



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**NANOCATALIZADORES A BASE DE SULFUROS DE METALES DE  
TRANSICIÓN SOPORTADOS SOBRE SÍLICES MESOPOROSAS PARA  
REACCIONES DE HDS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:  
**I.Q. MARIO ALBERTO LÓPEZ MENDOZA**

TUTOR PRINCIPAL:  
Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz  
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, U.N.A.M.

COMITÉ TUTOR:  
Dra. Beatriz Marcela Millán Malo.  
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, U.N.A.M.  
Dr. Rufino Nava Mendoza  
Facultad de Ingeniería, U.A.Q.

MÉXICO, D. F. ENERO DE 2014



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.

# RESUMEN.

En la actualidad, la industria de la refinación de petróleo enfrenta diversos desafíos relacionados con la eliminación de los elementos indeseables en el petróleo, tales como nitrógeno, azufre, oxígeno y metales, debido al impacto ambiental de su contenido en los combustibles; es por ello que en los últimos años, la investigación en materia de hidrotratamiento ha centrado sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores que sean más eficaces en la eliminación de compuestos de azufre tales como tiofenos y benzotiofenos que han mostrado baja reactividad en los catalizadores ordinarios.

En el presente trabajo, se han sintetizado un grupo de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) a base de sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) soportados sobre mezclas de sílices mesoporosas (SBA-15 y SBA-16). Los soportes fueron preparados por el método sol-gel y mezclados mecánicamente. Además se sintetizó un grupo de soportes a través de la mezcla de los agentes directores de la mesoestructura con el fin de generar la mezcla de las estructuras durante el proceso sol-gel. Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación simultánea vía mojado incipiente. Los materiales sintetizados se caracterizaron por diversos métodos fisicoquímicos (espectroscopia DRS-UV-Vis, espectroscopia Micro Raman, DRX, SEM, HRTEM, EDS,  $S_{BET}$  y actividad catalítica). Se ha demostrado que el uso de mezclas de sílices mesoporosas (mezcladas mecánicamente) muestra ventajas sobre el uso de tales materiales por separado en la preparación de catalizadores trimetálicos a base de sulfuros de metales de transición, ello debido a que la presencia de diferentes estructuras tiene un efecto positivo sobre los procesos de difusión de las fases activas en el catalizador, así como los reactivos y los productos, y ello resulta en una mayor actividad catalítica para las reacciones de HDS de dibenzotiofeno, incluso mayor que la del catalizador comercial utilizado como modelo comparativo; esta actividad también está relacionada con la etapa del proceso de síntesis en el que se realiza la mezcla.

Palabras Claves: Hidrodesulfuración, catalizadores Co-Mo-W, sílices mesoporosas, SBA-15, SBA-16, Dibenzotiofeno.

## ABSTRACT.

Currently, oil refinery industry faces many challenges related to the removal of undesirable elements, such as nitrogen, sulfur, oxygen and metals, from petroleum because of the environmental impact of its content in fuels; this is the reason why in the recent years the research in this topic has focused in the development of new catalysts which has to be effective in the removal of compounds of sulfur such as thiophenes and benzothiophenes, which have shown low reactivity in ordinary catalysts.

A group of hydrodesulfurization (HDS) catalysts, based on transition metal sulfides (Co-Mo-W) and supported in mixtures of mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16), have been synthesized. Supports have been prepared by sol-gel method and then mechanically mixed. Additionally a group of supports have been synthesized by mixture of the mesostructure agent directors in order to generate the mixture of structures during the sol-gel method. Catalysts have been prepared by the simultaneous impregnation via incipient wetness method. Synthesized materials have been characterized by physicochemical methods (DRS-UV-Vis spectroscopy, Micro Raman spectroscopy, XRD, SEM, HRTEM, EDS, SBET and catalytic activity). It has been found that the use of mixtures of mesoporous silicas (mechanically mixed) shows advantages over the use of such materials separately in the preparation of trimetallic catalysts based on transition metal sulfides, this is because of the presence of different structures has a positive effect over the diffusion processes of the active phases on the catalyst as well as the reactants and products, and the whole result is a higher catalytic activity for the HDS reactions of dibenzothiophene, even more than that of the commercial catalyst used as a comparative model; this activity is also related with the stage of the synthesis process in which the mixture is done.

**Keywords:** Hydrodesulfurization, Co-Mo-W catalysts, Mesoporous silicas, SBA-15, SBA-16, Dibenzothiophene.

# DEDICATORIAS.

*A todos aquellos hombres y mujeres que le ponen nombre a los problemas, los plantean y les buscan solución... los científicos y tecnólogos.*

*A Dios, el Gran Arquitecto del Universo y de las leyes que lo rigen.*

*A Gloria, Diana, Patricia, Mario y Alejandro por su infinito amor de familia, su ejemplo y su apoyo en cada proyecto que emprendo.*

# AGRADECIMIENTOS.

A través de estas líneas me gustaría manifestar mi agradecimiento a todas las instituciones y personas que han hecho posible concretar este proyecto personal y profesional:

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme brindado el apoyo económico para realizar mis estudios de Maestría.*

*Al Proyecto DGAPA PAPIIT-UNAM IN107311-3 por haber proporcionado el financiamiento para llevar a término el presente proyecto de investigación.*

*Al Programa de Apoyo para Estudios de Posgrado (PAEP-UNAM) por su apoyo financiero para la realización del proyecto de investigación y su difusión en foros de divulgación científica.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por todas las facilidades otorgadas para concretar mis estudios de Maestría.*

*Al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, por su asesoría y dirección invaluable en el desarrollo del proyecto de investigación y la redacción de esta tesis y por todos los conocimientos compartidos.*

*Al Dr. Rufino Nava Mendoza, por compartir sus conocimientos, pero sobretodo su pasión en el campo de la catálisis y por ser una parte fundamental de este proyecto, así como por su colaboración para la caracterización por Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Visible de los catalizadores.*

*A la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo, por su gran labor como docente, por su apoyo como tutora y su colaboración en la realización de los estudios de Difracción de Rayos X.*

*A los miembros de mi jurado de grado por sus contribuciones al presente trabajo de tesis.*

*A la Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma, por todos los conocimientos y horas de trabajo compartidos, pero sobre todo por la gran amistad y los consejos que me ha brindado.*

*Al Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz y a la M. en I.Q. Alicia del Real López del CFATA-UNAM y al Dr. Omar Novalo del LUME-IMM-UNAM, por su apoyo en la obtención de las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido y el análisis de Espectroscopia por Emisión de Energía de los soportes y catalizadores.*

*Al Dr. Gabriel Alonso Núñez y al Dr. Trino A. Zepeda Partida, y a todo el personal del CNyN, por su colaboración para realizar las pruebas de Fisorción de Nitrógeno de los soportes y de Desempeño Catalítico de los materiales sintetizados.*

*Al M. en C. Francisco Rodríguez Melgarejo, del CINVESTAV-Querétaro, por su enorme ayuda en la obtención de los espectros Micro-Raman de los catalizadores en estado óxido.*

*A la Dra. María Antonieta Mondragón Sosa por los conocimientos y el apoyo compartido en el campo de la espectroscopia.*

*A la Dra. Bárbara T. García Pawelec, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICC-CSIC), por su apoyo para la caracterización de los catalizadores por Fisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.*

*A la Lic. Teresita de Jesús Pérez Cruz y a todo el personal de la Biblioteca del Campus Juriquilla de la UNAM, por su invaluable ayuda en el respaldo documental de esta tesis.*

*A mis padres, Gloria y Mario, y a mis herman@s, Diana, Patricia y Alejandro, por ser la mejor familia en la que pude haber crecido, por su ejemplo de lucha constante, por su apoyo en cada reto que emprendo, pero sobre todo por su amor incondicional y constante.*

*A todos mis pequeños guerreros de AMANC A.C., por todos los momentos increíbles que hemos compartido y por darme el ejemplo de lucha y esfuerzo más valioso de mi vida; mi gratitud, mi admiración y mi cariño para todos ustedes siempre.*

*A Phill Skewes, por ser el mejor compañero que pude tener en esta aventura, por conformar la mejor generación del CFATA, pero sobretodo por ser un amigo inigualable.*

*A Isabel, Ivonne y Alberto, por su ejemplo de lucha, por ser mis herman@s de alma, y sobre todo por enseñarme que “aunque la distancia separe nuestra materia, en nuestros corazones el amor no se muda”.*

*A Jorge, por haber sido un motor fundamental para esforzarme cada día en éste y todos mis sueños y por todas las sonrisas compartidas, JTM.*

*A Berenice, Liliana, María José, Alejandra y Santiago, por ser más que mis amig@s, mi familia en Querétaro.*

*A mis amig@s Roberto, César, Betsaida, Karla, Dulce, Dalila, Rosario, Diana, Rosa María, Christian, Carlos, Mora y Julieta, por su apoyo y amistad incondicional y por siempre estar pendiente de mi bienestar.*

*A todas la personas que con una sonrisa, un saludo o una idea hicieron de cada día de trabajo una grata experiencia y con ello un aporte a este proyecto.*

# CONTENIDO.

	Pág.
<b>Resumen.</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.</b>	<b>II</b>
<b>Dedicatorias.</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos.</b>	<b>IV</b>
<b>Contenido.</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Figuras.</b>	<b>X</b>
<b>Índice de Tablas.</b>	<b>XIII</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos e Hipótesis.</b>	<b>4</b>
Objetivo General.	4
Objetivos Específicos.	4
Hipótesis.	5
<b>Capítulo 1. Fundamentos Teóricos.</b>	<b>6</b>
1.1 Panorama general de la refinación del petróleo.	6
1.2 Hidrodesulfuración.	11
1.2.1 Compuestos de azufre presentes en el petróleo.	11
1.2.2 Teoría general de la hidrodesulfuración.	12

1.2.3	Impacto medioambiental de los compuestos de azufre.	15
1.2.4	Los sulfuros de metales de transición como especies catalíticas para la HDS.	18
1.2.5	Rutas de reacción en la hidrodesulfuración del DBT.	21
1.2.6	Velocidad y mecanismo de reacción de la hidrodesulfuración de DBT.	26
1.3	Materiales mesoporosos para catálisis.	27
1.3.1	Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos.	27
1.3.2	Desarrollo reciente de los materiales mesoporosos de sílice.	32
1.3.3	Material SBA-15.	34
1.3.4	Material SBA-16.	34
1.3.5	Factores que influyen en la estructura de materiales mesoporosos de sílice.	35
1.3.6	Visión general del uso de materiales mesoporosos en catálisis.	39
1.4	Antecedentes del uso de materiales SBA en catalizadores para reacciones de HDS.	40
 <b>Capítulo 2. Metodología Experimental.</b>		 <b>42</b>
2.1	Síntesis de los materiales de soporte.	43
2.2	Síntesis de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W.	46
2.2.1	Preparación de catalizadores en estado oxidado.	46
2.2.2	Sulfuración de catalizadores.	49
2.3	Caracterización de soportes y catalizadores.	50
2.3.1	Propiedades morfológicas.	50
2.3.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	50
2.3.1.2	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).	51
2.3.2	Propiedades texturales.	51
2.3.2.1	Fisorción de Nitrógeno a 77 K ( $S_{BET}$ ).	51
2.3.3	Propiedades estructurales.	52
2.3.3.1	Difracción de Rayos X a Bajos Ángulos (DRX-BA)	52

2.3.3.2	Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (DRX-AA).	52
2.3.3.3	Espectroscopia Micro Raman.	53
2.3.4	Propiedades químicas y electrónicas.	53
2.3.4.1	Microanálisis por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS).	53
2.3.4.2	Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS-UV-Vis).	54
2.3.5	Desempeño catalítico.	55
2.3.5.1	Actividad catalítica.	56
2.3.5.2	Selectividad.	59
<b>Capítulo 3. Resultados.</b>		<b>61</b>
3.1	Fisorción de Nitrógeno a 77 K ( $S_{BET}$ ).	61
3.2	Difracción de Rayos X a Bajos Ángulos (DRX-BA)	68
3.3	Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (DRX-AA).	70
3.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	74
3.5	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	80
3.6	Microanálisis por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS).	82
3.7	Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS-UV-Vis).	94
3.8	Espectroscopia Micro Raman.	97
3.9	Desempeño catalítico.	100
3.9.1	Actividad catalítica.	100
3.9.2	Selectividad.	103
<b>Conclusiones</b>		<b>106</b>
<b>Perspectivas</b>		<b>110</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>		<b>112</b>

# INDICE DE FIGURAS.

	<b>Pág.</b>
Figura 1.1 Distribución de los recursos de energía primaria a nivel mundial y los sectores que consumen dicha energía.	7
Figura 1.2 Proceso de refinación del petróleo.	10
Figura 1.3. Compuestos orgánicos de azufre típicamente presentes en el petróleo.	12
Figura 1.4 Clasificación de los procesos de desulfuración.	13
Figura 1.5. Emisiones porcentuales de SO <sub>x</sub> por fuente en México.	16
Figura 1.6. Emisiones porcentuales de SO <sub>x</sub> para fuentes fijas (industriales) en México.	16
Figura 1.7. Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno.	19
Figura 1.8 Rutas de reacción de la hidrosulfuración del dibenzotiofeno (DBT).	22
Figura 1.9 Esquema simplificado del mecanismo de una reacción catalizada por un medio sólido poroso.	23
Figura 1.10. Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados.	29
Figura 1.11. Esquema de reacción del proceso sol-gel.	30
Figura 1.12. Mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación catalizadas por ácido.	30
Figura 1.13. Mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación catalizadas por base.	31
Figura 1.14. Tipos de interacciones entre surfactante y precursor inorgánico.	32
Figura 1.15. Cambios en la mesoestructura de la sílice por variaciones en el surfactante.	38

Figura 2.1 Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa SBA-15.	43
Figura 2.2. Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa SBA-16.	44
Figura 2.3. Procesos de la síntesis de materiales mesoporosos de sílice.	45
Figura 2.4. Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa con diferente estructura por mezcla de surfactantes.	46
Figura 2.5. Apariencia de catalizadores impregnados y calcinados.	48
Figura 2.6 Reactor tubular de sulfuración de catalizadores.	50
Figura 2.7. Reactor tipo batch para reacciones de hidrodesulfuración y sistema de cromatografía de gases.	56
Figura 3.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de soportes de sílice mesoporosa.	62
Figura 3.2. Distribución de diámetros de poros de soportes de sílice mesoporosa.	65
Figura 3.3. Reducción de área superficial durante la síntesis de los catalizadores soportados sobre sílices mesoporosas.	68
Figura 3.4. Difractogramas de Rayos X a bajos ángulos de soportes de sílice mesoporosa	69
Figura 3.5. Difractogramas de Rayos X a ángulos amplios de materiales de soporte de sílice mesoporosa.	71
Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X de catalizadores en estado óxido soportados sobre sílices mesoporosas y fases cristalinas identificadas.	72
Figura 3.7. Difractogramas de Rayos X de catalizadores sulfurados soportados sobre sílices mesoporosas y fases cristalinas identificadas.	74
Figura 3.8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de soportes de sílice mesoporosa.	75
Figura 3.9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosas puras.	76
Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores soportados sobre mezclas mecánicas de sílices mesoporosas.	78
Figura 3.11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores sulfurados soportados sobre sílices mesoporosas sintetizados por mezcla de surfactantes.	79

Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de soportes de sílice mesoporosa	80
Figura 3.13. Resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para el catalizador MMICS	81
Figura 3.14. Espectros de Emisión de Energía de catalizadores Co-Mo-W en estado óxido.	83
Figura 3.15. Espectros de emisión de energía de catalizadores sulfurados.	86
Figura 3.16. Mapas de análisis elemental para el catalizador S15ICS.	87
Figura 3.17. Mapas de análisis elemental para el catalizador S16ICS.	88
Figura 3.18. Mapas de análisis elemental para el catalizador MMICS.	89
Figura 3.19. Mapas de análisis elemental para el catalizador IMMCS.	90
Figura 3.20. Mapas de análisis elemental para el catalizador ICMMS.	91
Figura 3.21. Mapas de análisis elemental para el catalizador S156AICS.	92
Figura 3.22. Mapas de análisis elemental para el catalizador S156CICS	93
Figura 3.23. Espectros de espectroscopia por reflectancia difusa en el rango UV-Visible (DRS-UV-Vis) para catalizadores en estado óxido.	95
Figura 3.24. Espectros Micro Raman de catalizadores Co-Mo-W soportados sobre sílices mesoporosas en estado óxido.	100
Figura 3.25. Perfiles de conversión de DBT en función del tiempo de reacción.	101
Figura 3.26. Perfiles de generación de productos de hidrodesulfuración de DBT a una conversión de 30% para catalizadores sintetizados.	104
Figura 3.27. Selectividad de catalizadores Co-Mo-W soportados sobre sílices mesoporosas.	105

## INDICE DE TABLAS.

	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1 Constituyentes principales del petróleo.	8
Tabla 1.2 Productos de la destilación atmosférica del petróleo.	8
Tabla 1.3 Contenido permisible de azufre en combustibles comerciales.	17
Tabla 1.4 Valores de constantes termodinámicas para la hidrogenólisis del DBT.	25
Tabla 1.5 Valores de constantes termodinámicas para la hidrogenación del DBT.	26
Tabla 1.6. Coeficientes estequiométricos para las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	26
Tabla 2.1. Composición Teórica Porcentual en Masa y Atómica de Catalizadores Calcinados	48
Tabla 3.1. Propiedades texturales de soportes de sílice mesoporosa.	67
Tabla 3.2. Composición porcentual en masa promedio de catalizadores en estado óxido determinada por Espectroscopia de Emisión de Energía.	84
Tabla 3.3. Composición porcentual atómica promedio de catalizadores en estado óxido determinada por Espectroscopia de Emisión de Energía.	84
Tabla 3.4. Energía de banda prohibida para catalizadores en estado óxido.	97
Tabla 3.5. Relación de enlaces metal-oxígeno terminales y de bulto en catalizadores en estado óxido.	99
Tabla 3.6. Constantes aparentes de velocidad de reacción.	102

# NOMENCLATURA.

<b>BCH</b>	Biciclohexilo
<b>BF</b>	Bifenilo
<b>C<sub>A</sub></b>	Concentración del compuesto A.
<b>CHB</b>	Ciclohexil-benceno
<b>cm</b>	Centímetro
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>DDS</b>	Desulfuración Directa.
<b>DHDBT</b>	Dihidro-dibenzotiofeno
<b>DRS-UV-Vis</b>	Espectroscopia por Reflectancia Difusa en el rango Ultravioleta-Visible.
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X.
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Emisión de Energía.
<b>HCl</b>	Ácido Clorhídrico / Cloruro de Hidrogeno.
<b>HDS</b>	Hidrodeshulfuración
<b>HHDBT</b>	Hexahidroxi-dibenzotiofeno
<b>HID</b>	Hidrogenación.
<b>HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Ácido sulfhídrico / Sulfuro de Hidrógeno
<b>g</b>	Gramo
<b>K</b>	Constante Cinética de Reacción.
<b>K</b>	Kelvin

<b>K<sub>A</sub></b>	Constante de Equilibrio de Adsorción del compuesto A.
<b>k<sub>ap</sub></b>	Constante Aparente de Reacción.
<b>m</b>	Metro.
<b>MPa</b>	Megapascal.
<b>N<sub>A</sub></b>	Moles del compuesto A.
<b>nm</b>	Nanómetro.
<b>PEO</b>	Poli-óxido de Etileno.
<b>ppm</b>	Partes Por Millón.
<b>PPO</b>	Poli-óxido de Propileno.
<b>R</b>	Constante Termodinámica de los Gases Ideales.
<b>r<sub>A</sub></b>	Velocidad de Reacción referida al compuesto A.
<b>R<sub>A</sub></b>	Velocidad de Reacción Global referida al compuesto A.
<b>SBA</b>	Santa BArbara, Sílice Mesoporosa.
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido.
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Azufre.
<b>t</b>	Tiempo
<b>T</b>	Temperatura.
<b>TEOS</b>	Tetraetil-ortosilicato.
<b>THDBT</b>	Tetrahidroxi-dibenzotiofeno.
<b>TMOS</b>	Tetrametil-ortosilicato.
<b>u.a.</b>	Unidades Arbitrarias.
<b>W</b>	Masa de Catalizador.
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gama-Alúmina
<b>μ m</b>	Micrómetro

# INTRODUCCIÓN.

Desde el surgimiento de la sociedad moderna durante la Revolución Industrial, una de las mayores preocupaciones del ser humano ha sido suministrarse de la energía necesaria para llevar a cabo sus actividades cotidianas (transporte, manufactura de bienes y servicios, requerimientos habitacionales y urbanos, entre otras). En este sentido, en nuestros días el petróleo, el carbón mineral y el gas natural son las principales fuentes de energía primaria utilizadas a nivel mundial para cubrir dichos requerimientos, y según las proyecciones más recientes esta tendencia no cambiará significativamente en las próximas décadas. Particularmente, el petróleo cubre aproximadamente el 37% de las necesidades energéticas a nivel mundial, principalmente a través del abasto de combustibles; además de ser fuente de numerosas materias primas utilizadas por otras ramas industriales como la química, alimenticia, de plásticos, fibras, colorantes y farmacéutica, entre otras.

Dado el panorama descrito anteriormente, la industria petrolera enfrenta hoy en día diversos retos relacionados con la necesidad de suministrar los combustibles e insumos que las actividades humanas demandan. En principio, se ha demostrado que la calidad de los yacimientos petroleros a nivel mundial va en decremento, lo cual significa que en los próximos años la mayor parte del crudo a refinar corresponderá a crudos pesados, que al ser más viscosos están formados por moléculas más complejas, lo que hace su tratamiento más complejo y costoso.

Adicionalmente a los retos relacionados con los procesos de refinación de crudos pesados, se debe agregar el desafío que tienen las industrias petroleras de satisfacer las

normas ambientales que demandan combustibles cada vez más limpios en el sentido de que contengan menor cantidad de elementos indeseables como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, que se conservan en los combustibles durante el proceso de refinación y son precursores de compuestos contaminantes y nocivos para la salud, generados durante la combustión de las gasolinas.

El caso de la remoción de los compuestos de azufre es especialmente relevante, ello derivado del hecho de que el contenido de este elemento en el petróleo y los combustibles que de él emanan está relacionado con la emisión de óxidos de azufre al ambiente que son agentes causantes de lluvia ácida, un problema grave y de niveles transfronterizos. De ahí que la tendencia al futuro es que las normas sean cada vez más estrictas y enfocadas a la producción de combustibles de ultra bajo contenido de azufre e, incluso, libres de éste. A ello debe agregarse el hecho de que la presencia de compuestos de azufre en las fracciones de la refinación del petróleo genera envenenamiento de los catalizadores utilizados en los procesos de reformado, hidrogenación y craqueo.

La fabricación de combustibles con bajo contenido de azufre implica trabajar sobre los procesos de depuración a que son sometidos los productos intermedios de la refinación del petróleo, de los cuales el más importante para reducir el contenido de azufre es la hidrodesulfuración (HDS) que involucra la hidrogenación catalítica, bajo condiciones de alta presión y altas temperaturas, de las fracciones intermedias de la refinación. Para este fin se utilizan comúnmente catalizadores de sulfuros de molibdeno y tungsteno, con cobalto y níquel como promotores, soportados sobre una matriz inerte, generalmente alúmina; sin embargo, estos catalizadores han demostrado poca efectividad para la remoción de compuestos de azufre con moléculas complejas y pesos moleculares altos, como los tiofenos y benzotiofenos, lo que ha derivado en que una gran cantidad de trabajos de investigación científica se avoquen a desarrollar nuevos materiales y tecnologías mediante los cuales puedan ser removidos dichos compuestos de las fracciones del petróleo en condiciones y costos factibles.

La mayor parte de dicha investigación se enfoca en el diseño de catalizadores con mejores propiedades que permitan remover moléculas complejas de azufre de las fracciones de petróleo. Es un hecho bien sabido que la actividad catalítica de un material,

respecto a una reacción, depende en gran medida del soporte y de la forma como éste interacciona con las especies que catalizan dicha reacción. Para el caso de los catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración, existe evidencia contundente de que la interacción entre los sulfuros de molibdeno y tungsteno con el soporte juega un papel muy importante en su desempeño catalítico (selectividad y actividad).

La alúmina constituye el material de soporte más común para reacciones de HDS, por sus propiedades mecánicas, bajo costo y fácil regeneración, sin embargo, en los últimos años se han comenzado a utilizar otros materiales de soporte como titania y sílice, de los cuales ésta última ha demostrado poseer propiedades igualmente ventajosas que la alúmina. Numerosos trabajos previos han reportado la conveniencia del uso por separado de sílice mesoporosa con estructura cúbica (SBA-16) y hexagonal (SBA-15) como material de soporte para especies activas para las reacciones de hidrodesulfuración, puesto que han mostrado tener un desempeño sobresaliente para la remoción de tiofenos y benzotiofenos; es por ello que en el presente trabajo se ha decidido investigar la ventaja que tendría el uso de una mezcla de sílices con ambas estructuras como material de soporte para sulfuros de metales de transición que fungen como especies catalíticas en las reacciones de hidrodesulfuración, tomando como molécula modelo el dibenzotiofeno, ello derivado de que la coexistencia de diferentes tamaños y estructuras de poros favorece la difusión de las especies activas, reactivos y productos, promoviendo una mejoría en la remoción de los compuestos de azufre.

# OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

## Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar nanocatalizadores trimetálicos a base de sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) soportados sobre mezclas de materiales mesoporosos de sílice y comparar sus propiedades y comportamiento catalítico respecto al uso de los soportes por separado en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y con ello formular catalizadores con mejores propiedades y ambientalmente más efectivos que los existentes actualmente.

