



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

“Síntesis de catalizadores CoMo en zeolitas con estructura jerárquica para  
hidrotratamiento”

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

M. C. ROSARIO ISIDRO YOCUPICIO GAXIOLA

**TUTOR PRINCIPAL:**

DR. SERGIO FUENTES MOYADO  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. JUAN CRUZ REYES  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA UABC

ENSENADA, B. C., MÉXICO, MARZO DE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

1	Introducción .....	1
2	Marco Teórico .....	5
	2.1.- Zeolitas.....	5
	2.1.1.- Características topológicas. ....	8
	2.1.2.- Síntesis.....	9
	2.1.3.- Zeolitas Jerárquicas.....	15
	2.1.4.- Surfactantes en zeolitas jerárquicas. ....	16
	2.2.- Hidrotratamiento .....	18
	2.2.1.- Hidrodesulfuración .....	18
	2.2.2.- Compuestos de azufre y su reactividad. ....	20
	2.3.- Cobalto, molibdeno y promotores en hidrotratamiento .....	21
	2.4.- Modelos de HDS. ....	22
	2.4.1.- Monocapa.....	23
	2.4.2.- Intercalado.....	23
	2.4.3.- Contacto sinérgico y spillover .....	24
	2.4.4.- Modelo Co-Mo-S .....	25
3	Antecedentes .....	28
	3.1.- Catálisis.....	28
	3.2.- Hidrotratamiento .....	29
	3.3.- Zeolitas como soportes en HDT. ....	30
4	Hipótesis.....	36
5	Objetivos.....	37
	V.1.- Objetivo general .....	37
	V. 2.- Objetivos particulares.....	37
6	Materiales y Métodos.....	38
	6.1.- Preparación de los soportes (Zeolitas) .....	38
	6. 1. 1.- Síntesis de MFI con DMOTPAC como mesoporógeno (M1). ....	38
	6.1.2.- Síntesis de MFI con CTABr y PEG 20000 como mesoporógeno (M2). ....	39
	6.1.3.- Síntesis de Faujasita Y con DMOTPAC como mesoporógeno (F1). ....	39
	6.1.4.- Síntesis de Faujasita Y con CTABr y PEG 20000, mesoporógeno (F2).....	40

6.2.1.- Impregnación de los soportes con Co y Mo.....	40
6.2.2.- Activación de los catalizadores.....	41
6.3.- Caracterizaciones.....	41
6.3.1.- Difracción de Rayos X.....	41
6.3.2 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	41
6.3.3.- Desorción a temperatura programada (TPD) con NH <sub>3</sub> .....	42
6.3.4. Estudio de las vibraciones de la red por FT-IR.....	42
6.3.5.- Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
6.3.6. Espectros DRIFTS de amoniaco adsorbido.....	42
6.3.7. Espectros DRIFTS de NO adsorbido.....	43
6.3.8.- Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X (XPS).....	43
6.3.9.- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	44
6.4.- Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).....	44
6.4.1.- Análisis por cromatografía de los productos de reacción.....	44
7 Resultados.....	46
7.1.- Difracción de rayos-X.....	46
7.2 Propiedades texturales Adsorción- desorción de N <sub>2</sub> .....	51
7.3.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	56
7.4.- Desorción térmica programada de NH <sub>3</sub> .....	64
7.5.- Reducción Térmica Programada TPR.....	67
7.6.- Especies superficiales por IR.....	70
7.7.- DRIFT de NH <sub>3</sub> adsorbido.....	72
7.8.- Espectros DRIFT de NO adsorbido.....	74
7.10.- Evaluación de la actividad catalítica.....	82
8 Conclusiones y recomendaciones.....	87
BIBLIOGRAFIA.....	90

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama de energía potencial para una reacción catalítica heterogénea comparada con una reacción no catalítica en fase gas. ....	3
FIGURA 2. Estructura de la zeolita Mordenita.....	6
FIGURA 3. Unidades de construcción secundaria. Números bajo la figura indican el número de tetraedros que la componen y en paréntesis su ocurrencia en diferentes materiales zeolíticos. ....	7
FIGURA 4. Proceso de construcción de zeolitas a partir de sus unidades primarias y secundarias de construcción. ....	8
FIGURA 5. Esqueleto del aluminosilicato alrededor del catión TPA <sup>+</sup> en la estructura MFI. ....	12
FIGURA 6. Proceso de síntesis que se ha propuesto para la síntesis de zeolitas con estructura jerárquica .....	15
FIGURA 7. Conformación de surfactante en micela o como entidad simple y su interacción con la red zeolítica en la formación de mesoporos.....	17
FIGURA 8. Rutas de reacción de la HDS de DBT.....	19
FIGURA 9. Efecto de los anillos aromáticos y del alquilsubstituyente sobre la reactividad en HDS .....	21
FIGURA 10. Modelo de monocapa propuesto por <i>Schuit et al.</i> [23]. ....	23
FIGURA 11. Modelos de intercalado propuesto por (a) <i>Voorhoeve et al.</i> [24, 25] y pseudointercalado propuesto por (b) <i>Farragher et al.</i> (b) [26]. ....	24
<b>FIGURA 12.</b> Modelo de sinergismo de contacto, a) y de sinergismo de control remoto, b). ....	24
FIGURA 13. Modelo CoMoS propuesta por <i>Topsøe</i> [30]. ....	25
FIGURA 14. Modelo Rim-edge propuesto por <i>Daage y Chianelli</i> [31].....	26
FIGURA 15. Patrón de difracción de rayos-X de los soportes calcinados a 550 °C. Muestra M1 (Donde las reflexiones MFI son ♦), M2 (Donde las reflexiones MFI son ♦ y las reflexiones de la Mordenita son ◇), F1 y F2. ....	48
FIGURA 16. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores. Muestras M1CoMo (donde las reflexiones de ZSM-5 son ♦), M2CoMo (donde las reflexiones de ZSM-5 son ♦ y las reflexiones de la Mordenita son ◇), F1CoMo y F2CoMo.....	50

FIGURA 17. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de materiales soportes. ....	53
FIGURA 18. Distribución de tamaños de poro de los materiales soporte.....	55
FIGURA 19. Micrografías TEM de los materiales soporte. (a) M1, (b) M2, (C) F1, (d) F2. 57	
FIGURA 20. Micrografías TEM s de la muestra M2 mostrando las fases y los planos cristalográficos. (a) barras de Mordenita y (b) cristal ZSM-5. ....	59
FIGURA 21. Micrografias TEM de los catalizadores sulfurados. (a) M1CoMo, (b) M2CoMo, (c) F1CoMo, (d) F2CoMo. ....	60
FIGURA 22. Estadística del tamaño de particular (a) y número de apilamiento (b) sobre los catalizadores sulfurados. ....	63
FIGURA 23. Análisis por TPD-NH <sub>3</sub> de los soportes y de los precursores catalíticos, (a) M1, (b) M2, (c) F1, (d) F2, (e) M1CoMo, (f) M2CoMo, (g) F1CoMo, (h) F2CoMo. ....	66
FIGURA 24. Analisis TPR de los catalizadores en la forma de óxidos. ....	68
FIGURA 25. Espectro IR de las vibraciones de la red de los soportes y catalizadores en la forma de óxidos .....	71
FIGURA 26. Espectros DRIFT de NH <sub>3</sub> adsorbido de catalizadores en la forma de óxidos. .....	73
FIGURA 27. Espectro DRIFT de NO adsorbido sobre los catalizadores sulfurados.....	76
FIGURA 28. Espectro XPS de los catalizadores sulfurados previos a la HDS. (a) Co 2p y (b) Mo 3d.....	77

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características texturales de los materiales soporte y catalizadores en estado óxido. ....	52
Tabla 2. Acidez de los soportes y de los catalizadores en estado óxido. ....	65
Tabla 3. Energías de amarre (eV) de los elementos sobre los catalizadores sulfurados... ..	80
Tabla 4. Relación atómica superficial de los elementos en los catalizadores sulfurados. .	81
Tabla 5. Velocidades de reacción y selectividades de los catalizadores. ....	83

## ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>ADE</b>	Agente Director de Estructura.
<b>BCH</b>	Biciclohexilo.
<b>BE</b>	(Binding Energy). Energía de amarre.
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller.
<b>CHB</b>	Ciclohexilbenceno.
<b>CTAB</b>	(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide). Bromuro de Cetiltrimetilamonio.
<b>CUS</b>	(coordinatively unsaturated sites). Sitios coordinativamente insaturados.
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno.
<b>DDS</b>	(Direct Desulfurization). Desulfuración directa.
<b>DMOTPAC</b>	Dimethyloctadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride.
<b>DRIFT</b>	(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier en el modo de reflectancia difusa.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos-X.
<b>FAU</b>	Faujasita.
<b>HDM</b>	hidrodesmetalación.
<b>HDN</b>	Hidrodesnitrogenación
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación.
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración.
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento.
<b>HID</b>	Hidrogenación.
<b>HMS</b>	Hexagonal Mesoporous Silica.
<b>ICDD</b>	(International Centre for Diffraction Data). Centro Internacional de datos de difracción.
<b>MCM-41</b>	Mobil Crystalline Material No. 41.



<b>MFI</b>	Zeolita ZSM-5, MFI es un tipo de estructura zeolítica.
<b>MOR</b>	Mordenita.
<b>PEG</b>	Polietilenglicol.
<b>SBA</b>	Santa Barbara Amorphous.
<b>SBU</b>	(Secondary Building Unit). Unidad de construcción secundaria.
<b>TBA</b>	Tetrabutilamonio.
<b>TCG</b>	(Thermal Conductivity Detector). Detector de conductividad Térmica.
<b>TEM</b>	(Transmission Electron Microscopy). Microscopía Electrónica de Transmisión.
<b>THDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno.
<b>TPA</b>	Tetrapropilamonio.
<b>TPD</b>	(Temperature Programmed Desorption). Desorción Térmica Programada.
<b>TPR</b>	(Temperature Programmed Reduction). Reducción a Temperatura Programada.
<b>XPS</b>	(X-ray Photoelectron Spectroscopy). Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X.
<b>ZSM-5</b>	Zeolite Socony Mobil-5.

***Dedicatoria:***

*A ti, que has estado conmigo y me has dado fuerzas, motivos y ganas, a ti,  
Yannin.*

*A mis padres: Isidro y Antelma.*

*A mis hermanos: Gerónimo, Elgio e Isabel.*

*Y a ti, mi pequeña Luciérnaga, mi Sofía.*

*A mis familiares y amigos...*

## **Agradecimientos:**

De manera muy especial a mi asesor, Dr. Sergio Fuentes Moyado por brindarme la oportunidad de formar parte de este gran proyecto, pero, sobre todo, por haberme permitido recibir su sabia asesoría a lo largo de estos años.

Al Dr. Trino Armando Zepeda Partida por haberme apoyado en el desarrollo y discusión del presente trabajo de tesis.

Al Dr. Juan Cruz Reyes miembro de mi comité tutor por haberme apoyado en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Noé Díaz De León por haberme asesorado en laboratorio de HDS y por haber aportado gran cantidad de consejos a la discusión del presente trabajo.

A la Dra. Bárbara Pawelec y al Dr. José Luis García Fierro del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, por habernos recibido en su laboratorio y proporcionarnos todos los elementos necesarios tanto técnicos y científicos para sacar adelante una fructífera estancia de investigación.

A los técnicos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Dr. Eric Flores Aquino, M. C. Eloísa Aparicio Ceja, Francisco Ruiz, L. I. Margot Sainz Romero, M. C. Juan Peralta, M. C. Carlos González, M. C. Aldo Guerrero, Ing. Israel Gradilla, M.C. Pedro Casillas por su apoyo técnico.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que por medio del Centro de Nanociencias y Nanotecnología me brindó el espacio para formarme académicamente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico recibido en forma de beca durante estos años.

A todos los amigos con los que he compartido en esta bonita etapa de posgrado. Me queda claro que, sin su amistad, este hubiera sido un reto mayor.

A mi esposa por acompañarme en esta travesía dándome siempre su apoyo incondicional.

A mis padres por haberme enseñado el valor del esfuerzo.

A mi pequeña Sofía, por darme el motivo en este tramo final.

La demanda de energéticos y el cuidado del ambiente son temas que han ido de la mano durante las últimas décadas; los procesos de conversión de energía, de forma particular, aquellos que son dedicados al transporte y la generación de energía eléctrica, han tenido una demanda en aumento como consecuencia del crecimiento de la población mundial. Esto ha generado un alto impacto ecológico, lo que ha motivado la investigación científica en el campo.

La creciente demanda de energéticos derivados del petróleo ha conducido a la sobreexplotación de las reservas; los yacimientos de petróleo de composición ligera, ricos en gasolinas y pobres en impurezas son muy escasos, por lo que la industria petrolera se ha visto en la necesidad de utilizar los yacimientos de crudo pesado de los cuales México tiene gran cantidad de reservas. Al contrario de los de formulación ligera, estos son pobres en gasolinas y ricos en impurezas.

Aunado a esto, las legislaciones ambientales van encaminadas a ser cada vez más y más rígidas en cuanto a las formulaciones de combustibles, buscando con ello aminorar el impacto al medio ambiente. El proporcionar combustibles de mayor eficiencia, el aprovechar al máximo las distintas fracciones de petróleo, pero cuidando siempre que no repercutan de manera negativa en nuestro entorno, es y será uno de los propósitos más perseguidos, por lo cual, es necesario implementar la búsqueda de la mejor manera de lograr estos objetivos.

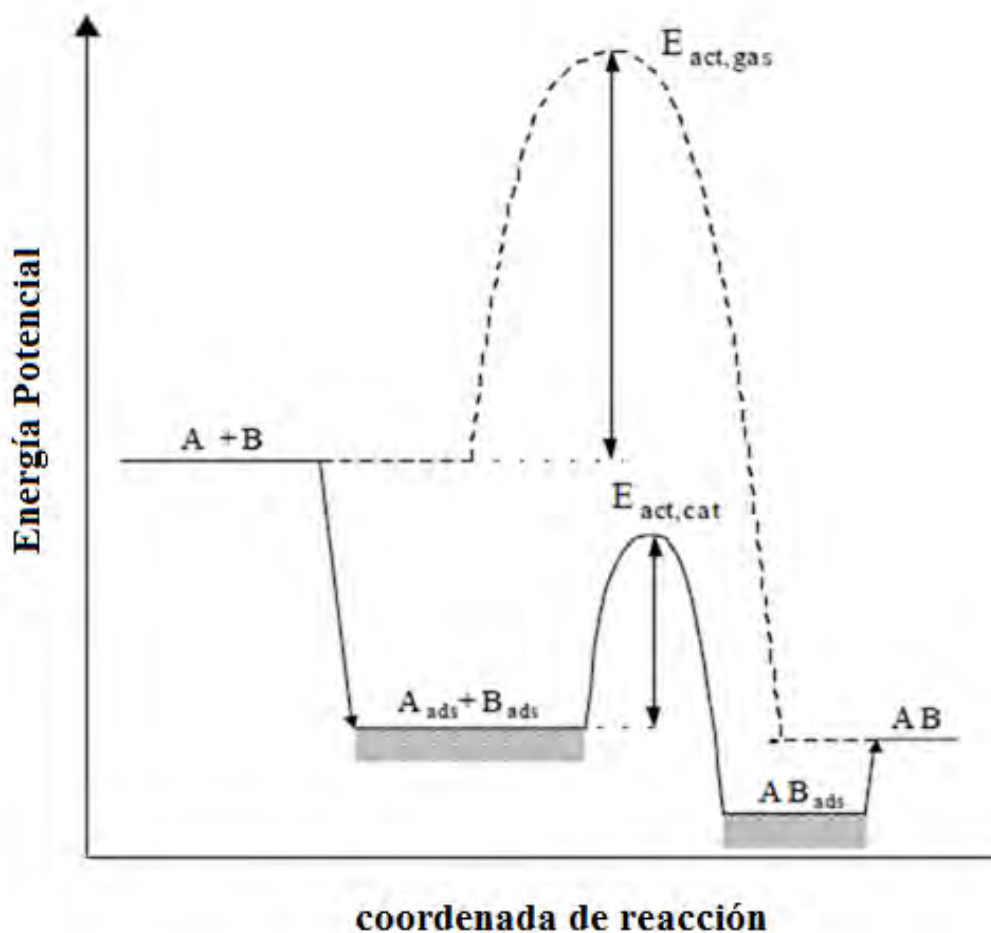
La catálisis a lo largo de la historia ha jugado un papel preponderante en llevar a cabo los propósitos planteados para maximizar la rentabilidad de los procesos químicos y disminuir el impacto que estos tienen sobre el medio que nos rodea. Un catalizador es aquel que puede variar la velocidad de una reacción química. Esto lo logra formando enlaces con las moléculas reactantes, de manera tal que éstas puedan reaccionar para formar un producto particular, el cual se

desorbe del catalizador, permaneciendo este último inalterado para iniciar otro ciclo de reacción. Un catalizador no puede alterar el equilibrio químico de una reacción dada, pues solo crea una ruta favorable para que esta se lleve a cabo. Esto se logra al disminuir la barrera de activación ( $E_{a, \text{cat}}$ ) comparada a la reacción en fase gas ( $E_{a, \text{gas}}$ ) incrementando la velocidad de reacción (Figura 1). Consecuentemente, aumentando la rentabilidad para su uso en una planta química. Además, si para una cierta reacción existen diferentes rutas, el catalizador puede presentar selectividad a un producto de interés, lo cual es ventajoso desde el punto de vista económico y ambiental.

Uno de los procesos para disminuir la cantidad de impurezas en los derivados del petróleo es el Hidrotratamiento; ésta, es una de las operaciones más significativas que se llevan a cabo durante la refinación del petróleo para mejorar su calidad; debido a este proceso se cuenta con fracciones de petróleo con una menor cantidad de impurezas (S, N y algunos metales como el V y Ni). El hidrotratamiento (HDT) está constituido por la hidrodesulfuración (HDS), la hidrogenación (HDN), la hidrodeoxigenación (HDO) y la hidrogenación o dehidroaromatización (HID). Con estos tratamientos se eliminan los heteroátomos de S, N, O que contienen las fracciones de petróleo y se reducen los aromáticos mediante la saturación de los anillos con hidrógeno.

Se ha comprobado que los sulfuros de los metales de transición (d) funcionan muy bien como catalizadores de HDT. En general, los catalizadores para los catalizadores de HDT consisten de mezclas sulfuradas de CoMo, NiMo, o NiW soportados en materiales de alta área superficial como la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1]. También se pueden usar otros soportes como la sílice-alúmina, titania o las zeolitas [2-4]. Los catalizadores a base de sulfuros de Co y Mo son los preferidos para la Hidrodesulfuración (HDS), mientras que los catalizadores de sulfuros de Ni y Mo son muy prometedores para hidrocraqueo, hidrogenación aromática a baja concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  y conversión de dibenzotiofenos alquilados [5]. Los catalizadores de metales nobles como el Pd o Pt, han ganado mucha atención debido a su alta actividad en hidrogenación [5], aunque estos catalizadores son

muy sensibles al envenenamiento por compuestos sulfurados. Como punto importante se debe mencionar que la actividad de los sulfuros metales se ve fuertemente afectada por el material sobre el que se vean dispersos (soporte); se considera que la naturaleza del soporte influye de gran manera sobre la dispersión del metal y el grado de anclaje de las partículas de sulfuro del mismo.



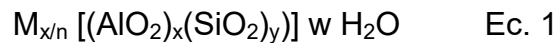
**FIGURA 1.** Diagrama de energía potencial para una reacción catalítica heterogénea comparada con una reacción no catalítica en fase gas.

El desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías a los procesos de refinación de petróleo incluye el uso de nuevos materiales catalíticos, entre ellos los materiales zeolíticos. Las zeolitas son materiales microporosos que por sí solos ya han venido siendo muy utilizados como catalizadores heterogéneos y

adsorbentes en una amplia variedad de campos, como la refinación de petróleo, petroquímica y la industria de la química fina. El amplio rango de sus propiedades como, el tamaño de los microporos con los que se pueden sintetizar las estructuras zeolíticas, la acidez superficial, la estabilidad mecánica y térmica, la alta área superficial, la distribución estrecha de microporosidad, la selectividad de forma hacia ciertos reactivos y productos, entre otras cualidades, las convierten en un material idóneo para su estudio en las reacciones catalíticas.

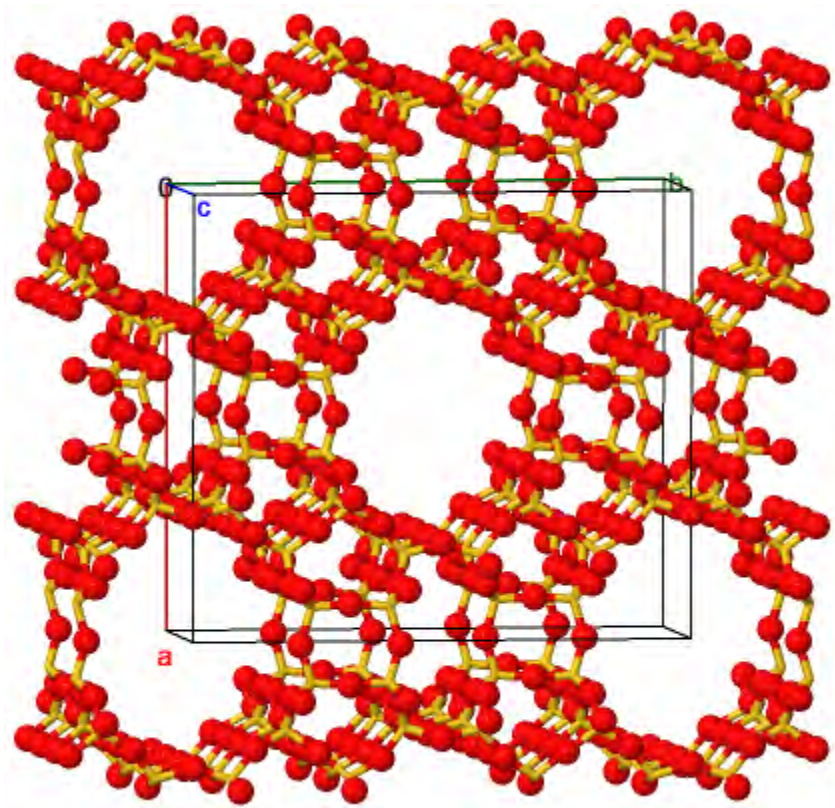
## 2.1.- Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con elementos de los grupos IA y IIA y con una estructura tridimensional formada por unidades tetraédricas  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ), que están unidas entre sí compartiendo los 4 átomos de oxígeno de los vértices del tetraedro, dando lugar a poros y cavidades uniformes de dimensiones moleculares [6]. La fórmula estructural de una zeolita, basada en la celda unidad se puede representar en la Ec. 1.



Donde  $n$  es la valencia de los cationes  $M$ , que suelen pertenecer al grupo I o II. Los cationes están dentro de las cavidades y tienen la función de compensar la carga negativa generada cuando los átomos de Al trivalentes sustituyen a los átomos de Si que son tetravalente. Los subíndices  $x$  e  $y$  representan el número total de tetraedros por celda unidad y  $w$  es el número de moléculas de agua por celda unidad. Las características anteriormente mencionadas las convierten en un material muy interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones dado que dichas moléculas de agua y los cationes se pueden eliminar de la estructura generalmente por medio de la aplicación de calor sin que el material pierda su estructura y con la sucesiva disposición de una gran cantidad de espacio vacío en cuyo interior podemos acomodar una gran cantidad de compuestos con cierto límite de tamaño o forma. En la figura 2 se puede ver la imagen de una estructura tipo mordenita que es una de las más utilizadas en catálisis heterogénea; en ella se pueden ver la forma de sus microporos.



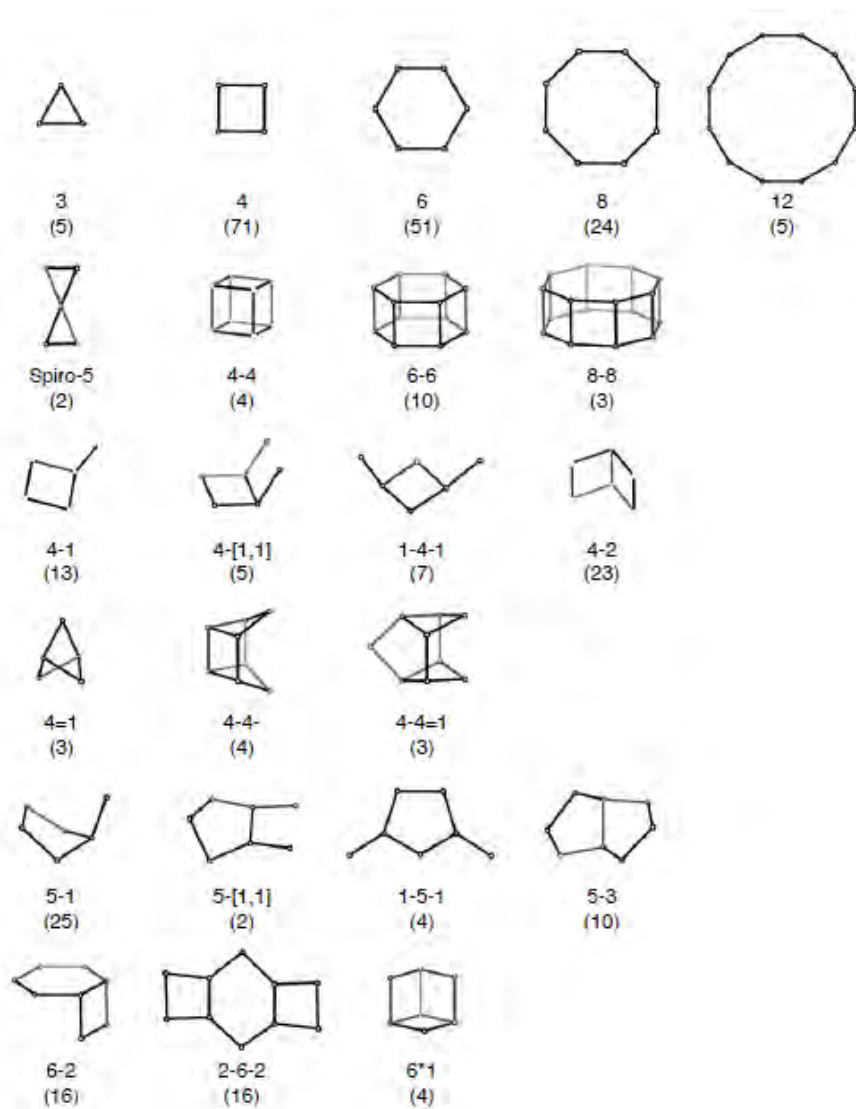


**FIGURA 2.** Estructura de la zeolita Mordenita.

Los distintos sistemas de poros y cavidades que componen las distintas redes contabilizan un total de 232 redes zeolíticas hasta la última publicación de la base de datos de estructuras zeolíticas [7]. Existen estructuras que están formadas por cavidades interconectadas por canales de diferentes tamaños y otras que están compuestas por canales del mismo tamaño interconectadas y no interconectadas entre si [8].

