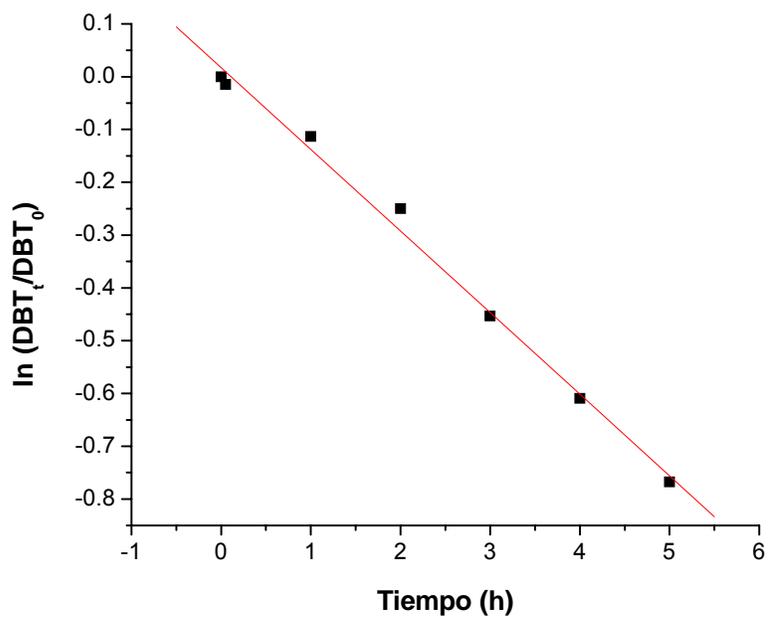


Correlación lineal	
Ecuación	$Y = 0.0208 - 0.1521 * X$
Pendiente (m)	-0.1521
r	-0.9973
r <sup>2</sup> x100%	99.45

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.1521
Catalizador (g)	1.0006
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	1.5121e-06

### 11. Catalizador comercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tiempo (h)	% DBT	$\ln \frac{[DBT]_t}{[DBT]_0}$
0.00	100.00	0.0000
0.05	98.54	-0.0147
1.00	89.29	-0.1133
2.00	77.91	-0.2497
3.00	63.55	-0.4533
4.00	54.37	-0.6094
5.00	46.43	-0.7673



Correlación lineal	
Ecuación	$Y = 0.0170 - 0.1546 * X$
Pendiente (m)	-0.1546
r	-0.9968
r <sup>2</sup> x100%	99.36

Velocidad de reacción	
$k$ (h <sup>-1</sup> )	0.1546
Catalizador (g)	1.007
Velocidad de reacción (mol DBT*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> )	1.5275e-06

## Anexo E

### Cálculo de la selectividad catalítica.

Para obtener la selectividad presentada por los catalizadores en la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno (DBT), se tomaron en cuenta todos los productos obtenidos: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). Los cálculos se realizaron a partir de los datos obtenidos en un 30 % de conversión de DBT.

Primeramente se interpolaron los datos para obtener el tiempo en alcanzar la conversión del 30 % de DBT convertido, a partir de este dato se interpoló para obtener los porcentajes de cada uno de los productos. Este procedimiento se aplicó para todos los resultados de cada uno de los catalizadores.

La selectividad se calculó usando la siguiente fórmula (Smith, 1981):