## Objetivos Específicos:

1. Sintetizar materiales mesoporosos de sílice con estructura hexagonal 2-D y cúbica, mediante el proceso sol-gel, que sean utilizables como materiales de soporte para especies activas en la catálisis de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).
2. Preparar catalizadores trimetálicos a base sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) utilizando diferentes técnicas de mezclado de los soportes e incorporando los precursores mediante el método de impregnación simultánea vía mojado incipiente, de manera que muestren una alta dispersión de las sustancias activas en el soporte.

3. Caracterizar los soportes y los catalizadores sintetizados por métodos fisicoquímicos, tales como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS), Espectroscopia Micro Raman, Espectroscopia por Reflectancia Difusa en el Rango UV-Visible (DRS-UV-Vis) y Fisisorción de Nitrógeno ( $S_{BET}$ ); que permitan conocer las propiedades físicas, químicas y texturales de los mismos, así como la distribución de los sulfuros de metales de transición en los soportes, al tiempo que se puedan determinar parámetros importantes en el mecanismo catalítico de éstos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).
4. Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados, como son actividad, selectividad, estabilidad térmica y química, mediante la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno en un reactor tipo batch, acoplado a un analizador de cromatografía de gases.
5. Explicar el comportamiento catalítico y la conveniencia de los materiales sintetizados para las reacciones de hidrodesulfuración de acuerdo a los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación de los mismos, con miras a la formulación de catalizadores con mejores características que los utilizados actualmente en los procesos de refinación.

## Hipótesis:

La utilización de mezclas mecánicas de materiales mesoporosos del tipo SBA-15 y SBA-16 como soporte catalítico presentará ventajas respecto al uso de dichos soportes por separado, puesto que la coexistencia de diferentes tipos y tamaños de poros mejorará la interacción entre el soporte y los sulfuros de los metales de transición (Mo, W y Co) así como los procesos de difusión hacia dentro y hacia afuera de la estructura mesoporosa de las especies catalíticas, de los reactivos y los productos; lo cual se traducirá en un incremento en el desempeño catalítico (actividad y selectividad) para la hidrodesulfuración de moléculas del tipo del dibenzotiofeno (DBT).

# CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

## 1.1 Panorama general de la refinación del petróleo.

En la actualidad, el petróleo y sus derivados son, junto con el gas natural y el carbón mineral, las principales fuentes de energía primaria a nivel mundial, según estadísticas recientes aproximadamente el 37% de la energía primaria consumida en el mundo proviene del petróleo [4] y según las mismas proyecciones hacia 2035 este porcentaje apenas se habrá reducido al 32%; son muy variados los sectores que dependen energéticamente de los combustibles derivados del petróleo siendo el más importante la transportación que obtiene el 93% de su consumo energético de dichos combustibles, así como las actividades industriales que obtienen el 40% de su energía de estos recursos [4], como se puede observar en la Figura 1.1.

Lo anterior implica que los productos obtenidos de la extracción y refinación de petróleo son y seguirán siendo la fuente más importante de energía primaria a nivel mundial. Adicionalmente se debe considerar la importancia que el petróleo tiene para otras industrias como la química, petroquímica, plásticos, fibras, colorantes y farmacéutica, las cuales obtienen numerosas materias primas de él.

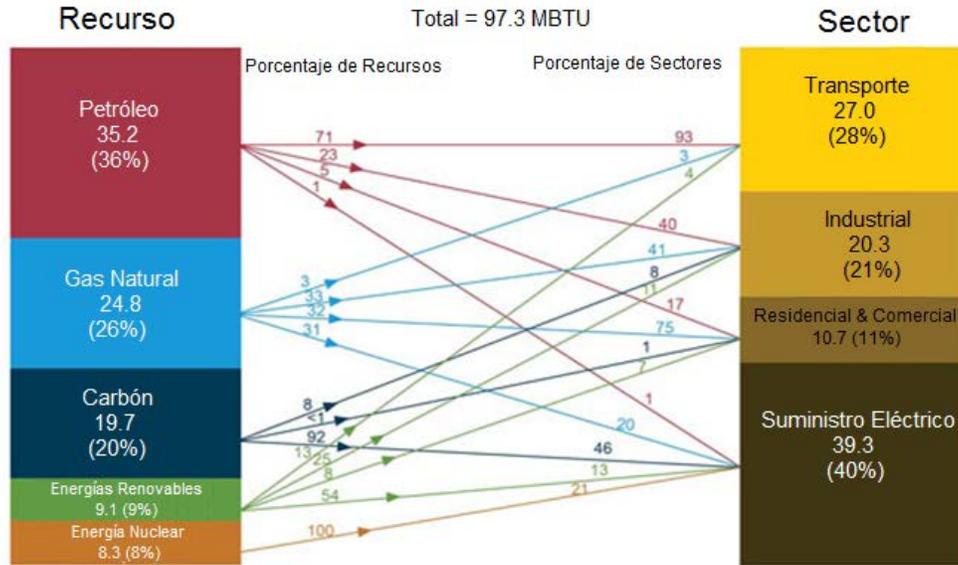


Figura 1.1 Distribución de los recursos de energía primaria a nivel mundial y los sectores que consumen dicha energía. FUENTE. Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035 [4].

Por otro lado, estimaciones recientes afirman que la calidad y disponibilidad del petróleo crudo cada vez será menor, situación que afecta de manera generalizada a todos los países con reservas probadas de petróleo. El caso de México no es diferente, al 1° de enero de 2012 las reservas probadas de petróleo eran de 13810 millones de barriles de los cuales 55.6% corresponde a crudo pesado, 31.3 a crudo ligero y 13.1% a crudo superligero [5]. En este sentido, es claro que en los próximos años será necesario refinar petróleos cada vez viscosos y con mayor contenido de moléculas complejas que deben ser fraccionadas y removidas, lo que implica un enorme reto en cuanto a la tecnología existente de refinación.

El petróleo crudo, tal y como se extrae de los yacimientos, está constituido por una gran cantidad de compuestos, de los cuales la mayor parte son hidrocarburos; además de otros constituyentes menores que generalmente son tratados como elementos indeseables por su efecto sobre la calidad de los combustibles o bien por generar compuestos contaminantes durante el proceso de refinación. Los principales constituyentes del petróleo se enlistan en la Tabla 1.1.

La refinación comienza con la destilación atmosférica, o destilación fraccionada, que permite la separación de las fracciones ligeras, medianas y pesadas del petróleo a partir de sus diferencias en puntos de ebullición, los productos típicos de esta operación se resumen en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.1 Constituyentes principales del petróleo**

<b>Componente</b>	<b>Descripción</b>
Hidrocarburos	Son compuestos formados por carbono e hidrógeno; incluyen compuestos de bajo peso molecular (metano, etano), de peso molecular intermedio (propano, butano y pentano) y alto peso molecular (hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos).
Compuestos de azufre	Generalmente corresponden a moléculas orgánicas sulfuradas y compuestos heterocíclicos con este elemento.
Compuestos de nitrógeno	Están presentes como compuestos orgánicos nitrogenados (aminas, amidas, nitrilos) y heterocíclicos con nitrógeno.
Compuestos de oxígeno	Se encuentran presentes compuestos orgánicos que contienen oxígeno como fenoles, alcoholes, peróxidos, cetonas, aldehídos, entre otros y compuestos heterocíclicos.
Metales	Se encuentran pequeñas cantidades de metales pesados diversos como Fe, Cu, Ni, Cr, V y Co, además de metales alcalinos y alcalinotérreos como Ca, Mg, K, Na, entre otros.
Otros	Sales, asfaltenos

**Tabla 1.2 Productos de la destilación atmosférica del petróleo.**

<b>Componente</b>	<b>Descripción</b>
Gas Amargo.	Es la fracción más ligera constituida por ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros (principalmente metano) y vapor de agua.
Gasolina.	Corresponde a la fracción líquida más ligera, constituida por hidrocarburos alifáticos fundamentalmente y su uso más amplio es como combustible automotor.
Naftas.	Son fracciones ligeras que, por tratamientos subsecuentes, pueden ser utilizadas para combustibles y como materias primas para otros productos y como disolvente.

**Tabla 1.2 Productos de la destilación atmosférica del petróleo (continuación).**

<b>Componente</b>	<b>Descripción</b>
Destilados Intermedios.	En este grupo se encuentran los querosenos y las turbosinas utilizados como combustibles tanto en transporte como en maquinaria industrial.
Gasóleos.	Es una fracción conformada fundamentalmente por parafinas cuyo principal uso es en la formulación del combustible para motores diesel.
Residuos Atmosféricos.	Contienen fundamentalmente hidrocarburos de alto peso molecular, de ellos se obtiene combustibles para buques y locomotoras, parafinas, ceras, lubricantes y asfaltos.

Posterior a la destilación atmosférica todos los efluentes descritos arriba son sometidos a procesos de hidrotreamiento, que corresponden a operaciones catalíticas en las que se remueven compuestos que contienen elementos indeseables y los hidrocarburos insaturados son saturados sin cambios significativos en la distribución de tamaños moleculares [40]; estos procesos abarcan la hidrodeshulfuración (remoción de los compuestos de azufre), hidrodeshnitrogenación (eliminación de los compuestos que contienen nitrógeno), hidrodeshoxigenación (extracción de los compuestos con oxígeno) e hidrodeshmetalización (separación de metales pesados), la característica en común en todos ellos es que la eliminación de dichos compuestos se efectúa al hacerlos reaccionar con hidrógeno.

Finalmente, las fracciones destiladas e hidrotreamidas se someten a diversos procesos de acondicionamiento o refinado final, éstos son:

- ❖ **Hidrogenación:** corresponde a la reacción de ruptura de los enlaces insaturados presentes en los hidrocarburos de manera que los compuestos aromáticos se transforman en compuestos cíclicos saturados y las olefinas en hidrocarburos saturados más ligeros.
- ❖ **Craqueo Catalítico:** se efectúa el rompimiento de los enlaces carbono-carbono de los compuestos aromáticos grandes para convertirlos en hidrocarburos más

ligeros, en este proceso se obtienen compuestos con pesos moleculares aproximados al 50% de los compuestos originales.

- ❖ Reformación Catalítica: cuyo objetivo la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos mediante un proceso de ciclización de los enlaces.
- ❖ Alquilación: es la unión de una olefina y una parafina para obtener gasolina de alto octanaje.
- ❖ Isomerización: se refiere a la reorganización molecular de las parafinas lineales en cadenas ramificadas para incrementar su índice de octano.

Finalmente, los diversos efluentes de los procesos de refinación se mezclan para conseguir combustibles más eficientes y que cumplan las regulaciones ambientales. La Figura 1.2 muestra un diagrama simplificado del proceso convencional de refinación del petróleo.

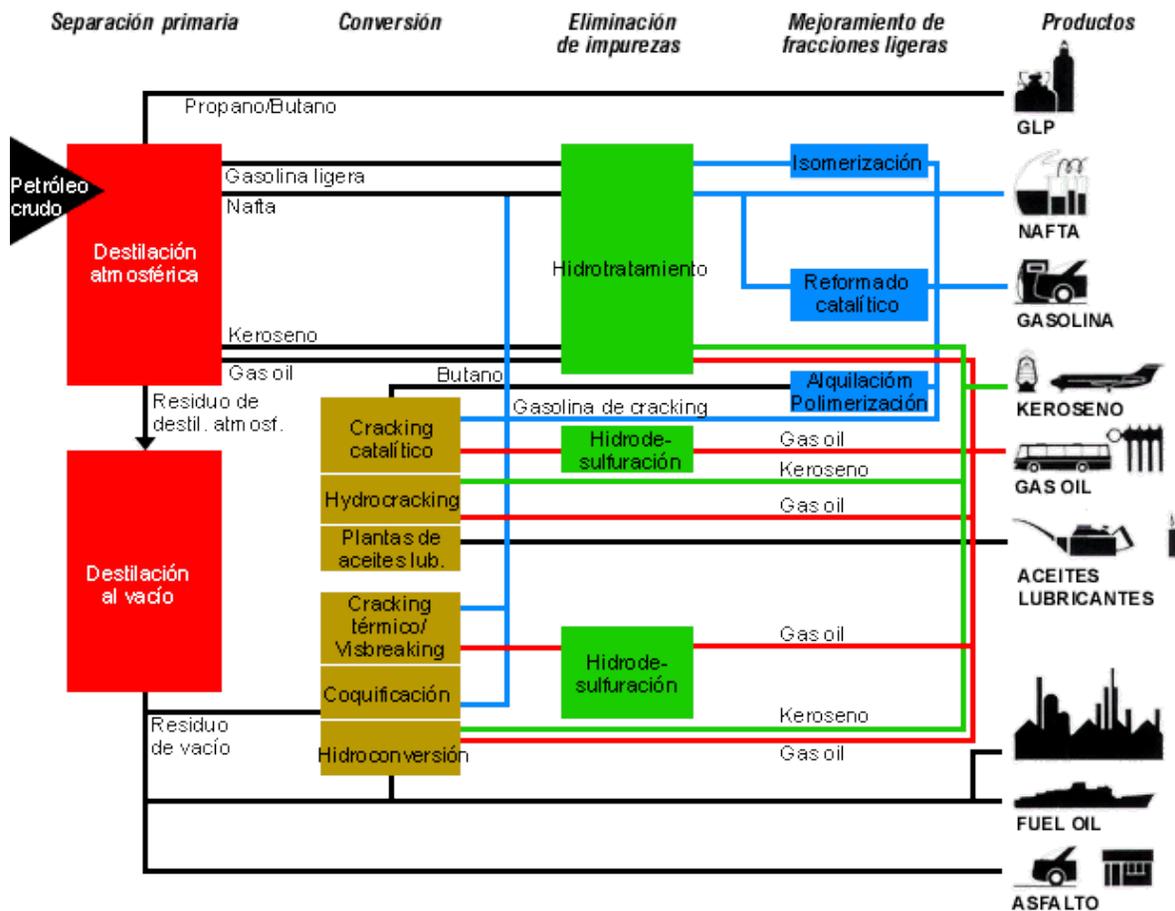


Figura 1.2 Proceso de refinación del petróleo.

## 1.2 Hidrodesulfuración.

### 1.2.1 Compuestos de azufre presentes en el petróleo.

La cantidad y tipo de compuestos de azufre presentes en el petróleo varían de un yacimiento a otro, encontrándose generalmente entre 0.03 y 8% en masa [80], aunque algunos estudios han reportado un contenido hasta del 30% [62], presentándose fundamentalmente como compuestos orgánicos sulfurados y pequeñas cantidades de azufre inorgánico en forma de azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas [97].

Debido a que el petróleo es una mezcla muy compleja se han identificado más de 200 compuestos orgánicos de azufre presentes en éste [80]. Los compuestos más simples corresponden a tioles (mercaptanos), sulfuros (tioéteres) y disulfuros, todos ellos unidos a cadenas lineales, ramificadas, cíclicas o anillos aromáticos, lo que les confiere pesos moleculares relativamente bajos y geometrías moleculares que facilitan su remoción. Los compuestos de más alto peso molecular corresponden a los tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, que igualmente pueden estar alquilsustituídos, que son más difíciles de remover del petróleo debido a que su geometría genera impedimentos estéricos [89]. La Figura 1.3 muestra las estructuras de los compuestos típicos de azufre presentes en el petróleo.

Se ha encontrado adicionalmente relación entre el tipo de compuestos de azufre presentes en las fracciones del petróleo y el punto de ebullición de las mismas, de modo que, en fracciones ligeras con puntos de ebullición alrededor de 150°C predomina la presencia de alcano y cicloalcanotioles, dialquilsulfuros, disulfuros y tiofenos con una o dos cadenas laterales [25] mientras que en fracciones pesadas con puntos de ebullición sobre 250°C imperan los compuestos tiofénicos y benzotiofénicos.

La distribución de estos tipos de compuestos en un tipo específico de petróleo es función del yacimiento de origen y del estado de madurez del crudo, de forma que los más inmaduros son ricos en azufre inorgánico y compuestos orgánicos lineales o poco ramificados mientras que los petróleos maduros son ricos en compuestos tiofénicos y benzotiofénicos, de elevado peso molecular.

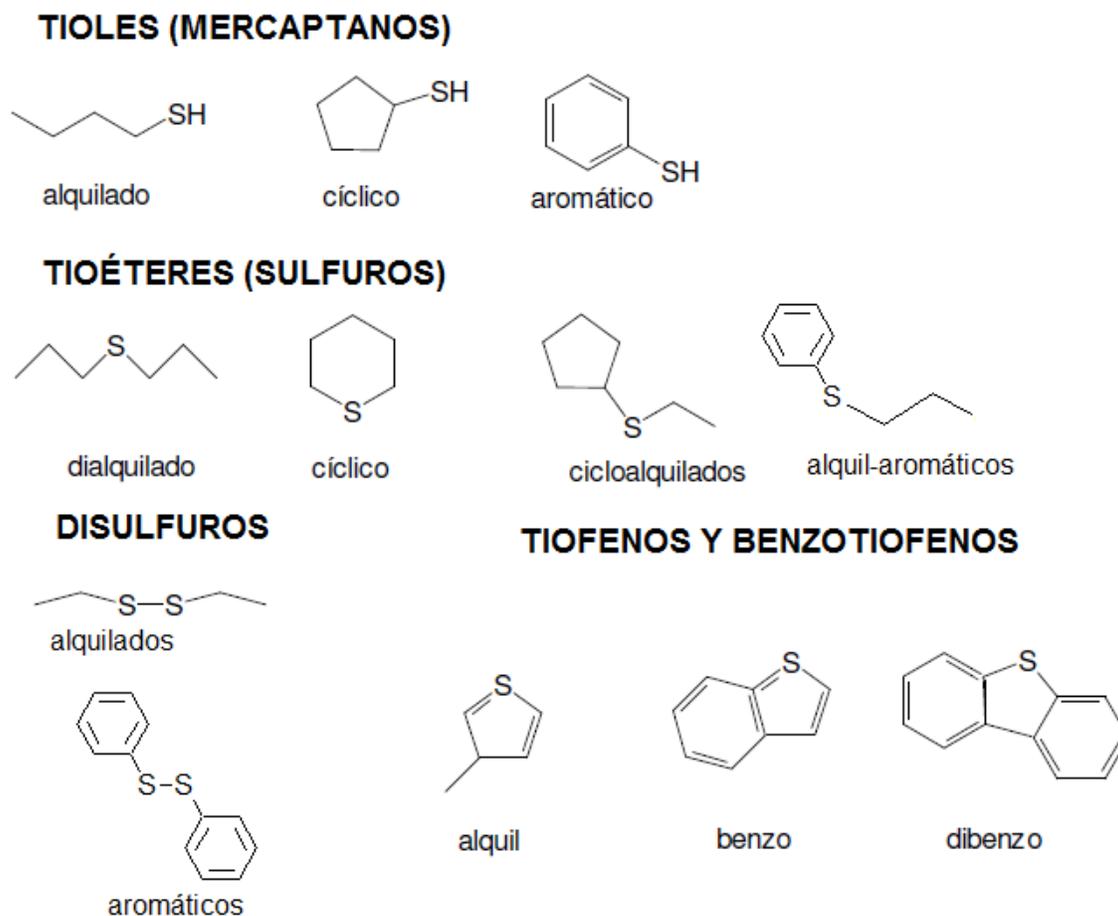


Figura 1.3. Compuestos orgánicos de azufre típicamente presentes en el petróleo.

## 1.2.2 Teoría general de la hidrosulfuración.

La desulfuración es un proceso fundamental de la refinación que tiene como fin reducir la concentración (y de ser posible la remoción completa) de los compuestos de azufre presentes en las fracciones de petróleo, ello puede ser a través de un disolvente o de una reacción con otro compuesto en presencia de un catalizador, de ahí que sea posible clasificar las tecnologías existentes de desulfuración como se muestra en el diagrama de la Figura 1.4.

En los procesos a base de reacción se generan compuestos nuevos que son separados posteriormente para recuperar los hidrocarburos. En los procesos por separación se utiliza un agente de separación, usualmente un disolvente recuperable, reutilizable y de bajo costo, que modifica la volatilidad de los compuestos de azufre favoreciendo su separación

de las fracciones del petróleo. Una mezcla de los dos métodos anteriormente descritos es utilizada en los métodos de separación y reacción como la destilación reactiva.

Entre los métodos por reacción destacan: la *oxidación selectiva*, en la cual los compuestos con azufre se hacen reaccionar con un agente oxidante para producir sulfonas que son removidas posteriormente; la *adsorción reactiva*, que consiste en poner en contacto las fracciones del petróleo con un adsorbente en presencia de hidrógeno, resultando en el enlazamiento del azufre al adsorbente y la recuperación de la parte orgánica libre de azufre; y la *biodesulfuración*, en la que se utilizan microorganismos como agentes catalíticos que realizan la desulfuración a través de una ruta metabólica [8].

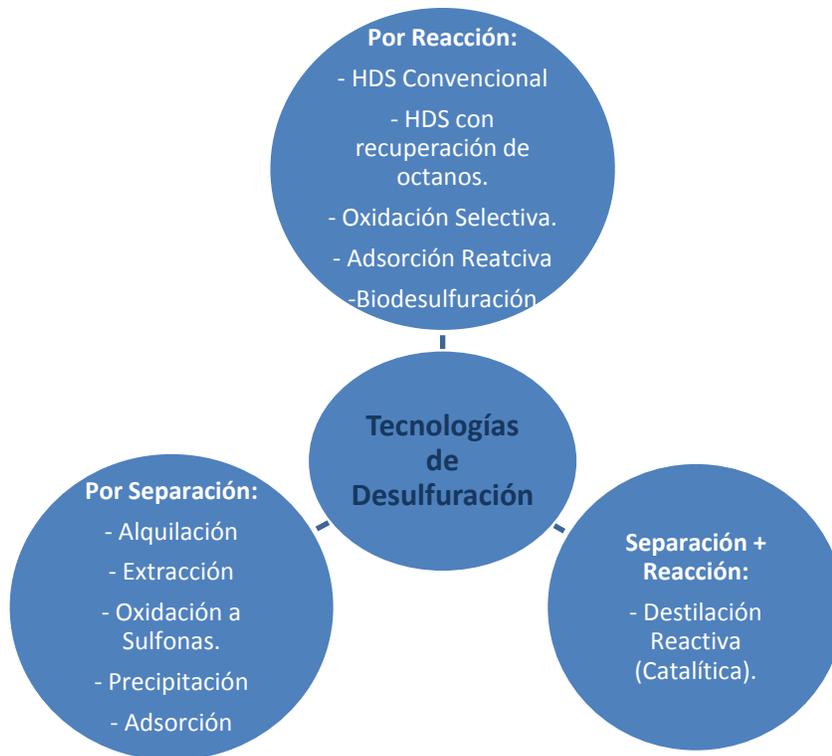


Figura 1.4 Clasificación de los procesos de desulfuración [8].

La *extracción con disolventes*, el método por separación más común, se basa en la diferencia de solubilidades que existe entre los compuestos sulfurados y los hidrocarburos presentes en el petróleo sobre un determinado disolvente.

La *destilación reactiva* implica un proceso en el cual se realiza la desulfuración conjuntamente con la separación de las fracciones del petróleo.

Sin embargo, la *hidrodesulfuración (HDS)* es sin duda el proceso más común, se trata de un proceso reactivo en el que las fracciones de petróleo se hacen reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador, obteniéndose hidrocarburos libres de azufre y ácido sulfhídrico. El grado de desulfuración depende de diversos factores como la composición y tipo de compuesto de azufre presentes, del tipo y propiedades del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/H<sub>2</sub>) y del diseño del proceso. El H<sub>2</sub>S debe ser removido continuamente porque es un inhibidor de la reacción y envenena el catalizador.

El sistema de reacción convencional de hidrodesulfuración consta de reactores empacados de tres fases (la fracción líquida de petróleo, el hidrógeno gaseoso y el catalizador sólido). Convencionalmente la corriente de hidrocarburos e hidrógeno es precalentada en un horno con el flujo de salida del reactor, la carga se introduce a co-corriente en el reactor empacado con el catalizador (el cual contiene sulfuros de cobalto, níquel o molibdeno soportados sobre alúmina). En el reactor se efectúa la reacción por la cual los compuestos sulfurados reaccionan con el hidrógeno para formar hidrocarburos y ácido sulfhídrico. El efluente del reactor es enfriado y enviado a un separador de fases, donde se obtiene la corriente de hidrocarburos, la cual es enviada a posteriores procesos de refinación, y un gas rico en hidrógeno que es mezclado con hidrógeno fresco y recirculado a la alimentación del reactor, el ácido sulfúrico se separa purgando el gas de recirculación, para posteriormente ser sometido al proceso de Claus para recuperar el azufre en forma elemental. El proceso se efectúa generalmente a temperaturas entre 300 y 400°C y presiones entre 5 y 10 MPa [34, 64, 98].

Tradicionalmente los catalizadores empleados en los procesos de hidrodesulfuración están constituidos por sulfuros de molibdeno o tungsteno (que son las fases activas a la catálisis), promovidos por cobalto o níquel y soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados mediante impregnaciones sucesivas con soluciones de sales precursoras de los óxidos de metales de transición, y activados mediante la sulfuración de dichos óxidos.

La hidrodesulfuración es eficaz en la remoción de numerosos compuestos que contiene azufre, sin embargo, la tasa de remoción de cada uno de ellos para un catalizador dado es diferente, puesto que la reactividad de cada compuesto depende del entorno local

del átomo de azufre y de la forma global de la molécula. En este sentido, es un hecho sabido que el dibenzotiofeno, debido a la geometría de su molécula, es uno de los compuestos menos reactivos en la hidrodesulfuración y por tanto su remoción es complicada.