Las unidades básicas para construir la estructura zeolítica son siempre tetraedros  $TO_4$ , que constituyen las unidades primarias. La unión de un pequeño número de estos tetraedros o unidades básicas genera las unidades secundarias de construcción (SBU, de su acrónimo en inglés) y hasta el 2007 se tenían contabilizadas un total de 23 SBU (Figura 3), que pueden ser, entre otras, anillos formados por entre 3 y 14 tetraedros, dobles anillos, o incluso, estructuras

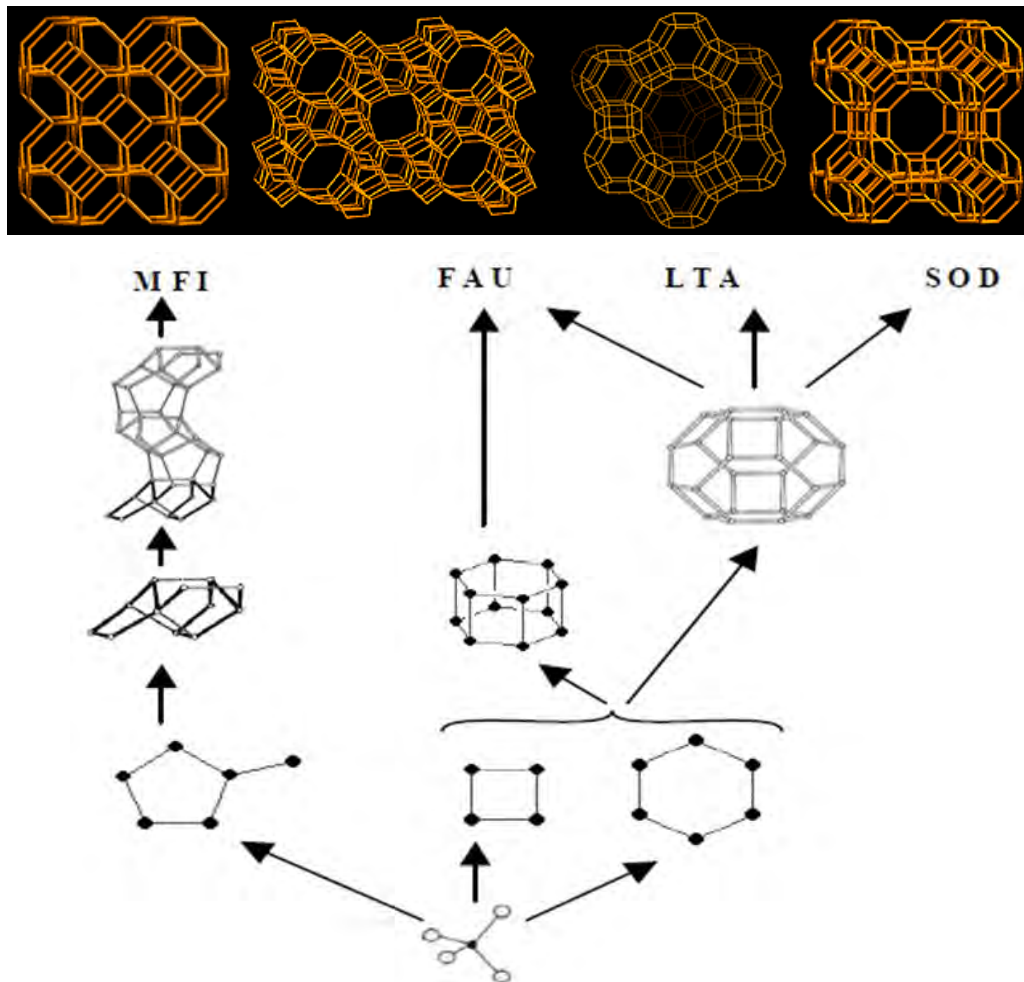
poliédricas. La estructura final viene determinada por el modo en el que se enlazan las SBU entre sí como ilustra la figura 4. El proceso que se lleva a cabo desde la unión de los tetraedros hasta la conformación de las SBU y las redes zeolíticas de gran complejidad se ejemplifica en la figura 3. Estas SBU se definieron bajo la suposición de que cada estructura zeolítica puede ser construida a partir de una única unidad de construcción SBU y la estructura final se generara a partir del ensamblaje de la misma.



**FIGURA 3.** Unidades de construcción secundaria. Números bajo la figura indican el número de tetraedros que la componen y en paréntesis su ocurrencia en diferentes materiales zeolíticos.

### 2.1.1.- Características topológicas.

Otra forma de diferenciar las aplicaciones de los materiales zeolíticos, es por medio de su tamaño de poro, ya que éste dirige la capacidad de adsorción y de difusión de las moléculas al interior y exterior de la estructura, por medio de la discriminación de moléculas de acuerdo a su tamaño y por ende, del tamaño y la topología de los poros. Las zeolitas contienen poros de tamaño uniforme que están comprendidos en un intervalo de 0.3 a 1.2 nm, se pueden clasificar en función del número de tetraedros que componen el anillo de mayor tamaño, que da acceso a los poros de la zeolita, ver la figura 4.



**FIGURA 4.** Proceso de construcción de zeolitas a partir de sus unidades primarias y secundarias de construcción.

Las zeolitas están comprendidas dentro de los tamices moleculares microporosos, que de acuerdo con la definición de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), son materiales que poseen poros de tamaño menores a 2 nm. Y puede ser:

- zeolitas de poro pequeño, con anillos de hasta 8 miembros (unidades  $TO_4$ ) con diámetros libres máximos comprendidos entre 0.30 y 0.45 nm;

- zeolitas de poro medio, que contienen anillos de 10 miembros, con diámetros en el rango de 0.45–0.60 nm;

- zeolitas de poro grande, con anillos de 12 miembros y diámetros que se encuentran en el intervalo comprendido entre 0.6 y 0.8 nm; y

- zeolitas de poro ultragrande, con anillos de más de 12 miembros y diámetros comprendidos entre 0.7 y 1 nm, como es el caso de la UTD-1, que contiene anillos de 14 miembros [8].

### **2.1.2.- Síntesis.**

El método de síntesis más aceptado y utilizado en la preparación de materiales zeolíticos es la síntesis hidrotermal o solvotermal. De manera general este método se denomina como síntesis solvotermal y engloba a todos aquellos métodos de síntesis en las que se usa un líquido en un recipiente que se encuentra sellado y que es elevado a una temperatura por encima de su punto de ebullición (generalmente va de los  $50^{\circ}C$  a  $200^{\circ}C$ , dependiendo del solvente usado y a la presión que genere el sistema), llevando al sistema por encima de la presión atmosférica. Se pueden usar gran cantidad de medios de solución para esta metodología de síntesis, siendo los más usados algunos alcoholes y/o solventes orgánicos, amoniaco líquido e hidracina, pero el más usado sobre los anteriores ha sido el agua, de ahí que la definición más extendida sea “síntesis hidrotermal”. En la mayoría de los materiales sintetizados a la fecha, la síntesis hidrotermal ha tenido un papel muy relevante, que incluso, la mayoría de ellos se sigue obteniendo por medio de este método de síntesis.

Existe un tercer método de síntesis de materiales zeolíticos que ha cobrado relevancia en los últimos años, que trata de dar una opción más a los medios existentes de reacción y transporte de los nutrientes a la superficie de la zeolita, reemplazando al agua o algún solvente orgánico usado en la síntesis hidrotermal y solvotermal respectivamente. Esta metodología hace uso de líquidos iónicos como medios de reacción y agentes templantes (*templates*) de las estructuras zeolíticas y en el mejor de los casos, como agente director de estructura; este método se conoce como “ionotermal”. La definición más extendida de un líquido iónico es la de cualquier material en el estado líquido que consiste predominantemente de especies iónicas, por lo tanto, una sal que pueda ser fundida se clasificaría como un líquido iónico. Aunque la definición moderna de líquidos iónicos es referida a aquellos compuestos que son líquidos a bajas temperaturas y que contienen compuestos orgánicos [9] y más específicamente a iones orgánicos con sustituyentes también orgánicos. Una de las moléculas más usadas como líquido iónico es el bromuro de 1-etil-3metil-imidazolio. La naturaleza de los líquidos iónicos imparte propiedades interesantes al medio como el hecho de tener bajas presiones de vapor [10] y de que proporcionan muy baja o incluso nada de presión autógena al sistema.

¿Qué insumos necesitamos para llevar a cabo la manufactura de zeolitas?

La síntesis de una zeolita envuelve la utilización de varios constituyentes, en los que de manera general podemos considerar los siguientes:

1. Una fuente de elementos que se coordinen tetraédricamente (Si, Al).
2. Un agente director de la estructura, a veces denominado como “*template*”.
3. Un movilizador o agente mineralizante.
4. Un solvente.

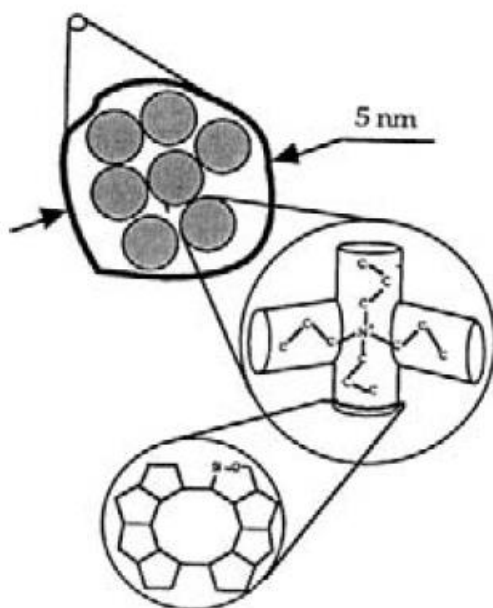
Ahondando en cada uno de los componentes presentes en la síntesis de zeolitas, hablaremos de qué tipo de reactivos podemos usar.

Elementos de red. Los elementos que forman los tetraedros se introducen en la mezcla de reacción en fuentes fácilmente solubles; más a menudo son

hidróxidos amorfos, óxidos hidratados o en ocasiones sólidos relacionados con los componentes requeridos, como geles precipitados, cenizas volcánicas, suspensiones coloidales, etc. Se usan reactantes primarios como las soluciones de sílica alcalina, haluros, complejos de fluoruro de silicio o alcóxidos, complejos fluorados de silicio o alcóxidos, sales de aluminio o soluciones de aluminato. La elección de los elementos presentes en la estructura es importante no solo para entender la cinética de la cristalización de las zeolitas, sino también por que favorecen la formación de tal o cual estructura zeolítica o tienen influencia sobre la morfología final del cristal. La cantidad de Silicio en la estructura zeolítica final determina ciertas características como la estabilidad térmica, la hidrofobicidad o hidrofiliidad, el grado de intercambio iónico, la basicidad de los sitios y la cantidad y distribución de los mismos. Todas las muestras cien por ciento silíceas tienen una red neutral y la introducción en ésta de  $\text{Al}^{3+}$  en sustitución isomórfica del  $\text{Si}^{4+}$  introduce una carga negativa dentro de la red, que es compensada por cationes extra-red que entran en los canales y espacios vacíos de la red y que compensan este excedente de carga negativa.

Agente director de la estructura (ADE). Barrer y Denny lograron dar un gran salto en la síntesis de materiales zeolíticos por medio del uso de materiales orgánicos en sus geles de síntesis [11]. Este hecho dio pie a encontrar una gran cantidad de nuevas estructuras; por medio de esto las relaciones molares para la síntesis dejaron de ser tan estrictas y las condiciones se volvieron más suaves. Con el uso de moléculas orgánicas solubles en medio acuoso como las aminas y las sales de amonio cuaternarias, se logró la síntesis de una gran cantidad de nuevas estructuras y además, nuevas relaciones molares en las estructuras que ya se conocían. En la síntesis de materiales zeolíticos, las moléculas orgánicas actúan como agente templante o plantilla, al parecer las moléculas orgánicas organizan alrededor de ellas a las unidades tetraédricas de Si y alguna que otra unidad tetraédrica de algún otro elemento definiendo una geometría en particular dando lugar a la creación de bloques de construcción primarios indispensables para los posteriores pasos de nucleación y cristalización. Dentro de la estructura

estarán posicionados en las cavidades de las mismas llenando el espacio y dirigiendo la estructura como si fueran plantillas.



**FIGURA 5.** Esqueleto del aluminosilicato alrededor del catión  $\text{TPA}^+$  en la estructura MFI.

Existen efectos marcados que estas moléculas puedan ejercer en la cristalización de las estructuras zeolíticas, algunas pueden tener una verdadera función de plantilla cuando la forma de la molécula orgánica y la estructura del material resultante están muy relacionadas y comparten características importantes. Otras moléculas tienen un efecto de agente director de la estructura (ADE) y dirigen la cristalización del material por unir coordinadamente grupos estructurales a su alrededor, como el ion  $\text{TPA}^+$  en la síntesis de ZSM-5 (Figura 5). Por último, existen moléculas orgánicas que solo se encargan de ocupar las cavidades y canales de algunas estructuras otorgándoles estabilidad sin que al variar sus concentraciones en un gel de síntesis podamos generar una nueva estructura ajena a las que las cantidades molares nos generan. Este efecto es muy común pues existen estructuras que se pueden sintetizar con una cantidad muy variada de moléculas orgánicas como la ZSM-5 [12].

Agente Mineralizante. El papel del agente mineralizante tal como los iones OH y F, es el de asignar especies tetraédricas móviles a la estructura creciente por medio de su asistencia en la disolución de especies aluminato y silicato en el medio solvente, los cuales difícilmente se integrarían en condiciones habituales de no ser por la utilización de estos agentes mineralizantes dentro de la solución de síntesis. La utilización de éstos agentes depende en gran medida del producto final deseado y de las especies que se deseen disolver; de esta manera se pueden utilizar tanto agentes mineralizantes básicos, como carbonatos e hidróxidos, o ácidos como nítrico, clorhídrico, sulfúrico, etc. Es de suma importancia cuidar la concentración de agente mineralizante en la solución de síntesis pues este puede recorrer el equilibrio hacia la solución y por tanto, hacer que las especies tetraédricas permanezcan en esta y no permanezcan en la partícula como resultado de su alta solubilidad en el medio. Por otro lado, una concentración muy alta no solubilizará la suficiente cantidad de especies y por lo tanto éstas no podrán nutrir al crecimiento del cristal.

Microporosidad. El éxito de las zeolitas en catálisis se debe a que sus poros presentan dimensiones que son del orden molecular y que además debido a su carácter cristalino son de gran uniformidad, a su capacidad de intercambio iónico, acidez y estabilidad de la red, así como también a su selectividad de forma debida al diámetro de sus poros. En la mayoría de las zeolitas, los átomos de Al trivalentes están tetraédricamente coordinados con oxígeno en la red cristalina del silicato, causando un desajuste de carga entre el Al y el oxígeno de la red, la cual se ve compensada por cationes, por ejemplo,  $\text{Na}^+$ , externos a la red. Estos iones poseen una gran movilidad y se pueden intercambiar por otros iones como  $\text{K}^+$  y  $\text{H}^+$ . Su capacidad de adsorción se ve influida fuertemente por la composición de la red ya que esta modifica su polaridad y por tanto adsorberá moléculas en función del tamaño y de tal polaridad, como ejemplo general: la zeolita aumenta su hidrofilia con el aumento de Al en la red debido a la interacción del dipolo del agua con los campos electrostáticos de la red aniónica del aluminosilicato y los cationes compensadores de carga [13]. En algunas zeolitas el ion  $\text{H}^+$  intercambiado puede exhibir acidez de Lewis y también de Brønsted, la cual es comparable a la del

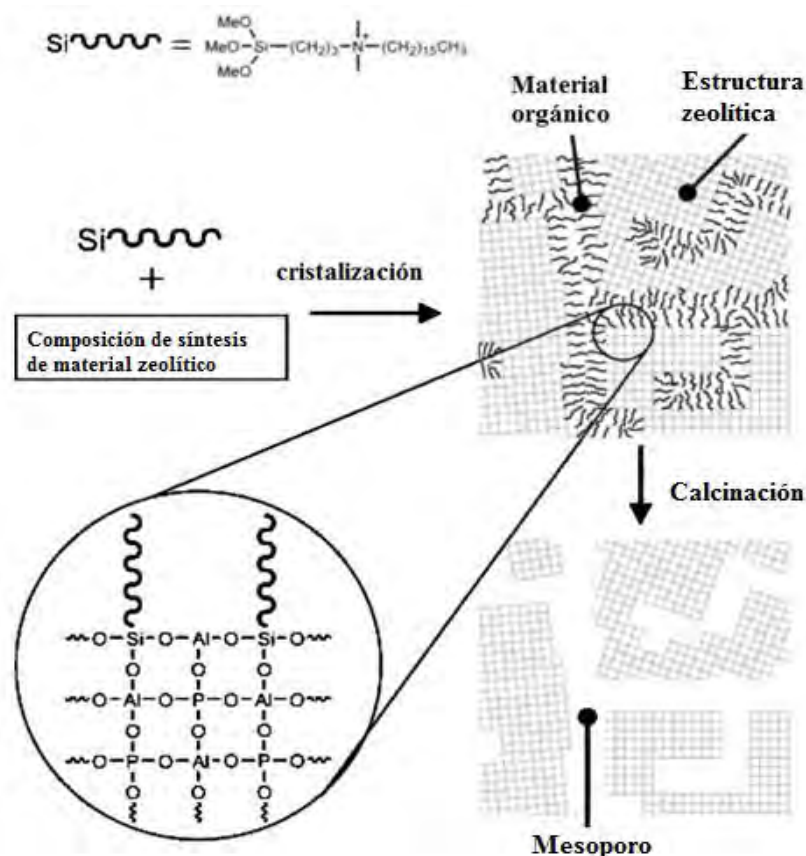


H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14]. La acidez tipo Brønsted es un centro con capacidad para donar un protón H<sup>+</sup>; este tipo de protón se crea cuando los cationes de compensación de carga de la red aniónica son protones. Un Sitio de acidez de Lewis es un centro aceptor de electrones como lo puede ser un átomo de Aluminio tricoordinado. Cada átomo de Aluminio de la red es un centro ácido potencial, por tanto, la acidez puede ser ajustable en fuerza y concentración por la elección de la composición de la red.

Hay varias metodologías para generar centros ácidos, una de ellas es por medio del intercambio directo de los cationes por medio del uso de una solución de ácido diluida y está limitada a los materiales zeolíticos con alta relación Si/Al que son los que tienen mayor resistencia al ataque ácido. Otra de ellas es el intercambio indirecto en una sal de amonio donde se intercambian cationes alcalinos o alcalinotérreos de material por iones de amonio que luego se procede a descomponer por medio de una calcinación, dejando la forma protónica de la muestra.

A pesar de lo sobresaliente de las características de la estructura de los microporos, su sola presencia a menudo impone serias limitaciones; los reactantes y los productos con tamaños por arriba de las dimensiones del microporo no pueden difundirse fuera ni dentro de ellos en la zeolita; incluso en el caso de pequeñas moléculas, el desempeño catalítico se puede ver seriamente afectado por la difusión de los reactantes y de los productos. La baja difusión puede causar polimerización de subproductos o intermediarios de la reacción cubriendo los sitios catalíticos dentro de los canales microporosos.

Para superar las limitaciones de difusión impuestas por la estructura de los microporos, se han enfocado esfuerzos en sintetizar materiales con poros grandes y bien definidos, esto ha resultado en la síntesis exitosa de materiales mesoporosos ordenados, pero que debido a que sus paredes son amorfas y delgadas, estas no alcanzan la estabilidad, acidez y actividad catalítica alcanzada por el contrario en los materiales zeolíticos.



**FIGURA 6.** Proceso de síntesis que se ha propuesto para la síntesis de zeolitas con estructura jerárquica

### 2.1.3.- Zeolitas Jerárquicas.

Uno de los enfoques de síntesis seguidos por muchos grupos de investigación es el de desarrollar zeolitas jerárquicas; esto es, materiales zeolíticos que posean una porosidad secundaria, usualmente en el rango del mesoporo y que además de esto, mantengan su microporosidad o parte ella (Figura 6). Se ha reportado que esta porosidad secundaria causa efectos positivos sobre las características del material como el incremento de la accesibilidad a los sitios activos de la zeolita. Los métodos empleados para la síntesis de zeolitas jerárquicas incluyen: el uso de plantillas duras[15], el uso de surfactantes de organosilano o polímeros de plantillas suaves [16, 17], empaque de cristales de zeolita de tamaño manométrico [18], desmetalización de zeolitas para generación

de mesoporos post-sintéticos [19] y la transformación pseudomórfica de sílica gel [20], entre algunas otras.

Es, por las razones anteriores que se pretende llevar a cabo la síntesis y estudio de catalizadores de CoMo y soportados en las recientemente definidas, zeolitas con estructura jerárquica, para probarlos en Hidrotratamiento. Se espera incorporar las ya probadas características catalíticas de los sulfuros de metales de transición, con la gran área superficial y acidez presentadas por las zeolitas, además del aumento del tamaño de poros y mesoporosidad. Lo más relevante es que se mantiene la microporosidad y con ello las características de acidez, con lo que se puede probar la catálisis de moléculas más voluminosas aminorando los problemas estéricos.

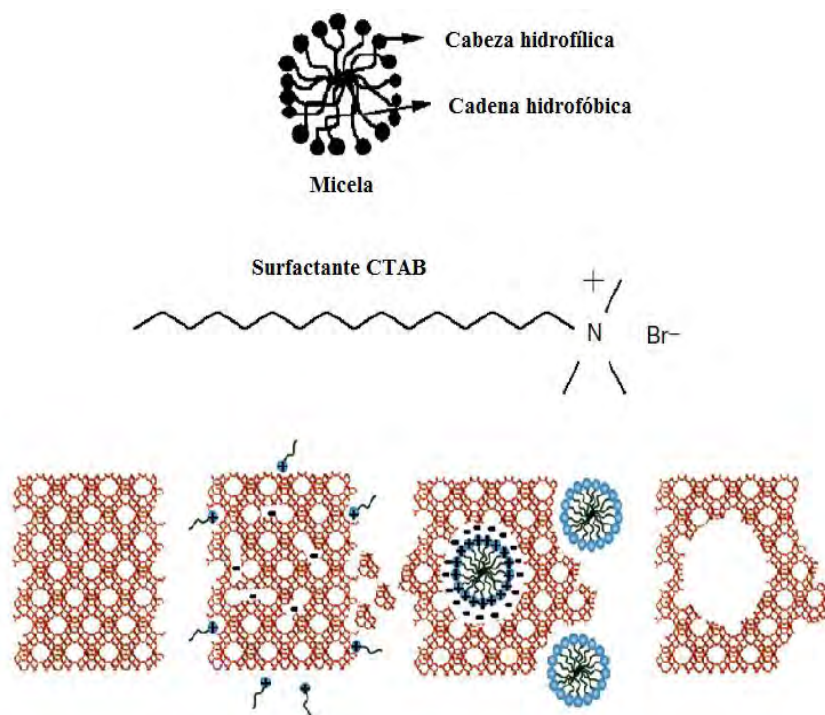
#### **2.1.4.- Surfactantes en zeolitas jerárquicas.**

En gran parte de las síntesis de zeolitas reportadas en la actualidad se encuentran presentes surfactantes, ya sea actuando como generadores de estructura (ADE) o como meros generadores de mesoporo. La conformación de la micela se da por medio del balance de las características hidrofílicas e hidrofóbicas de la molécula en su interacción con el medio circundante en la síntesis, que por lo general es agua; conforme las cabezas hidrofílicas tratan de tener contacto con las moléculas de agua, sus cadenas hidrofóbicas se ensamblan en el centro tratando de evitar el contacto con esta, formándose por tanto una micela, donde el centro de la misma está formado por las cadenas hidrofílicas y las cabezas se encuentran en contacto con el medio circundante en la síntesis.

Para elegir la forma de actuar de las moléculas tensoactivas es de suma importancia tener un pleno control de la temperatura de la síntesis en las que son usadas y de la concentración en solución del agente mineralizante, pues estos dos factores controlan en gran medida la conformación de la micela.

El uso de moléculas tensoactivas para la formación de mesoporos en los materiales zeolíticos se denomina templado blando o “soft templating” (figura 7), pues a diferencia de los templados duros (en los que se usan, por nombrar

algunos: nanopartículas de carbón mesoporoso o nanoesferas de polímero) la micela es bastante flexible bajo las condiciones de síntesis de los materiales zeolíticos. La creación de mesoporos por medio de esta ruta tiene ventajas sobre la desilización y la desaluminación, pues no conlleva al cambio en las características ácidas del material, esto, al mantener la relación Si/Al constante, mantiene la integridad física de los cristales de zeolita y da una distribución promedio de tamaño de mesoporo muy regular. La mesoporosidad puede ser modulable por medio del cambio en el tamaño de la molécula del tensoactivo usado. En la síntesis de mesoporos propuesta por el grupo de *Ryoo* se usan surfactantes orgánicos que llevan en su estructura un grupo funcional silano altamente reactivo en uno de sus extremos [16, 17]. En esta síntesis el grupo funcional silano trabajaría como un inhibidor durante el crecimiento del material zeolítico, mientras que la cadena alquílica dictaría el crecimiento y dimensiones del mesoporo por medio de su agregación en micelas.



**FIGURA 7.** Conformación de surfactante en micela o como entidad simple y su interacción con la red zeolítica en la formación de mesoporos.