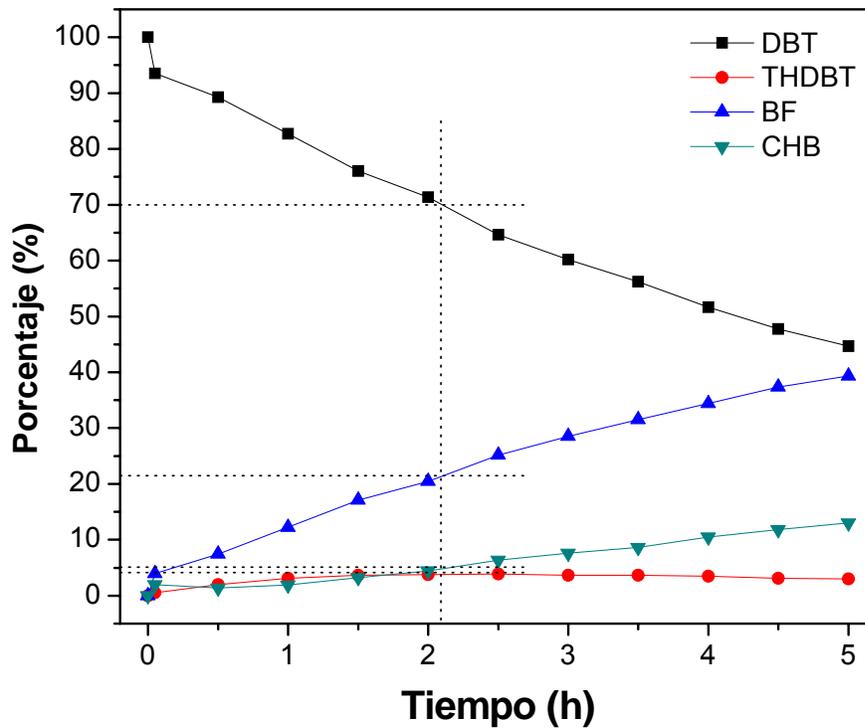
$$S_{P/A} = \frac{\text{cantidad de producto formado}}{\text{cantidad de reactivo desaparecido}} = \frac{[P]}{[A]_0 - [A]} = \frac{[\text{Producto}]}{[\text{DBT}]_0 - [\text{DBT}]}$$

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos, así como los resultados de los cálculos para los diferentes catalizadores preparados. También se muestran las curvas de los productos formados y las líneas de interpolación al 30 % de DBT convertido. El resumen de estos resultados se presentó en la Tabla 5 y la Figura 35.

### 1. Catalizador Co/Mo/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.00	71.355	3.771	20.468	4.406
<b>2.101</b>	70	<b>3.794</b>	<b>21.407</b>	<b>4.799</b>
2.50	64.623	3.886	25.133	6.359

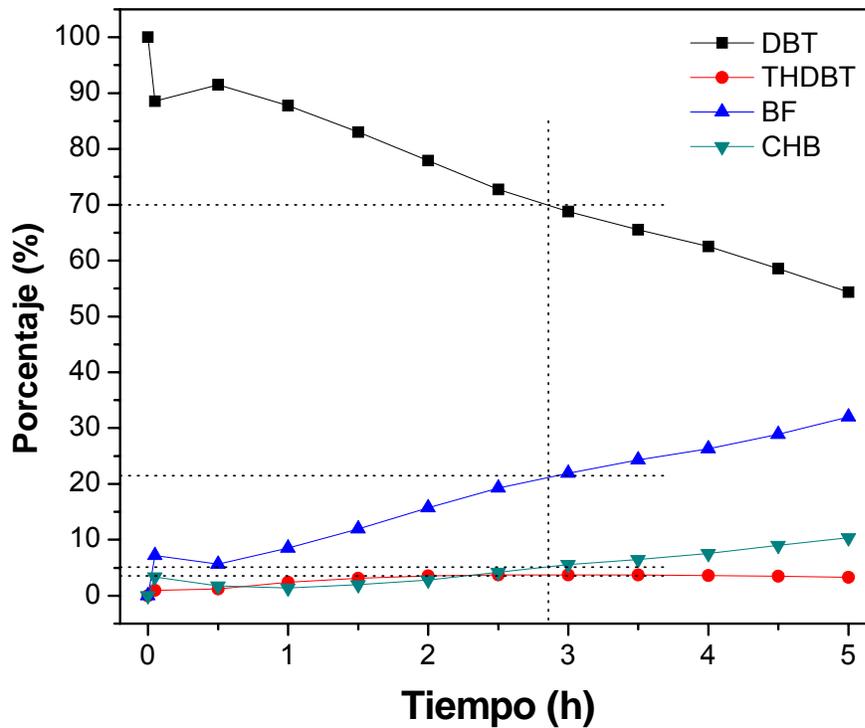
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.126	0.714	0.160



## 2. Catalizador Co/Mo/0.5P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.50	72.739	3.736	19.301	4.224
<b>2.845</b>	70	<b>3.715</b>	<b>21.122</b>	<b>5.163</b>
3.00	68.765	3.706	21.943	5.586