### 1.2.3 Impacto medioambiental de los compuestos de azufre.

Como ya se ha mencionado previamente el petróleo y las fracciones que de él se extraen son mezclas complejas de hidrocarburos y compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno, azufre, metales, entre otros componentes, los cuales son precursores de compuestos nocivos para el medio ambiente y la salud humana; ello implica que el excesivo consumo de combustibles derivados del petróleo venga acompañado de la emisión de grandes cantidades de compuestos contaminantes, y como se ha visto la tendencia de consumo apenas se verá reducida en las próximas décadas, aunado al hecho de que la calidad del crudo irá en decremento (éste contendrá mayores concentraciones de elementos contaminantes). Es por ello que numerosos esfuerzos de investigación a nivel mundial se han encaminado a la eliminación de los compuestos de azufre presentes en las fracciones del petróleo puesto que representan una importante fuente de contaminación, debido a que son generadores de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), los cuales se generan durante la combustión de la gasolina y diesel utilizados por los diversos medios de transporte que empleamos en la vida diaria; estos compuestos oxidados al ser emitidos a la atmósfera tiene la capacidad de reaccionar con la humedad presente y generar el problema de lluvia ácida, lo que convierte a la emisión de estos gases en un problema transfronterizo capaz de abarcar fácilmente amplias áreas de población. La Figura 1.5 muestra la distribución porcentual de fuentes de emisión de dióxido de azufre a la atmósfera en México, en la cual se aprecia que la mayor proporción corresponde a fuentes fijas (actividades de origen industrial), siendo las más importantes las industrias relacionadas con el petróleo y de generación de electricidad, como se aprecia en la Figura 1.6.

Adicionalmente, se ha demostrado que los compuestos de azufre y los óxidos del mismo están asociados a la formación de aerosoles de sulfato, que son nocivos para la salud debido a que causan numerosos problemas respiratorios.

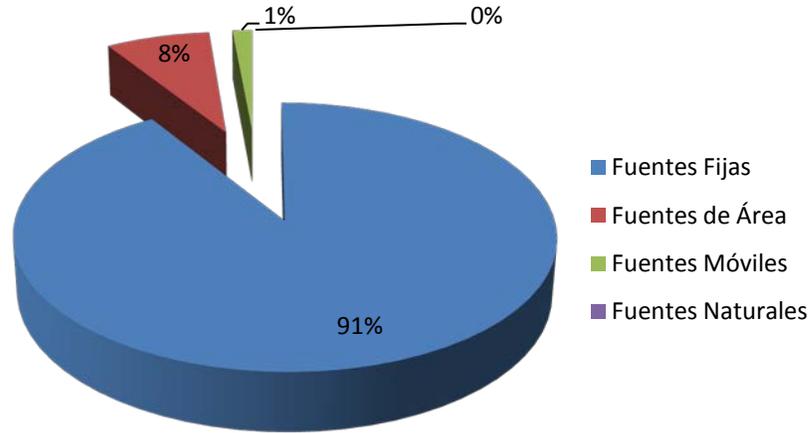


Figura 1.5. Emisiones porcentuales de SO<sub>x</sub> por fuente en México. FUENTE: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, *Inventario Nacional de Emisiones de México 2005, México, 2012.*

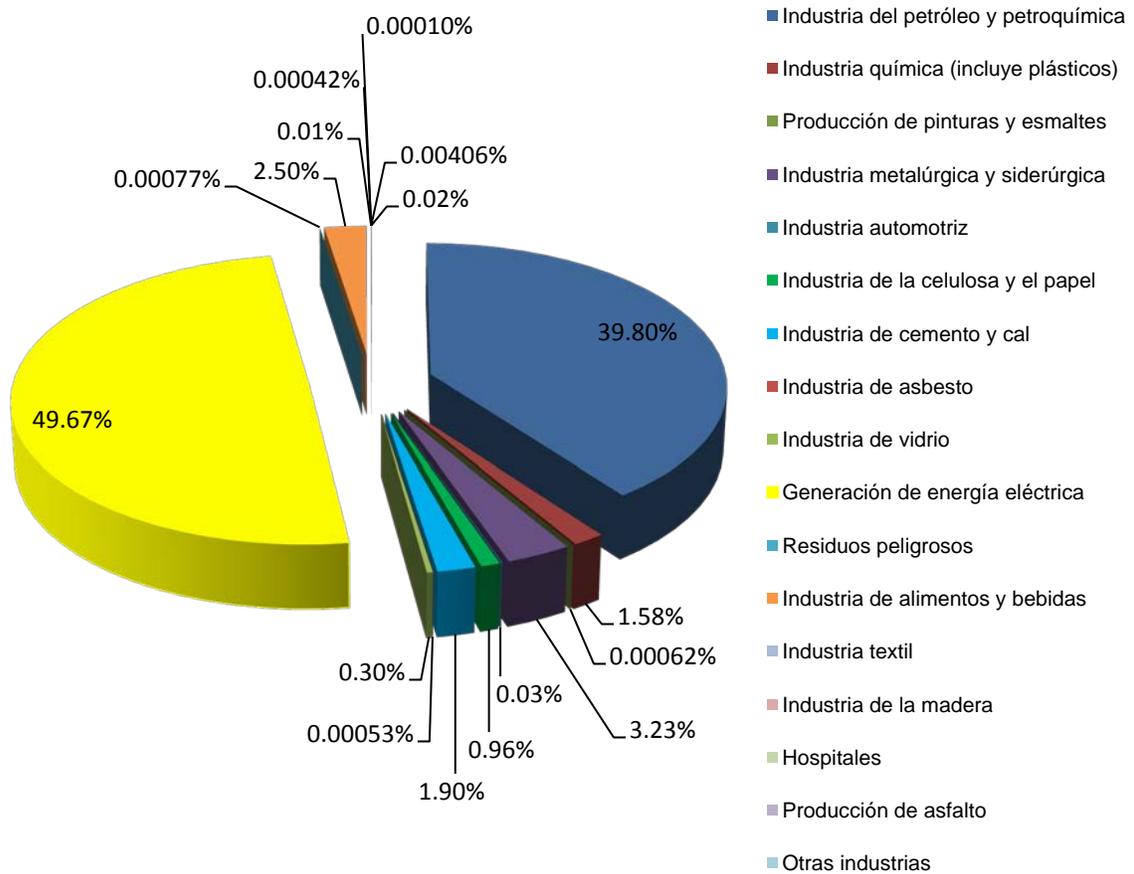


Figura 1.6. Emisiones porcentuales de SO<sub>x</sub> para fuentes fijas (industriales) en México. FUENTE: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC, *Inventario Nacional de Emisiones de México 2005, México, 2012.*

Derivado de los problemas medioambientales y de salud que ocasiona el azufre presente en los combustibles, las regulaciones medioambientales recientes han restringido el contenido de mismo en la gasolina y el diesel, con tendencia a la producción de combustibles de ultra bajo azufre o incluso libres del mismo. La tabla 1.3 resume los contenidos máximos permitidos de azufre en combustibles en diversos puntos de interés.

**Tabla 1.3 Contenido permisible de azufre en combustibles comerciales.**

<b>País / Región</b>	<b>Contenido de azufre permisible [ppm]</b>
México	30*, 80**, 15*** [77]
Estados Unidos, Canadá	15 [72]
Unión Europea	10 [26]

\* *Pemex Premium*®, \*\* *Pemex Magna*®, \*\*\* *Pemex Diesel*®

Asimismo, la presencia del azufre en las fracciones del petróleo tiene efectos económicos adversos, derivados fundamentalmente de su capacidad para inactivar los catalizadores utilizados en posteriores procesos de refinación.

La reducción del contenido de azufre en combustibles a tales niveles plantea un reto tecnológico, puesto que debe resultar técnica y económicamente ventajoso y aplicable a las instalaciones presentes como futuras; se han sugerido diversas alternativas entre ellas el uso de procesos a contracorriente o en dos etapas de reacción [40, 86], así como el desarrollo de procesos más eficientes que se puedan lograr en las instalaciones existentes, siendo una de las mejores opciones el desarrollo de catalizadores con mejor desempeño catalítico.

Los catalizadores utilizados comúnmente para la hidrosulfuración en plantas refinadoras de petróleo contienen disulfuro de molibdeno promovido por cobalto soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, sin embargo, estos catalizadores son ineficaces en la remoción de azufre en compuestos del tipo del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, debido a la complejidad y geometría de dichas moléculas.

## 1.2.4 Los sulfuros de metales de transición como especies catalíticas para la HDS.

Los primeros catalizadores a base de sulfuros de metales de transición aparecieron en la década de 1920 como parte de las investigaciones relacionadas con la refinación de petróleo y la hidrogenación del carbón mineral, descubriéndose la capacidad de los óxidos de hierro, molibdeno y tungsteno en transformarse parcialmente en sulfuros de dichos metales y promover de esta forma numerosos procesos químicos, reportándose además el hecho de que una conversión completa de los óxidos en sulfuros incrementa la actividad catalítica; sin embargo, fue hasta terminada la Segunda Guerra Mundial cuando se valoró la importancia de remover los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno de los destilados del petróleo, promoviendo más tarde la aparición de los primeros catalizadores de hidrotratamiento y, posteriormente, de aquellos para otros procesos involucrados en la refinación, como el craqueo y la reformación [27, 33, 40].

Fue hasta la década de 1980 que empezaron a ser ampliamente estudiadas las propiedades catalíticas que presentan los sulfuros de diversos metales de transición respecto a las reacciones de hidrosulfuración, ya que han mostrado actividades sobresalientes como especies activas. Sin embargo, se sabe que existen diferencias respecto a la actividad catalítica que brindan los diferentes sulfuros de las primeras tres series de metales de transición, siendo los de la primera serie (Ti-Zn) poco efectivos como especies catalíticas, pero buenos promotores en conjunto con otros sulfuros, mientras que los de las series 2 y 3 de metales de transición (Zr-Sn, Ta-Au) son muy eficaces como especies catalíticas, mostrando la mayor actividad los sulfuros de rutenio y osmio [20, 21, 22, 38, 39, 101], pero su baja estabilidad y toxicidad limitan su aplicación en catalizadores industriales de hidrosulfuración, razón por la cual los sulfuros de molibdeno y tungsteno son los más utilizados para dichos fines pues proporcionan alta actividad catalítica, son estables y de relativo bajo costo, su estructura se muestra en la Figura 1.7.

Aunque no es completamente claro el mecanismo por el cual los sulfuros de metales de transición catalizan las reacciones de hidrosulfuración, se sabe que hay gran influencia de factores electrónicos, por lo que existen diversas teorías encaminadas a explicar las tendencias de reactividad de los sulfuros de metales de transición. Harris y

Chianelli [20, 38] interpretan el fenómeno en términos del principio de Sabatier, de manera que los sulfuros más activos serán aquellos que presenten enlaces covalentes de azufre óptimos; por su parte Nørskov y cols. han establecido que la actividad está relacionada con la habilidad de los sulfuros de generar vacancias de azufre, las cuales dejan átomos de metales de transición expuestos, de manera que aquellos con la menor energía de enlace metal-azufre serán los más reactivos al tener mayor número de vacancias [76]; Wiegand y Friend sugirieron que los materiales más activos serán aquellos que activen el enlace carbono-azufre de las moléculas orgánicas sulfuradas por lo que sulfuros que presenten interacciones fuertes presentaran la mayor actividad [40, 78].

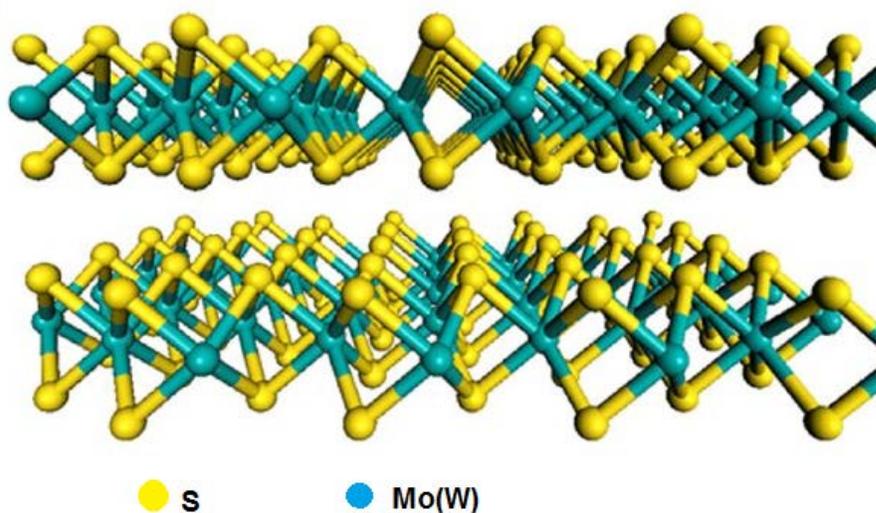


Figura 1.7. Estructura de los sulfuros de molibdeno y tungsteno [20].

Harris y Chianelli [20, 38] encontraron que hay tres efectos electrónicos importantes que determinan la variación en la actividad catalítica de los diferentes sulfuros de metales de transición, a saber los siguientes:

- ❖ Número de electrones en el orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital): puesto que la capacidad catalítica de los sulfuros de metales de transición está asociada con la presencia de electrones en orbitales  $d$ , la mayor actividad se observará en sulfuros de metales de transición con gran número de electrones en dichos orbitales, pero sobre todo en aquellos capaces de localizar la mayor cantidad de ellos en el nivel HOMO (principalmente en el orbital  $2t_{2g}$ ),

como ocurre con los elementos con electrones  $4d$  (series 2 y 3 de los metales de transición); la variación dentro de cada serie se explica debido a que al incrementarse el número de electrones en orbitales  $d$  se incrementa la superposición metal-azufre pero también el número de electrones antienlazantes ocasionando el decremento en la actividad.

- ❖ Grado de covalencia del enlace metal-azufre: este efecto está asociado con la capacidad de los orbitales  $d$  de los metales de transición de solaparse con los orbitales  $3p$  del azufre, a ello se le llama grado de interacción  $d-p$ , de manera que los metales con energías cercanas a las de los orbitales  $3p$  conducirán a un mayor enlazamiento covalente entre el metal y el azufre lo que incrementa la actividad del sulfuro resultante; los elementos con electrones  $3d$  (primera serie de metales de transición) han mostrado poseer menor interacción  $d-p$  por lo que son menos activos en comparación con los elementos  $4d$ .
- ❖ Fuerza del enlace covalente metal-azufre: la fuerza con que se enlazan el metal y el azufre en el sulfuro son determinantes en la actividad catalítica; es de especial importancia la capacidad enlazante del metal en la vacancia de azufre ya que la molécula orgánica sulfurada se enlaza en dicho átomo expuesto mediante el átomo de azufre del heterociclo mediante interacciones sigma y pi, las cuales son más probables en elementos con electrones  $4d$  y  $5d$  y poco probable en aquellos con electrones  $3d$ .

Igualmente se han desarrollado diversos puntos de vista relacionados con el efecto sinérgico presente en sulfuros bimetálicos de transición, como los presentes en los catalizadores Co(Ni)Mo(W), siendo los más populares el modelo Co-Mo-S, el modelo de control remoto y el modelo de armazón-borde, sin embargo, la explicación más aceptada es la dada por Hensen y cols. que proponen la presencia de partículas altamente dispersas de sulfuros del promotor ( $\text{CoS}_x$ ,  $\text{NiS}_x$ ) en los bordes del sulfuro primario, las cuales se encuentran estabilizadas por el  $\text{Mo(W)S}_2$  que actúa como un portador de éstas, dicha explicación ha sido respaldada experimentalmente por resultados de Análisis de Estructura Fina por Absorción de Rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia Mössbauer [13, 40].

## 1.2.5 Rutas de reacción en la hidrodeshulfuración del DBT.

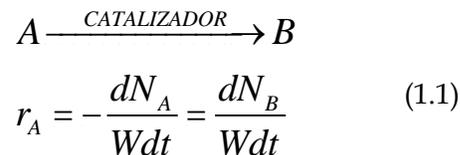
Houalla y cols. [43, 44] identificaron dos rutas de reacción para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno:

- ❖ Hidrogenólisis o Desulfuración Directa: Corresponde a la remoción directa del átomo de azufre presente en el anillo heterocíclico sin que exista ruptura de los enlaces insaturados carbono-carbono de los anillos aromáticos. Esta ruta genera como producto el bifenilo (BF).
- ❖ Hidrogenación: Corresponde a la remoción del átomo de azufre promovida por el rompimiento de los enlaces carbono-carbono insaturados de uno o ambos anillos aromáticos. Esta ruta genera en primera instancia ciclohexil-benceno (CHB) y en último término biciclohexilo (BCH), teniendo como intermediarios el tetrahidroxi-dibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidroxi-dibenzotiofeno (HHDBT).

Ambas reacciones ocurren por un mecanismo diferente y por tanto tienen constantes de velocidad de reacción diferentes, dependiendo de las condiciones del proceso y de las propiedades del catalizador, lo que determinará que, a nivel práctico, la reacción siga preferentemente alguno de los dos caminos. El diagrama mostrado en la Figura 1.8 muestra ambas rutas de reacción.

## 1.2.6 Velocidad y mecanismo de reacción de la hidrodeshulfuración de DBT.

La velocidad de reacción (para reacciones catalizadas) se define como la cantidad de moles de un compuesto (reactivo o producto) que se convierten o se forman por unidad de tiempo y de masa de catalizador; de ahí que sea una función de la concentración de reactivos y productos, de la temperatura y de la masa de catalizador presente. Matemáticamente esto se puede expresar de la forma siguiente:



Donde  $r$  refiere a la velocidad de reacción,  $N$  las moles de reactivos y productos,  $W$  la masa del catalizador y  $t$  el tiempo, mientras  $A$  y  $B$  denotan al reactivo y producto de la reacción respectivamente.

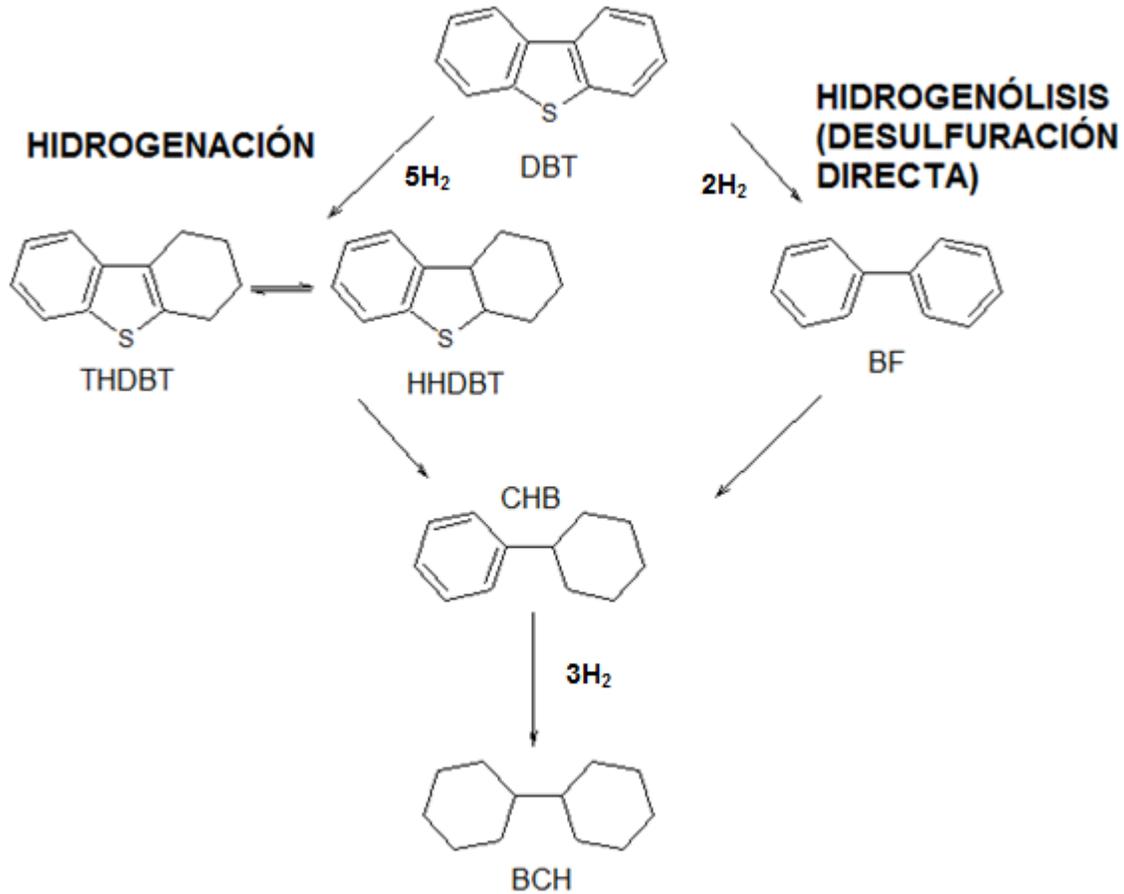


Figura 1.8 Rutas de reacción de la hidrosulfuración del dibenzotiofeno (DBT).

En el caso de las reacciones catalizadas sobre medios sólidos porosos, la expresión de velocidad de reacción debe considerar las diversas etapas involucradas para determinar la velocidad global, las cuales se enuncian a continuación y se muestran esquemáticamente en la Figura 1.9:

1. Transporte de las moléculas de los reactivos desde el seno del líquido o gas hacia la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de las moléculas de los reactivos a través de la estructura porosa del catalizador.

3. Adsorción de los reactivos en los sitios activos del catalizador.
4. Reacción química en la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos de los sitios activos.
6. Difusión de las moléculas de los productos a través de la estructura porosa del catalizador.
7. Difusión de los productos hacia el seno de la fase líquida o gaseosa.

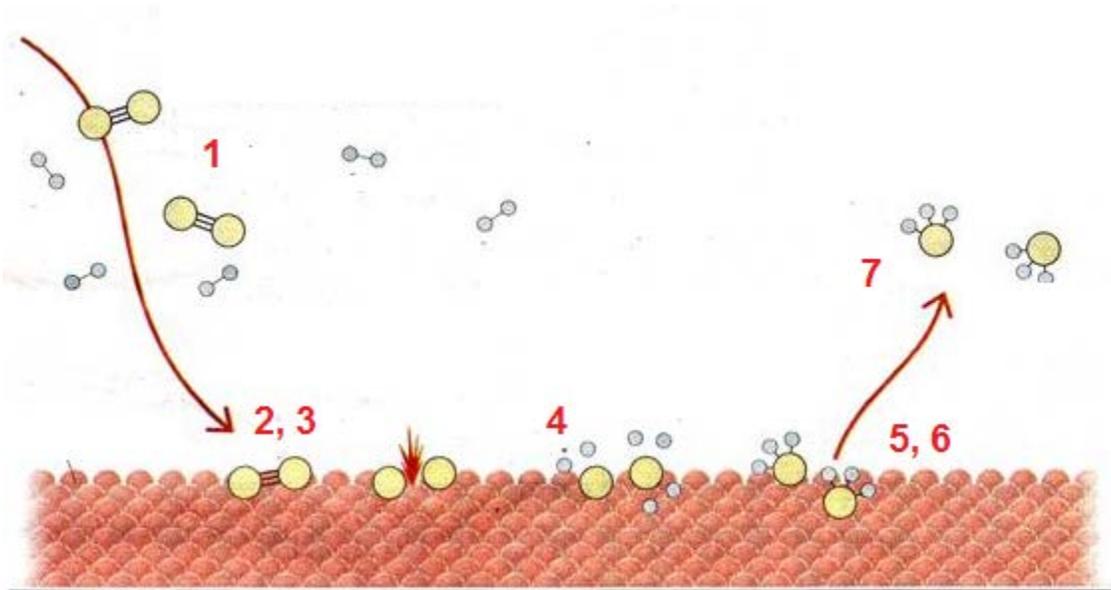


Figura 1.9 Esquema simplificado del mecanismo de una reacción catalizada por un medio sólido poroso. FUENTE: Fundación Nobel, 2009 [28].

Naturalmente la cada una de ellas se efectúa a una velocidad diferente dependiendo de la estructura y naturaleza química de los compuestos que participan en la reacción y de las propiedades del catalizador. En los casos en los que las velocidades de la transferencia de masa no afectan la velocidad de reacción (las etapas 1, 2, 6 y 7 son rápidas), se dice que las etapas 3, 4 y 5 son las controlantes y son las únicas que se consideran en la determinación de la expresión de la cinética de la reacción [28].

Adicionalmente se debe tener en cuenta que la adsorción y la reacción química podrían llevarse en diferentes tipos de sitios; de ahí que las reacciones se puedan llevar a cabo por diversos mecanismos enlistados a continuación [28]:

- ❖ Mecanismo Langmuir-Hinshelwood de sitio simple: la adsorción y la reacción se efectúan en un solo tipo de sitio activo.

- ❖ Mecanismo Langmuir-Hinshelwood de sitio dual: la adsorción de dos moléculas de reactivo distintas ocurre en dos tipos de sitios activos y posteriormente se lleva a cabo la reacción.
- ❖ Mecanismo Eley-Riedel: la molécula de reactivo es adsorbida y reacciona con una molécula de reactivo en la fase fluida.