## **2.2.- Hidrotratamiento**

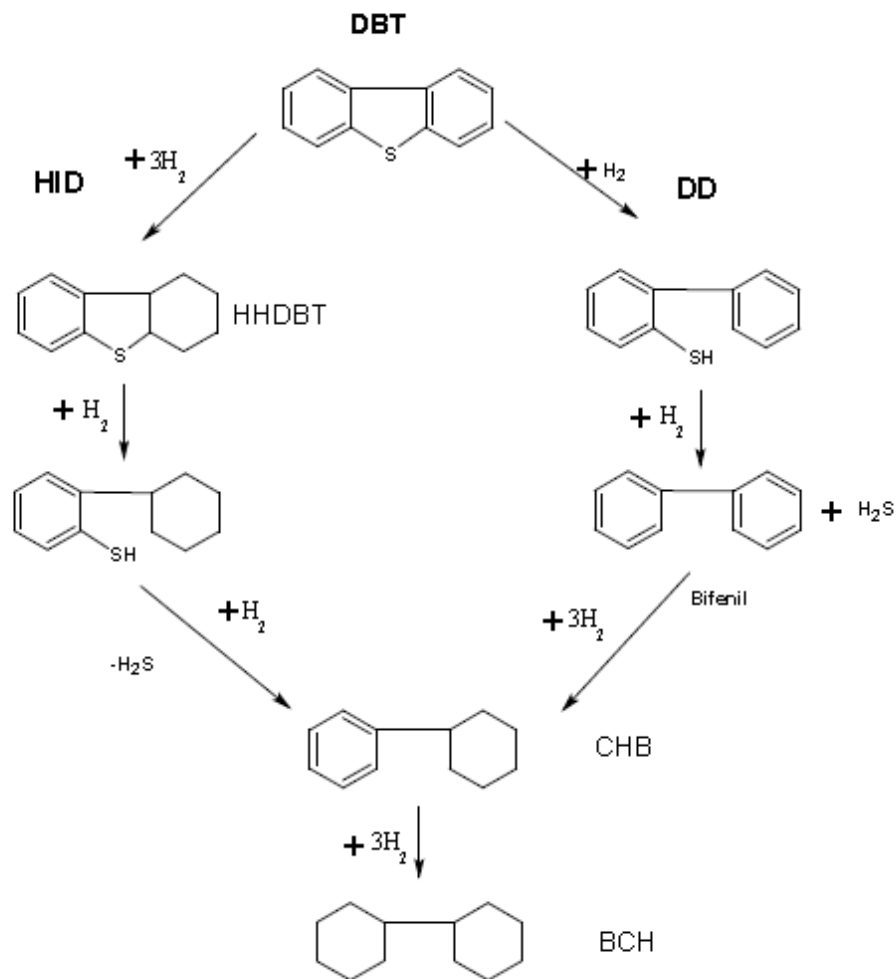
El hidrotratamiento es uno de los más importantes procesos químicos a gran escala es la refinación de petróleo, en el cual, el petróleo crudo es convertido en productos conocidos como el gas licuado de petróleo, la gasolina, el keroseno y el diésel. El primer paso en la refinación de petróleo es la separación del aceite crudo en diferentes fracciones volátiles por destilación. Las corrientes resultantes son tratadas y purificadas por una variedad de procesos catalíticos que mantienen las especificaciones ambientales legales para los productos. En Hidrotratamiento (HDS, HDN, HDM), los heteroátomos como S, N, O y los metales como el V y el Ni, son removidos de las moléculas usando hidrógeno como reactante; este proceso usa catalizadores basados en sulfuros de metales de transición. La importancia del hidrotratamiento en la industria petroquímica estriba en el hecho que el azufre es un serio envenenador de los catalizadores usados en los procesos subsecuentes de la refinación del petróleo y, como incentivo importante a la investigación en este rubro se encuentran que las normatividades medioambientales en la actualidad son cada vez más rigurosas y su objetivo es llegar en algún momento a la producción de combustibles limpios de impurezas.

### **2.2.1.- Hidrodesulfuración**

El propósito de la hidrodesulfuración obedece varias razones, entre estas destaca su impacto en la industria petroquímica y el ambiente. Quizás una de las más importante para la industria petroquímica sería el impacto que el azufre tenga sobre los metales preciosos usados en el reformado, pues este supone un serio envenenador de los sitios activos de tales catalizadores; otra razón sería, el tratamiento del aceite cíclico ligero con el fin de obtener combustibles diésel más limpios y finalmente reducir su cantidades en las fracciones más pesadas de petróleo para evitar con esto que durante su combustión en la industria petroquímica o en la producción de energía eléctrica, éste contribuya a la contaminación medioambiental. Para lograr estos objetivos las refinerías pueden aplicar diferentes soluciones que requieren inversiones más o menos importantes:

A). procesar petróleo crudo con bajos niveles de azufre. Esto es difícil bajo las características que presentan los crudos con el paso de los años, esto es, crudos cada vez más pesados, por lo tanto, en términos de aprovisionamiento esto resulta poco viable.

B). Aumentar el tamaño de los reactores o multiplicar su número. Esta solución obliga a contratar nuevas tecnologías para una buena distribución de la carga en el lecho catalítico, por lo tanto, la inversión es muy importante, sin mencionar los problemas de espacio.



**FIGURA 8.** Rutas de reacción de la HDS de DBT.

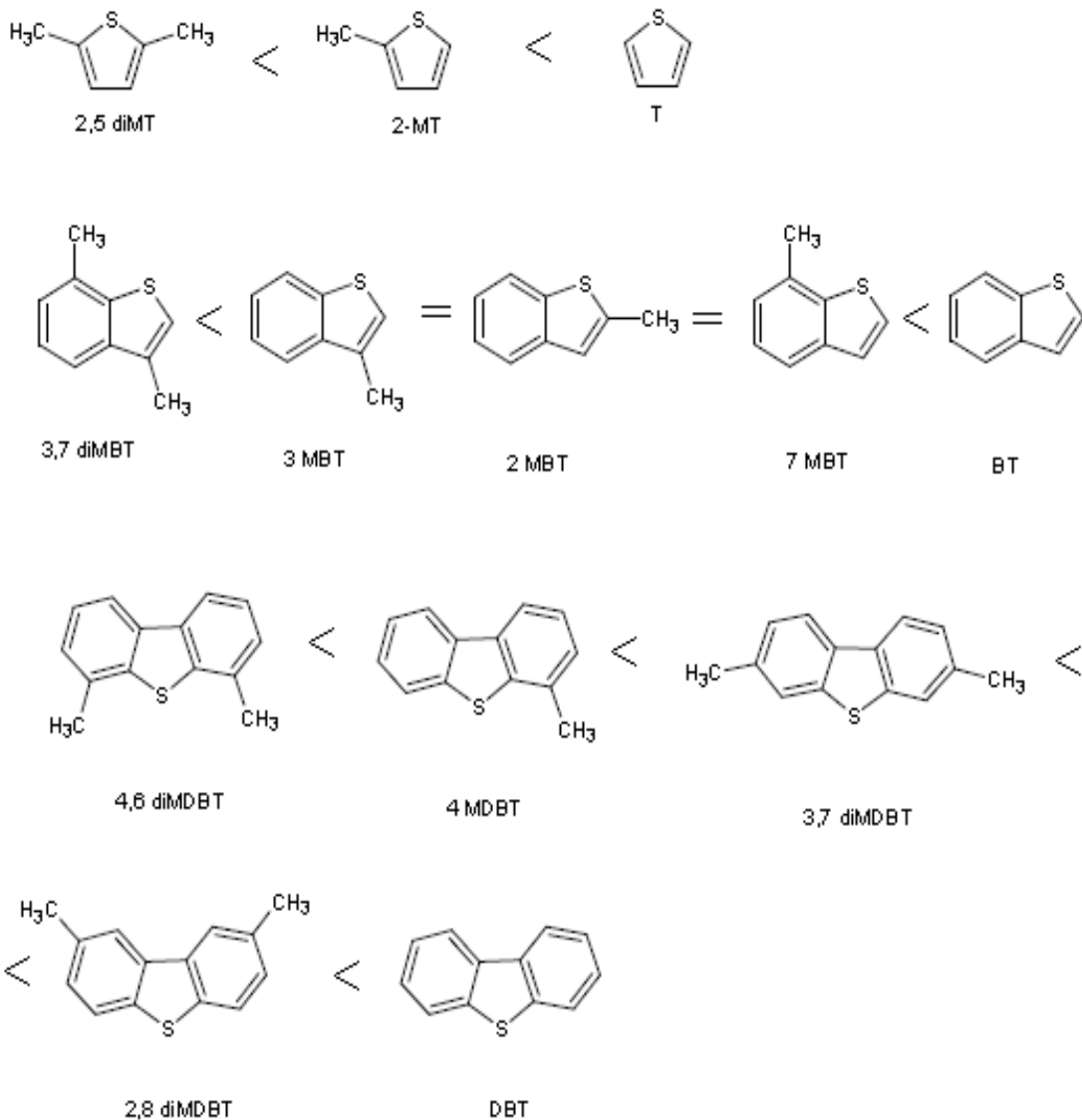
C). Aumentar la presión de H<sub>2</sub> que es cada vez más escaso en las refinerías, además que no todas las unidades de hidrotratamiento instaladas en las refinerías pueden operar a presiones elevadas.

D). Mejorar el desempeño de los catalizadores e incrementar la fase activa representaría la más baja inversión para los refinadores.

La hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno, uno de las moléculas más difíciles de desulfurar, sigue preferencialmente dos rutas de reacción, la ruta de desulfuración directa DDS o hidrogenólisis (eliminación directa del átomo de azufre vía el rompimiento directo del enlace C-S) y la ruta de hidrogenación (hidrogenación + hidrogenólisis) HID. La ruta de desulfuración directa nos da como producto la formación de bifenilo, mientras que la hidrogenación, por medio de la saturación del anillo bencénico, da como producto hexahidrodibenzotiofeno que posteriormente por la hidrogenólisis del átomo de azufre produce ciclohexilbenzeno como se ve en la figura 8. La hidrogenación y la hidrogenólisis pueden ocurrir sobre diferentes sitios activos.

### **2.2.2.- Compuestos de azufre y su reactividad.**

Los compuestos organosulfurados han sido investigados extensivamente. Desde el estudio de tioles, sulfuros, tiofenos, alquiltiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. Conforme el peso molecular, la cantidad de anillos aromáticos y de los alquilsustituyentes se incrementa, la reactividad va en sentido inverso, esto es, disminuye (figura 9). Las razones a las que se ha atribuido la menor reactividad de los compuestos alquilsustituidos es el impedimento estérico de los grupos alquilo en posiciones cercanas al átomo de azufre, de manera que impiden su interacción con los sitios activos y, por tanto, volviéndolos menos reactivos. En este sentido es evidente que el tiofeno es, dentro de los compuestos tiofénicos, el más fácil de desulfurar, seguido por el benzotiofeno, dibenzotiofeno y los alquildibenzotiofenos que son los que muestran la más baja reactividad en esta reacción.



**FIGURA 9.** Efecto de los anillos aromáticos y del alquilsustituyente sobre la reactividad en HDS.

### 2.3.- Cobalto, molibdeno y promotores en hidrotratamiento

El sistema catalítico que se ha usado en mayor proporción en los procesos de Hidrotratamiento, está compuesto por elementos del grupo VIII y un elemento



del grupo VI de la tabla periódica, dispersos sobre un soporte de alta área superficial específica. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación.

Los catalizadores para Hidrotratamiento están típicamente compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos químicamente con Co o Ni y soportados en  $\gamma$ -alúmina, y a veces mezclada con sílice. Tanto el Mo como el W en su estado sulfuro son activos en la reacción de HDS, mientras que Co y Ni también en su estado sulfuro presentan actividad en la misma reacción solo que sus actividades son inferiores a las presentadas por Mo y W. Sin embargo, cuando se combinan en solución con Mo, aumentan la actividad específica de Mo por un factor de 2 a 10. Los catalizadores de CoMo generalmente son más activos para HDS, los de NiMo lo son para HDN y los NiW son especialmente activos para la saturación de aromáticos [1, 21].

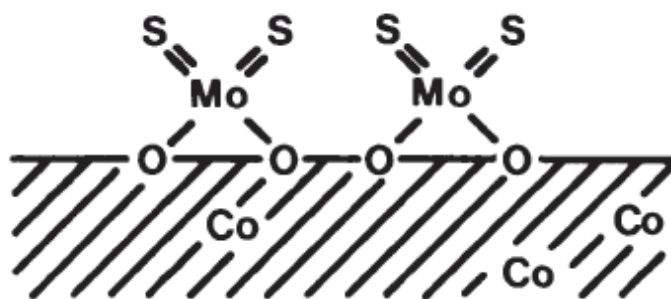
Para obtener el catalizador los óxidos se impregnan con sales conteniendo molibdeno y cobalto o níquel, los cuáles posteriormente se calcinan para formar los óxidos, los que a su vez son convertidos en sulfuros, ya sea mediante una pre-sulfuración fuera o dentro del mismo reactor, con el azufre presente en la carga. Las cantidades típicas de óxidos presentes en el catalizador varían del orden de 10-20% en peso de Mo y de 2-6% en peso de Co o Ni, K, P, B u otros promotores se pueden añadir para disminuir la acidez del catalizador. Se sabe que, al añadir P, aumenta la actividad de los catalizadores Ni-Mo en HDN [22].

#### **2.4.- Modelos de HDS.**

A lo largo de los años de investigación en el tema de la hidrodeshulfuración se han propuesto gran cantidad de modelos, pero las más importantes en su momento y en los que se han basado gran cantidad de discusiones han sido los siguientes: modelo de monocapa, modelo de intercalado y el modelo de contacto sinérgico.

### 2.4.1.- Monocapa

El primer modelo propuesto sobre los catalizadores de HDS fue el propuesto por Schuit y colaboradores para el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23]. En este modelo se asumía que el molibdeno se encontraba enlazado a la superficie de la alúmina formando una monocapa. Se creía que el Mo se encontraba unido a la superficie de la alúmina por medio de la interacción con los grupos OH superficiales. Además, se pensaba que el Co se encontraba presente en posición tetraédrica en sustitución de los cationes de aluminio trivalentes Al<sup>3+</sup> cercanos a la superficie y que su efecto promocional se debía a que este proporcionaba una estabilidad a la monocapa de Mo por encontrarse substituyendo a los cationes de aluminio adyacentes a la monocapa. En este modelo se sugería que los iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) sustituían al ion oxígeno (O<sup>2-</sup>) por medio de la sulfuración y que debido al tamaño mayor del ion sulfuro, este solo podía reemplazar un átomo de azufre por dos de oxígeno (Figura 10).

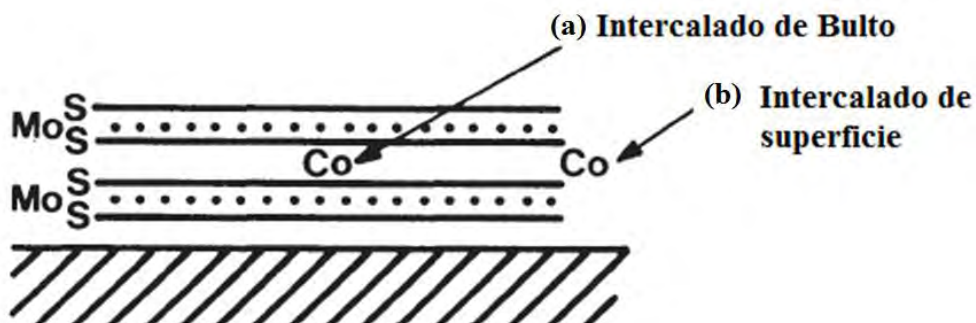


**FIGURA 10.** Modelo de monocapa propuesto por *Schuit et al.* [23].

### 2.4.2.- Intercalado

Este modelo desarrollado por *Voorhoeve* y *Stuiver* [24, 25] asumía al MoS<sub>2</sub> como laminillas en las cuales el Mo se encontraba entre medio de otras dos laminillas de azufre empaquetadas hexagonalmente. Se creía que el promotor Co o Ni se encontraban en intercalación octaédrica en medio del espacio entre las capas de MoS<sub>2</sub> que están unidas por fuerzas de van der Waals. Más tarde *Farragher* y *Cossee* [26] modificaron este modelo pues notaron que el modelo de

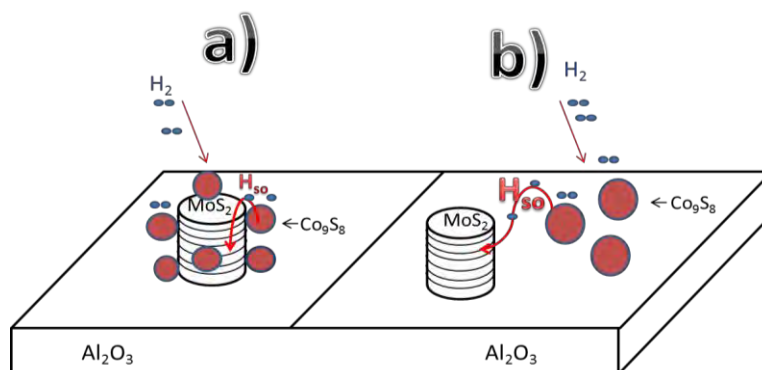
intercalación de Co o Ni entre láminas de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> no era energéticamente posible y modificaron el modelo proponiendo que la ubicación del metal promotor se restringía a los borde del cristal de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> proponiendo el modelo como de pseudointercalación. (Figura 11).



**FIGURA 11.** Modelos de intercalado propuesto por (a) *Voorhoeve et al.* [24, 25] y pseudointercalado propuesto por (b) *Farragher et al.* (b) [26].

### 2.4.3.- Contacto sinérgico y spillover

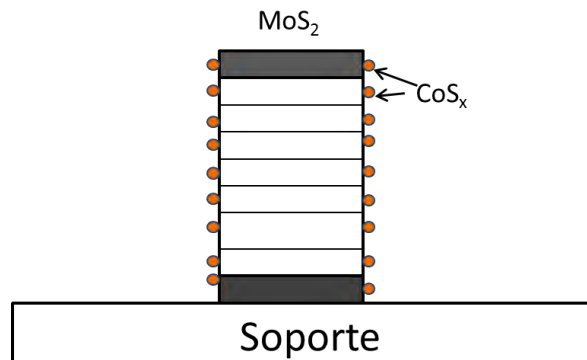
El modelo de contacto sinérgico fue propuesto por *Delmon* y colaboradores [27, 28], en él proponían que existía un apoyo o sinergia en la reacción de HDS en los sulfuros de Molibdeno y sulfuro de cobalto sin que hubiera necesidad de la formación de una nueva fase entre estos sulfuros.



**FIGURA 12.** Modelo de sinergismo de contacto, a) y de sinergismo de control remoto, b).

#### 2.4.4.- Modelo Co-Mo-S

Primeramente, *Ratnasamy* y colaboradores propusieron que el Co como promotor podría estar localizado en las orillas o bordes del cristal de  $\text{MoS}_2$  [29]. *Topsøe* y colaboradores fueron quienes por medio de técnicas experimentales de análisis IR y espectroscopia de emisión Mossbauer demostraron que existía una fase mixta compuesta por sulfuro de cobalto y molibdeno [30]. Ellos mostraron que la alta actividad era relativa a una sola fase denominada CoMoS. Este modelo propone que el promotor cobalto se encuentra monoatómicamente disperso en los bordes u orillas de las laminillas de  $\text{MoS}_2$  como se muestra en la figura 13.



**FIGURA 13.** Modelo CoMoS propuesta por *Topsøe* [30].

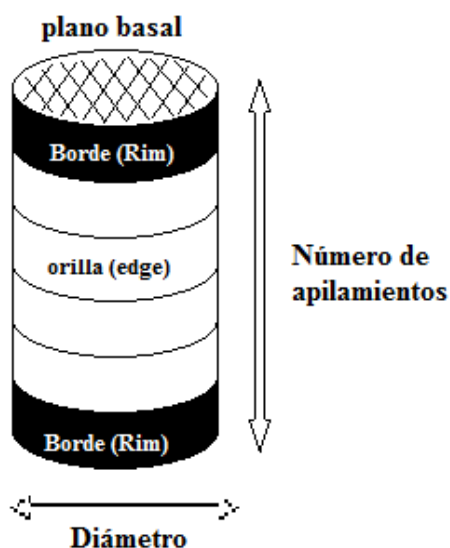
Para este modelo se han propuesto al menos dos tipos de fases  $\text{Co(Ni)MoS}$ . Estas fases dependen en gran medida del grado de interacción que la fase activa tenga con el soporte (este se definió para la interacción con la alúmina) y se nombran como tipo I y tipo II.

Tipo I.- Esta fase no está completamente sulfurada y consiste de monocapas de  $\text{MoS}_2$  en fuerte interacción con el soporte por medio de la interacción de los enlaces Mo-O-Al mismos que retardan la sulfuración de la fase. Su actividad en hidrotratamiento es baja.

Tipo II.- Esta corresponde a partículas apiladas de  $\text{MoS}_2$  que son completamente sulfuradas y su grado de interacción con el soporte es muy débil. Su actividad en hidrotratamiento es bastante alta.

Los dos últimos modelos han sido los que han tomado más relevancia en los últimos años y la mayor parte de las discusiones se han cimentado en las bases que proponen los mismos.

Ahora, es claro que la dispersión juega un papel muy importante en el desempeño de los catalizadores, pero hablar de una dispersión global en catalizadores bimetalicos no sería muy adecuado pues cada uno de los metales tiene su propia dispersión, así, el  $\text{MoS}_2$  tendrá su propia dispersión sobre la superficie del soporte, mientras que el  $\text{CoS}_x$  lo tendrá sobre el soporte y sobre la misma partícula de  $\text{MoS}_2$ ; de esta manera se puede notar que cuando encontramos partículas grandes de  $\text{MoS}_2$  (menos dispersas) sobre la superficie del soporte, también tendremos una menor cantidad de sitios de orilla o “edge”, que cuando tenemos partículas más dispersas; por otro lado, como el promotor de Co o Ni se encuentra con  $\text{MoS}_2$  menos disperso, es claro que tendrá una menor cantidad de sitios de orilla y borde para dispersarse y tener oportunidad de formar la fase  $\text{Co(Ni)MoS}$ .



**FIGURA 14.** Modelo Rim-edge propuesto por *Daage* y *Chianelli* [31].

De acuerdo a lo dicho anteriormente se ha llegado a una serie de conclusiones que se han tomado como base para discutir la actividad de los catalizadores en

HDS. El primer punto de acuerdo es que el plano basal no presenta actividad en hidrotratamiento, por lo tanto, es mejor hablar en términos de la dispersión de la fase promotora en las orillas o bordes de una partícula de  $\text{MoS}_2$ , como lo proponen Daage y Chianelli en su modelo “Rim-edge” [31]. Ellos proponen en su modelo que para partículas de  $\text{MoS}_2$  no soportadas existe una relación del impacto del grado de apilamiento sobre la actividad (figura 14). También proponen que las partículas se componen de apilamientos de capas de  $\text{MoS}_2$  en las que el plano basal, como ya se mencionó, no aporta a la actividad catalítica, mientras que los sitios de borde (rim) superior e inferior adyacentes al plano basal son responsables por la hidrogenación y la hidrodeshidrosulfuración, mientras que los sitios de orilla que se encuentran entre los sitios de borde son responsables solo por la actividad en hidrodeshidrosulfuración. La cantidad relativa de sitios orilla y borde es directamente proporcional al grado de apilamiento de las partículas.

### **3.1.- Catálisis**

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino (aprox. 5000 años antes de cristo), la sigue en edad la aplicación de la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón usando como catalizador las cenizas de la madera que son ricas en óxido de potasio. En 1817 Sir Humphrey Davy reportó que el hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía ácido acético. En 1831, se encuentra la primera patente para la oxidación de  $\text{SO}_2$  catalizada por esponja de platino. En 1834, Faraday señala el envenenamiento de los metales por ciertas impurezas. En 1836, Berzelius agrupó todas esas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares. Es en 1915 cuando inicia la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco descubierto por Haber, el cual es catalizado por Hierro. A partir de los años 1939-1940 de la mano de la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros, el crecimiento de esta industria estuvo muy ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso principalmente en gasolinas. Este catalizador ha ido mejorando con el tiempo y actualmente es el más utilizado en la refinación de petróleo. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación del petróleo el 90% son catalíticos. A partir de los años 70's el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido fuertemente, de manera que se puede considerar en la actualidad a la catálisis como una rama de la ciencia [32]. Cerca del 80 % de todos los químicos producidos en la industria química han estado en contacto con uno o más

catalizadores, casi un 25% de la producción mundial es llevada a cabo con la ayuda de los catalizadores. Además de permitir tener productos como los plásticos, combustibles, alimentos o ropa, los catalizadores han llegado a ser de vital importancia en el control de la contaminación ambiental; por ejemplo, los catalizadores de tres vías implementados para reducir el impacto al medio ambiente, causado por los motores de combustión interna, es un buen ejemplo de esto. Otro buen ejemplo es el hidrotratamiento de los crudos de petróleo para disminuir la emisión de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , que contribuyen a la lluvia ácida.

Podemos dividir, el mercado de los catalizadores en tres grandes grupos: refinación de petróleo (Hidrotratamiento), limpieza ambiental (Catalizadores de tres vías en automóviles) y producción química (polimerización, síntesis gas, oxidación, etc.). En gran parte debido al alto costo (Pt, Pd, Rh) de catalizadores en automóviles dominan en términos de valores de ventas, mientras que en términos de volumen, los catalizadores para refinación dominan el mercado.

### **3.2.- Hidrotratamiento**

El HDT tiene sus orígenes en el trabajo de hidrogenación hecho por *Sabatier* y *Senderens*, quienes en 1897 publicaron su descubrimiento, en el cual mencionaban que los hidrocarburos insaturados podrían ser hidrogenados en fase vapor sobre un catalizador de Níquel [33]. En 1904, *Ipatieff* extendió el rango de reacciones de hidrogenación posibles por la introducción de elevada presión de hidrógeno [33]. En ese momento, debido al progreso en la industria automotriz, se esperaba que implicara un considerable incremento en el consumo de la gasolina. *Bergius* en 1910 en Hanover, Alemania, busco producir gasolina por craqueo de aceites pesados y residuos, así como la conversión de carbón a combustibles líquidos [33]; notó que para remediar la baja calidad de la gasolina insaturada que producía, el hidrógeno que removía mayormente en la forma de metano, durante la operación de craqueo, tenía que ser reemplazado por adición de nuevo hidrógeno. Así, se evitaba la formación de coque y la gasolina era de carácter



saturado. *Bergius* también notó, que el azufre contenido en los aceites, la mayor parte se eliminó como  $H_2S$  [33]. En el proceso de *Bergius* se usó óxido férrico para remover el azufre. Actualmente el óxido férrico y los sulfuros formados en el proceso actúan como catalizadores, aunque la actividad es muy pobre. La primera planta para hidrogenación de lignito se puso en marcha en Leuna, Alemania en 1927. El desarrollo industrial a gran escala de la hidrogenación en Europa, particularmente en Alemania, se debió en su mayor parte a consideraciones militares. La primera instalación de hidrorefinación comercial en los Estados Unidos fue la de Estándar Oil company de Louisiana en Baton Rouge en 1930's [33]. Aunque la hidrogenación ha sido de interés para la industria petrolera durante muchos años, el poco uso comercial de los procesos que consumen hidrógeno se debe a la falta de hidrógeno de bajo costo. Esto cambió en los años 50's con el advenimiento del reformado catalítico, que hace disponible al hidrógeno como subproducto, lo cual incrementó el interés en procesos que pudieran utilizarlo para reformar reservas de petróleo. Como resultado del enorme crecimiento del hidrotratamiento, a inicios del 2001, hubo más de 1600 plantas de hidrotratamiento operando en el mundo con capacidad total de 39 millones de barriles diarios [33]. Aunque el hidrotratamiento está en uso desde principios del siglo XX, estos catalizadores han avanzado enormemente en los últimos años, en mayor parte debido a las fuertes regulaciones ambientales. Indudablemente la investigación científica ha contribuido en gran medida a esta mejora. Debido al enorme progreso en reducir azufre de combustibles, el problema de la lluvia ácida casi se ha resuelto. Los niveles de azufre en gasolinas y diésel fueron disminuidos por un factor de 10 para 2005.