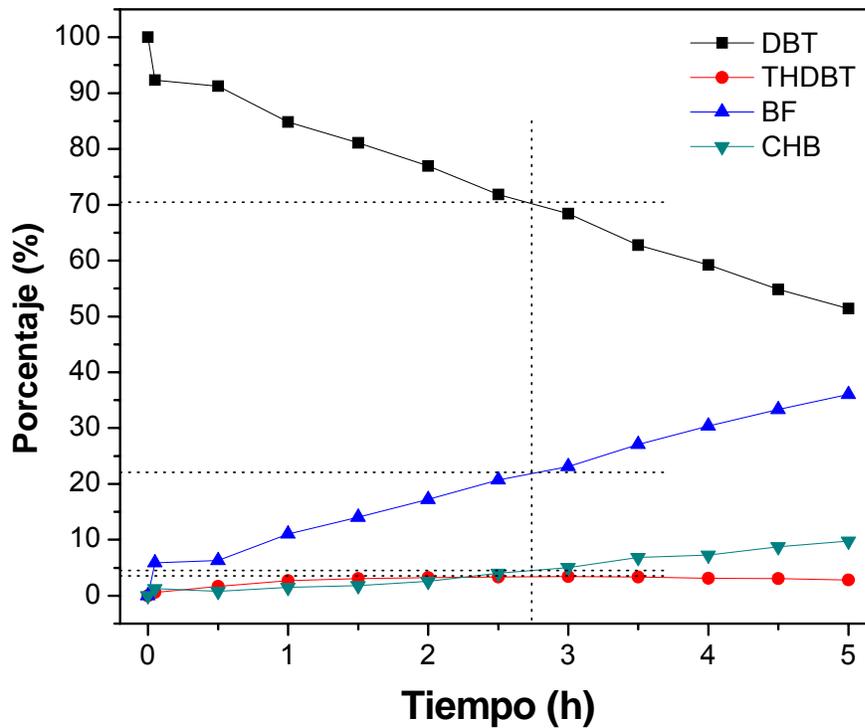
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.124	0.704	0.172



### 3. Catalizador Co/Mo/1.0P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.50	71.851	3.374	20.734	4.041
<b>2.767</b>	70	<b>3.404</b>	<b>22.021</b>	<b>4.576</b>
3.00	68.388	3.430	23.141	5.041

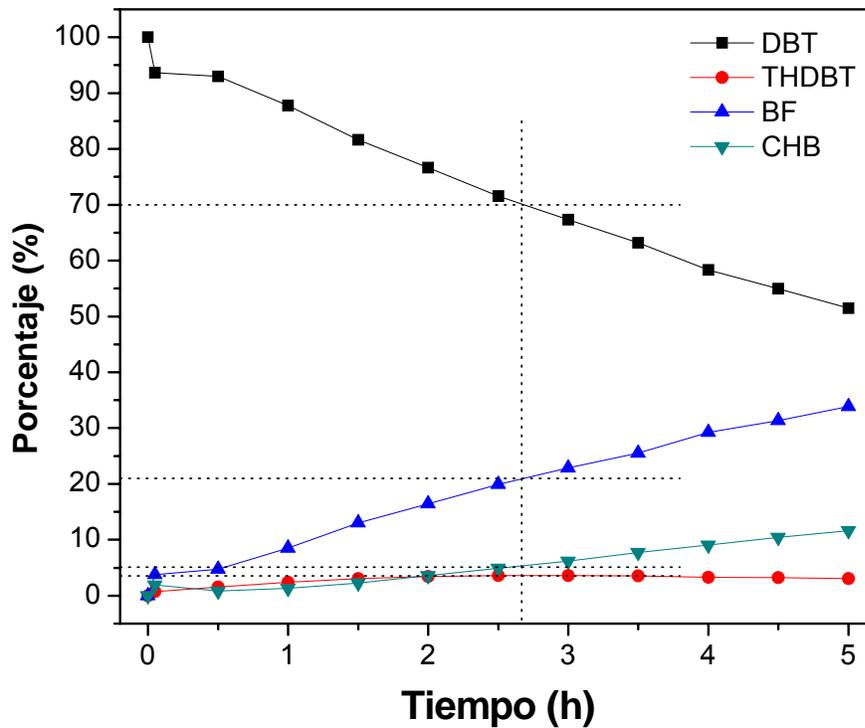
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.113	0.734	0.153