En base a ello, Broderick y Gates [15] desarrollaron expresiones cinéticas para la hidrogenación y la hidrogenólisis del dibenzotiofeno cuando éstas se efectúan en presencia de un catalizador Co-Mo soportado sobre alúmina. Para la *hidrogenólisis* propusieron un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de sitio dual en el cual el dibenzotiofeno y el hidrógeno se adsorben en dos sitios diferentes de la superficie del catalizador donde reaccionan para formar el complejo bifenilico (BF\*), el cual se desorbe y reacciona espontáneamente con el hidrógeno de la fase fluida para formar la molécula de bifenilo, seguida de la desorción del H<sub>2</sub>S; asumiendo que la etapa controlante del mecanismo es la reacción superficial llegaron a las siguientes expresiones matemáticas:

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{\left[1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right]} \frac{k K_{H_2} C_{H_2}}{\left[1 + K_{H_2} C_{H_2}\right]} \quad (2)$$

$$k = k a_1 \exp\left(\frac{k a_2}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K_{DBT} = k a_3 \exp\left(\frac{k a_4}{RT}\right) \quad (4)$$

$$K_{H_2} = k a_5 \exp\left(\frac{k a_6}{RT}\right) \quad (5)$$

$$K_{H_2S} = k a_7 \exp\left(\frac{k a_8}{RT}\right) \quad (6)$$

Donde  $r_{\text{hidrogenólisis}}$  es la velocidad de reacción de la hidrogenólisis [mol gcat<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>],  $k$  es la constante de velocidad de la hidrogenólisis [mol gcat<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>],  $K_{DBT}$  es la constante de equilibrio de la adsorción del dibenzotiofeno [L mol<sup>-1</sup>],  $K_{H_2}$  es la constante de equilibrio de la adsorción del H<sub>2</sub> [L mol<sup>-1</sup>],  $K_{H_2S}$  es la constante de equilibrio para la desorción del H<sub>2</sub>S

[L mol<sup>-1</sup>], C<sub>DBT</sub>, C<sub>H2</sub> y C<sub>H2S</sub> son las concentraciones de dibenzotiofeno, hidrógeno y ácido sulfhídrico [mol L<sup>-1</sup>], T es la temperatura absoluta [K] y R la constante termodinámica de los gases ideales [cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>] y ka<sub>i</sub> son constantes termodinámicas relacionadas con los fenómenos de superficie del sistema, reportadas en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4 Valores de constantes termodinámicas para la hidrogenólisis del DBT. [15]**

ka <sub>i</sub>	Valor
ka <sub>1</sub>	7.87 X 10 <sup>5</sup> mol gcat <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
ka <sub>2</sub>	-3.01 X 10 <sup>4</sup> cal mol <sup>-1</sup>
ka <sub>3</sub>	1.80 X 10 <sup>-1</sup> L mol <sup>-1</sup>
ka <sub>4</sub>	4.54 X 10 <sup>3</sup> cal mol <sup>-1</sup>
ka <sub>5</sub>	4.00 X 10 <sup>3</sup> L mol <sup>-1</sup>
ka <sub>6</sub>	-8.37 X 10 <sup>3</sup> cal mol <sup>-1</sup>
ka <sub>7</sub>	7.00 X 10 <sup>-1</sup> L mol <sup>-1</sup>
ka <sub>8</sub>	5.26 X 10 <sup>3</sup> cal mol <sup>-1</sup>

Para el caso de la hidrogenación del dibenzotiofeno se propuso un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood de sitio simple que involucra la adsorción del dibenzotiofeno en la superficie del catalizador seguida de la reacción en la superficie con el H<sub>2</sub> para obtener el intermedio dihidro-dibenzotiofeno (DHDBT) que se descompone en presencia de hidrógeno en ciclohexil-benceno (CHB); asumiendo nuevamente que la etapa controlante es la reacción superficial se determinaron las siguientes expresiones matemáticas:

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k' K_{H_2} K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{[1 + K_{DBT} C_{DBT}]} \quad (7)$$

$$k' K_{H_2} = kb_1 \exp\left(\frac{kb_2}{RT}\right) \quad (8)$$

$$k' K_{DBT} = kb_3 \exp\left(\frac{kb_4}{RT}\right) \quad (9)$$

Donde r<sub>hidrogenación</sub> es la velocidad de reacción de la hidrogenación [mol gcat<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>], k'K<sub>H2</sub> es el producto de la constante de velocidad de reacción de hidrogenación y la

constante de equilibrio de la adsorción del H<sub>2</sub> [L gcat<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>], K<sub>DBT</sub> es la constante de equilibrio de la adsorción del dibenzotiofeno [L mol<sup>-1</sup>], T es la temperatura absoluta [K] y R la constante termodinámica de los gases ideales [cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>] y kb<sub>i</sub> son constantes termodinámicas relacionadas con los fenómenos de superficie del sistema, reportadas en la Tabla 1.5.

**Tabla 1.5 Valores de constantes termodinámicas para la hidrogenación del DBT. [15]**

kb <sub>i</sub>	Valor
kb <sub>1</sub>	4.22 X 10 <sup>4</sup> mol gcat <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
kb <sub>2</sub>	-2.77 X 10 <sup>4</sup> cal mol <sup>-1</sup>
kb <sub>3</sub>	2.00 X 10 <sup>0</sup> L mol <sup>-1</sup>
kb <sub>4</sub>	1.43 X 10 <sup>3</sup> cal mol <sup>-1</sup>

La velocidad global se calcula para cada compuesto en base a sus velocidades para cada ruta de reacción y en base a sus coeficientes estequiométricos, los cuales se reportan en la Tabla 1.6.

$$R_i = r_{i,\text{hidrogenólisis}} + r_{i,\text{hidrogenación}} \quad (10)$$

$$r_{i,\text{hidrogenólisis}} = v_{i,\text{hidrogenólisis}} r_{\text{hidrogenólisis}} \quad (11)$$

$$r_{i,\text{hidrogenación}} = v_{i,\text{hidrogenación}} r_{\text{hidrogenación}} \quad (12)$$

Donde r<sub>i,hidrogenólisis</sub> es la velocidad de reacción del compuesto i en la reacción de hidrogenólisis y r<sub>i,hidrogenación</sub> es la velocidad de reacción del compuesto i en la hidrogenación, v<sub>i,hidrogenólisis</sub> y v<sub>i,hidrogenación</sub> son los coeficientes estequiométricos del compuesto i en la hidrogenólisis y la hidrogenación, respectivamente.

**Tabla 1.6. Coeficientes estequiométricos para las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.**

	DBT	H <sub>2</sub>	CHB	BF	H <sub>2</sub> S
v <sub>i,hidrogenólisis</sub>	-1	-2	0	1	1
v <sub>i,hidrogenación</sub>	-1	-5	1	0	1

## 1.3 Materiales mesoporosos para catálisis.

El término “*mesoporoso*”, de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), refiere a materiales cuyos poros tienen un diámetro entre 2 y 50 nm. En años recientes las consideraciones económicas y ambientales han hecho evidente la necesidad de reconfigurar numerosos procesos de gran importancia por lo que la utilización de mallas moleculares con tamaños de poros relativamente grandes (meso y macroporos) ha adquirido gran auge en campos como la catálisis, adsorción, separaciones cromatográficas, sensores electrónicos, semiconductores, entre otras; ello derivado de sus numerosas ventajas: su fácil síntesis a partir de reactivos comerciales y de bajo costo, alta área superficial, posibilidad de obtenerlos en formas variadas como películas, fibras, polvos o monolitos, control de las dimensiones y propiedades del medio poroso y alta estabilidad hidrotérmica, además de presentar poca resistencia a los procesos de transferencia de masa de moléculas relativamente grandes [18, 94].

Específicamente hablando de la catálisis, la principal ventaja de estos materiales es que durante su síntesis es posible controlar, dentro de ciertos límites, la uniformidad en tamaño y forma, así como la periodicidad del medio poroso, que se traduce en una mejoría del desempeño catalítico debido al efecto que la porosidad tiene sobre la selectividad para la difusión de reactivos y productos.

### 1.3.1 Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos.

Existen números métodos para sintetizar materiales mesoporosos ordenados, siendo el más común el proceso sol-gel, el cual corresponde a un método químico que involucra la generación de una dispersión coloidal (sol) a partir de una solución de un surfactante, seguida de la condensación del sol con la consecuente formación de una red sólida dispersa en una fase líquida (gel). Este método es de uso común en la síntesis de numerosos materiales cerámicos (cristalinos y amorfos) puesto que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad bajo condiciones moderadas de temperatura.

En términos generales el proceso sol-gel involucra cinco etapas [14]:

1. Formación del sol: se comienza con una solución de un surfactante que funciona como agente director de la mesoestructura, puesto que al disolverse genera micelas (agregados moleculares de dimensiones grandes) que son los que dan la forma y el tamaño de los mesoporos; el autoensamble de las moléculas del surfactante ocurre mediante enlaces no covalentes débiles como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y enlaces electrovalentes [84]. A dicha solución se le agrega un precursor inorgánico (generalmente un alcóxido metálico), que es el encargado de generar el sol mediante las reacciones de hidrólisis y condensación, descritas ampliamente más adelante.
2. Gelificación: involucra la formación del gel a partir del sol, lo cual ocurre por la unión de las partículas para generar una red tridimensional que se traduce en un aumento repentino en la viscosidad de la solución.
3. Madurado: corresponde al periodo de reposo que se le da al gel para que se complete la condensación de las partículas hasta generar un material sólido estable.
4. Secado: consiste en la eliminación del líquido contenido en el gel dentro de los poros formados por la red tridimensional, dando origen a xerogeles (si la fase líquida se elimina por secado evaporativo convencional o por extracción con un disolvente) y aerogeles (si la fase se extrae por secado supercrítico).
5. Calcinado-Sinterizado: se elimina el líquido de los poros del gel a altas temperaturas a fin de que la estructura se estabilice, en este paso es vital cuidar parámetros como la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo y el tipo de atmósfera; adicionalmente en este paso se elimina el agente director de la mesoestructura.

La Figura 1.10 muestra un diagrama esquemático del proceso sol-gel.

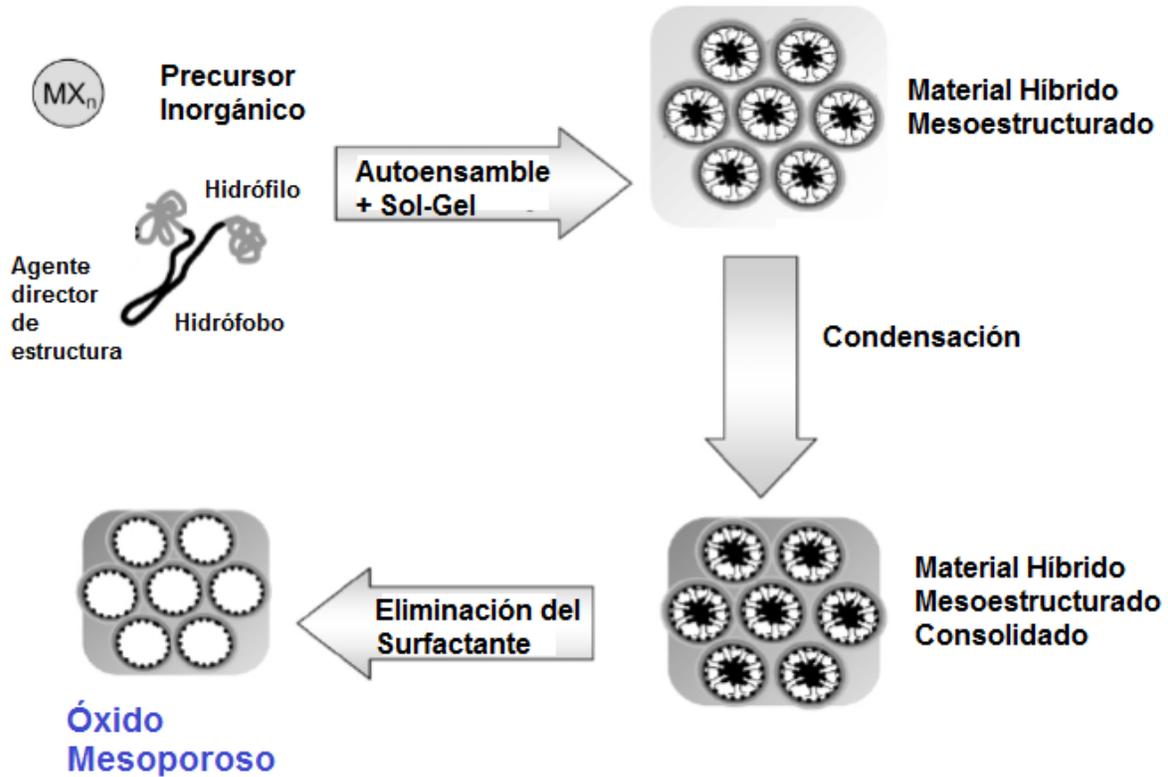


Figura 1.10. Proceso sol-gel para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. [92]

Como se mencionó previamente en este método tienen lugar dos reacciones químicas diferentes:

- ❖ **Hidrólisis:** que consiste en la reacción de sustitución nucleofílica ( $SN_2$ ) de los grupos alquílicos del alcóxido por grupos hidroxilo procedentes del medio acuoso (Figura 1.11a) generando un silanol, mismo que sirve de grupo promotor de la red de sílice del gel.
- ❖ **Condensación:** corresponde a la unión de dos moléculas hidrolizadas (silanoles) o una de silanol y una de alcóxido para generar un siloxano, que son los precursores de las partículas del sol (Figura 1.11b y 1.11c), que tras aglomerarse producen el gel.

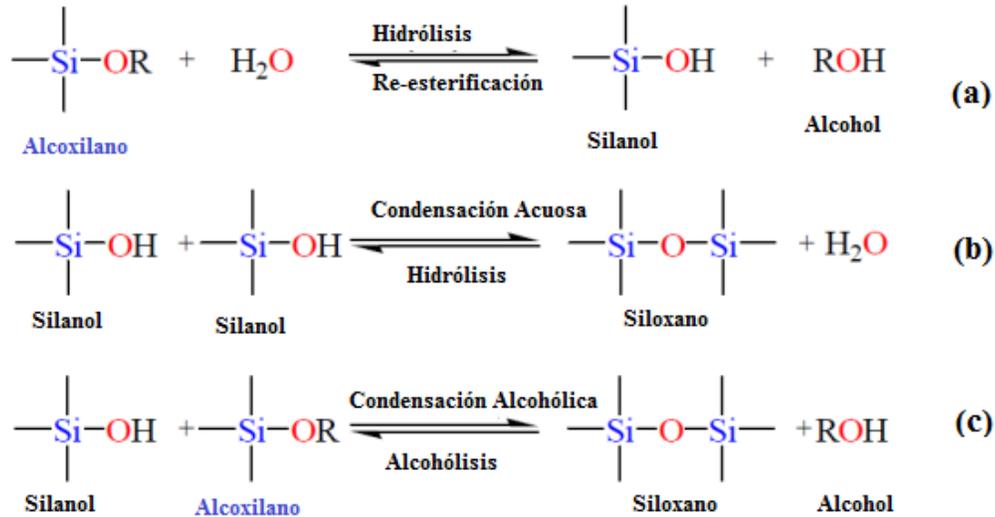


Figura 1.11. Esquema de reacción del proceso sol-gel. [2]

Cuando las reacciones se efectúan en medio básico, la hidrólisis procede por ataque nucleofílico del hidroxilo sobre el alcóxido, con la consecutiva eliminación del grupo alcóxido y nuevamente con inversión estereoquímica, pero el proceso ocurre en un único paso (Figura 1.13a). La condensación ocurre por ataque nucleofílico sobre el hidroxilo del silanol, que genera un intermediario alcoxilo, que sufre el ataque nucleofílico de un segundo silanol para generar el siloxano y iones hidroxilo en medio acuoso (Figura 1.13 b y 1.13c).

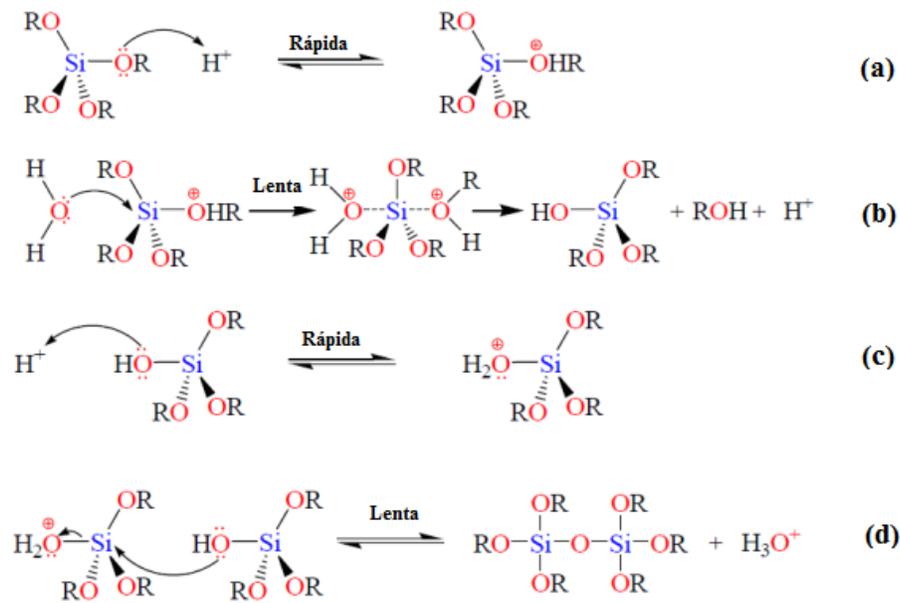


Figura 1.12. Mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación catalizadas por ácido. [2]

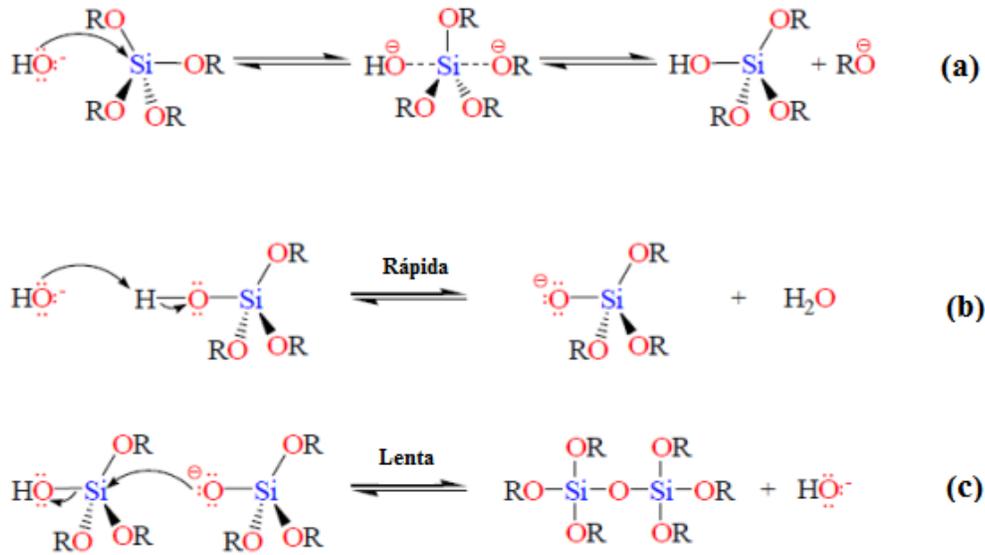


Figura 1.13. Mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación catalizadas por base. [2]

Finalmente, un factor importante en la síntesis de materiales mesoporosos ordenados por el método sol-gel es el tipo de interacción atractiva entre el surfactante y el precursor inorgánico; una consideración importante en este sentido es asumir que la cabeza polar del surfactante se enlaza al precursor inorgánico, de esta manera Huo y cols. [52, 53] propusieron cuatro posibles medios de interacción entre el surfactante (S) y el precursor inorgánico (I), siendo necesaria la existencia de densidad de carga entre ambos, las cuales se enlistan abajo y se muestran en la Figura 1.14:

- ❖ Interacción iónica S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>: implica atracciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas.
- ❖ Interacción iónica S<sup>-</sup>I<sup>+</sup>: involucra fuerzas electroestáticas entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas; para materiales de sílice corresponde a proceso de síntesis por debajo del punto isoeléctrico de la misma.
- ❖ Interacción iónica S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup> y S<sup>-</sup>M<sup>+</sup>I<sup>-</sup>: en ellas se presentan interacciones mediadas por la presencia de contraiones, generalmente aniones halogenuro (S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup>) o cationes alcalinos (S<sup>-</sup>M<sup>+</sup>I<sup>-</sup>), respectivamente.

Posteriormente, Pinnavaia y cols. [9, 79] propusieron dos nuevas interacciones basadas en enlaces de hidrógeno entre especies neutras orgánicas (N<sup>0</sup>) y especies inorgánicas neutras (S<sup>0</sup>, I<sup>0</sup>) o polares.

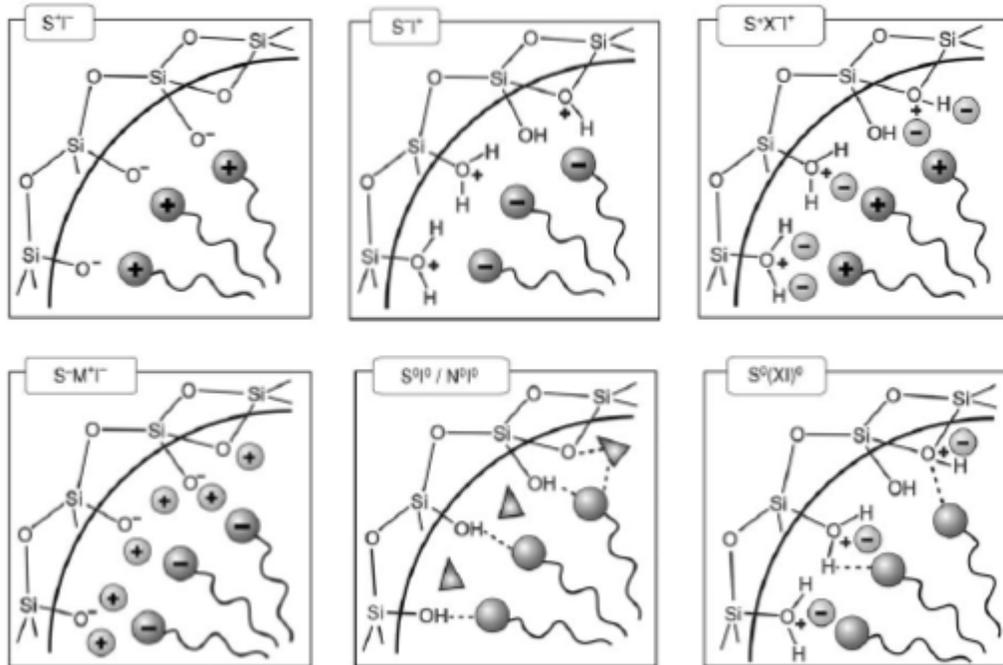


Figura 1.14. Tipos de interacciones entre surfactante y precursor inorgánico. [42]

### 1.3.2 Desarrollo reciente de los materiales mesoporosos de sílice.

Yanagisawa y cols. [103] fueron los primeros en reportar la síntesis de un material mesoporoso ordenado en 1990 (los llamados FSM-n); sin embargo, fue hasta 1992 cuando Beck y cols., investigadores de Mobil Oil, reportaron los primeros materiales mesoporosos ordenados con aplicaciones potenciales en catálisis, éstos son los sólidos porosos de la familia M41S [12, 61, 94], para cuya síntesis se valieron de la interacción entre un componente inorgánico y un surfactante iónico (bromuro de cetiltrimetil-amonio) como agente director de la mesoestructura; estos materiales mostraron un gran auge durante la primera mitad de la década de 1990 por haber mostrado diversas aplicaciones en campos variados como la catálisis, separación e incluso electrónica.

Más tarde, Prouzet y Pinnavaia sintetizaron otro tipo de malla mesoporosa utilizando surfactantes no iónicos como aminas primarias y óxidos de polipropileno como agentes directores de la mesoestructura [9, 79], obteniendo las sílices hexagonales HMS, que son materiales con poros del tipo “wormlike” (semejan el camino dejado por un gusano), que se caracterizan por tener paredes más gruesas y mejor estabilidad térmica que sus antecesores, los M41S.

Attard y cols. sintetizaron sílice mesoporosa de estructura hexagonal a partir de soluciones concentradas (~50% peso) de  $C_{12}EO_8$  a través de un mecanismo de moldeo de cristales líquidos, sin embargo, el metanol generado durante la hidrólisis del TMOS destruye el ordenamiento logrado con el surfactante, lo cual se soluciona parcialmente variando la cantidad de agua durante la hidrólisis y trabajando bajo condiciones ácidas [7].

Templin y cols., por su parte, utilizaron concentraciones altas de copolímeros de dos bloques de poli-(isopreno-b-oxietileno) [PI-b-PEO] en condiciones ácidas y utilizando solventes no acuosos, para generar mesoestructuras laminares y hexagonales de aluminosilicatos, altamente ordenados del orden de 40 nm [95].

El tipo más reciente de malla mesoporosa de sílice fue presentado en 1997 por Zhao y cols. [104, 105], quienes utilizaron copolímeros anfifílicos de dos y tres bloques (del tipo  $EO_xPO_yEO_x$ ) como surfactantes, así como precursores neutros de sílice, con lo que lograron la síntesis de los materiales del tipo SBA (Santa BARbara, por el nombre del laboratorio en el que se sintetizaron). Éstos materiales tienen diversas estructuras de los mesoporos, pudiendo ser laminares (SBA-14), cúbicas (SBA-1, SBA-11, SBA-16), hexagonales 2D (SBA-15) o hexagonales 3D (SBA-12) de acuerdo a la relación entre la longitud de los bloques en el copolímero [71]. El uso de estos surfactantes proporciona una mayor facilidad para removerlos durante la calcinación, además los materiales finales tienen paredes más gruesas que los materiales sintetizados previamente, lo que les confiere mayor estabilidad térmica y mecánica [104, 105], además de conseguir materiales con mesoporos en el rango de 5 a 30 nm, siendo particularmente ventajoso el uso de copolímeros de tres bloques a base de poli-óxidos de etileno y propileno (PEO-PPO-PEO) en diferentes proporciones, ello debido a las propiedades de ordenamiento mesoestructural que tienen, derivadas de su excelente estabilización interfacial, su carácter anfifílico, su bajo costo y biodegradabilidad. A diferencia de los surfactantes convencionales, los copolímeros en bloques tienen la ventaja de que sus propiedades de ordenamiento pueden ser mejoradas durante la síntesis ajustando las composiciones, arquitectura y peso molecular, todo ello resultando en materiales con una organización a gran escala con bajas concentraciones de surfactante.