### **3.3.- Zeolitas como soportes en HDT.**

Existe diversidad de soportes catalíticos, dentro de los cuales sobresalen: las alúminas, el carbón activado, la sílice, las tierras diatomáceas. Los últimos soportes desarrollados, que se encuentran en proceso de investigación son, los de tipo zeolita, de gran importancia en la investigación de este trabajo de tesis.

En 1756, el Suizo Alex Frederick Cronsted descubrió la primera zeolita mineral, conocida como estilbitita [34] y el mismo describió a las zeolitas como una clase de aluminosilicatos hidratados. Weigel y Steinhoff comprobaron que las zeolitas poseían propiedades de adsorción selectiva de sustancias. En 1948 Barrer publicó la primera síntesis de una zeolita, con una estructura análoga a la que presenta la Mordenita natural. Luego en la década de los 60, Barrer, seguidamente por laboratorios como los de la compañía Mobil, introdujeron moléculas orgánicas con cationes de amonio cuaternario como el tetrapropilamonio o tetrabutilamonio (TPA y TBA). La originalidad de este trabajo fue usar esas moléculas para que alrededor de ellas se ordenaran los tetraedros de silicio y aluminio cuya porosidad se debe a la estructura de TPA y TBA [35]. Hasta el momento un total de 232 estructuras zeolíticas se encuentran clasificadas, incluyendo tanto zeolitas (aluminosilicatos) como zeotipos, materiales en los que el Al y/o Si están reemplazados total o parcialmente por otros elementos [7]. Sus aplicaciones hacen uso de una o más propiedades químicas que están en función de la estructura cristalina y la composición catiónica. Estas aplicaciones son: adsorción, intercambio de iones, deshidratación e hidratación, tamiz molecular por el tamaño de sus poros y sus cavidades, etc. Su uso en catálisis está cimentado en características como: altas áreas superficiales, capacidad de adsorción y centros activos que se encuentran en la red del material por compensaciones de carga, mismas que promueven gran cantidad de reacciones orgánicas de gran importancia, algunas de ellas dirigidas a los procesos de refinación de petróleo y petroquímica, así como procesos de síntesis de alto valor agregado [6].

En general, los esfuerzos se han dirigido a tres distintos enfoques de síntesis para disminuir las limitaciones de difusión de las zeolitas; a) la síntesis de zeolitas con microporos extra-largos, b) Síntesis de zeolitas en la forma de nanopartículas y c) obtener zeolitas con mesoporosidad intracristalina (definiendo al mesoporo en el rango de los 2 a los 50 nm), generando mesoporos durante la cristalización de la zeolita usando una plantilla o a través del tratamiento postsintético usando un ácido o una base.

a) Después del descubrimiento de VPI-5 (diámetro de poro= 1.2 nm) [36], se han llevado a cabo gran cantidad de esfuerzos para el desarrollo de nuevos materiales zeolíticos teniendo poros extra-largos. Los microporos extra-largos son aperturas compuestas de anillos de más de 12 miembros (12 MR) [37]. Estos materiales se sintetizaron hidrotérmicamente por el uso de agentes generadores de poro en la forma de aminas orgánicas voluminosas (porógenos).

b) En el enfoque de síntesis de zeolitas nanocristalinas, las condiciones de síntesis se deben de controlar adecuadamente para parar la cristalización del material antes de que crezcan cristales muy grandes. La síntesis se debe de llevar a cabo siempre bajo condiciones diluidas, a bajas temperaturas y bajo condiciones de deficiencia de iones  $\text{Na}^+$  usando un agente director de la estructura (ADE) en la forma de Hidróxido.

c) La desaluminación postsintética y/o la desilización de zeolitas presintetizadas se puede usar para generar mesoporosidad intracristalina; este método es útil para producción a gran escala, aunque es difícil la producción uniforme de mesoporos.

En 1992, investigadores de Mobil reportaron la síntesis de una familia de aluminosilicatos mesoporosos ordenados (denotados como M41S) [38, 39]. En un reporte inicial de la síntesis de M41S mesoporosa se emplearon surfactantes de amonio cuaternario con largas cadenas orgánicas tales como el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), las cuales se emplearon como agentes directores de la estructura mesoporosa bajo condiciones básicas, en donde las cargas electrostáticas entre los surfactantes catiónicos ( $\text{S}^+$ ) y los precursores inorgánicos aniónicos ( $\text{I}^-$ ) pueden generar mesoestructura híbrida orgánica/inorgánica. Después, los enfoques de síntesis se han extendido a  $\text{S}^- \text{I}^+$  (surfactantes aniónicos tales como sulfonatos y precursores inorgánicos catiónicos),  $\text{S}^- \text{M}^+ \text{I}^-$  ( $\text{M}^+$ =ion metálico) y  $\text{S}^+ \text{X}^- \text{I}^+$  ( $\text{X}^-$ = contra anión) para sintetizar materiales mesoporosos con varias composiciones [40].

Alrededor del 2001, se tuvo un progreso en la síntesis por plantillas de materiales mesoestructurados altamente estables y ácidos, a través de la incorporación de unidades de construcción secundarias de zeolitas (SBU) en la red mesoporosa, cuyos precursores podrían ser las soluciones de síntesis de zeolitas maduras [41, 42]. Desafortunadamente, no hubo picos de difracción de rayos-X típicos asignados a las zeolitas típicas y estrictamente hablando, estas zeolitas permanecieron amorfas. Desde entonces, una nueva clase de zeolitas estructuradas jerárquicamente o también llamadas zeolitas mesoporosas, se han buscado de manera intensiva, la intención era encontrarlas con mesoporosidad intra o inter-cristalina en adición a su inherente microporosidad zeolítica. Con estas características estructurales los materiales zeolíticos mejoran su transporte de masa, habilidad para hospedar especies a través de la interconexión de mesoporos y microporos, así como su estabilidad y actividad zeolítica. Cuando se empezaron a usar surfactantes como plantillas mesoporosas y pequeñas moléculas orgánicas con amonio para la síntesis de materiales zeolíticos, es cuando se obtuvieron buenos resultados. En los siguientes años, muchas formas de orgánicos e inorgánicos mesoporógenos clasificados como plantillas "duras" o "blandas" se han introducido en este tipo de síntesis. Entre los típicos se incluyen: organosilanos anfifílicos [43], polímeros [44], materiales de carbono [45, 46] y partículas orgánicas/inorgánicas de tamaño nanométrico [47, 48]. Ryoo y colaboradores en 2006, lograron el desarrollo de porosidad jerárquica en un solo paso, ellos, a través de un organosilano especialmente diseñado conteniendo especies de amonio cuaternario que se comportan hidrofílicamente, además de una entidad metoxisilil hidrolizable y una cadena alquílica de diferente longitud que se comporta hidrofóbicamente, lograron la síntesis de una estructura tipo MFI con micro y mesoporosidad [17, 43, 49].

Se ha probado el uso de materiales mesoporosos (MMS) pues han despertado el interés de muchos grupos de investigación por sus grandes poros (2-50 nm) y su alta área superficial. Entre las anteriormente mencionadas se encuentra la SBA, M41S, MSU y HMS que se han probado como portadores de fármacos [50]. Aunado a estos materiales mesoporosos, los recientes logros en la

síntesis de zeolitas con una porosidad dual en el rango de la micro y mesoporosidad están mostrando prometedoras aplicaciones; por ejemplo, se han probado la MCM-41 mesoporosa y la ZSM-5 jerárquica como portadoras de enzimas para biocatálisis [51] mostrando prometedoras características de carga. Se han estudiado las propiedades difusionales de la MCM-41 junto con las características ácidas de la zeolita Y soportando Mo con Ni como promotor, dando muy buenos resultados en la hidrodesulfuración de DBT [52]. Se ha llevado a cabo la desulfuración adsorptiva de Benzotiofeno sobre zeolita jerárquica Beta con buenos resultados [53]. Se han probado las características de accesibilidad y fuerza ácida de nanopartículas [54] y de zeolita jerárquica ZSM-5 [55, 56]; éstas se han probado en la alquilación de Friedel Kraft [57] y el craqueo de n-heptano [58] mostrando muy buenos resultados. La aromatización no oxidativa de metano sobre catalizadores Mo/ZSM-5 [59] y la aromatización de propano sobre zeolitas jerárquicas ZSM-5 dopadas con galio [60], donde ambas reacciones, mostraron muy buen desempeño.

En este sentido, se ha mencionado que la cantidad de sitios ácidos del material zeolítico, puede ayudar a lograr una mejor dispersión de las fase activas [61], mientras que la fuerza ácida del sitio de la estructura zeolítica, ayudaría a depositar fases activas que serían más fácil de reducir, ya que el sitio ácido podría ayudar a crear fases activas que intercambien densidad electrónica con éste, volviéndolas electrodeficientes [62-66].

Vista la gran cantidad de aplicaciones que los materiales zeolíticos con estructura jerárquica han mostrado y están por mostrar, existe una gama muy amplia de posibilidades de aplicación, éstas, han abierto las puertas a una amplia investigación sustentada en sus prometedoras características, por lo tanto, es de gran importancia enfocar nuestros esfuerzos en el estudio de estas.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis es de mayor interés el desarrollo de materiales zeolíticos con estructura jerárquica por medio del uso de materiales surfactantes que ayuden a generar micro y mesoporosidad. Estos materiales servirán como soportes de los metales Co y Mo mismos que se someterán a un

proceso de activación mediante la sulfuración y serán probados en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

El uso de zeolitas jerárquicas permitirá incorporar sus propiedades de acidez y estructura de las zeolitas, a los catalizadores de hidrotratamiento, mejorando las propiedades catalíticas. En particular:

- Influyendo en los resultados de dispersión dada su gran área superficial.
- Promoviendo a los metales activos por medio de su acidez.
- Promoviendo que la selectividad sea diferente a la selectividad intrínseca de las fases activas CoMo.

### **5.1.- Objetivo general**

El objetivo de este trabajo de tesis, fue sintetizar catalizadores de CoMo soportados sobre zeolitas con estructura jerárquica y probarlos en la reacción de HDS de DBT. Se buscó estudiar el impacto de las propiedades texturales y de acidez y correlacionarlas con la morfología de las fases activas y su desempeño en la HDS de DBT. Se estudiaron sus características químicas y físicas, poniendo especial énfasis en sus características texturales para relacionarlas con su desempeño catalítico

### **5. 2.- Objetivos particulares**

- Determinar la influencia del uso de zeolitas jerárquicas en las reacciones de HDS
- Determinar el efecto promotor de las zeolitas jerárquicas en los metales activos.
  - Determinar la estructura de los materiales catalíticos a base de CoMo (óxidos).
  - Determinar la actividad de los catalizadores en las reacciones de HDS de DBT.
  - Determinar la selectividad de los catalizadores en las reacciones de HDS.
  - Determinar la estructura de los sulfuros de los catalizadores de CoMo y su relación con la actividad catalítica.
  - Analizar los resultados arrojados por los análisis de: DRX, BET, SEM, TEM, XPS y TPD de NH<sub>3</sub>.
  - Fincar la relación entre los resultados arrojados por los análisis hechos a los materiales con los resultados catalíticos de HDS.



## **6.1.- Preparación de los soportes (Zeolitas)**

### **6. 1. 1.- Síntesis de MFI con DMOTPAC como mesopógeno (M1).**

Para esta síntesis se siguió el procedimiento propuesto por *R. Ryoo et al* [43, 67] que se describe como sigue: primero se pusieron en agitación 3.7 g del generador del mesoporo **DMOTPAC** (Dimethyloctadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride (72% en metanol Sigma-Aldrich)), 2.66 g del agente director de la estructura (ADE) bromuro de tetrapropilamonio (TPABr 98% Sigma-Aldrich), 0.77 g de NaOH (98% Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 36.3 g de H<sub>2</sub>O desionizada; luego se añadieron 21.46 g de silicato de sodio (solución al 25% en peso de SiO<sub>2</sub>, 10.6% en peso de Na<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), luego se dejaron por 20 min bajo agitación vigorosa para asegurar la mezcla de los reactivos, después se añadió bajo agitación una solución conteniendo 0.48 g de aluminato de sodio (98% Sigma-Aldrich) en 26.6 g de H<sub>2</sub>O gota a gota. Al final se añadieron 26 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% en peso bajo agitación. Hecho todo lo anterior, la solución se puso en un autoclave cerrado herméticamente y sin agitación a una temperatura de 150 °C por 4 días. Pasados este periodo se procedió a abrir el reactor autoclave y filtrar y lavar el material obtenido en la suficiente cantidad de agua desionizada hasta pH neutro, posteriormente se lavó la muestra en metanol en reflujo a una temperatura de 60 °C por 12 h con el objetivo de sacar los grupos silano ocluidos en las cavidades. La muestra lavada y filtrada se secó durante 2 h a 100 °C para luego ser calcinada a 550 °C por 5 h con una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto.

### **6.1.2.- Síntesis de MFI con CTABr y PEG 20000 como mesoporógeno (M2).**

Para la síntesis del material M2 se siguió la metodología usada para la síntesis de M1, pero retirando el uso del mesoporógeno **DMOTPAC** (Dimethyloctadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride (72% en metanol Sigma-Aldrich)) y sustituyéndolo por el uso de 3.123 g de Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr 98% Sigma-Aldrich) y 0.5205 g de Polietilenglicol 20000 (Sigma-Aldrich) como sistema generador del mesoporo, manteniéndose todas las otras relaciones y condiciones iguales que las usadas en la síntesis de M1.

### **6.1.3.- Síntesis de Faujasita Y con DMOTPAC como mesoporógeno (F1).**

Para la síntesis de faujasita “Y” se siguió la metodología propuesta por *Ginter et al.* [68] que se describe como sigue:

Gel semilla:

(1). Para el gel semilla se pusieron 19.95 gr de H<sub>2</sub>O, 4.07 gr de NaOH (98% Silma-Aldrich), 2 gr de aluminato de sodio (98% Sigma-Aldrich) y se agitó en una botella plástica hasta que se disolvió. Luego a esa misma solución se añadieron 22.72 gr de silicato de sodio (solución al 25% en peso de SiO<sub>2</sub>, 10.6% en peso de Na<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) agitando moderadamente por 10 minutos; después de agitar se tapó la botella y se dejó madurar la solución a temperatura ambiente por un día.

(2). Se preparó una segunda solución de la siguiente manera: en una botella plástica se ponen 32.74 g de H<sub>2</sub>O, 0.035 gr de NaOH, 3.27 g de aluminato de sodio, 3 g de DMOTPAC (Dimethyloctadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride (72% en etanol Sigma-Aldrich), y se dejó en agitación hasta que se disolvió todo. Luego se añadieron 35.60 g de silicato de sodio, agitando vigorosamente hasta que el gel se volvió algo suave; luego se añadieron lentamente bajo vigorosa agitación 4.12 g de la solución semilla (1) moviendo el vaso para asegurarnos que el gel se está rompiendo por la agitación (arriba de 20 minutos).

Cristalización:

Esta solución se dejó un periodo de incubación de 24 h a temperatura ambiente (25 °C) para luego llevarla a una temperatura de 100 °C. En un tiempo de 5 h, se observó si el gel se separaba en un sólido conteniendo la zeolita Y, que se precipitaba al fondo y un líquido turbio, si es así, se continuaba calentando hasta que el líquido turbio se aclarase indicando la completa cristalización de la muestra (no más de dos horas).

Cristalizada la muestra se filtró y lavo el material obtenido con la suficiente cantidad de agua desionizada hasta pH neutro. Posteriormente se lavó la muestra en metanol en reflujo a una temperatura de 60 °C por 12 h con el objetivo de sacar los grupos silano ocluidos en las cavidades. La muestra lavada y filtrada se secó por 2 h a 100 °C para luego ser calcinada a 550 grados centígrados por 5 h con una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto.

#### **6.1.4.- Síntesis de Faujasita Y con CTABr y PEG 20000, mesoporógeno (F2)**

Para la síntesis de F2 se siguió la metodología usada para la síntesis de F1, manteniendo las relaciones y condiciones iguales a excepción del paso 2 de la preparación del gel semilla donde se añade el mesoporógeno DMOTPAC (Dimethyloctadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl] ammonium chloride (72% en etanol Sigma-Aldrich), el cual se sustituyó por el uso de 2.20 g de CTABr (98% Sigma-Aldrich) y 0.36 g de PEG 20000 (Sigma-Aldrich) como sistema generador del mesoporo.

### **6.2.- Preparación de los catalizadores.**

#### **6.2.1.- Impregnación de los soportes con Co y Mo.**

La impregnación de los soportes con los metales se llevó a cabo por medio de una impregnación incipiente, a volumen de llenado de poro con Heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}$  (81-83% Sigma-Aldrich) y nitrato de Cobalto  $(\text{Co}(\text{NO})_3)_6$  (98% Sigma-Aldrich) en relación en peso metálico de 13% y 4% respectivamente. Las partículas se estabilizaron en suspensión acuosa por medio del uso de ácido

cítrico (99% Sigma-Aldrich) en relación molar 1:1 con respecto al promotor Cobalto. Todas las muestras se secaron a temperatura ambiente por 12 h y 12 h más a 60 °C; después, las muestras se calcinaron a 450 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto. El volumen de poro de las muestras a impregnar se tomó de las pruebas de adsorción de Nitrógeno previamente realizadas a los soportes.

### **6.2.2.- Activación de los catalizadores**

Para activar los catalizadores se llevó a cabo una sulfuración de los mismos en un reactor pírex en corriente de una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 vol. % H<sub>2</sub>S,) a un flujo de 40 cm<sup>3</sup>/minuto y una temperatura de 400 °C por un tiempo de 1 hora con una rampa ascendente de 10 °C por minuto y una descendente de 6.25 °C/minuto.

### **6.3.- Caracterizaciones.**

#### **6.3.1.- Difracción de Rayos X.**

Con el fin de obtener las características estructurales de las muestras sintetizadas como la estructura cristalina o tamaño promedio de partícula, se llevó a cabo el análisis por Difracción de Rayos-X (DRX) en un difractómetro Philips X-Pert utilizando una radiación de Cu K<sub>α</sub> (λ= 0.154 nm), operando a 40 kV y 30 mA. Las muestras se molieron con anticipación.

#### **6.3.2 Adsorción-desorción de nitrógeno.**

Las propiedades texturales de los soportes y de los precursores catalíticos en la forma de óxidos se determinaron mediante las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno. Estas mediciones se llevaron a cabo a -196 °C en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Previamente, las muestras se desgasificaron bajo flujo de argón a 300 °C por 4 h antes de la adsorción de nitrógeno. Las mediciones de área superficial se llevaron a cabo de acuerdo al método Brunauer–Emmett–Teller (BET) sobre las presiones relativas 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.30 y calculadas por aplicar la ecuación BET en el rango de las presiones relativas 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.30. El diámetro de poro promedio se calculó siguiendo el método Barret–Joyner–

Halenda (BJH) usando la bifurcación en la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. El volumen de poro se obtuvo de la isoterma en la presión parcial P/P<sub>0</sub>= 0.99.

### **6.3.3.- Desorción a temperatura programada (TPD) con NH<sub>3</sub>.**

La fuerza ácida de los precursores catalíticos en su forma oxídica se determinó mediante la medición de la desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) usando un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900. La muestra (0.05 g) se desgasificó previamente en flujo de He a 300 °C por 1 h y después se adsorbió amoníaco haciendo pasar un flujo de 5% NH<sub>3</sub>/He a 100 °C por 1 hora. Después de equilibrar la muestra en flujo de Ar por 30 minutos a 100 °C se calentó con una rampa lineal de 10 °C por minuto desde los 100 °C hasta los 600 °C y la señal del detector de la desorción de amoníaco se recogió.

### **6.3.4. Estudio de las vibraciones de la red por FT-IR.**

Las vibraciones IR en el rango de los 400–1400 cm<sup>-1</sup> se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet 510 FT-IR trabajando a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Se prepararon pastillas como películas diluyendo 2 mg de la muestra correspondiente en 10 mg de KBr a una presión de 7 · 10<sup>3</sup> kg cm<sup>-2</sup>. El espectro se tomó después de 150 barridos usando un espectro de KBr como referencia.

### **6.3.5.- Reducción a temperatura programada (TPR).**

Los experimentos se llevaron cabo en un equipo semiautomático Micromeritics TPD/TPR 2900 conectado a una microcomputadora. Los perfiles de TPR se obtuvieron pasando un flujo de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar de 50 mL/min a través de la muestra. La temperatura se incrementó con una rampa de 15°C por minuto y la cantidad de hidrogeno consumido se determinó con un detector térmico (TCD). El flujo de gas de salida se pasó por una trampa fría antes de su paso por el detector TCD con el objeto de remover el agua.

### **6.3.6. Espectros DRIFTS de amoníaco adsorbido.**

Los espectros DRIFTS de NH<sub>3</sub> adsorbido se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet 510 FTIR, usando una celda Harrick de alta temperatura

HVC-DRP que permite realizar tratamientos *in situ* con diferentes gases por arriba de los 773 K. Los interferogramas se obtuvieron después de 150 barridos usando un espectro de KBr como referencia, para esto, 30 mg de muestra finamente molida se pusieron en la celda y pre-tratados *in situ* en la celda DRIFT bajo flujo de He por 1 h a 300°C. Las muestras se enfriaron en flujo de He y luego se trataron con NH<sub>3</sub> (500 ppm NH<sub>3</sub>-He) a temperatura y presión ambiental pasando una mezcla de NH<sub>3</sub>/He a través de la celda por 30 minutos.

### **6. 3. 7. Espectros DRIFTS de NO adsorbido.**

Los espectros DRIFTS de NO adsorbido se obtuvieron con un espectrómetro Cary 600 series FTIR, usando una celda de alta temperatura Harrick HVC-DRP que permite pretratamientos *in situ* con diferentes gases a temperaturas por arriba de los 773K. Los interferogramas se obtuvieron después de 100 barridos usando un espectro de KBr como referencia. Alrededor de 30 mg de muestra finamente molida se pusieron en la celda y desgasificados en vacío a 400°C por 2 h. Luego las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente y presurizadas a 50 mbar de NO y se estabilizaron por 20 min antes de llevar a cabo el análisis.

### **6.3.8.- Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X (XPS)**

Los espectros de fotoelectrones de rayos-X de los catalizadores sulfurados se tomaron en un espectrómetro ESCALAB 200R, equipado con un analizador hemisférico de electrones, usando una fuente de rayos-X de a Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV,  $1 \text{ eV} = 1.6032 \times 10^{-19} \text{ J}$ ). Para esto, los catalizadores se sulfuraron *ex situ* en flujo de la mezcla H<sub>2</sub>S:H<sub>2</sub> (15 vol. % H<sub>2</sub>S) en un flujo de 40 cm<sup>3</sup>/min a 400 °C por 1 hora. Después de la sulfuración los catalizadores se mantuvieron en hexano con la finalidad de evitar la exposición al aire y luego se transfirieron a la cámara de análisis XPS. Durante la adquisición de los datos, la presión residual se mantuvo debajo de  $7 \times 10^{-9}$  mbar. La energía de amarre, de hoy en adelante BE (del inglés Binding energy) del pico del C 1s en 284.9 eV se tomó como estándar interno de análisis. El error de los valores de BE fue  $\pm 0.1$  eV. Las intensidades de los picos

se estimaron calculando el área bajo la curva de cada pico después de la sustracción del ruido y haciendo el ajuste del pico experimental a una combinación de líneas lorentzianas/gaussianas.

### **6.3.9.- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

Se llevó a cabo el análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión con la finalidad de obtener información respecto a la estructura cristalina, el tamaño promedio de partícula, la distribución de las mismas en el material, los defectos en la microestructura, las fronteras de grano y las diferencias de fase. Estos análisis se llevaron a cabo en un microscopio Jeol JEM-2010 operado a 200 kV. Para este análisis las muestras se molieron finamente, se suspendieron en alcohol isopropílico y se depositaron sobre una rejilla de cobre (400 mesh) recubierta con una película de carbón amorfo.

### **6.4.- Reacción de hidrodeshidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)**

Para las reacciones de desulfuración se usó un reactor por lotes con agitación mecánica Parr 4842 de 500 mL. El mismo está dotado de un agitador mecánico (propela) de cuatro paletas, que es movido por un motor hasta 1200 rpm. La reacción se llevó a cabo a la velocidad de agitación de 700 rpm, a 320 °C y una presión constante de H<sub>2</sub> de 800 psi. Se usaron 100 mL de Hexadecano como fluido solvente de reacción y  $1.73 \times 10^{-3}$  moles de DBT con el fin de asegurar 500 ppm de azufre en la mezcla de reacción. Se usó igual cantidad en peso de Catalizador que la cantidad de DBT usado (0.2263 ±0.0005 gr de catalizador sulfurado). Se tomaron un total de 10 muestras por 5 h.

#### **6.4.1.- Análisis por cromatografía de los productos de reacción.**

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases de Agilent technologies 7890A, el cual está provisto de una columna para cromatografía de alta resolución Agilent J&W HP-5 que contiene (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, con una longitud de 30 m, diámetro de 0.320 mm y un espesor de pared de 0.25 µm. Este mismo cuenta con un detector de ionización de

flama para medir la concentración de productos de reacción (FID, por sus siglas en inglés).