#### 4. Catalizador Co/Mo/1.5P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.50	71.546	3.585	19.947	4.922
<b>2.685</b>	70	<b>3.593</b>	<b>21.017</b>	<b>5.390</b>
3.00	67.357	3.606	22.847	6.190

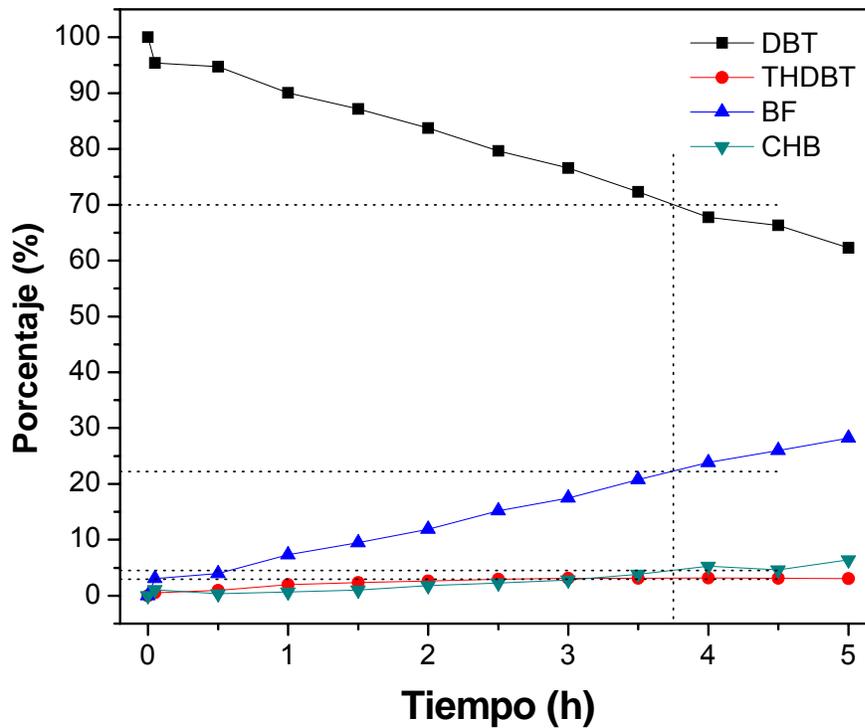
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.120	0.701	0.180



### 5. Catalizador Co/Mo/2.0P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
3.50	72.311	3.114	20.759	3.816
<b>3.753</b>	70	<b>3.150</b>	<b>22.312</b>	<b>4.538</b>
4.00	67.738	3.185	23.832	5.245

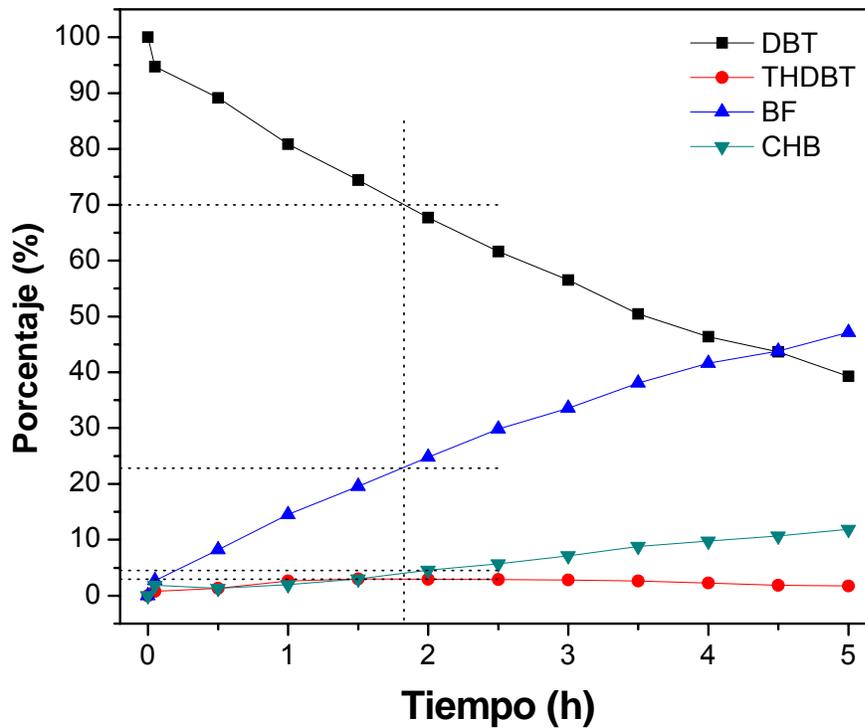
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.105	0.744	0.151