### 1.3.3 Material SBA-15.

La SBA-15 corresponde a un material que combina la presencia de micro y mesoporos, posee un área específica grande ( $600-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), está estructurada en un arreglo regular hexagonal bidimensional de canales tubulares uniformes con diámetros de mesoporos entre 4 y 30 nm, los cuales son mayores a los de la HMS y la MCM-41, lo que le confiere paredes más gruesas (3–6 nm), implicando mayor estabilidad hidrotermal; es posible su síntesis bajo condiciones de reacción moderadas ( $35-140^\circ\text{C}$ , 11-72 horas de reacción). Las dimensiones de los microporos se han reportado en el rango de 0.5 a 3 nm dependiendo de las condiciones de síntesis. [71].

Es posible su síntesis por el método sol-gel a través de un mecanismo neutral que involucra el uso de copolímeros en bloque (PEO-PPO-PEO) que actúan como agentes directores de la mesoestructura y que tienen la capacidad de autoensamblarse para generar el arreglo tubular hexagonal; este arreglo es posible porque la cadena hidrofóbica (PPO) es considerablemente más larga que los extremos hidrofílicos (PEO). Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de estos materiales revelan este medio de ensamble mediante la generación de canales curvados arreglados en una estructura hexagonal en dos dimensiones [71].

### 1.3.4 Material SBA-16.

A diferencia de la SBA-15, que posee un arreglo hexagonal ordenado bidimensional, la SBA-16 posee una estructura tridimensional de mesoporos interconectados en un arreglo similar a un empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo con grupo espacial  $Im\bar{3}m$ , de manera que cada mesoporo está conectado con ocho adyacentes; este arreglo se consigue por el uso de copolímeros en bloque con cadenas de óxido de etileno largas [71]. Al igual que en la SBA-15, el uso de este tipo de surfactantes favorece la presencia de micro y mesoporos.

Su área específica es comparable a la de la SBA-15 ( $600-800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), sin embargo, proporciona tamaños de poro menores entre 2 y 10 nm y espesores de pared de 4 a 6 nm, propiedades que pueden ser fácilmente controladas; es posible su síntesis bajo condiciones moderadas similares a las de la SBA-15.

En este caso el arreglo cúbico ocurre por la formación de micelas esféricas debido a que la cadena hidrofóbica (PPO) es ligeramente más corta que los extremos hidrofílicos (PEO).

De acuerdo a Rivera y Huirache, las propiedades estructurales y texturales de la SBA-16 le confieren gran interés en aplicaciones tan diversas como la catálisis, la separación, electrónica, biología, nanotecnología y aplicaciones ambientales [84].

### 1.3.5 Factores que influyen en la estructura de materiales mesoporosos de sílice.

Puesto que la formación de los materiales mesoporosos, a partir de surfactantes anfifílicos, depende fuertemente de la formación de un “cristal líquido” en la solución, deben considerarse numerosos factores durante la síntesis, los cuales se enuncian a continuación:

**Influencia de la composición y las condiciones de reacción.** A diferencia de las MCM41, la SBA-15 presenta paredes más gruesas lo que le confiere mayor estabilidad térmica y mecánica. El tamaño de los poros y el grosor de las paredes pueden ajustarse variando la temperatura (35° - 140 °C) y el tiempo (11 - 72 horas) de la reacción sol-gel. En cuanto a la composición de la mezcla de reacción, Zhao y cols. han reportado que para concentraciones de copolímero por encima de 6% en peso conducen a gel de sílice o no presentan precipitación de ésta, mientras que concentraciones menores a 0.5% resultan en sílice amorfa sin estructura mesoporosa[105]. Respecto a la temperatura se ha conseguido la síntesis en el rango de 35° a 80°C, a temperatura ambiente únicamente polvo de sílice amorfa o con poco ordenamiento es obtenido, mientras que a temperaturas superiores a 80°C únicamente se obtiene gel de sílice [105].

Mayores temperaturas o tiempos de reacción y tratamiento térmico más largos conducen a incrementos en el tamaño de los poros y adelgazamiento de las paredes, efecto causado por la protonación y por la dependencia de la hidroafinidad de los bloques de PEO respecto a la temperatura cuando se trabaja bajo condiciones ácidas; esto es, a mayores temperaturas los bloques de PEO se vuelven más hidrofóbicos lo que incrementa el volumen de la porción hidrofóbica de las micelas, lo que produce el incremento en el

diámetro de los poros y de la entrada a los mismos, a la vez que la porción de los bloques de PEO que interactúa con la sílice se reduce, lo cual genera la reducción del grosor de las paredes; por su parte mayores tiempos de tratamiento resultan en un mayor grado de agregación de los bloques de PEO causando incremento del diámetro de poro y de la entrada a los mismos. El incremento en los tiempos de tratamiento térmico genera aumentos en el área superficial de la sílice mesoporosa, sin embargo, tiempos demasiado prolongados conducen al colapsamiento de la mesoestructura; igualmente el incremento de la temperatura de madurado incrementa el volumen de los mesoporos y el área superficial, pero a temperatura superiores a 130°C dichos parámetros decrecen [59].

Por su parte, la calcinación es el paso decisivo que confiere estabilidad térmica y mecánica al material. Los surfactantes no iónicos presentan la ventaja de que requieren una menor temperatura de calcinación para ser removidos de la estructura mesoporosa, siendo necesario calentar hasta aproximadamente 320°C mientras que los surfactantes iónicos requieren temperaturas alrededor de 460°C, ello debido a que las interacciones entre el surfactante no iónico y las paredes de sílice inorgánica son más débiles.

Otras formas de incrementar el tamaño de los poros es por la modificación de la composición del copolímero (lo cual conduce a un cambio en el volumen hidrofóbico de los agregados) así como por adición de moléculas orgánicas de co-solvente como el 1, 3, 5-trimetil-benceno (TMB), que interacciona con la porción hidrofóbica de los agregados causando su hinchamiento sin modificar el espesor de las paredes y, por tanto, la estabilidad térmica del material. Se ha reportado que la adición de sales y electrolitos a la solución tiene un efecto de reducir el grado de agregación de las partículas y la curvatura de los canales de la SBA-15 [71, 87].

**Influencia de la fuente de silicio.** En lo que a la fuente de silicio respecta, son adecuados compuestos moleculares como el tetrametil-ortosilicato (TMOS), tetraetil-ortosilicato (TEOS), el tetrapropoxi-silano (TPOS) y silicato de sodio [84].

**Influencia del pH.** La síntesis efectiva de SBA-15 y SBA-16 se ha conseguido en medio ácido con valores de pH por debajo de 1, utilizando ácidos como el HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A valores de pH entre 2 y 6, por encima del punto isoeléctrico de la sílice (pH ~ 2) se obtiene gel de sílice o no hay precipitación de material. A pH neutro

(pH ~7) se obtiene únicamente sílice amorfa desordenada. Ello ocurre debido a la ausencia de interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno lo suficientemente fuertes [105].

En general, se ha propuesto que la velocidad de ensamblaje de las especies inorgánicas y orgánicas que conducen a la formación de la sílice mesoporosa se incrementa al aumentar la concentración de  $[H^+]$  y  $[Cl^-]$  de acuerdo a la expresión cinética  $r = k[H^+]^{0.31}[Cl^-]^{0.31}$  [105].

La solubilización del surfactante en el medio acuoso se consigue por medio de la asociación de las moléculas de agua con las porciones oxigenadas de los óxidos de alquileo a través de puentes de hidrógeno; la asociación se ve intensificada en medio ácido debido a que los iones hidronio se asocian con las moléculas de surfactante generando interacciones coulombicas de largo alcance; dado que se trabaja bajo el punto isoeléctrico de la sílice, los precursores están presentes como sílice catiónica, por lo que el proceso se da a través de un proceso de ensamble  $(S^0H^+)(X-I^+)$ . El anión se encuentra directamente coordinado con el átomo de silicio a través de su esfera de coordinación, por lo que en estas condiciones la estructura está controlada predominantemente por el surfactante seleccionado.

**Influencia de la razón PEO:PPO.** Bajo condiciones ácidas y a temperatura ambiente, los surfactantes oligoméricos no iónicos tienden a formar materiales de sílice mesoporosa con estructura cúbica o hexagonal 3D, mientras que los copolímeros no iónicos de tres bloques (PEO-PPO-PEO) tienden a formar sílice mesoporosas hexagonales con estructura  $p6mm$ . La estructura mesoporosa obtenida mediante el uso de copolímeros de tres bloques del tipo PEO-PPO-PEO está influenciada por la relación entre las longitudes de las porciones de PEO y PPO; de tal manera que valores muy bajos (la longitud de las cadenas de poli-óxido de etileno es mucho menor que las de poli-óxido de propileno) conducen a ordenamientos laminares; valores ligeramente más altos (aun con cadenas de PEO más cortas que las de PPO) generan la estructura hexagonal  $p6mm$ , mientras que valores altos (cadenas de PEO significativamente mayores que las de PPO) producen las estructuras cúbicas con grupo espacial  $Im3m$ , efecto que se puede apreciar en la Figura 1.15. La SBA-15 también se puede sintetizar a partir de copolímeros en bloques reversos (PPO-PEO-PPO). Las estructuras cúbicas también se pueden obtener mediante el uso de copolímeros en

estrella de dos bloques como agentes directores de las mesoestructura. De acuerdo a Kim y cols. [59] cambios en la relación de la porción hidrofílica e hidrofóbica, en copolímeros del tipo  $EO_xPO_yEO_x$ , generan cambios en la mesoestructura, de tal forma que relaciones PEO/PPO de 0.07 a 1.5 favorecen la formación de materiales con mesoestructura hexagonal, proporciones menores a 0.07 producen estructuras laminares y la mesoestructura cúbica se consigue con razones superiores a 1.5 (ello implica que valores de  $x$  entre 12 y 40 favorecen la formación de mesoestructuras hexagonales 2D, mientras que valores entre 70-90 promueven la mesoestructura cúbica  $Im3m$ ); de igual manera hay influencia sobre la morfología de las partículas del material mesoporoso, ocasionando partículas que van desde láminas u hojas, a partículas irregulares y finalmente esféricas facetadas. [58].

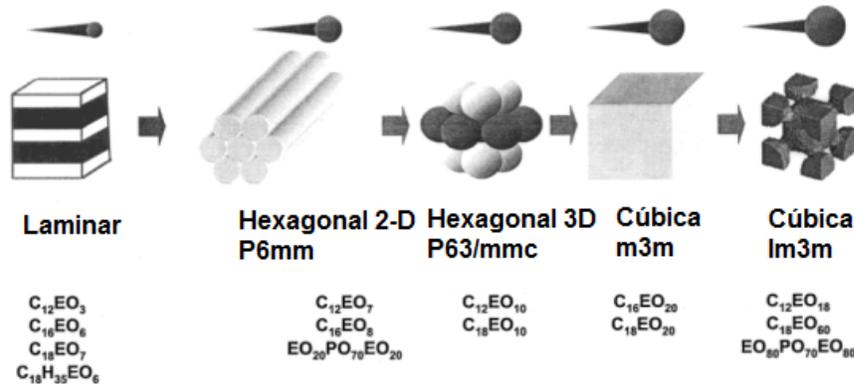


Figura 1.15. Cambios en la mesoestructura de la sílice por variaciones en el surfactante [58].

**Influencia de la remoción del surfactante.** La mesoporosidad del material se obtiene únicamente por remoción del agente director de la mesoestructura, para lo cual existen diversos métodos, siendo el más común la calcinación del material debido a su facilidad y a que proporciona una remoción completa del surfactante puesto que los materiales anfifílicos pueden ser descompuestos u oxidados completamente bajo condiciones atmosféricas, debiendo solo tener cuidado en utilizar velocidades de calentamiento adecuadas para evitar el colapso de la estructura del material; para materiales tipo SBA, la temperatura de calcinación debe estar por debajo de aquella que desestabiliza el material y por encima de  $350^{\circ}C$ , temperatura a la cual se descomponen los copolímeros PEO-PPO-PEO; temperaturas de calcinación muy altas generaran un decremento del área superficial, del volumen de poro y de la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie, con un aumento en el grado de entrecruzamiento de la red de sílice. Otro

método eficaz para la remoción del surfactante es la extracción con un disolvente, generalmente etanol o tetrahidrofurano, lo que permite la recuperación del copolímero, sin embargo, la remoción puede no ser completa; en algunos casos es conveniente la adición de ácido clorhídrico o sulfúrico para mejorar la remoción y el grado de entrecruzamiento en beneficio de la mesoestructura [84].

### 1.3.6 Visión general del uso de materiales mesoporosos en catálisis.

Debido a las características que poseen los materiales mesoporosos, como son, su porosidad, gran área superficial y facilidad relativa para la difusión de material hacia y desde los poros, han despertado gran interés como materiales de soporte para catalizadores utilizados en gran número de reacciones químicas.

Massoth y cols. fueron los primeros en reportar el efecto del soporte sobre la dispersión del molibdeno en catalizadores Co-Mo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , indicando que en catalizadores soportados sobre alúmina o mezclas con poca cantidad de sílice se forma una monocapa de molibdeno bien dispersa mientras que la sílice tiende a formar fases tridimensionales de molibdeno [69].

Hablando específicamente de la aplicación de materiales mesoporosos como materiales de soporte para reacciones de hidrodesulfuración, Chiranjeevi y cols. realizaron estudios de catalizadores a base de Mo y W, utilizando como promotores Co y Ni, soportados sobre mallas mesoporosas tipo HMS, Al-HMS y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando las cantidades de Mo y W manteniendo fijo un 3% en masa de promotor y posteriormente variando la cantidad de promotor con 21% de W y 10% de Mo sobre la hidrodesulfuración de tiofeno, mostrando mejor actividad aquellos basados en sílice [23, 24].

Madhusudan y cols. sintetizaron catalizadores a base del sistema Co-Mo soportados sobre MCM-41 y los aplicaron en la hidrodesulfuración de residuos de petróleo, sin embargo, su actividad no es comparable a la del catalizador comercial debido al tamaño reducido de sus poros [67]. Resultados similares obtuvieron Jolanta y cols. para el sistema Ni-Mo-MCM-41 en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, observado que en este soporte se favorece la ruta de desulfuración directa en comparación a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  que favorecen la hidrogenación [57]. Por su parte, Ramírez y cols. estudiaron el efecto de la

incorporación de aluminio a dicho soporte observando un incremento en la actividad catalítica sobre la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno debida a la disminución en la interacción metal-soporte promovida por la formación de especies poliméricas de molibdeno y a la disminución de la cantidad de especies de cobalto en coordinación tetraédrica [81].

En los estudios más recientes, se ha reportado que la incorporación de iones metálicos como Al, Ti, Zr, Ga, entre otros provoca cambios en la morfología, estructura, orientación e interacción de las especies soportadas, en el grado de sulfuración, las cuales se reflejan en las propiedades electrónicas de los sulfuros, lo que impacta sobre la actividad catalítica de dichos materiales en las reacciones de hidrodeshidrosulfuración [94].

## 1.4 Antecedentes del uso de materiales SBA en catalizadores para reacciones de HDS.

Diversos materiales mesoporosos de sílice han sido estudiados como soporte para catalizadores de hidrodeshidrosulfuración, entre ellos ha destacado el uso de sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura como soporte para catalizadores Co-Mo y Ni-Mo, que según han reportado Nava y cols. proporciona buenas propiedades como soporte para las reacciones de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno, que se traducen en conversiones superiores a los catalizadores comerciales [75]; igualmente se ha indagado en la modificación de este material con otros elementos como titanio, aluminio y fósforo debido a que la adición de un segundo metal en la estructura de los mesoporos tiene ventajas en la dispersión de los sulfuros de metales de transición, lo que hace a estos catalizadores más activos frente a los soportados sobre alúmina [50, 73, 75, 106].

Particularmente, numerosos estudios han sido publicados respecto al uso de materiales del grupo SBA como soportes catalíticos de especies activas para las reacciones de HDS, como son los sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por la presencia de níquel y/o cobalto. De acuerdo a los estudios realizados por Nava y cols. [74, 75], así como por Huirache y cols. [47, 50, 51], los materiales SBA-15 y SBA-16 han demostrado ser soportes muy adecuados para el depósito de sulfuros de metales de transición haciendo posible la síntesis de catalizadores tanto bimetálicos como trimetálicos, dichos

catalizadores han demostrado poseer una actividad catalítica superior a algunos catalizadores comerciales soportados sobre alúmina.

En lo que respecta a la modificación de la superficie de la SBA-15, Nava y cols. estudiaron el efecto de la incorporación de titanio al material para el sistema Co-Mo, observando una mejoría en la dispersión de las especies activas, lo que se traduce en mejores desempeños catalíticos [74]. Por su parte, Huirache y cols. realizaron estudios del efecto de la incorporación de aluminio a la SBA-16 y utilizando el material modificado como soporte para el sistema Ni(Co)-Mo-W, mostrando que esto promueve la formación de especies menos activas de sulfuros de molibdeno y tungsteno, adicionalmente a que reporta un mejor efecto promotor del níquel respecto al cobalto [50]; igualmente se estudió el efecto de la incorporación de fósforo sobre SBA-15 y SBA-16 para la síntesis de catalizadores trimetálicos Co-Mo-W, notándose que la actividad catalítica en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno decrece con la carga de fósforo [47].

De manera independiente, Klimova y cols. utilizaron como soporte los materiales SBA-15 y SBA-16 para el sistema Ni-Mo-W modificándolo con alúmina observando mejora en la actividad catalítica para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno [60, 70].

## CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El presente proyecto de investigación contempló de manera general cinco etapas:

- 1) La síntesis de las mallas mesoporosas de sílice (SBA-15 y SBA-16), mismas que se mezclaron mecánicamente para obtener el soporte de los catalizadores.
- 2) La síntesis de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W a partir del método de impregnación simultánea vía mojado incipiente del material de soporte con sales de dichos metales de transición, seguida de la sulfuración de los mismos para obtener las fases activas para las reacciones de hidrodesulfuración (HDS).
- 3) La caracterización de los soportes y catalizadores por métodos fisicoquímicos (Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión de Alta Resolución, Espectroscopia Micro Raman, Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Vis, Fisisorción de Nitrógeno) a fin de determinar sus propiedades texturales, estructurales y químicas.
- 4) La evaluación del desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

5) El análisis de los resultados obtenidos para establecer la relación funcional entre la estructura, composición y propiedades catalíticas de los materiales sintetizados.

## 2.1 Síntesis de los materiales de soporte.

La SBA-15 fue sintetizada de acuerdo al método descrito previamente por Zhao y cols. [105] y por Flodström y Alfredsson [30], utilizando cantidades adecuadas para lograr una composición molar de [1 TEOS : 208 H<sub>2</sub>O : 6.21 HCl : 0.017 Pluronic P123®] en la solución de reacción. La cantidad apropiada de surfactante Pluronic P123® (Sigma-Aldrich, 98%) se pesó y disolvió en una solución de agua desionizada y HCl 4M con agitación constante a 35°C. Tras disolver completamente el surfactante se inició la síntesis sol-gel al adicionar gota a gota el volumen requerido de Tetraetil-Ortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%) con agitación constante hasta lograr la homogeneización de la solución resultante. La reacción se efectuó con agitación constante, a 35°C, durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se llevó a cabo el madurado del material a 80°C por 24 horas, después de lo cual se recuperó el sólido por filtración para posteriormente ser sometido a un secado a temperatura ambiente seguido de un segundo secado a 110°C por 18 horas. Finalmente, el material fue calcinado a 500°C por 4 horas con lo que se eliminó el surfactante y se obtuvo el material mesoporoso. La Figura 2.1 muestra un diagrama esquemático del proceso de síntesis de la SBA-15.

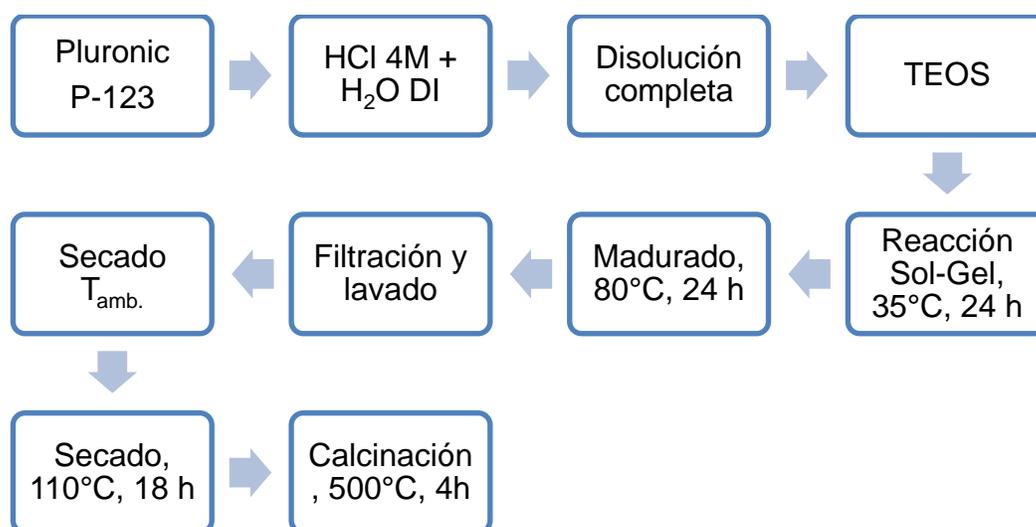


Figura 2.1 Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa SBA-15.

La SBA-16 se sintetizó utilizando igualmente la metodología descrita por Zhao y cols. [104, 105], utilizando las cantidades adecuadas para alcanzar una composición molar de [1 TEOS : 141 H<sub>2</sub>O : 4.2 HCl : 0.006 Pluronic F127®]. En dicha síntesis, la cantidad necesaria de surfactante Pluronic F-127® (Sigma-Aldrich, 98%) se disolvió en una solución de agua desionizada y HCl 2M. Tras la disolución completa del surfactante se agregó, gota a gota, en el recipiente de reacción el volumen necesario de Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%) con lo que se inició la reacción sol-gel manteniendo la solución con agitación constante a 28°C durante 20 horas, transcurrido dicho periodo el material sintetizado se sometió al proceso de madurado en un horno a 80°C por 48 horas, después de lo cual se recuperó el sólido por filtración y lavado con agua desionizada. Posteriormente el material fue sometido a dos pasos de secado, el primero de ellos a temperatura ambiente seguido de otro a 110°C por 18 horas, para finalmente ser calcinado a 500°C durante 4 horas para eliminar el surfactante de la estructura y obtener el material mesoporoso. La Figura 2.2 muestra esquemáticamente el proceso previamente descrito.

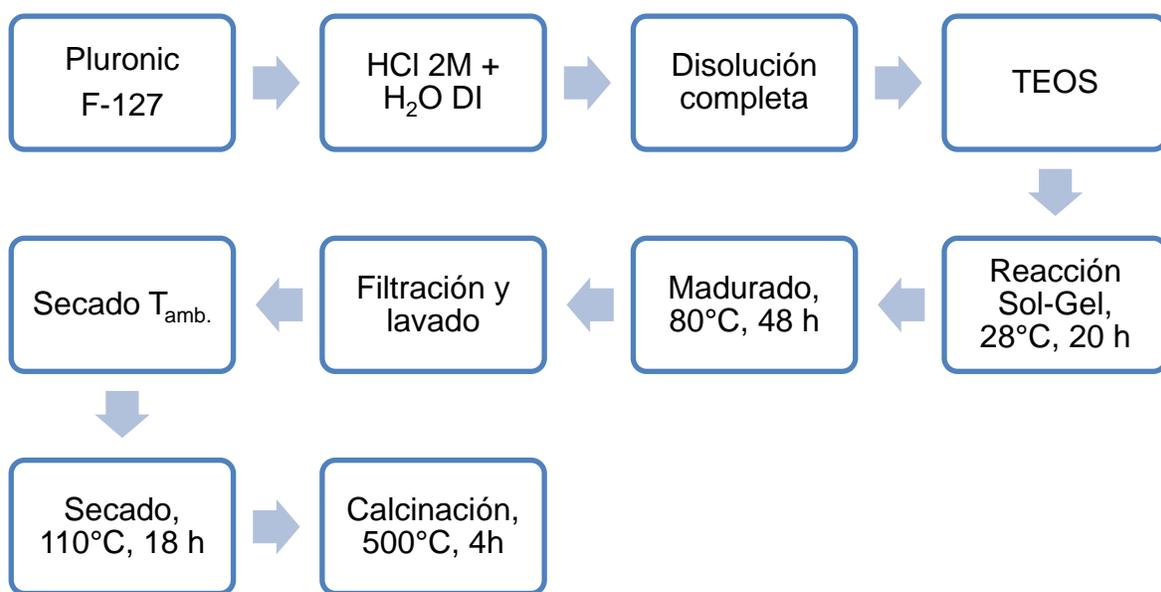


Figura 2.2. Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa SBA-16.

Los soportes finales se obtuvieron mezclando mecánicamente cantidades molares iguales de las SBA-15 y SBA-16 sintetizadas por los métodos descritos previamente, hasta

lograr una incorporación completa de ambas fases. La mezcla de los soportes se efectuó por tres vías:

1. Mezcla de la SBA-15 y SBA-16 previa a la impregnación (MMIC).
2. Mezcla de la SBA-15 y SBA-16 posterior a ser impregnadas (IMMC).
3. Mezcla de la SBA-15 y SBA-16 posterior ser impregnadas y calcinadas (ICMM).