### **7.1.- Difracción de rayos-X**

El análisis por difracción de rayos-X es una de las técnicas más aplicadas en el estudio de materiales cristalinos, ya que por medio de éste se puede lograr la identificación de las fases cristalinas presente en los materiales objeto de estudio.

La figura 15 muestra los patrones de difracción de rayos-X de los soportes M1, M2, F1 y F2 calcinados a 550 °C. El difractograma presenta la estructura de un material altamente cristalino. Por un lado, la muestra M1 presenta las señales correspondientes a una estructura tipo MFI con picos de difracción en los ángulos  $2\theta$ : 7.9, 8.81 y 23.1 correspondientes a las reflexiones más intensas de los planos (101), (020) y (051) (ICDD No. 44-0003).

Los patrones de difracción de la muestra M2 muestra que el cambio en el mesoporógeno DMOTPA (usado en la síntesis de la muestra M1) por CTAB y PEG20000 que se usó en la síntesis de M2, aunado al cambio en el pH, trajo cambios a la estructura zeolítica. Los resultados muestran que esta síntesis se desplazó del objetivo planteado que era obtener la estructura MFI a una mezcla de fases de Mordenita y MFI. Las señales para la muestra M2 aparecen en ángulos  $2\theta$ : 9.60, 19.68, 22.38 and 25.77° y corresponden a los planos de difracción (200), (400), (150) y (202) de la estructura Mordenita (ICDD No. 49-0924). Otras señales en  $2\theta$ : 7.9, 8.81 and 23.1° corresponde a las reflexiones (101), (020) and (051) de una estructura MFI (ICDD No. 44-0003) como en la muestra M1.

Se realizó un análisis semi-cuantitativo por medio del uso del software “match” (Crystal impact) que toma como referencia las relaciones de intensidades de ambas estructuras zeolíticas indicando que la Mordenita es la que se encuentra en mayor proporción. Estos resultados pueden ser consecuencia de la fuerza

alcalina aportada por el cambio en la cantidad de NaOH añadida en el presente estudio, de manera similar a como *Shiralkar* y colaboradores [69] hicieron evidente. En su caso la coexistencia de estas dos fases además de  $\alpha$ -cuarzo en el mismo material dependió básicamente de la relación Si/Al, la concentración de sales y la basicidad de la solución de síntesis. En nuestro caso, trabajando en concentraciones similares a las utilizadas por *Shiralkar* para la síntesis de la muestra M2 se obtuvo MFI y Mordenita como fases mezcladas en el mismo material mostrando que una concentración de NaOH mayor indujo la aparición en la muestra de la fase Mordenita. Otro parámetro importante que influye en la estructura del producto cristalino final es la relación Na/Si pues ha sido mostrado que el proceso de transformación de MFI y Mordenita puede ser controlado al cambiar la relación promedio de la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  en la solución de síntesis. En su trabajo *Huang et al.* [70] mostraron que por arriba de una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0.18 se empezaba a obtener una mezcla de fases de Mordenita y MFI, mientras que por debajo de dicha relación solo se obtenía la estructura MFI. Un dato relevante es que por arriba de la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0.22, los materiales empezaban a tomar la morfología de barras. Aunque en nuestros materiales, dicha relación ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.61$ ) estuvo muy por encima de la presentada en el trabajo de *Huang et al.*. También es cierto que en nuestros resultados, M2 parece estar mayormente formado por Mordenita y que la morfología presentada fue de barras creciendo apelmazadas. La propuesta que se hace es que este fenómeno sucede por la presencia en ambos materiales de la unidad básica de construcción *mor* que aparece en ambas estructuras (Mordenita y MFI). Podemos suponer que en un primer paso el ion  $\text{Na}^+$  se rodeó de agua llenando su esfera de hidratación, luego el agua se reemplazó por unidades primarias de construcción (tetraedros) de Si formando con esto una unidad *mor*. Esto también podría aplicar para la conversión interzeolítica observada por *Sano* y colaboradores en la conversión de la estructura MFI a la estructura Beta, donde la unidad de construcción básica análoga es la unidad *mor* [71].

**FIGURA 15.** Patrón de difracción de rayos-X de los soportes calcinados a 550 °C. Muestra M1 (Donde las reflexiones MFI  $\blacklozenge$ ), M2 (Donde las reflexiones MFI son  $\blacklozenge$  y las reflexiones de la Mordenita son  $\diamond$ ), F1 y F2.

Por otro lado, es sabido que la alcalinidad de la solución y la temperatura son dos parámetros muy importantes cuando usamos surfactantes en la solución de síntesis y más cuando se trata de controlarlos en estado micelar; ambas variables pueden romper fácilmente la micela alejándonos del objetivo deseado. También es sabido que el CTAB como mesoporógeno en la síntesis de materiales mesoestructurados es usado bajo condiciones de síntesis relativamente suaves, es así que para la síntesis del material mesoestructurado MCM-41, las temperaturas generalmente rondan los 100 °C o menos [72, 73], aunque los primeros reportes de *Kresge et al* son de 150 °C [39]. También existen algunos

reportes de la síntesis de estos materiales a temperaturas como 180 °C [74]. La razón para la obtención de un material zeolítico en lugar de uno mesoestructurado como consecuencia del rompimiento de la micela es que el surfactante como entidad simple puede trabajar como un agente director de estructura en lugar de trabajar como mesoporógeno. En este sentido es obvio suponer que bajo las condiciones usadas en la síntesis del material M2, haya sido difícil mantener un control sobre las micelas que se pudieran haber llegado a formar bajo las condiciones de alcalinidad en el gel formado en etapas tempranas mismas que posiblemente hayan sido destruidas por efecto de la temperatura (150°C) en la cristalización bajo condiciones hidrotermales.

Por consiguiente, variando la temperatura se pueden obtener materiales mesoporos y microporosos; a bajas temperaturas es posible obtener materiales mesoporosos, mientras que, por arriba de los 150 °C, estructuras zeolíticas incluyendo la Mordenita pueden crecer y se ha mostrado que bajo ciertas condiciones específicas como la concentración del ion TPA<sup>+</sup> y SiO<sub>2</sub> se puede propiciar la cristalización de las fases Mordenita, MFI y Analcima coexistiendo en el mismo material al mismo tiempo [75, 76].

Las muestras F1 y F2 muestran señales características asignadas a la estructura de la Faujasita “Y”. Estas se encuentran en los ángulos 2θ: 6.15, 15.6 and 23.5° correspondientes a los planos de difracción (111), (331) and (533) de una estructura tipo Faujasita “Y” (ICDD 38 0238). Las diferencias de intensidad presentadas por los patrones de difracción sugieren que el tipo de mesoporógeno usado tuvo un impacto sobre el crecimiento de la estructura faujasita y que este fue propiciado por una adsorción preferencial sobre algunas facetas del cristal provocando una ligera inhibición de su crecimiento sobre las mismas. Un incremento en la amplitud del pico de difracción indica que el tamaño del dominio cristalino decrece con la mesoporosidad, como sugieren *Cho et al.* [77]. Entre la muestra F1 y F2 vemos que el plano cristalino que disminuyó fue el (111), mismo que es altamente sensible a las condiciones de los canales de la estructura. Es un hecho conocido que en estructuras zeolíticas, los primeros picos de difracción son

altamente sensibles a las condiciones en las que se encuentren los poros y canales ya que son los que pasan y dividen los canales y poros volviéndolos sensibles a cualquier obstrucción u oclusión dentro de los mismos. La localización de cationes en posiciones de intercambio o moléculas orgánicas en los canales zeolíticos, causaran interferencia o desorden dependiendo en gran medida si estas se encuentran en posiciones ordenadas dentro de la red, ya sea intersecciones de canales o sitios que no afecten las operaciones de simetría de la estructura [78].

**FIGURA 16.** Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores. Muestras M1CoMo (donde las reflexiones de ZSM-5 son  $\blacklozenge$ ), M2CoMo (donde las reflexiones de ZSM-5 son  $\blacklozenge$  y las reflexiones de la Mordenita son  $\blacklozenge$ ), F1CoMo y F2CoMo.

La disminución del pico (111) puede ser consecuencia de lo dicho con anterioridad, o sea la obstrucción de los canales, por causa de la oclusión de algún contaminante o reactivo usado causando el taponamiento de los canales y creando interferencia destructiva en las señales de difracción.

Los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores se muestran en la figura 16. Estos muestran una intensidad menor a la presentada por los soportes, lo cual es evidencia de una menor cristalinidad. Además, sugieren que los metales se encuentran bien dispersos y diluidos en la estructura cristalina de la zeolita. Se ha reportado que la inclusión de fases activas decreta la cristalinidad de los soportes [79, 80].

No se observa una evidencia clara de las fases correspondientes a óxido de molibdeno o a las de óxido de cobalto que aparecen normalmente en  $2\theta$ :  $23.3^\circ$  and  $27.3^\circ$ . Solo se puede notar una señal muy amplia en las muestras F1 y F2 en la región  $2\theta = 20 - 30^\circ$ , pero es virtualmente imposible distinguir alguna fase en particular de estos óxidos. Estos resultados indican que las partículas de óxido presentan una buena dispersión y/o que los pequeños tamaños de partícula limitan el análisis (4 nm) [81]. A lo anteriormente mencionado se puede añadir, que las señales más intensas de las fases de óxido de molibdeno y óxido de cobalto aparecen debajo de las señales de las estructuras zeolíticas y que debido a su pequeño tamaño, quedaron interpretadas como señal de ruido.

## 7.2 Propiedades texturales Adsorción- desorción de $N_2$

Las propiedades texturales de los soportes antes de impregnación y los catalizadores en la forma de óxidos, área superficial BET, diámetro de poro promedio, volumen total de poro y microporo se encuentran listados en la tabla 1. Las soportes M1 y M2 mostraron un área superficial de alrededor de  $390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mientras que F1 y F2 presentan áreas superficiales de alrededor de  $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Estos fueron valores más altos que los reportados para MFI y Faujasita Y reportados por *Ismagilov* [82]. Los valores de volumen de microporo se encuentran cercanos a los valores reportados para estas estructuras zeolíticas,  $\text{MFI} \approx 0.09$ ,

Mordenita  $\approx 0.14$  y Fau  $\approx 0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [82, 83]. Por tanto, el incremento de los valores de área superficial y volumen de poro para los soportes en relación a los ya reportados se puede atribuir a la formación de los mesoporos en los materiales del presente estudio.

**Tabla 1.** Características texturales de los materiales soporte y catalizadores en estado óxido.

Muestra	SBET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{Cm}^3\text{g}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	$V_{mp}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Dp (nm)
M1	392	0.35	0.091	4.4
M2	389	0.29	0.16	3.8
F1	534	0.36	0.22	4.8
F2	503	0.3	0.22	3.8
M1CoMo	244	0.20	0.07	3.8
M2CoMo	151	0.12	0.06	3.8
F1CoMo	199	0.16	0.06	4.8
F2CoMo	150	0.1	0.05	3.8

El volumen total de poro ( $V_p$ ) en M1, M2 y F1, tienen una importante contribución de la mesoestructura y se presenta en menor cantidad en la muestra F2. Probablemente para F2 el mesoporógeno estuvo presente en menor cantidad que la necesaria para general la mesoestructura o no fue el mejor para este material. En su trabajo *Ryoo et al.* proponen que las zeolitas cristalinas que poseen tanto micro y mesoporosidad son difíciles de obtener por medio del uso de surfactantes orgánicos y plantillas moleculares ordinarias pues se puede dar una separación de fases en las que el surfactante puede resultar expulsado de los dominios del aluminosilicato durante el proceso de cristalización de la zeolita, haciendo con esto que sea difícil el obtener una zeolita mesoporosa [43]. Bajo la idea anterior, puede sugerirse que para la muestra F2 podría haber sucedido que las micelas de CTAB hayan sido expulsadas de los dominios de cristalización del silicoaluminato y por tanto no hayan podido participar en la formación de los

mesoporos en el sistema. La elección de un buen mesoporógeno es primordial para la obtención de materiales mesoestructurados. En la síntesis de M1 y F1 donde se utilizó un mesoporógeno con un grupo funcional silano altamente reactivo en la estructura del surfactante, dio como resultado materiales con muy buenas características texturales, pues dicho grupo funcional se ancló en las paredes del material zeolítico; en cambio en F2, la falta del mismo en la estructura del surfactante puede haber propiciado una nula interacción del mismo con la estructura del material zeolítico bajo las relaciones estequiométricas establecidas para la síntesis del mismo y por ende, su expulsión de los dominios del aluminosilicato durante la síntesis de la zeolita.

**FIGURA 17.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de materiales soportes.



Esta característica de tener los dos sistemas de poro micro y mesoporo en el mismo material podría ser algo muy benéfico para llevar a cabo una mejor difusión a través del catalizador, por ejemplo, la difusión del H<sub>2</sub> desde los microporos a alguna fase que sea activa dentro del mesoporo.

Después de la impregnación y la calcinación de los materiales en estado óxido, estos muestran un claro decremento de algunas características texturales tales como el área superficial y el volumen de poro comparado a los soportes; esto es una consecuencia de la presencia de metal dentro o en la entrada, de las cavidades microporosas y mesoporosas.

Como se puede ver en la figura 17, todas las muestras arrojaron adsorción de N<sub>2</sub> a bajas presiones parciales producto de la alta energía de adsorción de los microporos, siendo esta característica, la más sobresaliente de los materiales microporosos. De acuerdo con la figura 17, el orden del volumen de microporo es de la manera siguiente: F1 > F2 > M2 > M1

El análisis por medio de las isotermas de adsorción-desorción mostró isotermas de tipo IV para M1 y F1 características de materiales mesoporosos. Estos soportes, además, mostraron mesoporosidad de una manera clara. Esta se vuelve evidente debido al ensanchamiento de las isotermas en el rango  $P / P_0 = 0.45-0.65$ . Este ensanchamiento se debió a la condensación capilar dentro de los mesoporos abiertos. La forma de las isotermas mostradas por los materiales, aunque son características de materiales mesoporosos, presentaron diferencias entre sí; por un lado las muestras M1 y F1 mostraron isotermas con curvas de adsorción y desorción casi paralelas entre sí en el rango de los mesoporos, mostrando con esto que se trata de materiales que poseen mesoporos en una distribución estrecha. Por otro lado las muestras F2 y M2 presentan isotermas para materiales apilados con mesoporos en forma de rendija, indicando para M2 que el cambio del agente usado como mesoporógeno trajo cambios en la morfología del mismo. La condensación capilar en esta muestra arrojó una

distribución más amplia de mesoporos en el rango de presiones relativas  $P / P_0 = 0.45-0.95$  comparado a los materiales M1 y F1. Estos soportes tienen el mismo volumen de poro total pero diferente volumen de microporo y mesoporo derivado por supuesto de la diferencia en estructura zeolítica de la que se trate (MFI y Faujasita Y).

**FIGURA 18.** Distribución de tamaños de poro de los materiales soporte.

La distribución de tamaños de poro de los soportes presentados en la figura 18 muestra una distribución similar de diámetros de mesoporo en el rango de 3.8-4.4 nm para todas las muestras. La diferencia entre los materiales es el volumen de adsorción, siendo más alto para M1 y F1 cuando el mesoporógeno DMOTPA

se usó. El soporte M2 además del sistema de mesoporos en el rango de los 4-5 nm también muestra una amplia señal entre los 10 y 60 nm. El soporte F2 mostró una distribución amplia y pobre de mesoporos con bajo volumen de adsorción en el rango de los 10 a los 20 nm.

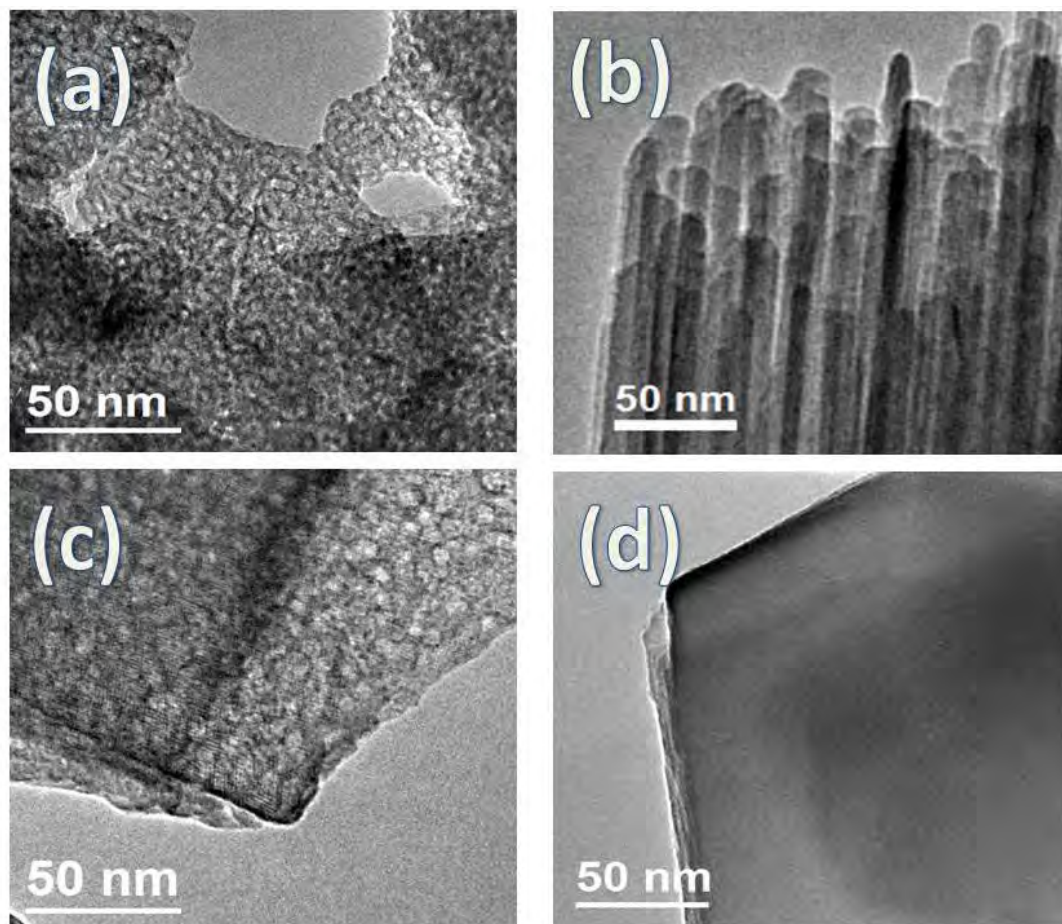
### **7.3.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

La obtención de información por medio del análisis de micrografías de transmisión de electrones no es una tarea trivial, la obtención de micrografías implica un protocolo establecido de bajas dosis de energía, pasando del análisis en el modo de difracción al modo de campo brillante al momento que se encuentre una zona o partícula de interés orientada en la dirección deseada. Esto con el fin de no dañar la estructura, ya que ésta, por el hecho de contener moléculas de agua dentro de sus cavidades se convierte en un material inestable al momento de irradiarla con un haz de electrones de alta energía. Dependiendo del voltaje de aceleración del haz de electrones este puede causar serios daños a la microestructura como por ejemplo en altos voltajes de incidencia el desplazamiento de átomos de la red cristalina, mientras que a bajos voltajes de aceleración puede causar radiólisis o rompimiento de enlaces [84].

Micrografías de TEM características de los soportes se presentan en la figura 19. En las micrografías de las muestras donde se usó el mesoporógeno DMOTPAc (M1 y F1) fue evidente que se creó una mesoestructura como consecuencia del ensamble supramolecular del DMOTPAc en la forma de micelas, formando poros en el rango del mesoporo en el material final; dichos mesoporos observados están en el rango de los 3.8 a los 4 nm, de acuerdo a los datos de adsorción-desorción de Nitrógeno mostrados en la tabla 1. Para las muestras sintetizadas con CTAB y PEG 20000, los resultados fueron diferentes.

Por un lado, la muestra F2 no muestra mesoporos aparentes en las micrografías como sí los mostraron M1 y F1, esto también se encuentra de acuerdo con la más baja adsorción de F2 mostrada en la isoterma de adsorción-

desorción de  $N_2$ . Por otro lado, la muestra M2 presenta un agregado de nanobarras sin presencia de mesoporos (huecos) visibles en las micrografías. Aun con esto, el análisis de adsorción-desorción de  $N_2$  muestra adsorción en el rango del mesoporo, mostrando con esto, que se trata de un material mesoestructurado. Podemos suponer que la mesoporosidad, fue una consecuencia directa del crecimiento del cristal y que los espacios vacíos entre el apilamiento de las nanobarras formaron cavidades mesoporosas. Lo anterior estaría en concordancia con los datos de adsorción de  $N_2$ , ya que las isothermas de adsorción-desorción mostraron que este se trata de un material mesoporoso. Los mesoporos mostrados por M2 fueron diferentes de los de M1 y F1, convirtiendo con esto al soporte M2 en un material de interés en este trabajo.

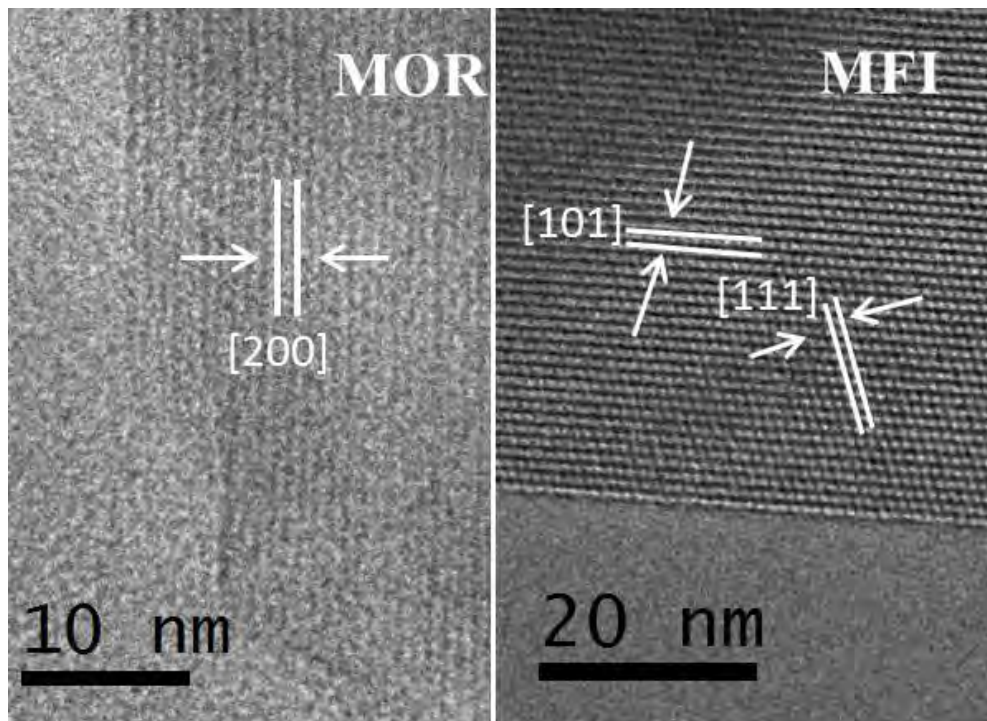


**FIGURA 19.** Micrografías TEM de los materiales soporte. (a) M1, (b) M2, (c) F1, (d) F2.

La formación de Mordenita como nanobarras (figura 19b) es una de las más reportadas para esta estructura y se puede relacionar con la cinética de formación de la estructura zeolítica, que es propiciada por la supersaturación de la solución con silicatos. Esta supersaturación puede ser alcanzada por la preparación de una solución concentrada de iones silicato en una etapa temprana de la síntesis o al aumento del agente mineralizante en la solución, que puede disolver las especies de polisilicato condensadas a baja alcalinidad. Esta disolución puede proporcionar una alta concentración de iones silicato a los núcleos de la estructura en formación, aumentando con esto la velocidad de adsorción de los mismos sobre las facetas en crecimiento.

Este fenómeno ya ha sido discutido por *Fajula et al.*, quienes aseguran que el aumento de la alcalinidad en el licor de preparación del material zeolítico incrementa también la concentración de anillos de cinco miembros (SBU 5-1) implicados en la formación de estructuras tipo MFI y de Mordenita. Estos anillos de cinco miembros se adhieren a la cara (001) de la estructura Mordenita que crece paralela al eje c de la celda unidad de la Mordenita, generando por medio de esta adsorción selectiva el crecimiento del cristal en esa dirección. Se deja en claro con esto que el crecimiento preferencial de facetas con poros más grande abiertos (001) por encima de otras caras como la (010) y (110) de la estructura se puede deber a la alcalinidad de la solución [85].

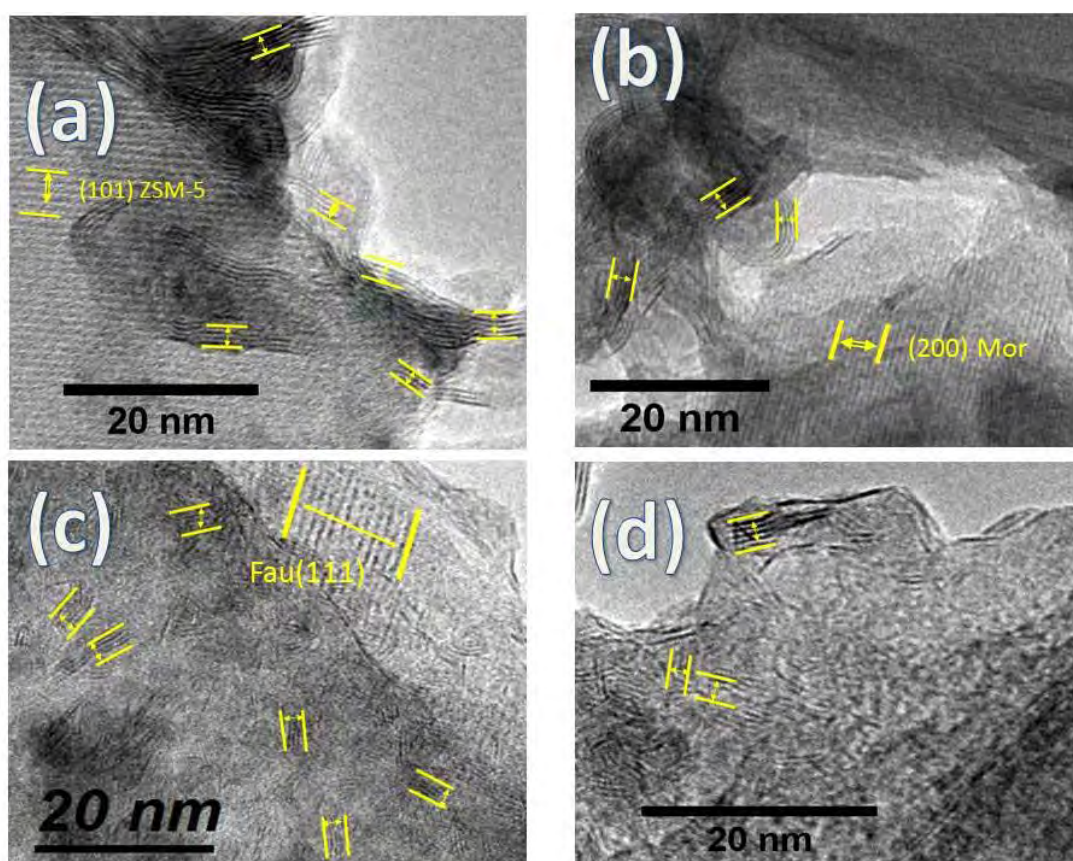
Para el crecimiento en la forma de nanobarras de otros materiales existe otra explicación que no se contrapone con la expuesta con anterioridad. Para algunos metales y sulfuros de metales se ha usado CTAB como molécula de adsorción preferencial. Dicha molécula se adsorbe sobre ciertas caras del cristal que son las de mayor densidad electrónica limitando, esto limita su crecimiento en la dirección perpendicular a la cara sobre la que se está adsorbiendo el surfactante. Con base en lo dicho con anterioridad, el crecimiento del material M2 se puede explicar por una adsorción preferencial del CTAB sobre las caras del cristal donde la densidad electrónica sea la más alta como ya lo propusieron *Bakshi et al.* y *Zao et al.* Para el crecimiento o preferencial de PbS [86, 87].