## 6. Catalizador CoMo/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
1.50	74.418	3.015	19.577	2.991
<b>1.829</b>	70	<b>2.958</b>	<b>23.020</b>	<b>4.022</b>
2.00	67.712	2.929	24.803	4.556

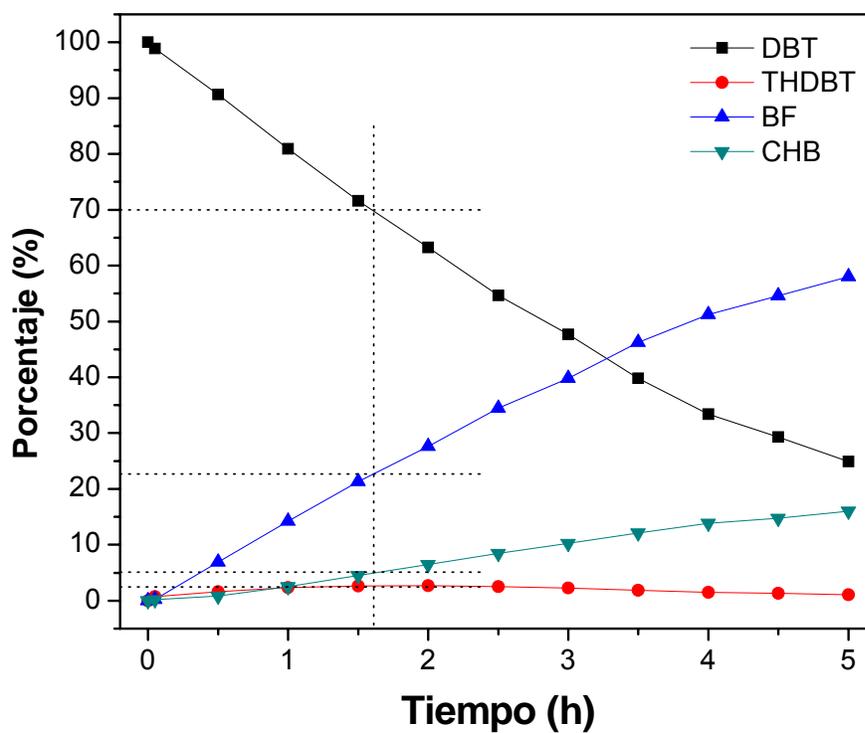
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.099	0.767	0.134



## 7. Catalizador CoMo/0.5P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
1.50	71.565	2.632	21.303	4.500
<b>1.594</b>	70	<b>2.636</b>	<b>22.496</b>	<b>4.868</b>
2.00	63.232	2.656	27.653	6.458

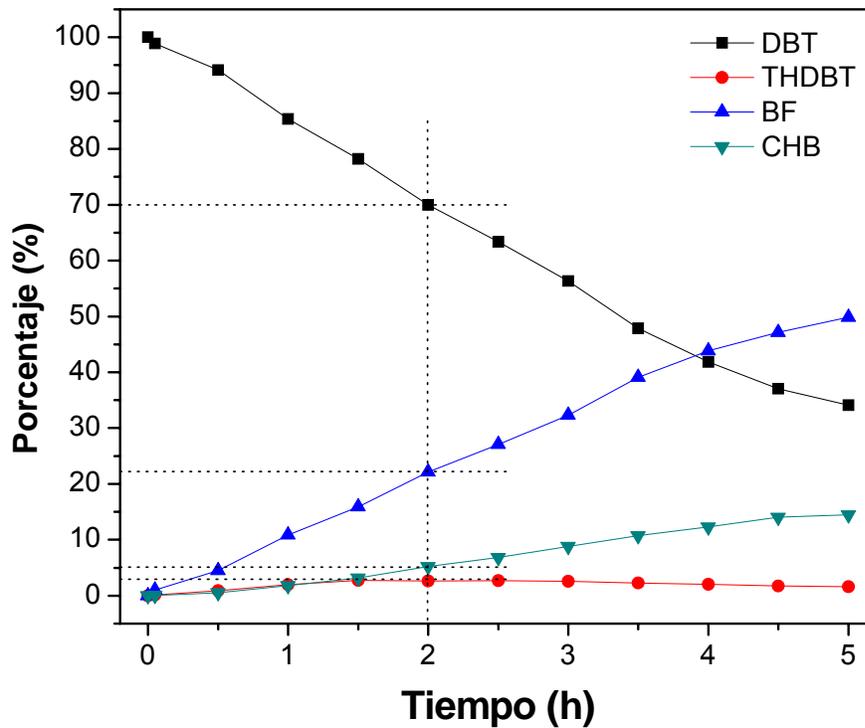
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.088	0.750	0.162