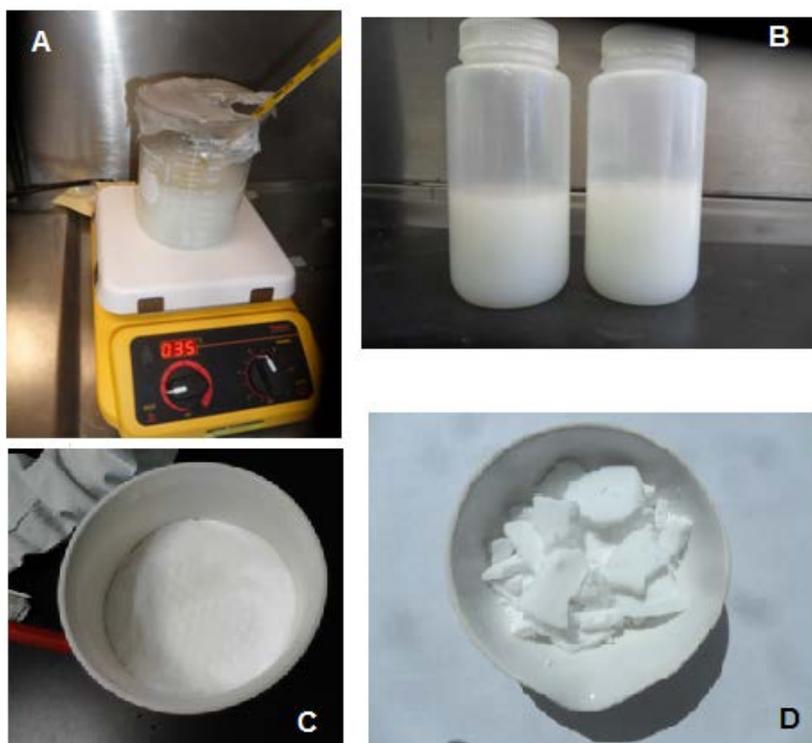


Figura 2.3. Procesos de la síntesis de materiales mesoporosos de sílice: reacción sol-gel (A), madurado (B), filtrado (C), calcinado (D).

Adicionalmente se sintetizaron materiales de soporte de sílice mesoporosas en los que se pretendió obtener la mezcla de estructuras cúbicas y hexagonales, a partir de la mezcla de los agentes directores de la mesoestructura durante la síntesis del material por el proceso sol-gel, utilizando para ello un método similar al de los materiales SBA descritos previamente; se emplearon cantidades adecuadas para conseguir una composición molar [1 TEOS : 231 H<sub>2</sub>O : 8 HCl : 0.007 Pluronic F127® : 0.009 Pluronic P123®] en la mezcla de reacción; se efectuaron síntesis a 30 y 35°C con tiempos de

madurado de 24 y 48 horas, manteniendo el resto de los parámetros del proceso similares a la síntesis de los materiales SBA. De ahí que se han identificado dichos materiales como:

- ❖ SBA156A: Sintetizada a 30°C y madurada por durante 24 h a 80°C.
- ❖ SBA156B: Sintetizada a 30°C y madurada por durante 48 h a 80°C.
- ❖ SBA156C: Sintetizada a 35°C y madurada por durante 24 h a 80°C.
- ❖ SBA156D: Sintetizada a 35°C y madurada por durante 48 h a 80°C.

El diagrama de la Figura 2.4 muestra esquemáticamente el proceso de síntesis de dichos materiales.

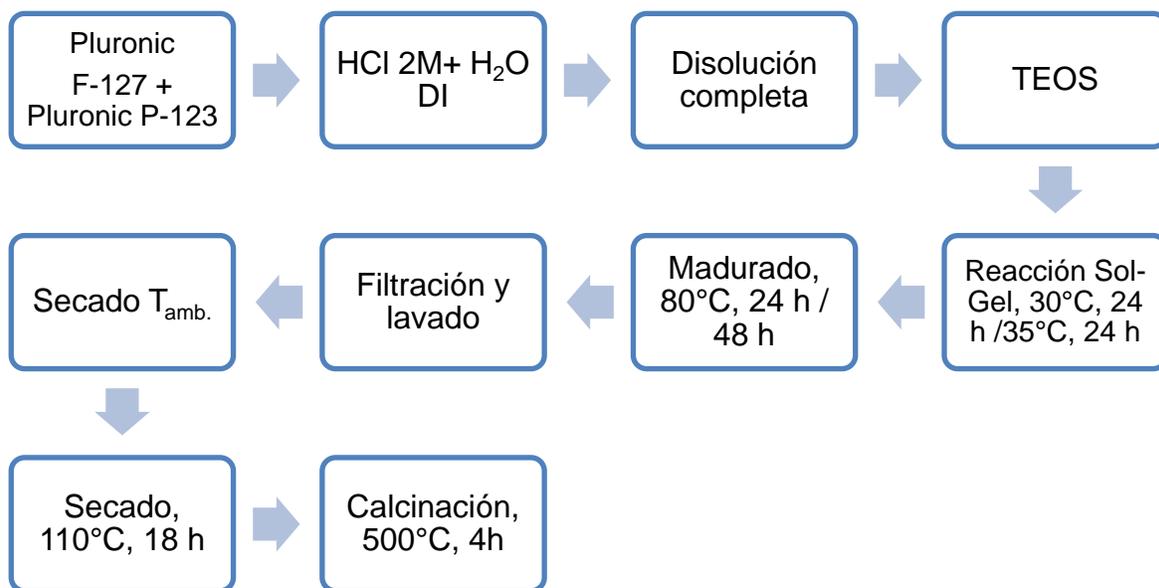


Figura 2.4. Esquema de la metodología de síntesis de sílice mesoporosa con diferente estructura por mezcla de surfactantes.

## 2.2 Síntesis de los catalizadores trimetálicos Co-Mo-W.

### 2.2.1 Preparación de catalizadores en estado oxidado.

Los catalizadores en estado oxidado (óxidos de Co-Mo-W soportados) se prepararon por el método de impregnación simultánea vía mojado incipiente a partir de sales

conteniendo los metales de transición deseados; en el presente trabajo se utilizaron como sales precursoras nitrato de cobalto (II) hexadridratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , como fuente de cobalto; metatungstato de amonio hidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , como fuente de tungsteno y heptamolibdato de amonio tetrahidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , como fuente de molibdeno.

Para realizar la impregnación se siguió la metodología previamente descrita por Huirache-Acuña y cols., en la cual se pesan las cantidades adecuadas de las sales precursoras para conseguir una razón atómica  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})$  y  $\text{W}/(\text{Mo}+\text{W})$  de 0.5 y  $\text{Co}/(\text{Mo}+\text{W})$  de 0.43 [47]. La preparación de la solución de impregnación se hizo disolviendo inicialmente el heptamolibdato de amonio y el metatungstato de amonio por separado en cantidades iguales de agua desionizada; una vez disueltas completamente ambas sales, se vertieron las soluciones en un matraz aforado conteniendo el nitrato de cobalto, previamente pesado, y se agitó el sistema hasta que se logró la disolución completa de las tres sales, tras lo cual se aforó la solución al volumen correspondiente y mezclando completamente para obtener una solución homogénea.

La impregnación de los soportes se realizó tomando 1 mL de la solución por cada gramo de soporte a impregnar, haciendo adiciones sucesivas de la solución gota a gota y mezclando hasta observar la absorción completa de la solución y agotar el total del volumen correspondiente. El material impregnado se dejó madurar durante 5 h a temperatura ambiente mezclando constante para mejorar la dispersión de la solución en los poros. Transcurrido ese tiempo se secó a  $85^\circ\text{C}$  por 16 horas a una velocidad de  $2^\circ\text{C}$  por minuto, para finalmente ser calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h a una velocidad de  $2^\circ\text{C}$  por minuto. La figura 2.5 muestra la apariencia de las muestras impregnadas y calcinadas.

La tabla 2.1 muestra la composición elemental teórica de los catalizadores en estado óxido obtenidos por el método descrito anteriormente.

Huirache-Acuña y cols. reportaron que por este método se genera una mezcla de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  y óxidos del tipo  $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ , mismos que bajo las condiciones adecuadas pueden reducirse bajo atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a sulfuros de los

correspondientes metales de transición [47]. Las reacciones químicas involucradas se muestran a continuación:

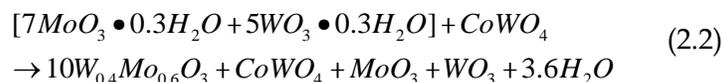
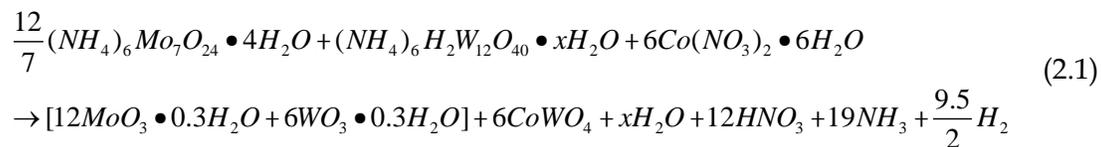


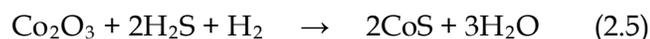
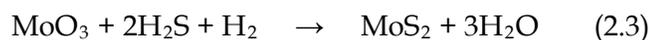
Figura 2.5. Apariencia de catalizadores impregnados (A) y calcinados (B).

Tabla 2.1. Composición Teórica Porcentual en Masa y Atómica de Catalizadores Calcinados

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno (O)	45.89	67.22
Silicio (Si)	34.53	28.81
Cobalto (Co)	3.00	1.19
Molibdeno (Mo)	5.69	1.39
Tungsteno (W)	10.0	1.39

### 2.2.2 Sulfuración de los catalizadores.

Los catalizadores en estado oxidado se sometieron a un proceso de sulfuración a fin de generar las especies activas para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, es decir, los sulfuros de molibdeno y tungsteno, ello de acuerdo a la metodología previamente reportada por Nava y cols. [74, 75], Alonso y cols. [1] y Huirache-Acuña y cols. [47]. Las reacciones que ocurren son:



Las muestras en polvo fueron trituradas en mortero y tamizadas sobre las mallas ASTM No. 80, 100 y 120 para homogeneizar el tamaño de las partículas a sulfurar. Se sometieron a sulfuración las partículas retenidas por la malla No. 120 (0.125 - 0.149 mm), de las cuales se pesó 1g de muestra para ser sulfurada.

La sulfuración se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio en forma de U, en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, utilizando una corriente de H<sub>2</sub>S al 15% en H<sub>2</sub> a 400°C.

Los catalizadores se cargaron en el reactor sometidos a una corriente de N<sub>2</sub> y calentando el sistema hasta 400°C a una velocidad de 4°C por minuto, la reacción de sulfuración se efectuó a dicha temperatura por 4 horas con un flujo de 26 cm<sup>3</sup>/min de la mezcla de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S y sin corriente de nitrógeno (Figura 2.6).

Tras la sulfuración se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura ambiente, nuevamente con corriente de nitrógeno, tras lo cual se retiraron los catalizadores sulfurados del reactor y se cargaron directamente a la unidad de reacción de hidrodesulfuración en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación de los sulfuros de metales de transición.

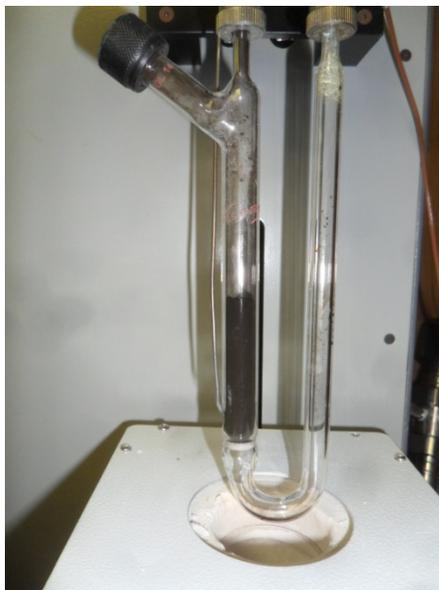


Figura 2.6 Reactor tubular de sulfuración de catalizadores.

## 2.3 Caracterización de soportes y catalizadores.

### 2.3.1 Propiedades morfológicas.

#### 2.3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La morfología de las partículas de los soportes y catalizadores se estudió a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las imágenes de los soportes y catalizadores en estado óxido se obtuvieron en el Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol JSM-6060 LV, del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, utilizando electrones secundarios para obtener la imagen, a un voltaje de aceleración de 20 kV en condiciones de alto vacío y con ampliificaciones de 5000X, 10000X y 20000X.

Las muestras fueron previamente pulverizadas para homogeneizar el tamaño de las partículas que pudieran estar aglomeradas tras el proceso de síntesis, posteriormente los polvos fueron depositados en soportes de cobre con ayuda de cinta conductora de grafito; tras lo cual se recubrieron con dos capas de oro para efectuar el estudio de la morfología, ello con ayuda de una evaporadora de metal Sputter Coater EMS 550.

Las imágenes de los catalizadores sulfurados se obtuvieron en el Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-7600F del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) del Instituto de Investigación en Materiales, operado a un voltaje de aceleración de 1kV, en condiciones de alto vacío y utilizando electrones secundarios para la colección de las imágenes, las cuales fueron tomadas a ampliaciones de 1000X, 2500X, 5000X, 10000X, 25000X y 50000X. Las muestras en polvo fueron tratadas en atmósfera inerte, depositadas sobre soportes de cobre con ayuda de cinta conductora de grafito y analizadas sin recubrimiento metálico.

### 2.3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

La estructura mesoporosa de los soportes y catalizadores, así como la estructura cristalina de los sulfuros formados, fueron analizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Las imágenes se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Jeol JEM-2100F, en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

Las muestras en polvo fueron dispersadas en acetona con ayuda de un sonicador a temperatura ambiente, para posteriormente ser depositadas sobre microrejillas de cobre y ser analizadas tras la evaporación del disolvente.

## 2.3.2 Propiedades texturales.

### 2.3.2.1 Fisorción de Nitrógeno a 77 K ( $S_{BET}$ ).

Las propiedades texturales (tipo de porosidad, área superficial y diámetros de poros) de los soportes y catalizadores fueron estudiadas por medio del método de Fisorción de Nitrógeno a 77K. Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics modelo Tristar III-3020. Previo al análisis las muestras fueron desgasificadas en un equipo Micromeritics VacPrep 061 bajo condiciones de vacío a 0.2 atm (150 torr, 199.98 mbar, 19.998 kPa) y 270°C por un tiempo de 24 horas. El volumen de nitrógeno adsorbido se normalizó a la temperatura y presión estándar. El área superficial específica se calculó a través del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) tomando los datos en el rango de presiones

relativas ( $P/P_0$ ) de 0.05 a 0.30. La distribución de diámetros de poro se calculó por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) utilizando los datos de la rama de desorción de las isotermas de nitrógeno a 77K. El volumen acumulado de los poros se obtuvo de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para una presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0.99.

### 2.3.3 Propiedades estructurales

#### 2.3.3.1 Difracción de Rayos X a Bajos Ángulos (DRX-BA)

Esta técnica arrojó la información referente al ordenamiento de los mesoporos en los soportes de sílice, permitiendo observar la presencia de picos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal de la SBA-15 o de la cúbica de la SBA-16. El análisis se efectuó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, en un difractómetro marca Rigaku Ultima IV operado con una fuente de radiación tipo  $K\alpha$  del Cu, con una longitud de onda de 1.54 Å; las condiciones de trabajo del equipo fueron 40KV y 44 mA; las muestras fueron analizadas en el rango de 0.5 a 5° para valores de  $2\theta$ , con una velocidad de escaneo de 0.5° por minuto y muestreos cada 0.02 segundos.

Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente y fueron trituradas y tamizadas previo al análisis para obtener una distribución uniforme de tamaños de partículas.

#### 2.3.3.2 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (DRX-AA).

La presencia de fases cristalinas de óxidos y sulfuros de metales de transición en los catalizadores se determinó por medio de Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios, por el método de polvos. El análisis de los soportes y los catalizadores en estado óxido se realizó en el Difractómetro de Polvos marca Rigaku Modelo Miniflex, ubicado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, operando con una fuente de radiación monocromática tipo  $K\alpha$  del Cu, con una longitud de onda de 1.54 Å; las condiciones de trabajo del equipo fueron 30 kV y 15 mA, asimismo se trabajó con un sistema de

enfriamiento a base de circulación de agua. El muestreo se hizo en el rango de 5 a 80° para ángulos de  $2\theta$  a una velocidad de 2° por minuto y muestreos cada 0.02 segundos.

Los catalizadores sulfurados fueron analizados en un Difractómetro marca Rigaku Modelo Ultima IV, también ubicado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, operando con una fuente de radiación tipo  $K\alpha$  del Cu, con una longitud de onda de 1.54 Å y un detector de alta velocidad D/tex-ULTRA; las condiciones de trabajo del equipo fueron 40 kV y 30 mA; el muestreo se hizo en el rango de 5 a 80° para ángulos de  $2\theta$  a una velocidad de 5° por minuto y muestreos cada 0.02 segundos, girando el portamuestras a 30 revoluciones por minuto. La determinación de las fases cristalinas presentes así como su indexación se hizo con ayuda del software MDI-Jade®.

Previo al análisis, las muestras fueron trituradas y tamizadas para obtener tamaños de partículas uniformes; posteriormente fueron depositadas en el portamuestras del equipo y se realizó el análisis.

### 2.3.3.3 Espectroscopia Micro Raman.

La estructura de las fases cristalinas de óxidos de metales de transición presentes en los catalizadores en estado óxido se determinó mediante Espectroscopia Micro Raman.

Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en un equipo Micro-Raman marca Dilor modelo Labram II, usando un laser azul de argón de 488 nm operado a una potencia de 30 mW, con un objetivo de 10X donde el spot tomado en la muestra es de 2  $\mu$  m. Se utilizó un filtro holográfico notch hecho por Kaiser Optical Systems Inc. modelo superNotch-Plus y un detector CCD.

### 2.3.4 Propiedades químicas y electrónicas.

#### 2.3.4.1 Microanálisis por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS).

La composición química elemental y el grado de dispersión de los metales de transición en los catalizadores en estado óxido y sulfurado fue determinada mediante Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés).

Los espectros de las muestras fueron tomados conjuntamente con las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido. En el caso de los catalizadores en estado óxido, fueron analizados con un equipo de microanálisis por espectroscopia de emisión de energía marca Oxford Inca X-Sight con un detector tipo wafer de silicio dopado con litio; las muestras fueron preparadas previamente en forma de pastillas mediante la compactación del material a una presión de 5 Kg<sub>f</sub> cm<sup>-2</sup>; el análisis se realizó de manera puntual en varias zonas de la muestra, tomando el valor promedio de ambos como la composición elemental del catalizador. En lo que corresponde a los catalizadores sulfurados, éstos fueron analizados con un equipo de dispersión de energía de Rayos X marca Oxford. El análisis se realizó haciendo un mapeo de cada elemento presente en la muestra.

#### 2.3.4.2 Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS-UV-Vis).

El ambiente de coordinación de los iones de los metales de transición (Co, Mo, W) se determinó a través de Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango UV-Visible.

Los espectros de los soportes y catalizadores se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 5000 con sistema especial de reflectancia difusa (Harrick). Los espectros se midieron en condiciones ambientales sin tratamiento previo de las muestras.

La función de Kubelka-Munk-Schuster,  $F(R_\infty)$ , para muestras infinitamente delgadas fue utilizada para convertir las medidas experimentales de reflectancia ( $R_{\text{muestra}}$ ) en espectros equivalentes usando la reflectancia del MgO como referencia ( $R_{\text{MgO}}$ ), según las expresiones matemáticas siguientes:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.6)$$

$$R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{MgO}}} \quad (2.7)$$

Adicionalmente, se determinó el valor de la energía límite de absorción de las muestras, que de acuerdo con Weber [100] y Ross-Medgaarden y Wachs [85] está asociado

con el tamaño promedio de los dominios de los óxidos de metales de transición depositados sobre la superficie del soporte. Dicha energía se calculó con el método propuesto por Weber, mediante la intersección sobre el eje de la energía en la gráfica  $[F(R_{\infty}) \times h\nu]^2$  contra  $h\nu$  (E), donde  $F(R_{\infty})$  es la función Kubelka-Munk-Schuster y  $h\nu$  es la energía del fotón incidente [100].

### 2.3.5 Desempeño catalítico.

El desempeño de los catalizadores sintetizados se analizó para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno; la cual se efectuó en un reactor tipo batch de alta presión marca Parr modelo 4848 con capacidad de 1 L y equipado con controladores de temperatura y presión (Figura 2.7). El reactor fue cargado con 0.2 g de catalizador sulfurado y la cantidad adecuada de dibenzotiofeno para alcanzar una concentración inicial de 500 ppm de azufre (0.2667 g de DBT), disueltos en 100 mL de n-hexadecano. Previo al inicio de la reacción el reactor fue purgado con nitrógeno para eliminar las trazas de aire y calentado hasta 320°C, tras lo cual se tomó la muestra de arranque y se introdujo el hidrógeno gaseoso hasta una presión de 800 psi.

La reacción se efectuó durante 5 horas a 320°C y 800 psi, con una agitación de 700 RPM, tomando muestras del medio de reacción en tiempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 210, 240 y 300 minutos.

El reactivo residual y los productos de la reacción se determinaron por medio de Cromatografía de Gases en un equipo marca Agilent Technologies modelo 7890A usando una columna capilar marca Agilent Technologies tipo OV-17 (50% metil fenil siloxano como fase de separación) de 30 m de longitud y 1/8" de diámetro.

Se tomó el grado de conversión del dibenzotiofeno como medida de la actividad catalítica de las muestras.

Como parámetro comparativo se estudió el desempeño catalítico de un catalizador comercial CoMo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chevron Lummus Global Inc.) sulfurado y evaluado en las mismas condiciones que los catalizadores sintetizados.



Figura 2.7. Reactor tipo batch para reacciones de hidrodesulfuración (A) y sistema de cromatografía de gases (B).

### 2.3.5.1 Actividad catalítica.

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se ha medido utilizando la constante aparente de velocidad de reacción ( $k_{ap}$ ) como parámetro comparativo de la velocidad de reacción.

En diversos estudios experimentales se ha encontrado que la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se comporta como una reacción de pseudoprimer orden con respecto al dibenzotiofeno, independientemente del catalizador utilizado, de las condiciones experimentales y el tipo de reactor utilizado ya sea por lotes y/o de flujo continuo con lecho fijo. En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de hidrógeno debido a que éste se encuentra en exceso por lo que su presión parcial se puede considerar constante durante toda la reacción [29].

Otra consideración a tener en cuenta es que, en términos generales, los productos principales en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno son bifenilo, ciclohexilbenceno y dibenzotiofenos parcialmente hidrogenados, todos ellos formados de manera independiente y simultánea a partir del dibenzotiofeno mediante dos procesos en paralelo,

lo que pone de manifiesto que la reacción procede mediante un mecanismo que involucra reacciones paralelas y consecutivas.

El modelo de pseudoprimer orden ha sido ampliamente utilizado en la catálisis heterogénea para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno [29, 82, 83, 99]. En general, este modelo involucra la integración de la ecuación de velocidad de reacción (método integral), la cual ajusta muy bien con los datos experimentales.

Otro método comúnmente utilizado para el cálculo de las velocidades de reacción es aquel que supone que la reacción procede bajo un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de sitio dual, el cual considera la naturaleza de la adsorción de los reactivos y productos en los sitios activos del catalizador, a partir de lo cual se obtiene la correspondiente ecuación de velocidad, que será sencilla o complicada según las restricciones que se consideren en base a cuales especies se adsorben fuerte o débilmente [29]. Sin embargo, este modelo utiliza un número considerable de constantes, que aunque puede dar lugar a una expresión matemática que ajusta apropiadamente los datos experimentales, no significa necesariamente que corresponda a un mecanismo más factible en comparación con el modelo de pseudoprimer orden.

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno es una reacción dependiente de la temperatura [29, 99], dicha dependencia está determinada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.8)$$

En donde k es la constante de velocidad de reacción; A es el factor pre-exponencial; E es la energía de activación; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción, k, será distinto para diferentes temperaturas de reacción. En este trabajo no se evaluó el efecto de la temperatura en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores se determinaron a una temperatura comúnmente empleada en los procesos industriales de hidrodesulfuración de 320 °C.

En el cálculo de las constantes aparentes también se descartaron las resistencias a la difusión (externas e internas) debido a que los catalizadores se evaluaron en forma de polvos, bajo agitación constante y el tamaño de los poros es suficientemente grande para permitir el acceso de las moléculas de dibenzotiofeno dentro y fuera de los mismos.

En el presente trabajo se ha utilizado el modelo de pseudoprimer orden para determinar el valor de la constante aparente de velocidad, bajo la consideración de que la reacción sigue el esquema simplificado presentado en la Figura 1.8 y suponiendo la existencia de dos sitios activos catalíticos diferentes; de ahí que sea posible expresar la ecuación de velocidad global como la suma de las velocidades parciales de la desulfuración directa y la hidrogenación.

$$r_{DSD} = k_1 C_{DBT} \quad (2.9)$$

$$r_{HID} = k_2 C_{DBT} \quad (2.10)$$

$$r_{TOTAL} = r_{DSD} + r_{HID} \quad (2.11)$$

En donde  $r_{DDS}$  y  $r_{HYD}$  son: la velocidad de desulfuración directa (DDS) y la velocidad de hidrogenación (HID), respectivamente;  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad intrínsecas para las rutas de desulfuración directa e hidrogenación.  $C_{DBT}$  es la concentración de dibenzotiofeno en un tiempo de reacción definido y  $r_{TOTAL}$  la velocidad global de hidrodesulfuración. De ahí que haciendo los reacomodos correspondientes se llega a la expresión final para la velocidad de reacción:

$$r_{TOTAL} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} = (k_1 + k_2) C_{DBT} \quad (2.12)$$

$$k_{ap} = k_1 + k_2 \quad (2.13)$$

$$r_{TOTAL} = k_{ap} C_{DBT} \quad (2.14)$$

En donde  $k_{ap}$  es la constante de velocidad aparente, debido a que involucra el efecto de la concentración de los reactivos, la dependencia de la temperatura y el efecto negativo del  $H_2S$  producido en la reacción, el cual no es eliminado del reactor.