**FIGURA 20.** Micrografías TEM s de la muestra M2 mostrando las fases y los planos cristalográficos. (a) barras de Mordenita y (b) cristal ZSM-5.

En este contexto se sugiere que el material (M2) creció en la dirección [001], porque el surfactante CTAB se adsorbió sobre la cara perpendicular (002). Por lo tanto, tenemos barras creciendo en la dirección del eje c de un sistema ortorrómbico centrado en las bases de acuerdo con *Tang et al.* [88]. La nanoestructura de la muestra M2 puede ser vista en la figura 20 donde se muestran dos imágenes con los planos de red. La figura 20a muestra la interface entre dos nanobarras paralelos de Mordenita compartiendo planos con distancia interplanar  $d=0.89$  nm, similar a la distancia interplanar de los planos (200) de la zeolita Mordenita que presenta distancia interplanar  $d=0.9$  nm (ICDD 49-0924). La figura 3b muestra un cristal de ZSM-5 (MFI) presente en la muestra M2 con distancia interplanar de los planos de difracción (111) y (101) de la estructura ortorrómbico ZSM-5. Estos resultados concuerdan con los resultados arrojados por difracción de rayos-X en los que se muestra la presencia de ambos tipos de estructuras zeolíticas en la muestra M2.

Las micrografías TEM de los catalizadores recién sulfurados se muestran en la figura 21. Los planos de red identificados en la imagen representan los planos de difracción de las zeolitas y de los metales sulfurados en los catalizadores. Los catalizadores M1CoMo y M2CoMo mostraron los planos (101) y (200) característicos de los planos de red de las estructuras ZSM-5 y Mordenita, respectivamente. Esto indica que el material preservó su estructura después de la impregnación-calcinación-sulfuración de la fase metálica como ya se observó en el análisis de difracción de rayos-X. Las características morfológicas mostraron que se trata de láminas apiladas para M1CoMo, F1CoMo y F2CoMo, mientras que para M2CoMo se mostró como aglomerados de barras.



**FIGURA 21.** Micrografías TEM de los catalizadores sulfurados. (a) M1CoMo, (b) M2CoMo, (c) F1CoMo, (d) F2CoMo.

Los metales sulfurados se encuentran distribuidos homogéneamente sobre la superficie del catalizador. Estos se muestran como franjas con tamaños de

partículas de acuerdo al soporte zeolítico. Para los catalizadores M1CoMo y F1CoMo los sulfuros de los metales están presentes en los mesoporos y en los bordes de las zeolitas, mientras que en M2CoMo se muestra que el metal sulfurado se encuentra en los espacios interzeolíticos de los nanobarras siguiendo la forma de estos y finalmente F2CoMo muestra a la fase activa sobre la superficie y bordes del soporte.

La distancia interplanar de las franjas o planos fue  $d=0.61-0.63$  nm, correspondiente a las señales de difracción más intensas de los planos (002) de la fase  $\text{MoS}_2$  (ICDD 01-070-9263).

Las micrografías mostraron apilamiento en multicapas de la fase de sulfuro con tamaños de partícula en el rango de los 4-8 nm para aquellos catalizadores de metales soportados sobre Faujasita Y (F1CoMo y F2CoMo) y en el rango de los 5-10 nm para aquellos que se soportaron sobre ZSM-5 y Mordenita + ZSM-5 como mezcla de fases. La estadística acerca de la distribución de tamaño promedio de lámina se muestra en la tabla 2. El tamaño en longitud fue como sigue: M2CoMo > M1CoMo > F1CoMo > F2CoMo.

Se puede ver en las micrografías presentes en la figura 21 que para las muestras M1CoMo y M2CoMo las laminillas de la fase activa presentaron una morfología de láminas curvas, característica que no estuvo presente en F1CoMo y F2CoMo, pues estos presentan laminillas cortas y rectas. Aún existe cierto debate sobre la génesis de dicha morfología, pues mientras algunos señalan que esta se debe al impacto del carbono residual de los precursores metálicos en la estructura de las mismas [89], otros autores señalan que dicha curvatura se debe a un efecto de confinamiento de dichas laminillas de fase activa dentro de las cavidades de materiales mesoporosos usados como soportes [90]. También se ha sugerido que este fenómeno se debe al proceso térmico usado para calcinar y estabilizar las fases activas, señalando que mientras más alta es la temperatura de calcinación, mayor es la curvatura de las láminas [91]. Sin embargo, *Iwata et al.* sugieren lo contrario [92]. En este mismo sentido se ha sugerido que dicha morfología puede



deberse principalmente al grado de amorfización de la fase activa, mostrando que, a mayor curvatura, mayor amorfización de la misma [93].

Una buena dispersión de las fases activas es crucial para la creación de una gran cantidad de sitios catalíticos activos accesibles. Además, la introducción de promotores como Co y Ni promueve el incremento de vacantes aniónicas en la fase activa, las cuales son activas en la reacción HDS.

La estructura de los sitios activos Co-Mo-S podrían ser de tipo I y tipo II dependiendo de la fuerza de interacción que la fase activa tenga con el soporte. Los sitios tipo I se caracterizan por tener una fuerte interacción de la fase activa con el soporte y una baja actividad catalítica en la reacción de HDS. Por otro lado, los sitios activos tipo II presentan una débil interacción con el soporte y a diferencia de los sitios tipo I, estos presentan una más alta actividad catalítica intrínseca [94].

Un número apropiado de apilamiento de las laminillas y una longitud corta puede ser favorable para la formación de sitios tipo II. En su trabajo, *Pimerzin et al.* han propuesto que un incremento en el contenido de Co en alúmina da un ligero incremento en el número de apilamiento. Esto se puede explicar por el debilitamiento de la interacción entre la fase activa y el soporte [95] formando una mayor cantidad de sitios activos tipo II.

Con esta información y los datos vertidos en la tabla 2 podemos asumir que M1CoMo y M2CoMo presentan una menor interacción de la fase activa con el soporte que aquellos materiales catalíticos que se encuentran soportados sobre Faujasita Y, F1CoMo y F2CoMo. Por lo tanto, los catalizadores M1CoMo y M2CoMo contienen una mayor cantidad de sitios catalíticos tipo II ya que estas muestras mostraron un mayor grado de apilamiento.

La distribución de tamaños de partículas y del número de apilamiento de las laminillas se presenta en la figura 22. En este análisis se puede ver que los catalizadores muestran diferentes distribuciones dependiendo fuertemente del soporte sobre el cual se encuentren. La distribución de tamaños de partícula sobre

la Faujasita Y muestra un tamaño de partícula menor que para los soportes M1 y M2 siendo el catalizador F2CoMo el que presentó la distribución más estrecha. De modo contrario, el catalizador M2CoMo mostró la distribución más amplia y el tamaño de partícula más grande. De igual manera se pudo notar cierto número de laminillas que arrojaron un tamaño proporcional o cercano al tamaño del mesoporo de los soportes en los que se usó DMOTPAc como mesoporógeno. Esto podría estar indicando la ubicación preferencial de la fase activa en los mesoporos. Por otro lado, no podemos obtener información relevante de fase activa en los microporos debido a la restricción de tamaño de los mismos (0.5 a 1.7 nm aproximadamente) y su influencia en la fase activa.

**FIGURA 22.** Estadística del tamaño de partícula (a) y número de apilamiento (b) sobre los catalizadores sulfurados.

Los catalizadores M1CoMo y F1CoMo en los cuales se usó el mesoporógeno DMOTPAc mostraron una distribución que se encuentra muy cercana a los datos arrojados para el tamaño de mesoporo medido por fisisorción, esto es, muestran tener una gran cantidad de partículas que se encuentran en el tamaño del mesoporo. Con base en esto se puede proponer que las fases activas

están creciendo dentro de las cavidades mesoporosas de los materiales mesoestructurados

La distribución del número de apilamientos muestra que los catalizadores F1CoMo y F2CoMo tienen un menor número de apilamiento que los catalizadores M1CoMo y M2CoMo. Además, es notable que el catalizador M2CoMo muestre una distribución de apilamiento más homogénea y amplia lo que se puede atribuir a la amplia distribución de tamaños de poro.

#### **7.4.- Desorción térmica programada de NH<sub>3</sub>**

Los análisis de acidez por medio de TPD se llevaron a cabo por medio de la adsorción de NH<sub>3</sub>. La elección de NH<sub>3</sub> se llevó a cabo debido a que es una molécula de gran fuerza básica y que posee el tamaño molecular adecuado para permitir su difusión a través de los microporos zeolíticos. Es muy conocido que cuando se trata del análisis de los sitios ácidos de materiales zeolíticos con moléculas básicas usadas como prueba, es de gran importancia la selección adecuada de la misma, pues se sabe que las estructuras zeolíticas poseen diferentes sistemas de canales (diferentes tamaños y orientaciones en el espacio) y por lo tanto, permiten o limitan la difusión de moléculas a través de sus microporos dependiendo de su tamaño.

Las limitaciones de difusión al interior de los sitios ácidos de las zeolitas son evitadas por la elección de la molécula prueba con el tamaño más pequeño, como NH<sub>3</sub> que penetra todos los poros, mientras que una molécula prueba más grande como el pirrol que puede acceder a todos los poros de la Faujasita ácida Y (a:7.35 Å, b:7.35 Å, c:7.35 Å), no puede acceder a estructuras con tamaños de poro más pequeños como los que presenta la Ferrierita (a:1.56 Å, b:3.40 Å, c:4.69 Å) o la Mordenita (a:1.57 Å, b:2.95 Å, c:6.45 Å).

Los experimentos de TPD de NH<sub>3</sub> se llevaron a cabo para determinar la acidez de los materiales en el estado óxido con el fin de correlacionar con la

composición elemental de cada muestra, pero sin distinguir el tipo de sitios ácidos de que se trate, Brønsted o Lewis.

**Tabla 2.** Acidez de los soportes y de los catalizadores en estado óxido.

Muestra	Centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )			Centros ácidos totales (mmol NH <sub>3</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Relación Nominal Si/Al
	Débil	Medio	Fuerte		
	100-250 °C	250-450 °C	450-600 °C		
M1	0.04	0.16	0.04	0.25	15
M2	0.28	0.03	0	0.31	15
F1	0.1	0.14	0.1	0.34	2.42
F2	0.32	0.15	0.12	0.59	2.42
CoMo/M1	0.23	0.08	0.04	0.35	15
CoMo/M2	0.22	0.23	0.02	0.47	15
CoMo/F1	0.24	0.17	0.01	0.42	2.42
CoMo/F2	0.27	0.08	0.07	0.41	2.42

La cantidad total de sitios ácidos en el soporte que previamente se obtuvo por el adecuado análisis de los datos en la figura 23 parece estar estrechamente relacionada con la dispersión de los metales activos (Figura 21). Existe evidencia en la tabla 2 de que la cantidad de sitios ácidos totales de los soportes impacta sobre el tamaño de partícula de los metales impregnados. Entre más alta sea la cantidad de sitios ácidos más pequeña es la longitud de la laminilla de la fase activa como ya ha sido sugerido para el uso de zeolita nanobeta soportando Mo promovido por Ni [96]Yao. Los materiales óxido muestran un tamaño de laminilla promedio como sigue: M1CoMo=6.9, M2CoMo=8.9, F1CoMo= 5.3 y F2CoMo= 4.5 nm. De acuerdo a lo anterior, suponemos que la alta concentración de sitios ácidos de este tipo está relacionada con la más alta dispersión de las fases activas y por lo tanto, el tamaño de partícula es menor como otros trabajos sugieren [96-98]. Además, aunado a esto la fuerza ácida de los soportes parece ser otro factor

que juega un papel importante en la dispersión de las fases activas, la fuerza ácida es principalmente controlada por el tipo de cristal especialmente por el tamaño de los microporos y se comporta de la siguiente manera: MOR > MFI > FAU [99, 100].

**FIGURA 23.** Análisis por TPD-NH<sub>3</sub> de los soportes y de los precursores catalíticos, (a) M1, (b) M2, (c) F1, (d) F2, (e) M1CoMo, (f) M2CoMo, (g) F1CoMo, (h) F2CoMo.

Solo el material F2CoMo parece no ajustarse a esta relación de tamaño de partícula con la acidez, esto puede ser consecuencia de una desorción insuficiente propiciada por un bajo flujo de He o al tiempo insuficiente bajo el mismo. En este sentido el NH<sub>3</sub> podría estar adsorbido sobre el catión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> el cual está adsorbido sobre un sitio ácido Brønsted, y por lo tanto esta contribución no provee información acerca de la acidez del material [101]. La zeolita Y tiene una acidez tan débil que el NH<sub>3</sub> se observó a bajas temperaturas traslapándose con la señal

de desorción de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el catión  $\text{NH}_4^+$ . Por otro lado, la disminución e la concentración de los sitios ácidos totales con la impregnación y obtención del catalizador F2Como podría ser consecuencia del posicionamiento de la fase activa en los microporos y mesoporos del soporte recordando que dicho soporte posee las propiedades texturales más pobres entre todos los analizados en el presente estudio. La disminución considerable del volumen de microporo en el catalizador pudo haber causado la obstrucción de los poros de acceso a la molécula prueba  $\text{NH}_3$  a los sitios ácidos.

### **7.5.- Reducción Térmica Programada TPR.**

La reducción térmica programada es una herramienta usada con el fin de obtener información acerca de la temperatura de reducción de los catalizadores en su forma de óxidos. Este análisis nos ayuda a conocer las fases presentes, así como su interacción con el soporte. La figura 24 nos muestra los espectros de TPR. Las mediciones de TPR dan una relación entre la reducibilidad de los catalizadores en forma de óxidos y de la actividad en hidrogenación de los catalizadores sulfurados; una reducibilidad a menores temperaturas es indicativa de una actividad en hidrogenación más alta [102]. La figura 7 nos muestra los espectros TPR de los catalizadores en su forma de óxidos.

De acuerdo a reportes previos las fases del óxido de cobalto se redujeron de la manera siguiente:  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Co}^{2+}$  at  $\approx 270$  °C and  $\text{Co}^{2+}$  to  $\text{Co}^0$  at  $\approx 363$  °C. La reducción del óxido de Molibdeno sucede a mayores temperaturas que a las que se reduce el óxido de cobalto:  $\text{Mo}^{6+}$  to  $\text{Mo}^{4+}$  at 737 °C and  $\text{Mo}^{4+}$  to  $\text{Mo}^0$  at 890 °C, ambos como picos amplios. Usualmente ocurre un corrimiento a bajas temperaturas cuando el óxido de molibdeno es soportado; un pico aparece alrededor de 500 - 550 °C y otro entre 650°C y 750 °C [103]. Cuando Co y Mo se encuentran en el mismo sistema catalítico es posible que se dé una fuerte interacción entre estos y un corrimiento hacia la parte media de la temperatura de reducción de ambas fases. Esto quiere decir que el óxido de molibdeno se recorre hacia bajas temperaturas y el óxido de cobalto hacia altas temperaturas [104]. Algunos autores sugieren que por la adición de óxido de Molibdeno a óxido de

cobalto, la reducción de las especies de óxido de cobalto se inhibe, porque el ion  $\text{Mo}^{6+}$  polariza el enlace Co-O volviéndolo un poco más iónico y por tanto, más difícil de reducir [96].

**FIGURA 24.** Análisis TPR de los catalizadores en la forma de óxidos.

Los perfiles de reducción mostraron un pico importante en el rango de los 500 a los 560 °C, mismo que puede ser asignado a la reducción de algunas especies de molibdeno interactuando con cobalto que se encuentra decorando los bordes de éste, así como a óxido de cobalto. La señal después del pico de reducción principal se encuentra en la región de los 700-800 °C y puede ser consecuencia de partículas con menor interacción con el cobalto que las que dan origen a la señal principal. Adicionalmente, esta señal de menor intensidad puede tener en menor medida algunas contribuciones de la reducción de partículas de óxido de molibdeno. La posición del pico de reducción máximo es como sigue: F2CoMo (552 °C) > F1CoMo (540 °C) > M1CoMo (522 °C) > M2CoMo (508 °C).

Este orden puede ser asociado con la fuerza de interacción de especies óxido con el soporte. Hay una correlación directa con la acidez de los soportes, es así que una fuerza ácida más alta es proporcional a una temperatura más baja de reducción de las especies en el pico más importante, mientras que el “hombro” parece extenderse a temperaturas más altas con la acidez del soporte en una fuerte interacción con este. Así, Mordenita y ZSM-5 que mostraron mayor número de apilamiento y mayor tamaño de laminilla, son también los que presentan una reducción de la señal más intensa a temperaturas bajas. Por otro lado, los picos de reducción de aquellos catalizadores depositados sobre las Faujasitas son también aquellos que mostraron la reducción más importante a mayores temperaturas que las presentadas por los catalizadores impregnados en M1 y M2, mostrando con esto que son más difíciles de reducir; aunque cabe mencionar que no existe suficiente información en la literatura que permita una correlación directa de la fuerza de interacción de las especies de óxido con la acidez. Algunos autores ha propuesto que la fuerza acida de los sitios en zeolitas, pueden modificar las propiedades electrónicas de las partículas depositadas en la superficie. De esta manera, se ha propuesto que para el uso de Pt en zeolitas [63], la fuerza ácida del sitio en el soporte zeolítico modifica las propiedades electrónicas del Pt, volviéndolo “electrodeficiente”. Dicha electrodeficiencia ha sido adscrita a una transferencia electrónica de las pequeñas partículas de Pt a la zeolita, lo que se evidenció experimentalmente por absorción de rayos-X y FTIR de CO adsorbido [65]. Por otro lado, para catalizadores sulfurados los reportes escasean. En este sentido, *Vissenberg et al.* y *Welters et al.* Notaron que la presencia de sitios ácidos mejoraban las propiedades de hidrodesulfuración [66, 105] y dicha ganancia en desempeño no podía explicarse solamente por una mejora de la dispersión. De la misma manera, *Kovacheva et al.* notaron que para Mo y Ni impregnados en ZSM-5 y Faujasita Y, se lograron mejores resultados en reducción de las fases activas con el incremento en la fuerza ácida del sitio en la zeolita [106]. Posiblemente los protones podrían jugar un rol activo en la HDS o por incrementar el carácter electrodeficiente de la fase sulfuro [62, 64]. De esta manera, las temperaturas de reducción de los catalizadores en el presente estudio



parecen ajustarse a lo visto con anterioridad. Es así, que la temperatura de reducción es inversamente proporcional a la fuerza ácida del sitio en la estructura zeolítica. En este sentido, la fuerza ácida varía de la siguiente manera  $M2 > M1 > F1 \approx F2$  (recordando que la fuerza del sitio ácido depende de la estructura zeolítica de la siguiente manera:  $MOR > MFI > FAU$ ), mientras que la temperatura de reducción del pico principal es como sigue:  $M2CoMo < M1CoMo < F1CoMo < F2CoMo$ . Esto nos permite suponer que los sitios ácidos del soporte atraen densidad electrónica de la fase sulfuro impregnada en este, permitiendo una reducción más eficiente de las fases activas.

Por otro lado, las señales de reducción para los catalizadores del presente trabajo se encuentran en una zona media entre las señales de  $MoO_3$  y  $Co_2O_3$  con un pico máximo en:  $M1=522\text{ }^\circ C$ ,  $M2=508\text{ }^\circ C$ ,  $F1=540\text{ }^\circ C$  and  $F2=552\text{ }^\circ C$ . Señales a más altas temperatura podrían resultar de partículas de Mo en coordinación octaédrica las cuales incluyen monocapas altamente dispersadas de  $MoO_3$ , óxidos de Mo que poseen reducción difícil, y algunas fases cristalinas de reducción intermedia de  $MoO_3$  ortorrómbico y  $Al_2(MoO_4)_3$  formado por la interacción de las especies de Mo con el soporte como ya ha sido sugerido [61].

## 7.6.- Especies superficiales por IR.

El análisis IR de las vibraciones de la red de los soportes y catalizadores en la forma de óxidos se tomó en el rango de los  $400$  a los  $1600\text{ cm}^{-1}$ , donde se localizan las vibraciones espectrales de la red zeolítica y esta se puede ver en la figura 25. *Flanigen et al* resumieron algunas observaciones para la mayoría de los materiales zeolíticos y propusieron una asignación general para las señales IR separadas en dos grupos: vibraciones de los enlaces tetraedrales internos y vibraciones de los enlaces externos [107].

Las señales más intensas de los soportes fueron para M1 and M2:  $559$ ,  $801$ ,  $1009$ , y  $1245\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que para los materiales F1 y F2 fueron:  $1189$ ,  $974$ ,  $892$ ,  $778$ ,  $722$ ,  $666$ , y  $586\text{ cm}^{-1}$ . Las señales más intensas en  $1245$ ,  $1257$ ,  $1009$ ,  $1193$ ,  $1189$ ,  $944$  y  $974\text{ cm}^{-1}$  fueron causadas por los estiramientos

asimétricos de los tetraedros internos  $\text{TO}_4$ . Las señales en 722, 801 y 666  $\text{cm}^{-1}$  se debieron a estiramientos simétricos de  $\text{TO}_4$  internos, mientras que la señal en 559  $\text{cm}^{-1}$  muestra información acerca de detalles estructurales, ya que esta señal proporciona información acerca de las unidades de conexión para las cavidades de la red zeolítica, específicamente de las ventanas D5R en la estructura ZSM-5. Lo anterior también aplica para la señal en 586  $\text{cm}^{-1}$  que ofrece información acerca de los dobles anillos o ventanas de conexión. En este caso de la D6R representativa de la estructura Faujasita como ya *Blackwell et al.* propusieron [108]. Ellos encontraron una correlación entre la relación Al/Si y las vibraciones de dobles anillos D6R de la Faujasita. Nuestras muestras tienen una relación Al/Si similar por lo que obtuvimos similares vibraciones a las propuestas por *Blackwell et al.* [108].

**FIGURA 25.** Espectro IR de las vibraciones de la red de los soportes y catalizadores en la forma de óxidos

La introducción de los metales produjo un decremento de la intensidad de las señales de las vibraciones de la red de los soportes y además, genera nuevas señales de absorción en: 950, 895 y 477  $\text{cm}^{-1}$ . Estas vibraciones se deben por lo general a vibraciones de especies en coordinación octaédrica y tetraédrica de Molibdeno, polimolibdatos y a cristales de  $\text{MoO}_3$  [109]. Las vibraciones de Mo coordinado tetraedricamente aparecen en el rango de 930-830  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones de Mo en coordinación octaédrica se encuentran alrededor de 990-930 and 860-800  $\text{cm}^{-1}$ . Esto nos da la posibilidad de proponer que la señal en 950  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones terminales del enlace Mo-O en coordinación octaédrica, mientras que la señal en 895  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones simétricas de los enlaces Mo-O-Mo que se encuentran en la superficie coordinado tetraedricamente [110].

Es sabido que es más fácil que las especies de Mo octaédrico formen sitios coordinativamente insaturados (CUS, del inglés coordinatively unsaturated sites) que las especies en coordinación tetraedral [28]. Este tipo de sitios CUS favorecen ampliamente la reacción de hidrosulfuración [94]. El espectro de la figura 8 muestra que los sitios octaedrales están presentes en las muestras M1 y M2 en señales que casi se puede asegurar que son comparables entre si, mientras que en F1 se pueden ver en menor proporción siendo la señal más ancha quizá como resultado de la contribución de los estiramientos asimétricos de los Tetraedros internos. La señal correspondiente a los sitios tetraedrales se encuentra presente en todos los materiales, siendo más notorios en F1 y F2 y M1.

### **7.7.- DRIFT de $\text{NH}_3$ adsorbido.**

Es posible identificar los sitios ácidos Brønsted por medio del uso de análisis por IR, con o sin el uso de moléculas prueba. Sin embargo, para conocer sitios ácidos Lewis es necesario el uso de una molécula prueba adecuada. Existe gran cantidad de moléculas que se han usado con el fin de distinguir sitios ácidos, se puede usar amonía, piridina, n-butilamina, acetonitrilo, benceno, monóxido de

carbono, acetona, aldehído, alcanos y alquenos [111]. Además de la gran cantidad de moléculas que pueden ser usadas debemos tener en cuenta que para la adsorción-desorción en los sitios ácidos de las zeolitas se deben de tomar en cuenta restricciones de tamaño molecular. Es por eso que la mayoría de las moléculas anteriores pueden ser usadas para conocer las características superficiales de los materiales, mas no las características ácidas del bulto, pues por no tener el tamaño adecuado, estas no pueden difundirse dentro de los microporos zeolíticos.