## 8. Catalizador CoMo/1.0P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
1.50	78.204	2.734	15.878	3.184
<b>2.000</b>	70	<b>2.600</b>	<b>22.176</b>	<b>5.224</b>
2.00	69.997	2.600	22.178	5.225

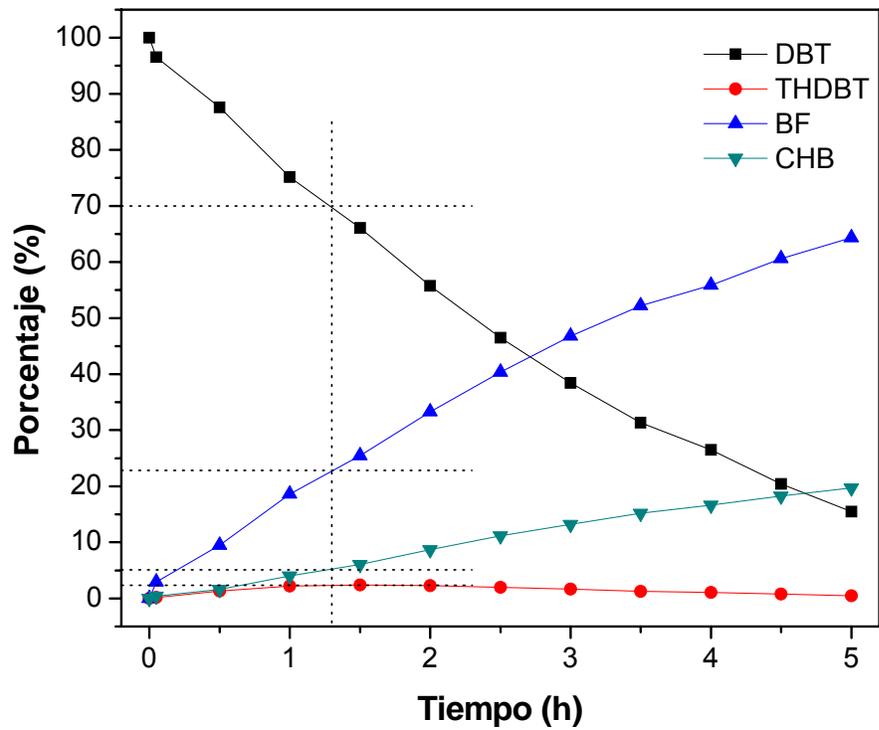
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.087	0.739	0.174



### 9. Catalizador CoMo/1.5P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
1.00	75.1525	2.2213	18.6274	3.9988
<b>1.2846</b>	70	<b>2.3304</b>	<b>22.5138</b>	<b>5.1558</b>
1.50	66.1023	2.4130	25.4538	6.0309