La expresión (2.14) se puede expresar diferencialmente, y posteriormente integrarse tomando las condiciones iniciales en que  $C_{DBT} = (C_{DBT})_0$  en  $t = 0$ :

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_{ap} C_{DBT} \quad (2.15)$$

A partir de la expresión anterior es posible aplicar el método integral de la cinética química sobre los datos experimentales para obtener el valor de la constante de reacción aparente, la cual se calcula mediante la regresión lineal por mínimos cuadrados sobre la expresión siguiente, en la que el valor de la constante corresponde con aquel de la pendiente de la regresión lineal.

$$\ln \frac{C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = k_{ap} t \quad (2.16)$$

En este trabajo se ha aplicado el método integral sobre el modelo de pseudoprimer orden, tomando los datos hasta un tiempo de 3 horas que es donde se conserva la linealidad, debido a que a tiempos mayores hay influencia de factores de transferencia de masa por lo que la velocidad de la reacción ya no depende únicamente de la cinética química de la misma.

### 2.3.5.2 Selectividad.

Debido a que los procesos de hidrodesulfuración de naftas de petróleo se efectúan sobre corrientes destiladas, que contienen un gran número de compuestos con azufre es deseable que los catalizadores utilizados en estos procesos sean selectivos para ciertas reacciones. Se entiende por selectividad la capacidad del catalizador de modificar únicamente la velocidad de ciertas reacciones, en algunos casos de una en específico, sin afectar la velocidad de las otras reacciones simultáneas [3].

Como se ha mencionado previamente la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno puede seguir dos rutas de reacción: la desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD) que da como producto el bifenilo (BF) y la hidrogenación (HID) que genera en primera instancia ciclohexil-benceno (CHB) y finalmente biclohexilo (BCH). De ahí que se ha determinado la

selectividad de los catalizadores sintetizados como la razón de las moles generadas de los productos de hidrogenación sobre los productos de desulfuración directa, cuyas concentraciones se han determinado por interpolación de los datos experimentales a una conversión de dibenzotiofeno de 30% para todos los catalizadores analizados.

$$Selectividad(X = 0.3) = \frac{HID}{DSD} = \frac{[CHB]_{X=0.3} + [BCH]_{X=0.3}}{[BF]_{X=0.3}} \quad (2.17)$$

Se han calculado adicionalmente los valores de selectividad para conversiones de 40% y 50%.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS.

### 3.1 Fisisorción de Nitrógeno a 77 K ( $S_{\text{BET}}$ ).

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para los soportes se muestran en la Figura 3.1, a partir de ellas se determinaron las distribuciones de diámetros de poro, presentadas en la Figura 3.2, así como las propiedades texturales de los mismos cuyo resumen se presenta en la Tabla 1.1.

En la Figura 3.1 se puede apreciar que todos los soportes muestran isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno Tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [66, 90, 91], que son características de materiales mesoporosos en las cuales se presenta un ciclo de histéresis debido a los fenómenos de condensación y evaporación capilar dentro de los mesoporos; siendo éste la porción que nos da información de la morfología de la estructura mesoporosa. Para el caso de la SBA-15 se aprecia un ciclo de histéresis tipo H1 bien definido (según las reglas de la IUPAC, [90, 91]) en el rango de presiones relativas de 0.50 a 0.70, en el que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma son prácticamente paralelas, lo cual es indicativo de la presencia de mesoporos de morfología regular, ello estando de acuerdo con la presencia de mesoporos en forma de canales cilíndricos con arreglo hexagonal bidimensional típicos de la SBA-15; este tipo de isotermas ha sido ampliamente reportada en estudios previos de este material [30, 47, 63, 104, 105]. Por su parte la SBA-16 muestra en el rango de presiones relativas de 0.39 a 0.68 un ciclo de histéresis Tipo H2 (según las reglas de la IUPAC, [90, 91]) en el cual la rama de desorción es más ancha y vertical que la de adsorción, lo cual refiere que los mesoporos del material

no tienen una morfología uniforme, ello acorde con el hecho de que este material está caracterizado por la presencia de mesoporos en forma de esferas interconectadas, lo que genera diferencias entre el diámetro de entrada y del poro; esta isoterma también ha sido ampliamente documentada en estudios previos [30, 47, 104, 105].

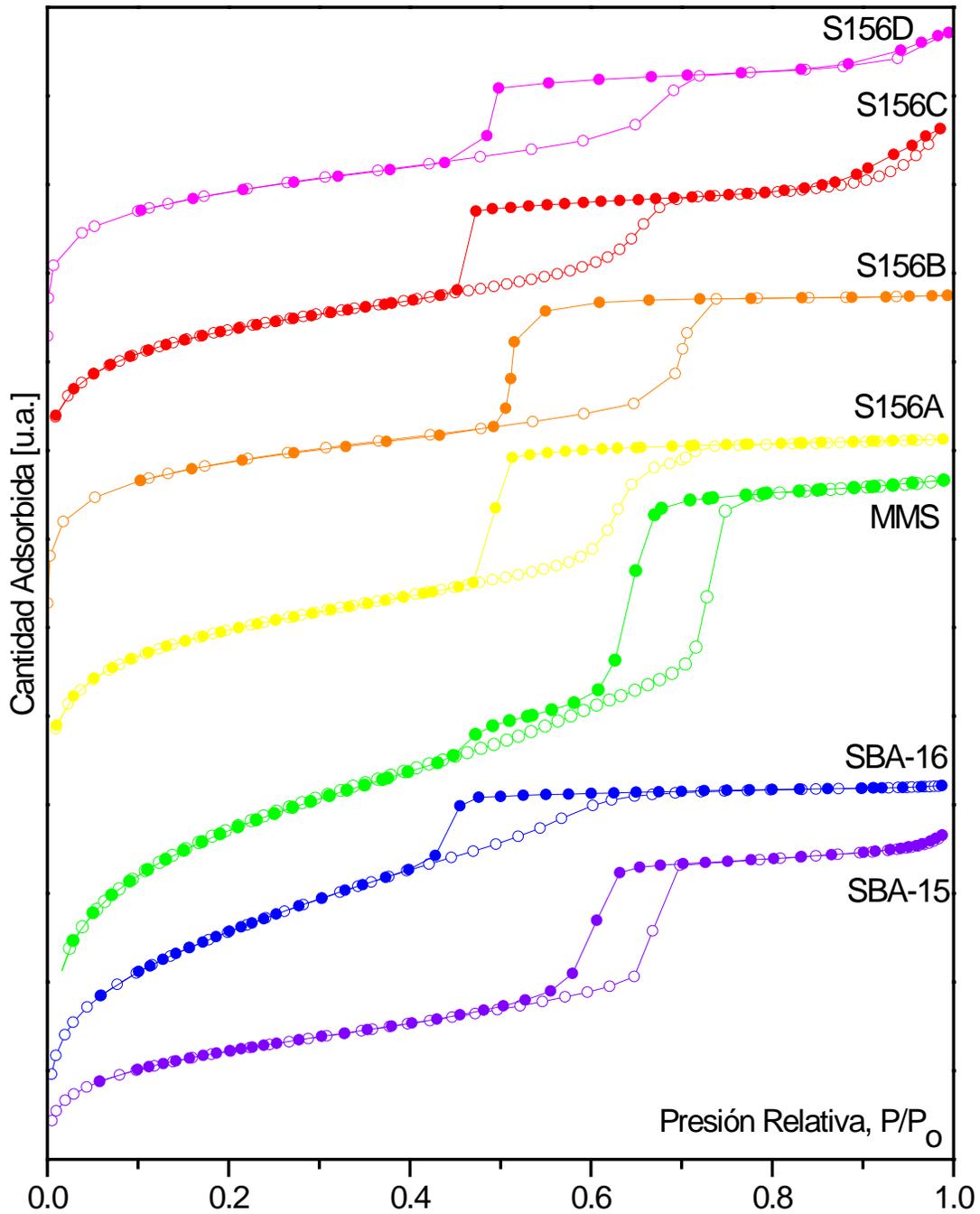


Figura 3.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de soportes de sílice mesoporosa.

La mezcla mecánica de sílices mesoporosas muestra claramente dos ciclos de histéresis, como era de esperarse considerando que está conformado por SBA-15 y SBA-16, el primero de ellos en el rango de presiones relativas de 0.45 a 0.61, el cual puede clasificarse como tipo H2 de acuerdo a las reglas de la IUPAC [90, 91], por lo que este primer lazo de histéresis está relacionado con la SBA-16 presente en la mezcla; el segundo ciclo de histéresis se presenta en el rango de presiones relativas entre 0.61 y 0.79, y claramente corresponde con un tipo H1 [90, 91] asociado con a la SBA-15 presente en la muestra. Adicionalmente, cabe mencionar que los rangos de presiones relativas en los que ocurren los dos ciclos de histéresis no se modifican por lo que las dimensiones de los poros no se modifican por el proceso de mezclado.

En lo que respecta a las muestras sintetizadas por mezcla de surfactantes en la Figura 3.1 se puede apreciar que las muestras S156A y S156B (ambas sintetizadas a 30°C) muestran isothermas similares, mostrando un lazo de histéresis en el rango de presiones relativas de 0.47 a 0.73, que muestra diferencias respecto a los presentados previamente para los materiales SBA-15 y SBA-16; éste podría clasificarse como H2 puesto que las ramas de adsorción y desorción no son completamente paralelas indicando la presencia de poros con morfología no bien definida, por lo que es probable la presencia de fases con poros uniformes (similares a las SBA-15) y poros no uniformes (similares a los de la SBA-16), que al presentarse la condensación y evaporación capilar se llenan simultáneamente dando lugar a un lazo de histéresis con la forma que presentan las muestras, sin embargo, la presencia de ramas de desorción con un escalón casi vertical indica que es más probable la presencia de mesoporos similares a los de la SBA-16. En este sentido, Kim y cols. han reportado que el grosor en este tipo de isothermas se debe a la presencia de poros cerrados o de geometría irregular [59], a la vez que han demostrado que el uso de mezcla de copolímeros anfifílicos en bloques puede ser usada de manera selectiva para controlar la morfología y dimensiones de la mesoestructura en sistemas de sílice, de manera que la mezcla de surfactantes no genera una mezcla de materiales con diferente estructura sino un fenómeno de ensamble cooperativo controlado por la cinética del sistema, por lo que es de esperarse la formación de micelas esféricas con dimensiones y características similares a aquellas formadas por un copolímero con un número de unidades hidrofílicas equivalente al número promedio de unidades de PEO [58].

Por su parte las muestras S156C y S156D (ambas sintetizadas a 35°C) muestran isotermas iguales, con dos lazos de histéresis, el primero en el rango de presiones relativas de 0.45 a 0.70, el cual es claramente tipo H2 y similar al de la SBA-16 por lo que, bajo las condiciones de síntesis utilizadas, la mezcla de surfactantes no genera dos fases de sílice mesoporosa sino un ensanchamiento de los poros esféricos de la SBA-16, lo cual se observa por el corrimiento de la posición de los ciclos de histéresis de las muestras a un rango de presiones relativas mayor. El segundo lazo de histéresis se presenta en el rango de presiones relativas de 0.87 a 1.0 y corresponde a la porosidad textural del material, también llamada porosidad de volumen vacío entre partículas, sin embargo, debido a lo reducido del lazo de histéresis en comparación con el de porosidad de estructura, no tiene un aporte significativo a la porosidad del material.

En las cuatro isotermas de las muestras sintetizadas por mezcla de surfactantes se puede apreciar que la evaporación capilar ocurre a presiones relativas por encima del límite inferior de la histéresis, lo que nos proporciona información sobre la tendencia que siguen los tamaños de entrada a los poros interconectados; se puede notar que este parámetro se presenta a presiones relativas mayores para los soportes sintetizados por mezcla de surfactantes respecto a la isoterma de la SBA-16 pura, indicando que este procedimiento de síntesis no solo genera ensanchamiento del diámetro de los poros sino que va acompañado de un aumento en el diámetro de entrada a los mismos. El hecho de que el descenso de la rama de desorción sea muy empinado refiere que las distribuciones de los diámetros de poros para estas muestras son muy uniformes, como se puede ver en la Figura 3.2.

El hecho de que la cantidad adsorbida por debajo de la aparición de la histéresis en todas las isotermas es mayor (por lo general mucho más alto) que el aumento debido a la condensación capilar sugiere que no solo se presenta adsorción multicapas en la superficie de los mesoporos, sino también hay llenado de los microporos presentes en las muestras, los cuales provienen de la inserción de las terminaciones de bloques de PEO en las paredes de la sílice, al igual que de las entradas a los mesoporos, si éstas están en el rango de los microporos, esto es consistente con los hallazgos anteriores de que las redes de sílice templadas con oligómeros o copolímeros en bloques tienden a exhibir microporosidad,

que está constituida por huecos originalmente ocupados por bloques PEO ocluidos en la matriz de sílice [59].

La Figura 3.2 muestra las distribuciones de diámetros de poro para los soportes estudiados, en todos los casos se puede observar que se generan distribuciones muy cerradas en las que la variación en las dimensiones de los poros no excede 10 Å (1 nm). Para el caso de la SBA-15 la distribución se encuentra centrada en 58.9 Å (5.89 nm) presentando una de las distribuciones más amplias dentro de las muestras, mientras que la SBA-16 muestra una distribución más estrecha centrada en 34.9 Å (3.49 nm). En la misma figura destaca el hecho de que la mezcla mecánica de ambos materiales genera una distribución bimodal de diámetros de poro, con máximos en 35.8 Å (3.58nm) y 56.4 Å (3.58 nm), que son coincidentes con los máximos de las distribuciones individuales de SBA-15 y SBA-16, además de conservar la misma relación de altura respecto al volumen de los poros.

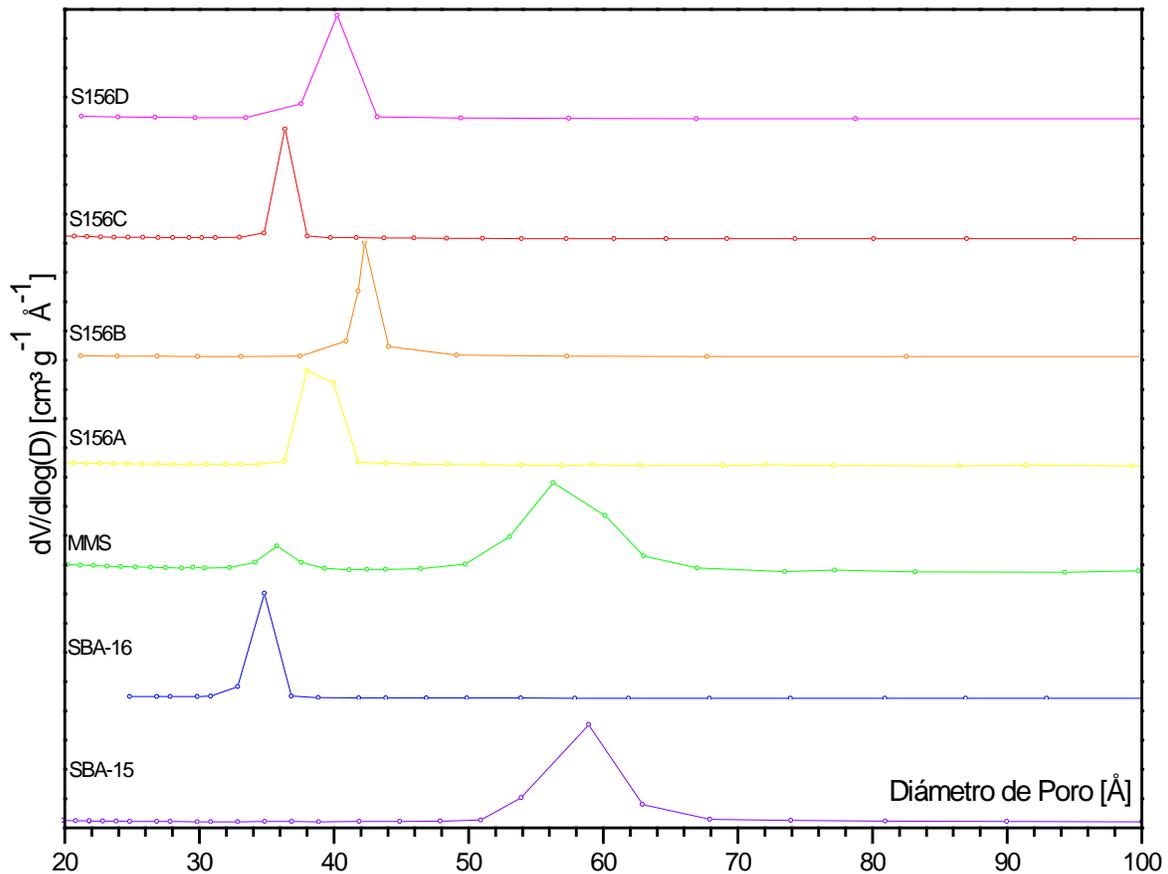


Figura 3.2. Distribuciones de diámetros de poros de soportes de sílice mesoporosa.

Las muestras S156A y S156B, sintetizadas a 30°C mediante mezcla de los surfactantes muestran distribuciones de diámetros de poro mucho más estrechas que las SBA-15 y SBA-16 puras y la mezcla mecánica de éstas, con variaciones en el diámetro de los poros de aproximadamente 5 Å (0.5 nm), centradas en 38.1 Å y 42.6 Å, respectivamente; en estas muestras se esperaría una distribución bimodal de diámetros de poros puesto que se postuló la presencia de partículas de sílice con mesoporos cilíndricos y esféricos, sin embargo, el método no es sensible de diferenciar entre ambas estructuras debido a que el llenado-vaciado de los mesoporos ocurre de manera simultánea para ambas fases, las cuales no están presentes en la misma proporción que en la muestra preparada por mezcla mecánica, ni están interactuando de la misma manera. Debe notarse que entre ambas muestras hay un aumento en la posición del máximo de la distribución del diámetro de poro, lo cual indica que hay un ensanchamiento de los poros, mismo que es consistente con el hecho de que la muestra S156B se sometió a un tiempo de tratamiento térmico (madurado) del doble que la S156A, adicionalmente a que Kim y cols. han documentado el efecto de ensanchamiento de poros de sílice mesoporosa con estructura cúbica a través de la mezcla de surfactante Pluronic P123® y F127® en proporciones específicas [58, 59].

Finalmente, las muestras S156C y S156D presentan distribuciones de diámetros de poro muy estrechas y similares en forma a la de la SBA-16, centradas en 36.4 Å y 40.4 Å, respectivamente; por lo que la mezcla de los surfactantes a 35°C conduce a la formación de SBA-16, con un consecuente ensanchamiento de los poros, como lo han reportado Kim y cols. [58, 59], razón por la cual el diámetro del material se incrementa de 3.49 nm (para la SBA-16 sintetizada únicamente con Pluronic F127®) a 3.64 nm. El aumento adicional en el diámetro de poro que se reporta para la S156D es atribuible al hecho de que la muestra fue sometida a un mayor tiempo de tratamiento térmico posterior a la síntesis.

La Tabla 1.1 muestra el resumen de las propiedades texturales de los soportes de sílice mesoporosa, en ella es posible observar que los materiales SBA puros presentan áreas superficiales grandes, adecuadas para el uso de éstos como soportes catalíticos, mientras que la muestra preparada por mezcla mecánica de dichos materiales proporciona valores intermedios, tanto del área como del volumen y diámetro de poro, como era de esperarse; sin embargo, el efecto sobre los valores de dichos parámetros parece no estar relacionado linealmente con la cantidad de cada material en la mezcla (50-50%).

Respecto a las muestras preparadas por mezcla de los surfactantes durante el proceso sol-gel, como se esperaba, los valores del diámetro promedio de los poros aumenta entre muestras sintetizadas a la misma temperatura, debido a los mayores tiempos de tratamiento térmico, así como respecto a la SBA-16 pura (asumiendo que fue la fase que se formó con mayor probabilidad por la mezcla de surfactantes) debido al efecto de ensanchamiento que se ha reportado por la mezcla de copolímeros en bloques [59]. Se observa además que hay un descenso en los valores de las áreas superficiales y de los volúmenes de poro para estas muestras, que se atribuye al sinterizado de las partículas (el cual se observa claramente en los resultados de microscopía electrónica de barrido, discutidos en un apartado posterior), lo que origina obstrucción de poros pequeños reflejada en el descenso de dichos parámetros.

**Tabla 1.1. Propiedades texturales de soportes de sílice mesoporosa.**

<b>Muestra</b>	<b>Área Superficial [m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Volumen de Poro [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Diámetro de Poro [nm]</b>
SBA-15	819.1982	0.897911	4.7875
SBA-16	768.5832	0.483332	3.3655
MMS	772.2850	0.504383	4.1258*
S156A	799.9415	0.499337	3.5217
S156B	604.6453	0.420942	4.1567
S156C	919.1599	0.627380	3.9828
S156D	445.6914	0.300830	4.3008

\*Valor promedio de la distribución de diámetro

La Figura 3.3 representa gráficamente la evolución de los valores de área superficial de los catalizadores en los diferentes procesos de la síntesis. En la gráfica es posible apreciar que tras la impregnación de los soportes con los precursores y su calcinación para generar los correspondientes óxidos de metales de transición se observa una reducción drástica del área superficial de entre 50 y 60%, mientras que tras la sulfuración la reducción del área es de entre 80 y 90% respecto al soporte, lo que es indicativo de la alta dispersión de las fases activas en el soporte, así como de la posible formación de cúmulos de óxidos de metales de transición que obstruyen los poros más pequeños; también se

puede notar que el efecto de reducción de área es más pronunciado en el catalizador S16ICS puesto que tiene poros más pequeños respecto al S15ICS; por su parte, los catalizadores soportados sobre mezclas de sílices mesoporosas muestran valores intermedios entre aquellos de las SBA puras, dichos resultados están en concordancia con los reportados previamente por Huirache-Acuña y cols. para catalizadores Co-Mo-W soportados sobre sílices mesoporosas puras [47].

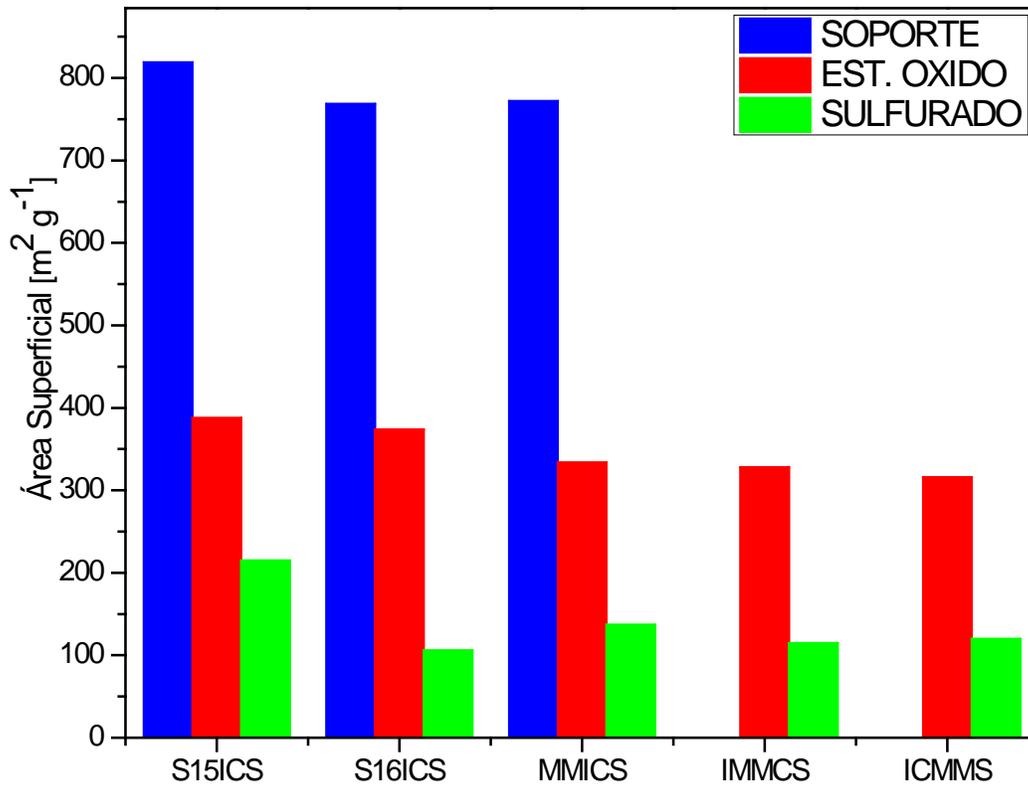


Figura 3.3. Reducción de área superficial durante la síntesis de los catalizadores soportados sobre sílices mesoporosas.

### 3.2 Difracción de Rayos X a Bajos Ángulos (DRX-BA).

Los difractogramas de Rayos X obtenidos a bajos ángulos para los soportes de sílice mesoporosas se muestran en la Figura 3.4. La existencia de picos definidos en todas las muestras es evidencia de la existencia de fases mesoporosas bien estructuradas. En la Figura se puede apreciar que la SBA-15 muestra picos correspondientes a las reflexiones (100), (110) y (200) de un arreglo hexagonal 2D con grupo espacial  $p6mm$ , mismos que ya han sido ampliamente reportados para la SBA-15 [63, 71, 104, 105]. Por su parte, la SBA-16 igualmente muestra los picos correspondientes a las direcciones (110), (211) y (220)

presentes en la estructura cúbica  $Im\bar{3}m$ , los cuales también ya se encuentran ampliamente caracterizados en la bibliografía [71, 104].