**FIGURA 26.** Espectros DRIFT de  $\text{NH}_3$  adsorbido de catalizadores en la forma de óxidos.

El análisis de los sitios ácidos de los catalizadores en la forma de óxidos se realizó por medio de la medición de los modos vibracionales de  $\text{NH}_3$  adsorbido, de

esta manera se logró distinguir a los sitios ácidos de Lewis de los de Brønsted-Lowry, lo que no se puede lograr por medio del TPD de  $\text{NH}_3$ . Dicho análisis se encuentra presente en la figura 26. Los espectros por DRIFT de las muestras (M1CoMo y M2CoMo) mostraron señales en el punto máximo a (1210, 1320, 1464, 1625 y 1687)  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las muestras F1CoMo y F2CoMo muestran señales en el punto máximo a (1259, 1464, 1625 and 1687)  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales en (1687 y 1464)  $\text{cm}^{-1}$  presentes en ambas muestras son debidas a vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces de los iones  $\text{NH}_4^+$  adsorbidos sobre ácidos de Brønsted-Lowry sobre la superficie del catalizador; la señal en 1210  $\text{cm}^{-1}$  presente en M1CoMo y M2CoMo y la señal en 1259  $\text{cm}^{-1}$  en F1CoMo y F2CoMo son causadas por vibraciones asimétricas de  $\text{NH}_3$  enlazado a sitios ácidos Lewis [112]. La señal en 1625  $\text{cm}^{-1}$  se originó por las vibraciones asimétricas de  $\text{NH}_3$  débilmente enlazado sobre sitios ácidos Lewis, mientras que la señal en 1320  $\text{cm}^{-1}$  se asignó al enlace  $\text{NH}_3$  fuertemente adsorbido sobre sitios ácidos Lewis [113, 114]. Por lo tanto, las señales en 1625 y 1320  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con las vibraciones asimétricas y simétricas respectivamente de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre sitios ácidos Lewis. Ambas señales son sensibles al ambiente local del sitio. La señal en 1320  $\text{cm}^{-1}$  podría estar siendo causada por  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre sitios cercanos a defectos o a Al extra-red [113]. La diferencia en la concentración de sitios ácidos Lewis entre los dos tipos de muestras es relativa a la diferencia en la relación Si/Al en la estructura de cada uno de los catalizadores; mientras M1 y M2 como soportes poseen una relación Si/Al = 30, las muestras F1 y F2 poseen una relación Si/Al=10, la cual resulta en una gran cantidad de aluminio en la red, por tanto, una mayor cantidad de sitios ácidos Lewis.

## 7.8.- Espectros DRIFT de NO adsorbido.

La molécula de NO es el adsorbato más frecuentemente usado para caracterización de catalizadores de hidrotratamiento y es ampliamente aceptada como molécula prueba de vacantes aniónicas (Sitios coordinativamente insaturados CUS) sobre Mo no promovido, catalizadores basados en W y también

en los promovidos por Ni y Co [115, 116]. Las moléculas de NO adsorbido como especies dinitrosil muestran modos vibracionales en 1800-1815 y 1700-1715  $\text{cm}^{-1}$ . El primer rango es para el modo de vibración por estiramiento simétrico y el segundo corresponde al modo de vibración por estiramiento asimétrico [117, 118]. La molécula de NO adsorbida sobre el ion  $\text{Co}^{2+}$  muestra una banda en 1800-1880 y 1750-1800  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente [119, 120]. De esta manera podemos notar que los modos asimétricos y simétricos del ion  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{\delta+}$  respectivamente se traslapan uno al otro. Las muestras sulfuradas muestran una diferencia con las muestras oxidadas, este es un corrimiento hacia bajas longitudes de onda; la diferencia en la amplitud del corrimiento puede ser consecuencia de la diferencia de electronegatividad entre el azufre y el oxígeno [121].

En la figura 27 se mostraron las señales DRIFT de NO adsorbido sobre los catalizadores sulfurados. El espectro se dividió en dos zonas: la zona I corresponde al rango de los 1600  $\text{cm}^{-1}$  a 1750  $\text{cm}^{-1}$  y la zona II al rango de 1750  $\text{cm}^{-1}$  a 1950  $\text{cm}^{-1}$ . Los picos observados de 1647  $\text{cm}^{-1}$  a 1670  $\text{cm}^{-1}$  en la zona I se produjeron por vibraciones de estiramiento asimétrico, mientras que, los picos en la zona II se debieron a vibraciones de la molécula de NO sobre el ion  $\text{Co}^{2+}$  con alguna posible señal de la vibración por estiramiento simétrico de Mo, lo que contribuyó a la alta intensidad de la señal en 1816  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, las señales en 1864 y 1900  $\text{cm}^{-1}$  se produjeron por vibracionales de estiramiento simétrico por enlace de  $\text{Co}^{2+}$  a algunas especies sulfuradas y oxidadas; la última puede ser consecuencia de la diferencia de electronegatividad de S y O como *Zepeda et al.* proponen [121].

Tomando en cuenta la intensidad relativa de las señales de NO adsorbido. La muestra M1CoMo mostro el mayor consumo de NO sobre las especies de Co sulfurado en comparación con las otras muestras. Se observó el siguiente orden: M1CoMo > M2CoMo > F1CoMo > F2CoMo. La intensidad relativa de No adsorbido sobre Co fue más alta que la intensidad de NO sobre Mo y tomando en cuenta que la cantidad de Mo fue más alta que la de Co podemos concluir que este último tiene una fuerte interacción con la fase  $\text{MoS}_2$  (efecto promotor). En este

sentido, podemos esperar un mejor desempeño del catalizador M1CoMo y M2CoMo. De la misma manera, la ausencia o baja señal de NO adsorbido sobre Mo en los catalizadores M1CoMo y M2CoMo refuerza la idea que el Co promovió a la fase MoS<sub>2</sub>. Finalmente, la aparición de NO adsorbido sobre especies de óxido de Co indicó que alguna fracción de los iones Co no se sulfuraron completamente bajo las condiciones usadas en el presente estudio.

**FIGURA 27.** Espectro DRIFT de NO adsorbido sobre los catalizadores sulfurados.

## 7.9.- Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X XPS

Se llevaron a cabo análisis XPS sobre la superficie de los catalizadores sulfurados precediendo a la reacción de HDS. El espectro de Mo 3d y el Co 2p proporciona información útil acerca del estado químico de los elementos y su proporción relativa en la superficie.

**FIGURA 28.** Espectro XPS de los catalizadores sulfurados previos a la HDS. (a) Co 2p y (b) Mo 3d.

El espectro de los catalizadores recién sulfurados M1CoMo, M2CoMo, F1CoMo y F2CoMo puede ser visto en la figura 28. Las energías de amarre



(Binding energies BE) de Mo 3d, Co 2p, S 2p y Al 2p se reportan en la Tabla 3. Todos los catalizadores muestran una señal para S 2p en  $161.9 \pm 0.1$  eV la cual es típica de los iones  $S^{2-}$ .

Las energías de amarre de Si 2p en 103.3 eV son iguales a las energías distintivas para materiales silíceos en [4]. La señal de la energía de amarre para Mo  $3d_{5/2}$  está en  $228.9 \pm 0.1$  eV.

Señal de Mo: La descomposición de la señal de Mo en sus componentes mostró dos contribuciones, una señal a  $229 \pm 0.1$  eV que es característica de Mo  $3d_{5/2}$  con su respectivo pico de acoplamiento spin-orbita a mayor energía, y un segundo pico a bajas energías correspondiente a la señal de S 2s. La señal a 229 eV es frecuentemente asignada a Mo en  $MoS_2$  [122-124]. Ninguna señal se localizó atribuible a alguna fase de Mo en estado óxido o de alguna fase parcialmente sulfurada.

Señal de Co: Contrario a la sulfuración completa de Mo, la señal de Co mostró dos contribuciones y un pico satélite, característico de muestras que contienen al ion  $Co^{2+}$ . Una de las señales se encuentra a  $778.5 \pm 0.2$  eV y la otra a  $781 \pm 0.2$  eV; la primera corresponde a cobalto en estado sulfuro y la segunda a la fase de óxido de cobalto.

La energía de amarre alrededor de los 778 eV puede ser asignada a la señal de  $Co_9S_8$  segregado en el catalizador y ya ha sido sugerido que puede existir un corrimiento de esta señal cuando el Cobalto se encuentra interaccionando con las partículas de  $MoS_2$ ; este corrimiento puede ser de hasta 0.9 eV por arriba de la señal de  $Co_9S_8$  cuando esta interacción es fuerte [125-129]. Lo anteriormente expuesto cobra sentido basados en el hecho que el Co dona electrones al Mo y debilita la fuerza del enlace Mo-S [130, 131], corriendo las energías de amarre del Co hacia energías más altas. Este debilitamiento del enlace metal-azufre por medio de la donación de electrones por parte del Cobalto, es la característica primordial para su uso como promotor.

Aquellos materiales catalíticos que mostraron la más baja energía de amarre se supone que son aquellos en los que se presentó una mayor segregación del Co formando la mayor cantidad de especies sulfuradas del mismo. Además, con base en lo anterior podemos decir que los materiales del presente estudio mostraron un grado considerable de interacción de los metales Co y Mo impregnados pues la señal de Co en estado sulfuro muestra un corrimiento que va de los 0.3 a los 0.6 eV. En este sentido se puede sugerir que el orden de promoción a las partículas de MoS<sub>2</sub> por Co es de la siguiente manera: M1CoMo > F1CoMo > M2CoMo > F2CoMo.

Por otro lado, como ya se mencionó, las señales presentes a más altas energías de enlace son características de las fases de Cobalto que no se sulfuraron y que se encuentran en estado óxido CoO<sub>x</sub>. Las señales cercanas a 781 eV son características de la fase CoMoO<sub>4</sub>, la cual se evidencia por la existencia del pico satélite característico de iones Co<sup>2+</sup>, que es más intenso que el satélite del mismo ion presente en CoO (780.5 ± 0.1 eV) [4]. La aparición de este pico satélite es un fuerte apoyo para asegurar la existencia de Co<sup>2+</sup> pues es sabido que las diferencias en energías entre Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> es prácticamente indistinguible [132, 133]. La aparición de la fase CoMoO<sub>4</sub> puede ser una consecuencia de la metodología de impregnación, pues se ha visto que la impregnación sucesiva de los metales genera la aparición de las fases aisladas de CoO y MoO<sub>3</sub>, mientras que la impregnación simultánea como la del presente estudio genera la mezcla de los metales en la fase CoMoO<sub>4</sub> como ya ha sido sugerido por *Pawelec et al.* [4]. La aparición de esta fase también puede ser consecuencia de la adición del agente quelante usado durante la impregnación de las fases activas. Cabe mencionar que ha sido sugerido que la formación de esta fase es perjudicial pues impide la formación de la fase promovida después de la sulfuración [134-136]. La muestra M1CoMo presenta una señal de Co en 781.8 eV que indica que el óxido de Co tiene una interacción con el aluminio en la superficie coordinado tetraedralmente en la forma de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [137, 138], aunque recientemente se ha sugerido que esta señal pudiera ser asignada a Co<sup>2+</sup> en la fase CoMoO<sub>4</sub> discutida con anterioridad

para las muestras presentando una señal cercana a los 781 eV (M2, F1 y F2) [132].

En la tabla 4 se muestran dos diferencias en las energías de amarre,  $\Delta E_1$  and  $\Delta E_2$ , obtenidas de las energías de amarre entre Co 2p<sub>3/2</sub> y S 2p para  $\Delta E_1$  entre Mo 3d<sub>5/2</sub> y S 2p para  $\Delta E_2$ . El valor de  $\Delta E_1$  de 616.6 ±0.2 eV es cercano al valor  $\Delta E_1 = 617$  eV postulado por *Alstrup et al.* y *Bowens et al.*, quienes proponen que es característico de Co en la fase CoMoS [139-141]. Esto está de acuerdo con los datos reducción a temperatura programada que muestran una alta interacción entre las especies sulfuradas de Co y Mo.

De acuerdo a lo anterior se propone que los catalizadores sulfurados contienen especies CoMoS. Aunque también se ha mencionado algunas discrepancias en los reportes, pues hay quienes proponen que  $\Delta E_2=617.1\pm0.1$ eV es cercano a  $\Delta E_2= 616.9$  eV el cual es atribuido a Co en MoS<sub>2</sub> [142].

**Tabla 3.** Energías de amarre (eV) de los elementos sobre los catalizadores sulfurados.

Muestra	Mo					$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
	3d <sub>5/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	S2p	Al2p	Si2p	E(Co)- E(S)	E(Mo)- E(S)
		781.8 (70)					
M1CoMo	229	778.6 (30)	161.8	74.7	103.3	616.8	67.2
		781.0 (51)					
M2CoMo	228.9	778.4 (49)	161.9	74.4	103.3	616.5	67
		780.8 (57)					
F1CoMo	229	778.5 (43)	162	74.6	103.3	616.5	67
		781.1 (49)					
F2CoMo	229	778.3 (51)	161.9	74.4	103.3	616.4	67.1

La relación atómica de los elementos en los catalizadores por análisis superficial se muestra en la tabla 4. Los valores de la relación S/Mo, son cercanos

a 2 y esto es indicativo de la buena sulfuración de los catalizadores. Los materiales analizados en el presente trabajo parecen verse influidos por las características texturales y en gran medida por la mesoporosidad, ya que el grado de sulfuración de las especies activas tiende a incrementarse por arriba de 2 (S/Mo) con el tamaño y el volumen de mesoporo. M1CoMo y F1CoMo son los materiales que muestran una relación atómica S/Mo más alta, mientras M2CoMo y F2CoMo teniendo menores diámetros de poro, muestran una menor sulfuración. Ambos, el grado de sulfuración ligado a la relación S/Mo y el tamaño promedio de poro se comportan de la siguiente manera: F1CoMo>M1CoMo>M2CoMo>F2CoMo.

Las relaciones Al/Si mostradas en la tabla están cercanas al valor nominal, este es de 0.063 y 0.067 para M1 y M2 respectivamente, mientras que para F1 y F2 es 0.218 y 0.2243. Solo la muestra F1 y F2 parecen diferir de lo esperado, mostrando un valor de 0.367 y 0.124. Podemos proponer por tanto que una alta concentración de aluminio en la superficie puede ser resultado de una fuerte interacción de la fase activa con el aluminio de la red. Por otro lado, las relaciones Mo/Si y Co/Si parecen verse influenciadas por la mesoporosidad de las muestras. Nosotros suponemos que las muestras con mayor grado de mesoporosidad también permiten un mayor grado de dispersión de las fases activas y es por ello que tales relaciones se ven afectadas hacia abajo.

**Tabla 4.** Relación atómica superficial de los elementos en los catalizadores sulfurados.

Muestra	Al/Si at	Mo/Si at	Co/Si at	S/Si at	S/Mo at
M1CoMo	0.07	0.079	0.041	0.175	2.22
M2CoMo	0.063	0.2	0.095	0.308	1.54
F1CoMo	0.367	0.14	0.111	0.348	2.45
F2CoMo	0.124	0.037	0.031	0.041	1.1

## 7.10.- Evaluación de la actividad catalítica.

El desempeño catalítico no es solo causa de un factor individual o una característica de los materiales, es todo un conjunto de características que sumadas repercuten en el desempeño total del material catalítico. En este sentido, el tamaño de partícula (tamaño de las laminillas), el apilamiento, la morfología, el grado de promoción del Co al Mo en su fase sulfuro, la interacción que tengan los metales activos con el soporte, la mesoporosidad, etc, son parte importante de las características del catalizador que se deben de analizar cuidadosamente pues la suma de las mismas dicta su desempeño en la reacción estudiada.

Es bien sabido que la HDS de DBT puede suceder por dos rutas paralelas, la eliminación directa de azufre (DSD) generando bifenilo y la hidrogenación del anillo aromático (HID) produciendo algunos intermediarios como el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) seguido por el rompimiento del enlace S-C e hidrogenación para obtener ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH).

Las velocidades de reacción específicas y las selectividades obtenidas sobre los catalizadores sulfurados con diferentes soportes (estructura y grado de mesoporosidad) para una molécula prueba usando un contenido de azufre de 500 ppm de S de dibenzotiofeno (DBT) disuelto en hexadecano se presentaron en la tabla 5. En dicha tabla se puede ver que la ruta DDS es la ruta de reacción predominante con selectividades cercanas al 90%, mientras que las selectividades HID se encuentra en el rango de 8-12%, siendo el catalizador M1CoMo el que mostró selectividades de HID más altas, mientras que el catalizador F1/CoMo fue el catalizador que mostró la más baja selectividad a la ruta de hidrogenación.

Es un hecho bien conocido que los materiales zeolíticos como soportes catalíticos aportan gran cantidad de acidez Brønsted a los materiales finales; esta misma característica juega un papel muy importante en el desempeño de los mismos en las reacciones de moléculas orgánicas pesadas, pues dicha acidez está íntimamente ligada al craqueo. En el presente trabajo se vió una importante producción de productos ligeros, mismos que no pudieron ser contabilizados por no contar con la columna cromatográfica adecuada.

**Tabla 5.** Velocidades de reacción y selectividades de los catalizadores.

Catalizador	Velocidad de reacción inicial $\times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{DBT}}(\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$	Selectividad (%)		
		DDS	HID	HID/DDS
M1 CoMo	18.1±0.58	88	12	0.14
M2CoMo	16.4±0.49	89	11	0.12
F1CoMo	14.3±0.44	92	8	0.09
F2CoMo	12.1±0.40	90	10	0.11

Ruta Directa DDS: La selectividad en la ruta DDS es ampliamente asignada a la cantidad de sitios de borde presentes en el catalizador, para ello, la correlación más ampliamente difundida con la DDS es con las vacancias aniónicas o los CUS (coordinative unsaturated sites), donde las moléculas reactantes tienden a adsorberse por medio del átomo de azufre a dichos sitios faltos de coordinación. Una mayor cantidad de tales vacancias aniónicas aumenta con la promoción por Cobalto, ya que cuando este interacciona con el  $\text{MoS}_2$ , debilita la fuerza del enlace metal-azufre predisponiendo a dicha fase a ser reducible con mayor facilidad. Por otro lado, una vez adsorbida la molécula en los sitios CUS debe de existir hidrógeno disponible para saturar los enlaces que quedan libres después del rompimiento del enlace C-S. La activación del hidrógeno formando grupos SH se da principalmente en los bordes del  $\text{MoS}_2$  y no en el promotor, sin embargo, la disociación de hidrógeno activo podría estar ligado a la fase de  $\text{MoS}_2$  únicamente, mientras que los grupos SH podrían solo aparecer en la vecindad del promotor, situación que es muy favorable para suplir de hidrógeno a las moléculas de reactantes adsorbidos en sus cercanías en vacancias aniónicas [1].

En este sentido se debe añadir que los sitios activos de borde donde se presentan tanto las vacancias aniónicas como el hidrógeno reactivo son generados por laminillas más cortas y por un apilamiento más alto. Estas características mejoran la formación de sitios CoMoS tipo II, los cuales son portadores de más sitios de esquina y de borde, mismos que están disponibles para interactuar con reactantes y entonces promover la adsorción planar y perpendicular [2].

Aunque es un hecho bien conocido que la acidez superficial del material soporte parece no tener influencia directa sobre la actividad en la hidrodeshidrosulfuración de DBT [132, 142, 143], la acidez superficial del soporte muestra influencia sobre la distribución de las fases activas en la superficie del soporte, teniendo por tanto una influencia indirecta sobre la actividad catalítica. En este sentido los datos vertidos en la tabla 2, específicamente los referentes al apilamiento, parecen marcar una tendencia sobre la actividad DDS y como ésta es la ruta predominante, también influyen sobre la actividad catalítica en el siguiente orden: M1CoMo>M2CoMo>F1CoMo>F2CoMo. Lo antes mencionado muestra que el material que resultó más apilado también mostró más alta actividad de DDS, ya que el bajo apilamiento indica menos sitios de borde y por lo tanto menos adsorción perpendicular por medio del átomo de azufre.

Las velocidades de reacción están en concordancia con los análisis de adsorción de NO medidos por la técnica DRIFT mostrados en la figura 10. Este resultado está en acuerdo con la propuesta de que el NO se adsorbe sobre los sitios coordinativamente insaturados CUS los cuales son responsables por la reacción HDS y muestran que una alta adsorción de NO está relacionada con una alta actividad catalítica. En resumen, como se mencionó en la discusión de la figura 8, los catalizadores M1CoMo y M2CoMo muestran vibraciones para Mo coordinado en forma octaedral que produce más cantidad de sitios CUS que la forma tetraedral.

Ruta de Hidrogenación HID: De los resultados arrojados es notable que la mesoporosidad tiene influencia sobre la ruta HID, esto probablemente como consecuencia de poseer caminos de difusión más cortos los cuales proveen más fácilmente de hidrógeno a la reacción. El hidrógeno puede ser disociado sobre los pequeños “clusters” de Molibdeno sulfurado dentro de los microporos del soporte creando un derrame de hidrógeno “spillover”, el cual está en posibilidad de migrar a la proximidad de los sitios activos CoMo dentro de los mesoporos o en la entrada de estos y entonces mejorar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores, como lo proponen *Tang et al.* [88]. En este sentido nosotros

sugerimos que los cambios en la ruta de hidrogenación podrían estar ligados a la acidez sumada a la disminución de las limitaciones de difusión por aporte de la mesoporosidad proporcionada por los materiales en los que se encuentran soportadas las fases activas; es así que podemos explicar el cambio en la selectividad entre M1CoMo y M2CoMo, pues, aunque M2CoMo estructuralmente posee sitios de mayor fuerza ácida, M1CoMo posee menos limitaciones de difusión hacia los sitios catalíticos.

En algunas investigaciones se ha sugerido que la morfología de las fases activas tiene un marcado impacto sobre la selectividad de las reacciones a la ruta de hidrogenación. Particularmente se ha señalado que la morfología de laminillas (slab) de la fase activa mostrando un grado de curvatura o doblez sería de importancia en la actividad catalítica, pues dicha curvatura podría estar generando la aparición de mayor cantidad de defectos o sitios insaturados, e incluso cambiando la fuerza de los sitios activos en la HDS por una elongación del enlace Mo-S debilitando la fuerza del enlace metal-azufre [144, 145]. Por otro lado ha sido expuesto que el mayor aporte de dicha morfología sería la creación de mayor cantidad de sitios de esquina (rim) que son muy activos en la ruta HID, pues, aunque es sabido de la alta resistencia de las láminas de MoS<sub>2</sub> a doblarse [146], el curvado se lograría por el quiebre de las mismas generando gran cantidad de sitios de esquina mencionados con anterioridad en las orillas de los microdominios, mismos que son responsables de la hidrogenación [90, 92], debido a su ubicación en posiciones más abiertas permitiendo la adsorción de las moléculas de DBT de modo planar ( $\eta^6$ ) por medio del anillo de benceno [147], siendo este tipo de adsorción un requisito para la hidrogenación aromática. Lo anterior nos proporciona un indicio para abordar la selectividad a la ruta HID mostrada por los catalizadores M1CoMo y M2CoMo que fue de 12% y 11% respectivamente y compararla con la selectividad en la misma ruta mostrada por F1CoMo y F2CoMo, la cual fue menor. En las micrografías de TEM de los catalizadores sulfurados en la Figura 21 pudo verse una morfología de laminillas curvadas en M1CoMo y M2CoMo, mientras que en F1CoMo y F2CoMo las laminillas son rectas y más cortas. Dicha morfología en M1CoMo y M2CoMo



puede estar proporcionando una mayor cantidad de sitios “rim” o de esquina en los límites de los microdominios responsables de una mayor actividad en la ruta de hidrogenación catalítica.

Además de lo discutido con anterioridad, la sulfuración de las especies podría estar jugando un papel importante en la selectividad de la reacción; esto puede ser visto en la relación S/Mo medida por el análisis superficial de los materiales en la tabla 4. Se ha sugerido que dicha relación muestra que la sulfuración extensiva facilita la formación de aniones  $(S_2)^{2-}$  resultando con esto en la formación de grupos aislados  $S_2H_2$ , los cuales promueven la actividad de hidrogenación de los catalizadores [148, 149]. Los materiales aquí estudiados mostraron ese comportamiento, ya que los materiales con valores más altos de la relación S/Mo muestran también una actividad mayor en hidrogenación.

---

## Capítulo 8

### Conclusiones y recomendaciones

---

Dentro de la hipótesis y objetivos del presente trabajo se pudo comprobar y lograr:

- Se pudo corroborar el impacto que tuvo la mesoporosidad en la dispersión de las fases activas depositadas en los materiales catalíticos, pues se pudo constatar que una gran cantidad de partículas crecieron en el mismo tamaño o muy cerca al observado para el tamaño de los mesoporos presentes en los materiales zeolíticos usados como soportes.
- Se pudo correlacionar la dispersión de las fases activas con la fuerza acida de los sitios de adsorción en la estructura de la zeolita. Es así que el apilamiento y la fuerza acida de los materiales se comporta de la siguiente manera:  $M2CoMo > M1CoMo > F1CoMo \approx F2CoMo$ . De esta manera se puede proponer que la fuerza acida del sitio de adsorción genera un mayor apilamiento de las laminillas, mientras que una mayor cantidad de sitios ácidos sobre la superficie genera laminillas más cortas.
- Por otro lado su impacto en la actividad catalítica presentada por los materiales se vio más influenciada por detalles estructurales de la fase activa que por la mesoporosidad en sí.

Conclusiones adicionales.

- El uso adecuado del material surfactante en la síntesis es de suma importancia. Es necesario mantener un estricto control sobre la concentración del mismo pues de ello depende que funcione como mesoporógeno. Variables tan importantes en la síntesis de materiales zeolíticos como la alcalinidad de la solución o la

temperatura del tratamiento hidrotérmal, pueden romper las micelas a cargo del crecimiento del mesoporo, generando entidades individuales de surfactante que podría propiciar el crecimiento de una estructura zeolítica distinta a la buscada.

- El uso de un surfactante mesoporógeno con un adecuado grupo funcional de anclaje en la estructura zeolítica es de suma importancia; es así que el surfactante con un grupo funcional silano (DMOTPA) funcionó muy bien para generar el mesoporo.
- El uso del agente quelante en la preparación de los catalizadores trajo consigo un efecto retardante en la sulfuración del Cobalto, además se pudo ver un efecto poco reportado, pero que ya ha sido asignado a su uso, este es la aparición de la fase  $\text{CoMoO}_4$  de difícil sulfuración; dicha fase también puede ser atribuida a la metodología de preparación del catalizador, en este caso a la co-impregnación de los metales activos en el mismo paso.

Finalmente, se proponen una serie de recomendaciones para futuras investigaciones con el fin de dar seguimiento a lo investigado y planteado en el presente trabajo.