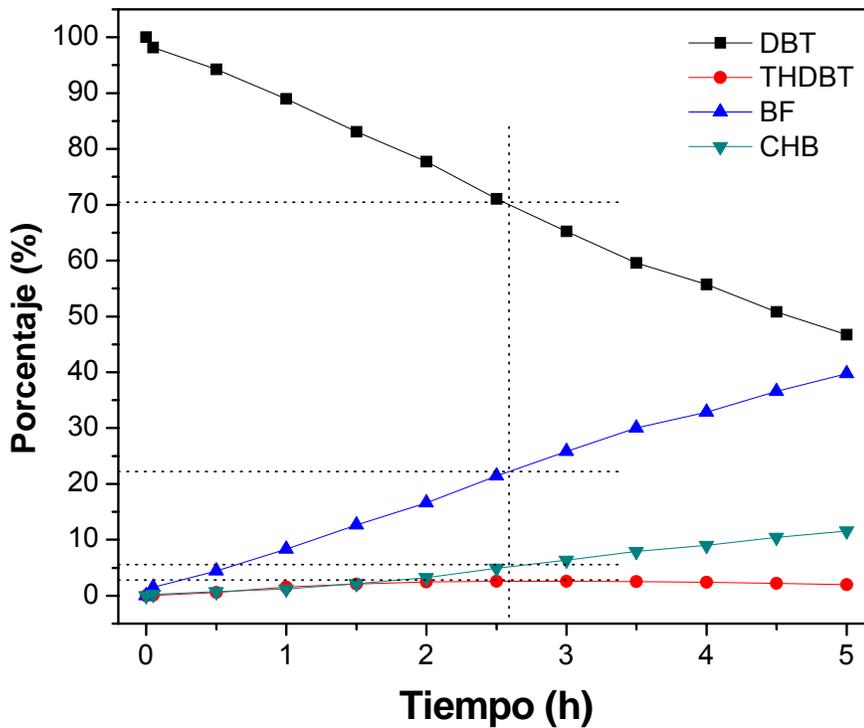
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.078	0.751	0.172



### 10. Catalizador CoMo/2.0P/HMS

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.50	71.068	2.577	21.426	4.929
<b>2.592</b>	70	<b>2.577</b>	<b>22.231</b>	<b>5.192</b>
3.00	65.250	2.576	25.811	6.363

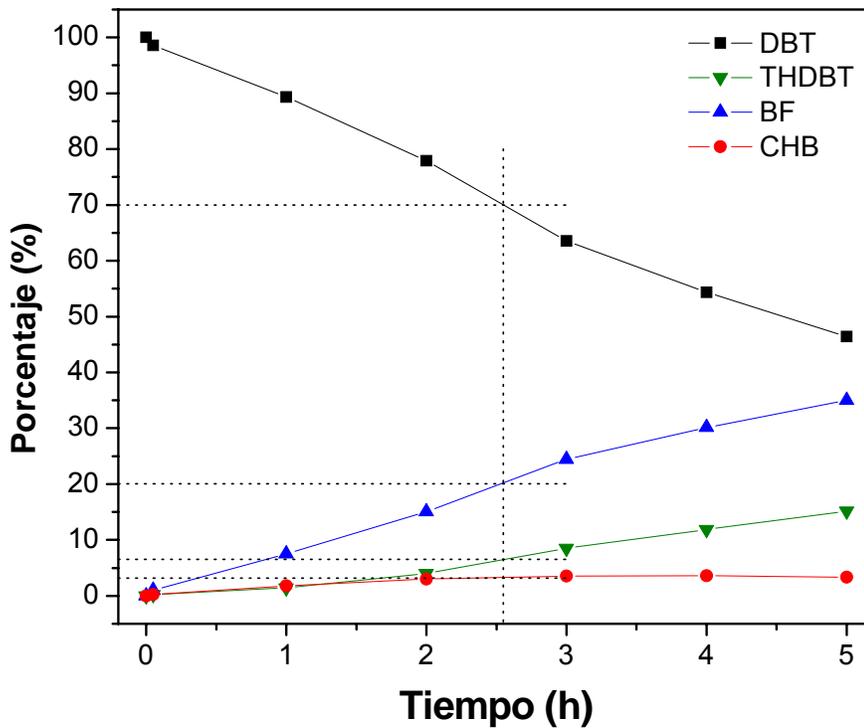
Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.086	0.741	0.173



### 11. Catalizador comercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tiempo (h)	DBT (%)	THDBT (%)	BF (%)	CHB (%)
2.00	77.905	3.000	15.093	4.002
<b>2.551</b>	70	<b>3.284</b>	<b>20.232</b>	<b>6.483</b>
3.00	63.553	3.516	24.424	8.507

Selectividad		
$S_{THDBT/DBT}$	$S_{BF/DBT}$	$S_{CHB/DBT}$
0.109	0.674	0.216



## Anexo F

Representaciones gráficas que permiten comparar la temperatura a la cual se presenta el primer pico de reducción de TPR y el porcentaje de conversión de DBT.