- Un cuidado adecuado de la relación Si/Al en los materiales zeolíticos es importante para llegar a conclusiones generales del impacto de la fuerza y distribución de los sitios ácidos en el material soporte y su impacto en la distribución de las fases activas; para esto se propone utilizar una sola estructura zeolítica que tenga flexibilidad en la cantidad de Al que puede estar presente en la estructura.
- El estudio de un material cuya mesoporosidad aumente de manera secuencial, dando especial énfasis al aumento paulatino del volumen de poro y la evaluación de su impacto en el desempeño catalítico de los materiales.
- Se propone la impregnación de bajas cantidades de las fases activas y de ser posible, variándolas sistemáticamente.

En este sentido se propone como trabajo a futuro la investigación de la estructura zeolítica ZSM-5; esta presenta una gran flexibilidad en cuanto a la cantidad de Al que se puede incorporar a la red. Dicha investigación debe ser planteada desde el punto de vista que una misma estructura zeolítica proporcionará una misma fuerza ácida de los sitios y una relación Si/Al flexible, permitiendo con esto la evaluación del impacto de la variación de la densidad de los sitios ácidos manteniendo constante la fuerza acida de los mismos.

Se propone además la investigación del impacto de la acidez en moléculas de DBT donde el átomo de azufre este estéricamente impedido para interactuar con el sitio catalítico, como es el caso del 4,6Dimetil dibenzotiofeno. Para dicho compuesto se ha propuesto que la acidez es de gran ayuda para lograr la movilidad o isomerización de los grupos metilos adyacentes al átomo de azufre, promoviendo con esto que la desulfuración sea más sencilla.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis—Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [2] A. Duan, T. Li, Z. Zhao, B. Liu, X. Zhou, G. Jiang, J. Liu, Y. Wei, H. Pan, Synthesis of hierarchically porous L-KIT-6 silica-alumina material and the super catalytic performances for hydrodesulfurization of benzothiophene, *Appl Catal B- Environ*, 165 (2015) 763-773.
- [3] F. Rashidi, T. Sasaki, A.M. Rashidi, A. Nemati Kharat, K.J. Jozani, Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity, *J Catal*, 299 (2013) 321-335.
- [4] B. Pawelec, P. Castano, T.A. Zepeda, Morphological investigation of nanostructured CoMo catalysts, *Appl Surf Sci*, 254 (2008) 4092-4102.
- [5] A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review*, *Catalysis Reviews*, 36 (1994) 75-123.
- [6] B. Tan, S.E. Rankin, Study of the Effects of Progressive Changes in Alkoxysilane Structure on Sol-Gel Reactivity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 22353-22364.
- [7] C. Baerlocher, L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*, 1996.
- [8] L.B. McCusker, C. Baerlocher, Chapter 3 Zeolite structures, in: E.M.F.P.A.J. H. van Bekkum, J.C. Jansen (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2001, pp. 37-67.
- [9] J.L. Schlenker, W.J. Rohrbaugh, P. Chu, E.W. Valyocsik, G.T. Kokotailo, The framework topology of ZSM-48: A high silica zeolite, *Zeolites*, 5 (1985) 355-358.
- [10] S.I. Zones, S.J. Hwang, M.E. Davis, Studies of the synthesis of SSZ-25 zeolite in a "mixed-template" system, *Chem-Eur J*, 7 (2001) 1990-2001.
- [11] R.M. Barrer, P.J. Denny, 201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1961) 971-982.
- [12] R.A. Van Nordstrand, D.S. Santilli, S.I. Zones, An All-Silica Molecular Sieve That Is Isostructural with  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , *Perspectives in Molecular Sieve Science*, American Chemical Society 1988, pp. 236-245.
- [13] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids*, *Intrazeolite Chemistry*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 1983, pp. 79-106.
- [14] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, *J Catal*, 216 (2003) 298-312.
- [15] K. Egeblad, C.H. Christensen, M. Kustova, C.H. Christensen, Templating mesoporous zeolites, *Chem Mater*, 20 (2008) 946-960.
- [16] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodriguez, A. Peral, Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds, *Chem Mater*, 18 (2006) 2462-2464.

- [17] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation, *Chem Commun*, (2006) 4489-4491.
- [18] L. Tosheva, V.P. Valtchev, Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications, *Chem Mater*, 17 (2005) 2494-2513.
- [19] J.C. Groen, W.D. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication, *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 355-360.
- [20] M. Choi, K. Na, R. Ryoo, The synthesis of a hierarchically porous BEA zeolite via pseudomorphic crystallization, *Chem Commun*, (2009) 2845-2847.
- [21] M. Oballa, *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, Taylor & Francis 1994.
- [22] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, *Catal Today*, 39 (1997) 13-20.
- [23] G.C.A. Schuit, B.C. Gates, Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, *AIChE Journal*, 19 (1973) 417-438.
- [24] R.J.H. Voorhoeve, Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts, *J Catal*, 23 (1971) 236-242.
- [25] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts, *J Catal*, 23 (1971) 228-235.
- [26] A. Farragher, P. Cossee, *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis* (JW Hightower ed.) p. 1301, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [27] P. Grange, Catalytic Hydrodesulfurization, *Catalysis Reviews*, 21 (1980) 135-181.
- [28] G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts, *J Catal*, 31 (1973) 264-273.
- [29] P. Ratnasamy, S. Sivasanker, Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 22 (1980) 401-429.
- [30] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, 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 (1983) 386-401.
- [31] M. Daage, R.R. Chianelli, Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts - the Rim-Edge Model, *J Catal*, 149 (1994) 414-427.
- [32] S.F. Moyado, *Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo De Cultura Economica USA2001.
- [33] A. Gruia, Recent Advances in Hydrocracking, in: C.S. Hsu, P.R. Robinson (Eds.) *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York, New York, NY, 2006, pp. 219-255.
- [34] P. Bosch, P.B. Giral, I. Schifter, La zeolita: una piedra que hierve, Fondo De Cultura Economica USA2003.
- [35] S.K. Mah, I.J. Chung, Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995) 252-259.
- [36] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature*, 331 (1988) 698-699.

- [37] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (2002) 813-821.
- [38] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J Am Chem Soc*, 114 (1992) 10834-10843.
- [39] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [40] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature*, 368 (1994) 317-321.
- [41] Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia, Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1255-1258.
- [42] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F.S. Xiao, Strongly acidic and high-temperature hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1258-1262.
- [43] M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity, *Nat Mater*, 5 (2006) 718-723.
- [44] H. Wang, T.J. Pinnavaia, MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 7603-7606.
- [45] C.J. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, Mesoporous zeolite single crystals, *J Am Chem Soc*, 122 (2000) 7116-7117.
- [46] A. Sakthivel, S.-J. Huang, W.-H. Chen, Z.-H. Lan, K.-H. Chen, T.-W. Kim, R. Ryoo, A.S. Chiang, S.-B. Liu, Replication of mesoporous aluminosilicate molecular sieves (RMMs) with zeolite framework from mesoporous carbons (CMKs), *Chem Mater*, 16 (2004) 3168-3175.
- [47] H. Zhu, Z. Liu, Y. Wang, D. Kong, X. Yuan, Z. Xie, Nanosized CaCO<sub>3</sub> as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal, *Chem Mater*, 20 (2007) 1134-1139.
- [48] W. Fan, M.A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W.C. Yoo, A.V. McCormick, R.L. Penn, A. Stein, M. Tsapatsis, Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity, *Nat Mater*, 7 (2008) 984-991.
- [49] B.F. Chmelka, Zeolites: large molecules welcome, *Nat Mater*, 5 (2006) 681-682.
- [50] S. Wang, Ordered mesoporous materials for drug delivery, *Micropor Mesopor Mat*, 117 (2009) 1-9.
- [51] S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous zeolites as enzyme carriers: synthesis, characterization, and application in biocatalysis, *Catal Today*, 168 (2011) 28-37.
- [52] J. Ren, A. Wang, X. Li, Y. Chen, H. Liu, Y. Hu, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite, *Applied Catalysis A: General*, 344 (2008) 175-182.

- [53] F. Tian, X. Yang, Y. Shi, C. Jia, Y. Chen, Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 647-652.
- [54] H. Zhang, Y. Ma, K. Song, Y. Zhang, Y. Tang, Nano-crystallite oriented self-assembled ZSM-5 zeolite and its LDPE cracking properties: Effects of accessibility and strength of acid sites, *J Catal*, 302 (2013) 115-125.
- [55] F. Thibault-Starzyk, I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites—the accessibility index, *J Catal*, 264 (2009) 11-14.
- [56] D. Liu, A. Bhan, M. Tsapatsis, S. Al Hashimi, Catalytic Behavior of Brønsted Acid Sites in MWW and MFI Zeolites with Dual Meso- and Microporosity, *ACS Catalysis*, 1 (2011) 7-17.
- [57] Y. Sun, R. Prins, Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 336 (2008) 11-16.
- [58] F. Chen, L. Ma, D.-g. Cheng, X. Zhan, Synthesis of hierarchical porous zeolite and its performance in n-heptane cracking, *Catal Commun*, 18 (2012) 110-114.
- [59] C. Xu, H. Liu, M. Jia, J. Guan, S. Wu, T. Wu, Q. Kan, Methane non-oxidative aromatization on Mo/ZSM-5: Effect of adding triethoxyphenylsilanes into the synthesis system of ZSM-5, *Appl Surf Sci*, 257 (2011) 2448-2454.
- [60] N. Al-Yassir, M. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf, Synthesis of stable H-galloaluminosilicate MFI with hierarchical pore architecture by surfactant-mediated base hydrolysis, and their application in propane aromatization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 360 (2012) 1-15.
- [61] H. Yin, X. Liu, Y. Yao, T. Zhou, Nanosized HY zeolite-alumina composite support for hydrodesulfurization of FCC diesel, *Journal of Porous Materials*, 22 (2015) 29-36.
- [62] M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J.C. Lavalley, F. Mauge, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, Hydrogenation Properties of Ruthenium Sulfide Clusters in Acidic Zeolites, *J Catal*, 168 (1997) 143-153.
- [63] R.A. Dalla Batta, Boudart M. , in: J.H. Hightower (Ed.) in *Proceedings of the International Congress on Catalysis*, North-Holland Pub. Co., Miami, 1973.
- [64] C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Maugé, M. Vrinat, Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on  $\beta$ -zeolites of various acidities, *J Catal*, 220 (2003) 433-441.
- [65] T.M. Tri, J.P. Candy, P. Gallezot, J. Massardier, M. Prlmet, J.C. Védrine, B. Imelik, Pt□Mo bimetallic catalysts supported on Y-zeolite, *J Catal*, 79 (1983) 396-409.
- [66] M.J. Vissenberg, P.W. de Bont, W. Gruijters, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, Zeolite Y-Supported Cobalt Sulfide Hydrotreating Catalysts, *J Catal*, 189 (2000) 209-220.
- [67] V.N. Shetti, J. Kim, R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures, *J Catal*, 254 (2008) 296-303.
- [68] A.T.B. D. M. Ginter, C. J. Radke, *Synthesis of Microporous Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [69] V. Shiralkar, A. Clearfield, Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates, *Zeolites*, 9 (1989) 363-370.



- [70] X. HUANG, R. ZHANG, W. Zhengbao, Controlling crystal transformation between zeolite ZSM-5 and Mordenite without organic structure-directing agent, *Chinese J Catal*, 33 (2012) 1290-1298.
- [71] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, High Potential of Interzeolite Conversion Method for Zeolite Synthesis, *J Jpn Petrol Inst*, 56 (2013) 183-197.
- [72] Y. Cesteros, G. Haller, Several factors affecting Al-MCM-41 synthesis, *Micropor Mesopor Mat*, 43 (2001) 171-179.
- [73] A. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet, L. Huve, Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained, *Microporous Mater*, 10 (1997) 137-147.
- [74] N. Xiao, L. Wang, S. Liu, Y. Zou, C. Wang, Y. Ji, J. Song, F. Li, X. Meng, F.-S. Xiao, High-temperature synthesis of ordered mesoporous silicas from solo hydrocarbon surfactants and understanding of their synthetic mechanisms, *J Mater Chem*, 19 (2009) 661-665.
- [75] A. Nastro, F. Crea, D. Hayhurst, F. Testa, R. Aiello, L. Toniolo, The effects of varying the tetraalkylammonium template on high-silica zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 49 (1989) 321-330.
- [76] D. Xu, J. Feng, S. Che, An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves, *Dalton T*, 43 (2014) 3612-3617.
- [77] K. Cho, H.S. Cho, L.-C. De Menorval, R. Ryoo, Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application, *Chem Mater*, 21 (2009) 5664-5673.
- [78] H. van Koningsveld, J.M. Bennett, Zeolite Structure Determination from X-Ray Diffraction, in: C. Baerlocher, J.M. Bennett, W. Depmeier, A.N. Fitch, H. Jobic, H. van Koningsveld, W.M. Meier, A. Pfenninger, O. Terasaki (Eds.) *Structures and Structure Determination*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999, pp. 1-29.
- [79] S. Bendezú, R. Cid, J. Fierro, A.L. Agudo, Thiophene hydrodesulfurization on sulfided Ni, W and NiW/USY zeolite catalysts: effect of the preparation method, *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 47-60.
- [80] A. Duan, Z. Gao, Q. Huo, C. Wang, D. Zhang, M. Jin, G. Jiang, Z. Zhao, H. Pan, K. Chung, Preparation and evaluation of the composite containing USL zeolite-supported NiW catalysts for hydrotreating of FCC diesel, *Energ Fuel*, 24 (2009) 796-803.
- [81] T.A. Zepeda, B. Pawelec, A. Infantes-Molina, R.I. Yocupicio, G. Alonso-Núñez, S. Fuentes, J.N. Diaz de León, J.L.G. Fierro, Ortho-xylene hydroisomerization under pressure on HMS-Ti mesoporous silica decorated with Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Fuel*, 158 (2015) 405-415.
- [82] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, A.N. Startsev, A.I. Boronin, A.I. Stadnichenko, V.V. Kriventsov, S. Kasztelan, D. Guillaume, M. Makkee, J.A. Moulijn, Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts, *Catal Today*, 144 (2009) 235-250.
- [83] A. Morsli, M.-F. Driole, T. Cacciaguerra, R. Arletti, B. Chiche, F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Quignard, F. Di Renzo, Microporosity of the amorphous aluminosilicate precursors of zeolites: The case of the gels of synthesis of mordenite, *Micropor Mesopor Mat*, 104 (2007) 209-216.

- [84] Y. Sasaki, T. Suzuki, Y. Ikuhara, A. Saji, Direct Observation of Channel Structures in Zeolite Y and A with a Slow-Scan, Charge-Coupled-Device Camera, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 1411-1413.
- [85] F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, Control of crystal size and morphology of mordenite, *Catal Lett*, 87 (2003) 149-152.
- [86] M.S. Bakshi, G. Kaur, P. Thakur, T.S. Banipal, F. Possmayer, N.O. Petersen, Surfactant Selective Synthesis of Gold Nanowires by Using a DPPC- Surfactant Mixture as a Capping Agent at Ambient Conditions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 5932-5940.
- [87] N. Zhao, L. Qi, Low-Temperature Synthesis of Star-Shaped PbS Nanocrystals in Aqueous Solutions of Mixed Cationic/Anionic Surfactants, *Adv Mater*, 18 (2006) 359-362.
- [88] T. Tang, L. Zhang, W. Fu, Y. Ma, J. Xu, J. Jiang, G. Fang, F.-S. Xiao, Design and synthesis of metal sulfide catalysts supported on zeolite nanofiber bundles with unprecedented hydrodesulfurization activities, *J Am Chem Soc*, 135 (2013) 11437-11440.
- [89] Y. Espinoza-Armenta, J. Cruz-Reyes, F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera, CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors, *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 62-68.
- [90] F. Colbeau-Justin, C. Boissière, A. Chaumonnot, A. Bonduelle, C. Sanchez, Aerosol route to highly efficient (Co) Mo/SiO<sub>2</sub> mesoporous catalysts, *Adv Funct Mater*, 24 (2014) 233-239.
- [91] Y. Feldman, G. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J. Hutchison, R. Tenne, Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS<sub>2</sub> (M= Mo, W) from the respective trioxides and the reaction mechanism, *J Am Chem Soc*, 118 (1996) 5362-5367.
- [92] Y. Iwata, Y. Araki, K. Honna, Y. Miki, K. Sato, H. Shimada, Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils, *Catal Today*, 65 (2001) 335-341.
- [93] D. Kochubey, V. Babenko, Structure of MoS<sub>2</sub>-based catalysts for hydrodesulfurization prepared via exfoliation, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 77 (2002) 237-243.
- [94] D. Gao, A. Duan, X. Zhang, Z. Zhao, H. E, Y. Qin, C. Xu, Synthesis of CoMo catalysts supported on EMT/FAU intergrowth zeolites with different morphologies and their hydro-upgrading performances for FCC gasoline, *Chem Eng J*, 270 (2015) 176-186.
- [95] A.A. Pimerzin, P. Nikulshin, A. Mozhaev, A. Pimerzin, A. Lyashenko, Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyanion and cobalt sulphide species, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168 (2015) 396-407.
- [96] S.D. Yao, Y. Zheng, S.U. Ng, L.H. Ding, H. Yang, The role of nanobeta zeolite in NiMo hydrotreating catalysts, *Appl Catal a-Gen*, 435 (2012) 61-67.
- [97] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 93 (1993) 163-180.

- [98] F. Bataille, J. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal, S. Kasztelan, Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 191-205.
- [99] T. Miyamoto, N. Katada, J.-H. Kim, M. Niwa, Acidic property of MFI-type gallosilicate determined by temperature-programmed desorption of ammonia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 6738-6745.
- [100] M. Niwa, H. Yamada, Y. Murakami, Activity for the oxidation of methanol of a molybdena monolayer supported on tin oxide, *J Catal*, 134 (1992) 331-339.
- [101] H. Igi, N. Katada, M. Niwa, M. Treacy, B. Marcus, M. Bisher, J. Higgins, Principle for Generation of Acidity in Y Zeolite Found by Ammonia Temperature-Programmed Desorption: Stoichiometric Generation of Acid Sites with a Constant Strength by Isolated Framework Al Atoms, *Proceedings of the 12th international zeolite conference*, Materials Research Society: Warrendale, PA, 1999, pp. 2643-2650.
- [102] A. Hassan, S. Ahmed, M.A. Ali, H. Hamid, T. Inui, A comparison between  $\beta$ - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 59-68.
- [103] T. Zepeda, B. Pawelec, J. Fierro, T. Halachev, Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 223-236.
- [104] S.A. Halawy, M.A. Mohamed, G.C. Bond, Characterization of unsupported molybdenum oxide—cobalt oxide catalysts, *J Chem Technol Biot*, 58 (1993) 237-245.
- [105] W.J.J. Welters, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity, *Applied Catalysis A: General*, 119 (1994) 253-269.
- [106] P. Kovacheva, N. Davidova, J. Nováková, Characterization of molybdenum- and/or nickel-containing zeolites, used as catalysts for hydrodesulfurization, *Zeolites*, 11 (1991) 54-58.
- [107] E. M. Flanigen, Structural Analysis by Infrared Spectroscopy, in: J. Rabo (Ed.) *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, Washington DC, 1976, pp. 80-117
- [108] C. Blackwell, Investigation of zeolite frameworks by vibrational properties. 1. The double-four-ring in group 3 zeolites, *J Phys Chem-U.S.*, 83 (1979) 3251-3257.
- [109] G.M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, L. Sharma, K. Rama Rao, G.M. Dhar, Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. II. Effect of variation of molybdenum and promoter contents on catalytic functionalities, *Ind Eng Chem Res*, 46 (2007) 4747-4754.
- [110] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions  $\alpha$ -XM 12 O 40 n- de structure de type Keggin (X= B III, Si IV, Ge IV, P V, As V et M= W VI et Mo VI), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32 (1976) 587-597.
- [111] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal Today*, 27 (1996) 353-376.

- [112] B. Thirupathi, P.G. Smirniotis, Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low-temperatures, *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 (2011) 195-206.
- [113] M. Niwa, S. Nishikawa, N. Katada, IRMS-TPD of ammonia for characterization of acid site in  $\beta$ -zeolite, *Micropor Mesopor Mat*, 82 (2005) 105-112.
- [114] F. Yin, A. Blumenfeld, V. Gruver, J. Fripiat, NH<sub>3</sub> as a probe molecule for NMR and IR study of zeolite catalyst acidity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 1824-1830.
- [115] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Characterization of the structures and active sites in sulfided Co $\square$  MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni $\square$  MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption, *J Catal*, 84 (1983) 386-401.
- [116] Y. Okamoto, M. Kawano, T. Kubota, Fraction of the CoMoS phases accessible to NO in Co-Mo hydrodesulfurization catalysts, *Chem Commun*, (2003) 1086-1087.
- [117] R. Prada Silvy, J. Fierro, B. Delmon, J. Beuken, P. Bertrand, Surface investigation, by XPS, ISS and IR spectroscopy of adsorbed NO, of the structural changes occurring during the reduction of Co-Mo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Surf Interface Anal*, 8 (1986) 167-172.
- [118] L. PORTELA\*, P. Grange, B. Delmon, The adsorption of nitric oxide on supported Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: a review, *Catalysis Reviews*, 37 (1995) 699-731.
- [119] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts: I. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina-supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state, *J Catal*, 75 (1982) 354-374.
- [120] H.C. Yao, M. Shelef, Nitric oxide and carbon monoxide chemisorption on cobalt-containing spinels, *The Journal of Physical Chemistry*, 78 (1974) 2490-2496.
- [121] T. Zepeda, Comparison and performance of different sulphided Ti-loaded mesostructured silica-supported CoMo catalysts in deep HDS, *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 148-161.
- [122] Y. Sakashita, Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides, *Surf Sci*, 489 (2001) 45-58.
- [123] A. Sanders, A. De Jong, V. de Beer, J. van Veen, J. Niemantsverdriet, Formation of cobalt-molybdenum sulfides in hydrotreating catalysts: a surface science approach, *Appl Surf Sci*, 144 (1999) 380-384.
- [124] J. Anderson, B. Pawelec, J. Fierro, P. Arias, F. Duque, J. Cambra, Mo-USY zeolites for hydrodesulphurization: II. Surface properties of sulphided catalysts and activity for thiophene hydrodesulphurization, *Applied Catalysis A: General*, 99 (1993) 55-70.
- [125] J. Toledo-Antonio, M. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, J. Escobar, M. Barrera, E. López-Salinas, Highly active CoMoS phase on titania nanotubes as new hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 213-223.

- [126] D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, L. Lemaitre, C. Legens, A.-A. Quoineaud, M. Vrinat, Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between  $\gamma$ c,  $\gamma$ T, and  $\delta$ -alumina, *J Catal*, 297 (2013) 165-175.
- [127] A. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study, *Catal Today*, 130 (2008) 149-159.
- [128] A. GANDUBERT, C. LEGENS, D. GUILLAUME, S. REBOURS, E. PAYEN, X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts: Relation between activity and promoted sites Part I: Influence of the Co/Mo ratio, *Oil & gas science and technology*, 62 (2007) 79-89.
- [129] M. Cortés-Jácome, J. Escobar, C.A. Chávez, E. López-Salinas, E. Romero, G. Ferrat, J. Toledo-Antonio, Highly dispersed CoMoS phase on titania nanotubes as efficient HDS catalysts, *Catal Today*, 130 (2008) 56-62.
- [130] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J.-C. Lavalley, H. Nie, L. Qu, Characterization of acidic sites of silica-supported transition metal sulfides by pyridine and 2, 6 dimethylpyridine adsorption: relation to activity in CH<sub>3</sub>SH condensation, *J Catal*, 178 (1998) 555-565.
- [131] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS<sub>2</sub> catalyst: an ab initio local density functional study, *J Catal*, 190 (2000) 128-143.
- [132] J. Ramos, J. Wang, L. Chen, U. Arellano, S. Ramírez, R. Sotelo, P. Schachat, Synthesis and catalytic evaluation of CoMo/SBA-15 catalysts for oxidative removal of dibenzothiophene from a model diesel, *Catal Commun*, 72 (2015) 57-62.
- [133] V. La Parola, G. Deganello, C. Tewell, A. Venezia, Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 171-180.
- [134] K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda, Y. Akai, Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species, *Appl Surf Sci*, 121 (1997) 468-475.
- [135] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix, Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts, *Catal Today*, 130 (2008) 75-79.
- [136] Y. Saih, K. Segawa, Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 353 (2009) 258-265.
- [137] A. Hilmen, D. Schanke, K. Hanssen, A. Holmen, Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 186 (1999) 169-188.
- [138] R.L. Chin, D.M. Hercules, Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 360-367.
- [139] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, A combined X-Ray photoelectron and Mössbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported Co-Mo catalysts, *J Catal*, 77 (1982) 397-409.
- [140] S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. Vanzon, M.P. Vandijk, A.M. Vanderkraan, V.H.J. Debeer, J.A.R. Vanveen, D.C. Koningsberger, On the Structural Differences

Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS, *J Catal*, 146 (1994) 375-393.

[141] R.D. Roark, S.D. Kohler, J.G. Ekerdt, S. Kim, I.E. Wachs, Monolayer dispersion of molybdenum on silica, *Catal Lett*, 16 (1992) 77-83.

[142] G. Pérot, Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization, *Catal Today*, 86 (2003) 111-128.

[143] P. Michaud, J. Lemberon, G. Pérot, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 343-353.

[144] A. Nogueira, R. Znaiguia, D. Uzio, P. Afanasiev, G. Berhault, Curved nanostructures of unsupported and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported MoS<sub>2</sub> catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, 429 (2012) 92-105.

[145] H. Farag, A.-N.A. El-Hendawy, K. Sakanishi, M. Kishida, I. Mochida, Catalytic activity of synthesized nanosized molybdenum disulfide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Effect of H<sub>2</sub>S partial pressure, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 189-197.

[146] R. Chianelli, G. Berhault, P. Santiago, D. Mendoza, A. Espinosa, J. Ascencio, J. José Yacamán, Synthesis, Fundamental Properties and Applications of Nanocrystals, Sheets, Nanotubes and Cylinders Based on Layered Transition Metal Chalcogenides, *Mater Technol*, 15 (2000) 54-61.

[147] G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R. Chianelli, Characterization and HDS activity of mesoporous MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates, *J Catal*, 208 (2002) 359-369.

[148] S. Damyanova, L. Petrov, P. Grange, XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 239 (2003) 241-252.

[149] R. COCCO, B. TATARCHUK, Effects of resulfidization on the selectivity and surface structure of ruthenium catalysts, *Langmuir*, 5 (1989) 1309-1315.