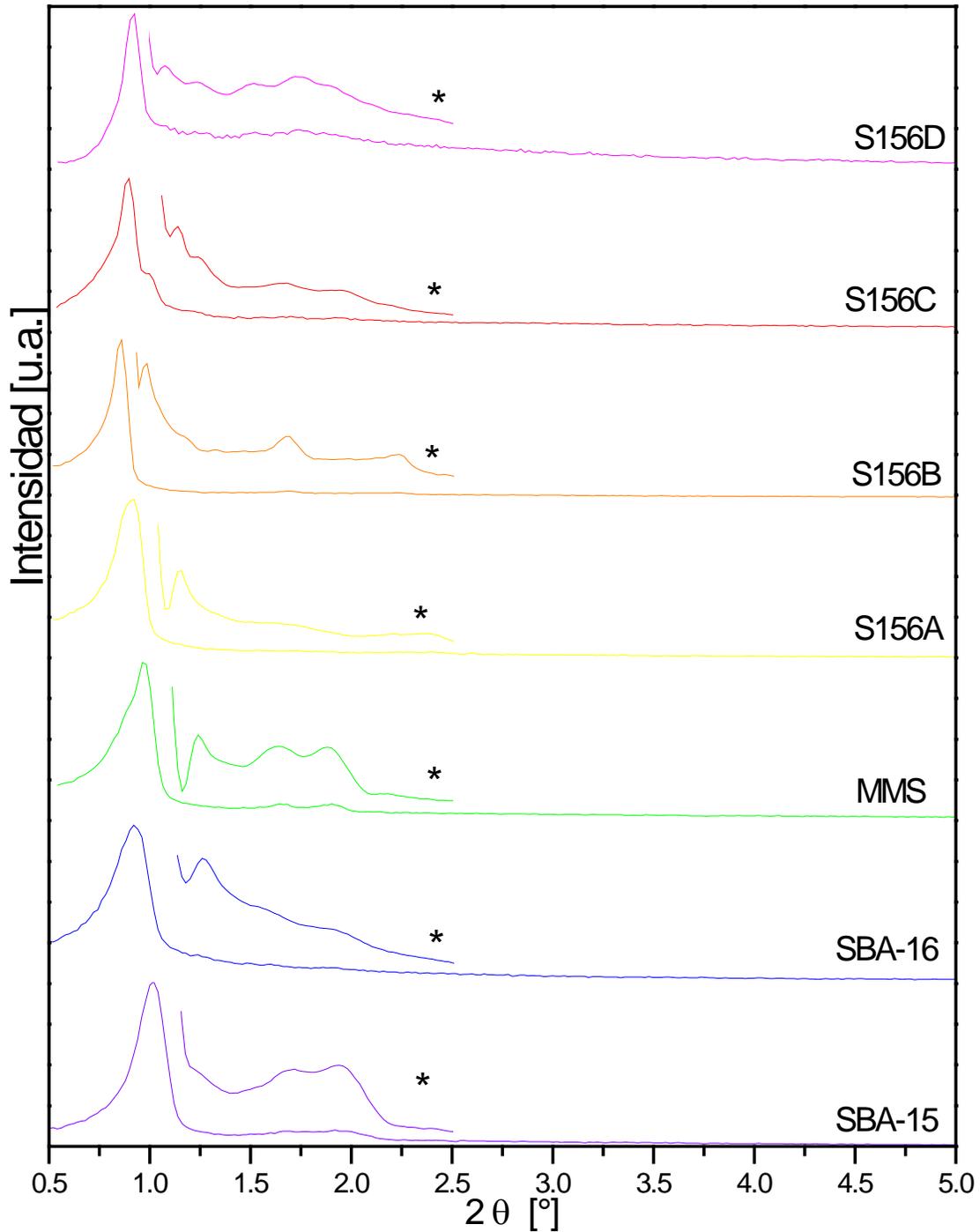


Figura 3.4. Difractogramas de Rayos X a bajos ángulos de soportes de sílice mesoporosa (\* sobre cada gráfica se muestra una ampliación para los valores angulares entre 1 y 2.5°).

En lo que corresponde a la mezcla de sílices hecha mecánicamente, el difractograma muestra un pico muy intenso correspondiente a la reflexión (100) de la SBA-15, con un hombro correspondiente a la dirección (110) de la SBA-16, los cuales van acompañados de los otros picos de ambas fases, lo cual confirma la incorporación de ambos materiales en la mezcla.

En lo que respecta a los soportes sintetizados por mezcla de los surfactantes durante el proceso sol-gel, las cuatro muestras presentan patrones similares mostrando los picos característicos de la estructura de la SBA-16, confirmando con ello los resultados obtenidos por fisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido en el sentido de que la mezcla de surfactantes favorece la formación de materiales del tipo SBA-16; se puede apreciar además la presencia de picos por encima de  $1.5^\circ$  que son adjudicables a la presencia de partículas de SBA-15 formadas durante la síntesis, dichos picos están mejor definidos para las muestras S156A y S156B los cuales, como muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido, son los soportes que presentan mayor formación de dicha fase; por su parte las muestras S156C y S156D muestran picos muy anchos y poco definidos lo que refiere poco ordenamiento para la fase de SBA-15, indicando una baja formación de dicho material durante la síntesis.

En la Figura 3.4 también es posible notar que, respecto a la SBA-16, los picos de difracción de los soportes sintetizados por mezcla de los surfactantes presentan un desplazamiento a ángulos más bajos lo que evidencia el incremento en el valor del parámetro de celda, indicativo de un ensanchamiento de los poros debido al ensamble conjunto de ambos surfactantes, como ha sido previamente reportado por Kim y cols. [58, 59]. El desplazamiento adicional observado entre los pares de muestras S156A/S156B y S156C/S156D se debe únicamente al incremento del diámetro de poro derivado de un mayor tiempo de tratamiento térmico, ello de acuerdo con los resultados de diámetros de poro obtenidos por fisorción de nitrógeno.

### 3.3 Difracción de Rayos X a Ángulos Amplios (DRX-AA).

La Figura 3.5 muestra los difractogramas obtenidos a ángulos amplios ( $2\theta > 5^\circ$ ) para los soportes de sílice mesoporosa; en todos ellos es posible apreciar la presencia de un

pico muy ancho centrado alrededor  $24^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa, que ha sido ampliamente reportada en trabajos previos [47, 51, 82, 105].

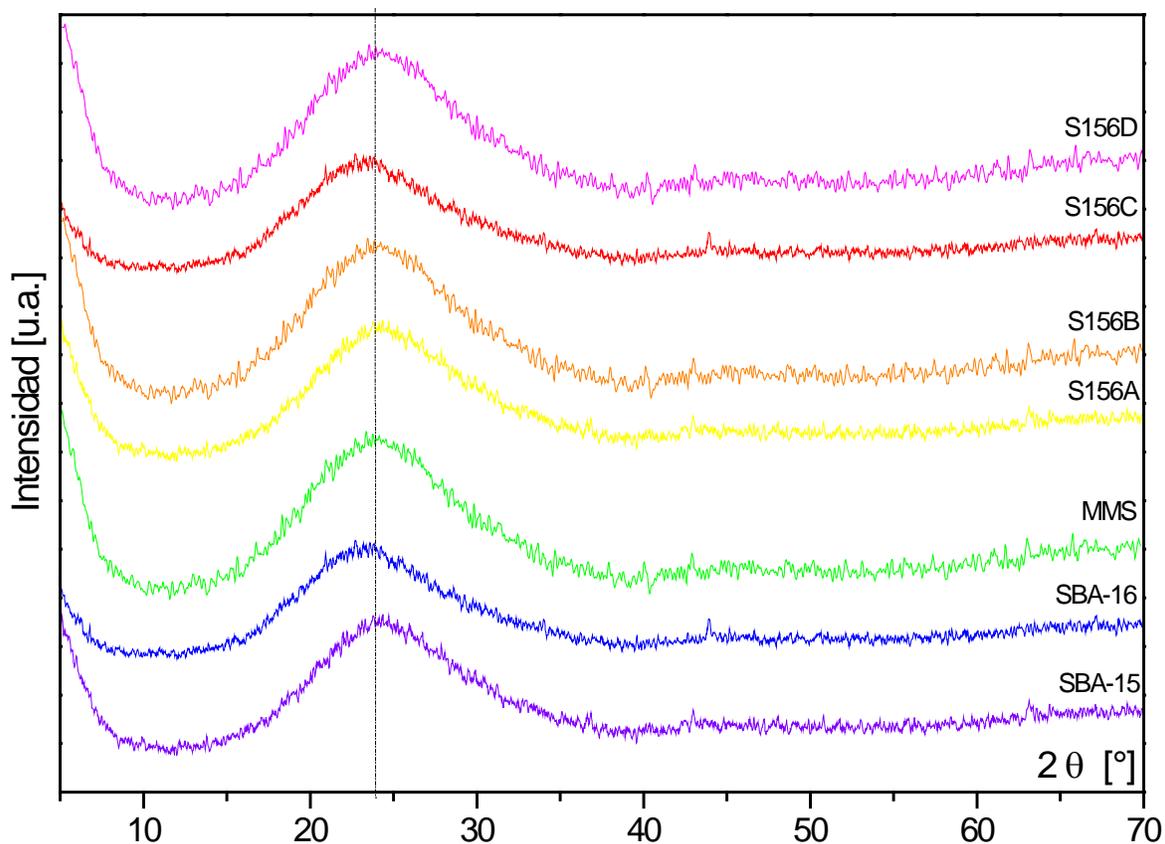


Figura 3.5. Difractogramas de Rayos X a ángulos amplios de materiales de soporte de sílice mesoporosa.

Por su parte, la Figura 3.6 presenta los difractogramas de los catalizadores soportados en estado óxido. La imagen revela que para todas las muestras sigue apareciendo el pico ancho centrado en  $24^\circ$  correspondiente al soporte de sílice amorfa. En todos los catalizadores se ha identificado la presencia de picos de baja intensidad a ángulos  $2\theta$  de  $19.5^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $32.5^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $59.5^\circ$  correspondientes al  $\beta$ -CoMo(W)O<sub>4</sub> (JCPDS-ICDD 21-0868, 15-0867). La presencia de estas fases ya había sido previamente reportada en numerosos estudios de catalizadores de hidrodesulfuración conteniendo cobalto, molibdeno y tungsteno y que ha sido documentada como una fase precursora de sitios activos para la catálisis [47, 48, 49, 50, 65, 74, 75].

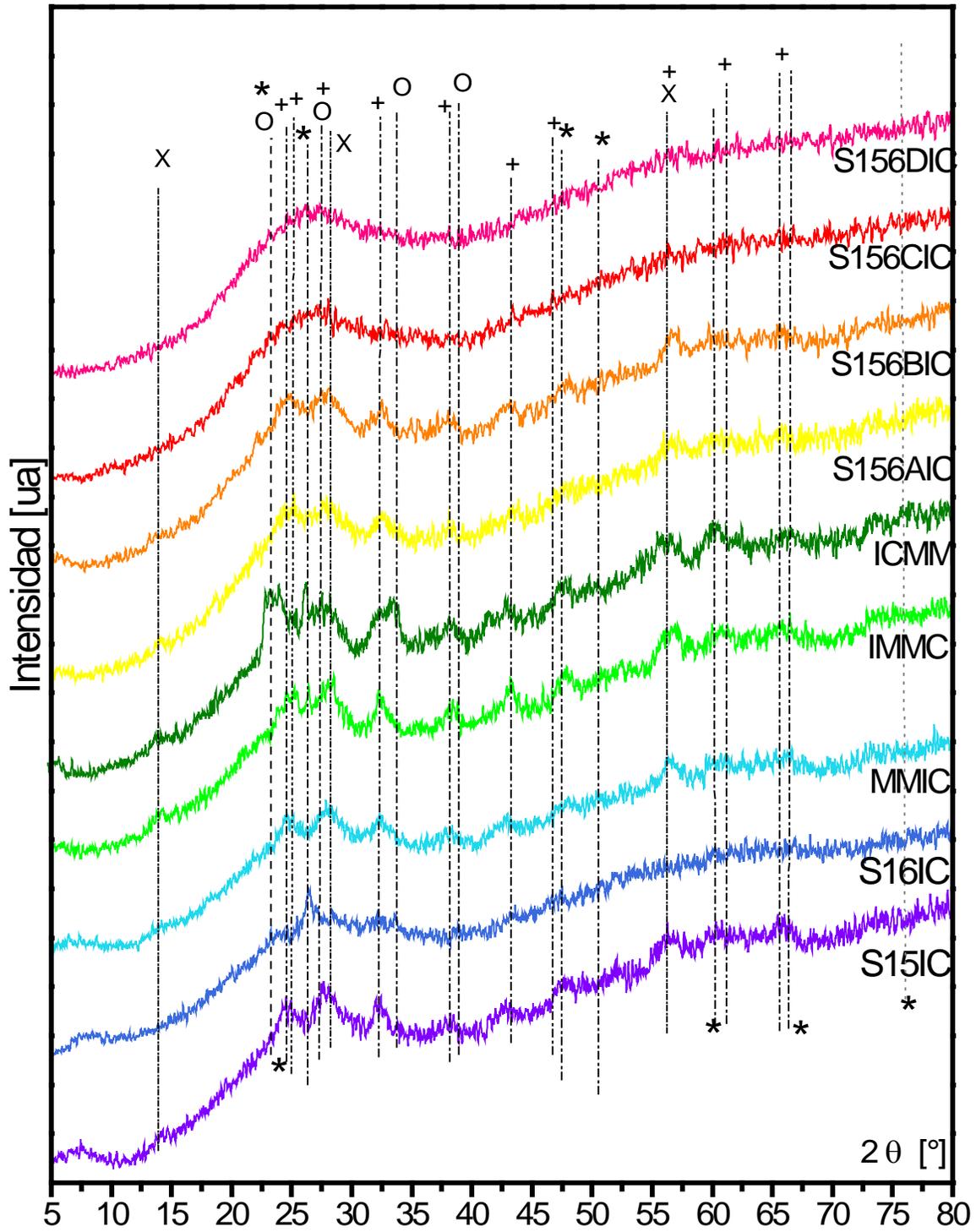


Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X de catalizadores en estado óxido soportados sobre sílices mesoporosas y fases cristalinas identificadas:  $\circ$  -  $\text{MoO}_3$ ,  $\times$  -  $\text{WO}_3$ ,  $+$  -  $\text{CoMo(W)O}_4$ ,  $*$  -  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ .

En las muestras también se han identificado picos de baja intensidad correspondientes al trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ , JCPDS-ICDD 76-1003) y de tungsteno

( $\text{WO}_3$ , JCPDS-ICDD 85-2460) presentes como especies aisladas, con estructura ortorrómbica y hexagonal, respectivamente; lo cual está de acuerdo a resultados previos presentados por Huirache y cols. [48, 49].

Finalmente, en los difractogramas también se puede observar la presencia de especies oxidadas conteniendo molibdeno y tungsteno, ligeramente dispersas, del tipo  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$  (JCPDS-ICDD 28-0668), así como de polimolibdatos y politungstos (no mostrados en la figura) consistentes en compuestos conteniendo gran número de átomos de molibdeno y tungsteno, en los cuales la proporción metal/oxígeno es de 2.75 a 2.9, tal es el caso de compuestos como  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ,  $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ , los cuales presentan estructuras de coordinación similares a las del  $\text{Mo(W)O}_3$ .

La baja intensidad de los picos en todas las muestras es indicativo de que la mayoría de las especies soportadas están ampliamente dispersas en la superficie de los soportes, particularmente en los catalizadores S156CIC y S156DIC no se observa la presencia de picos bien definidos lo cual se debe a que las especies soportadas son amorfas o presentan tamaños de cristal por debajo del límite de detección de la técnica (<4 nm).

Los difractogramas de los catalizadores sulfurados se muestran en la Figura 3.7; en la imagen se puede apreciar la presencia los picos característicos correspondientes los disulfuros de molibdeno y tungsteno ( $\text{MoS}_2$ , JCPDS-ICDD 75-1539;  $\text{WS}_2$ , JCPDS-ICDD 08-0237) con estructura hexagonal que ya han sido ampliamente documentados como especies catalíticas en la hidrodesulfuración [47, 48, 49, 50, 65, 74, 75]; mostrándose diferencias en la intensidad de los mismos, debidas al grado de dispersión de los sulfuros en la superficie del soporte, nuevamente los materiales sintetizados mediante mezcla de los surfactantes durante el proceso sol-gel muestran picos de baja intensidad debidos a la presencia de especies amorfas o con cristales de tamaño menor al nivel de detección de la técnica (<4 nm). La presencia de picos anchos en todas las muestras es indicativa de la presencia de dominios cristalinos de diferentes tamaños soportados sobre el soporte de sílice mesoporosa.

También se ha identificado la presencia de sulfuro de cobalto en su forma  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (JCPDS-ICDD 02-1459) que también se ha documentado como especie activa dentro del estudio de catalizadores de hidrodesulfuración conteniendo molibdeno y cobalto [65],

siendo muy intensos los picos de esta fase en la muestra soportada sobre SBA-16 pura, mostrando la fuerte influencia que tiene la estructura del soporte sobre el tipo de especies sulfuradas que se forman en catalizadores soportados. Finalmente también se pudo identificar la presencia de picos correspondientes al  $\text{Co}_{1.62}\text{Mo}_6\text{S}_8$  (JCPDS-ICDD 30-0450).

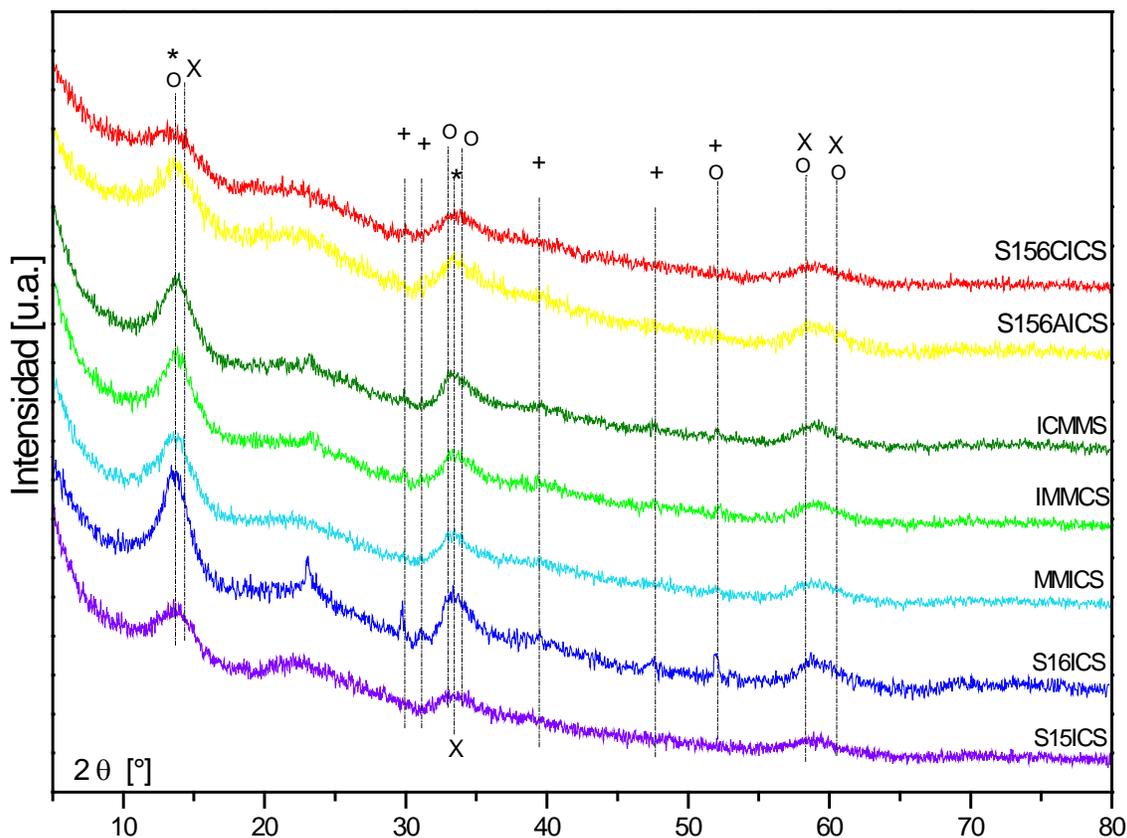


Figura 3.7. Difractogramas de Rayos X de catalizadores sulfurados soportados sobre sílices mesoporosas y fases cristalinas identificadas: O -  $\text{MoS}_2$ , X -  $\text{WS}_2$ , + -  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , \* -  $\text{Co}_{1.62}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Las muestras siguen mostrando picos de baja intensidad en el rango de 20 a 30° debido a la presencia de especies oxidadas de metales de transición que no lograron ser sulfuradas; específicamente las muestras S16ICS y ICMMS muestran un pico muy intenso aproximadamente a 24° atribuible a la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ .

### 3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La morfología de las partículas de soportes y catalizadores se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido. En la Figura 3.8 se muestran las imágenes

correspondientes a los soportes de sílice mesoporosa. En el caso de la SBA-15 se observa claramente que las partículas muestran la morfología típica reportada en trabajos previos [56, 71, 105] correspondientes a partículas en forma de rodillos o barras de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de largo unidas en cúmulos tubulares que pueden alcanzar varias micras de largo.

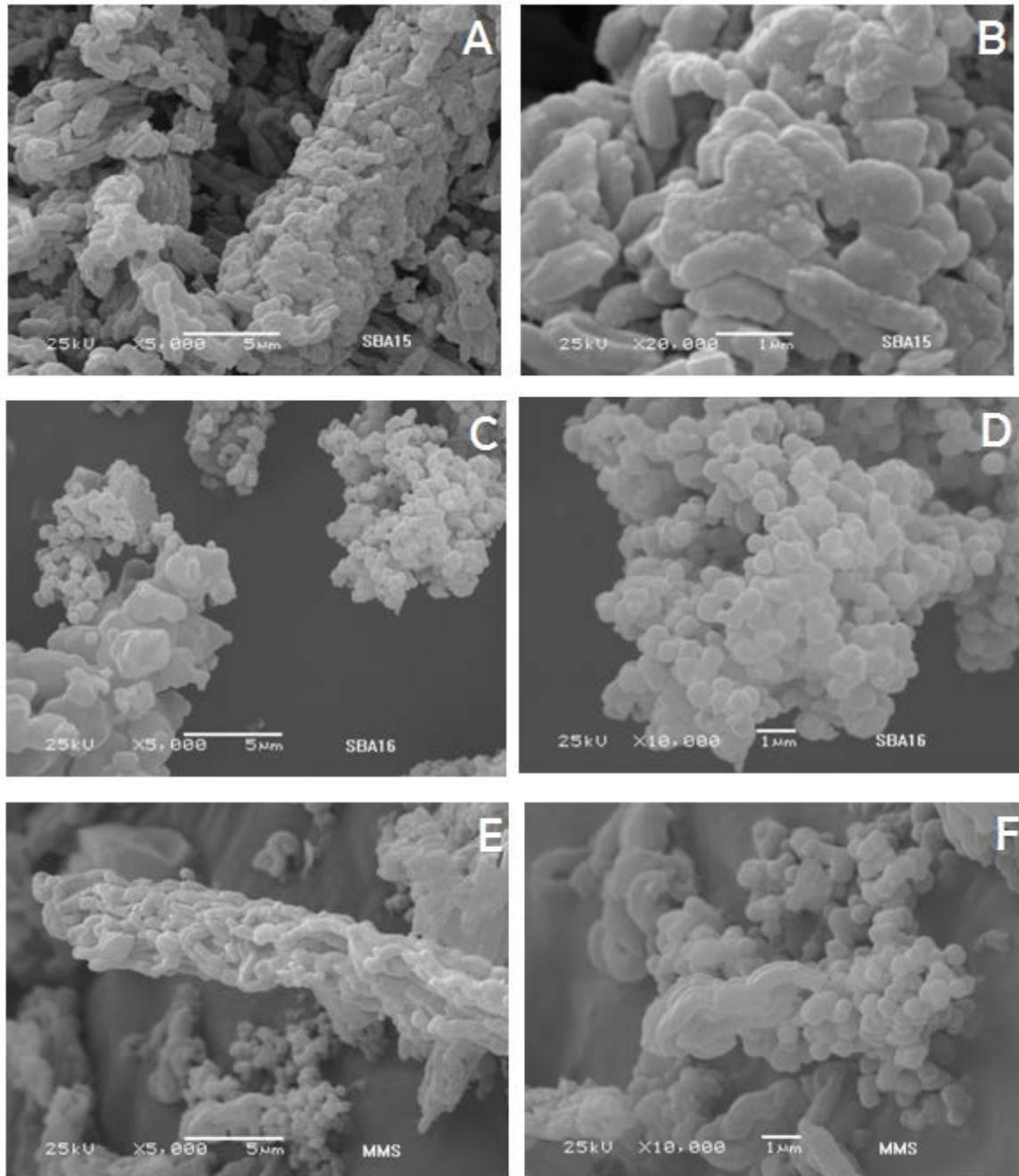


Figura 3.8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de soportes de sílice mesoporosa (A, B – SBA-15; C, D – SBA-16; E, F – MMS).

Para la SBA-16, las imágenes revelan la existencia de partículas con la morfología típica de este material consistente en partículas esféricas de aproximadamente  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro aglomeradas en racimos; adicionalmente se puede observar que el material presenta partículas de morfología irregular, algunas con caras planas, de entre  $2$  y  $5 \mu\text{m}$  de tamaño generadas por el sinterizado de las partículas esféricas durante el proceso de calcinado del material. Estos resultados están de acuerdo a la morfología reportada para este material por Ballem y cols. [10] y por Flodström y Alfredsson [30].

Las imágenes inferiores de la Figura 3.8 muestran la morfología de la mezcla mecánica de sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16, en ellas se puede apreciar la incorporación de las dos fases es de forma física conservándose la morfología y el aglomerado de ambas.

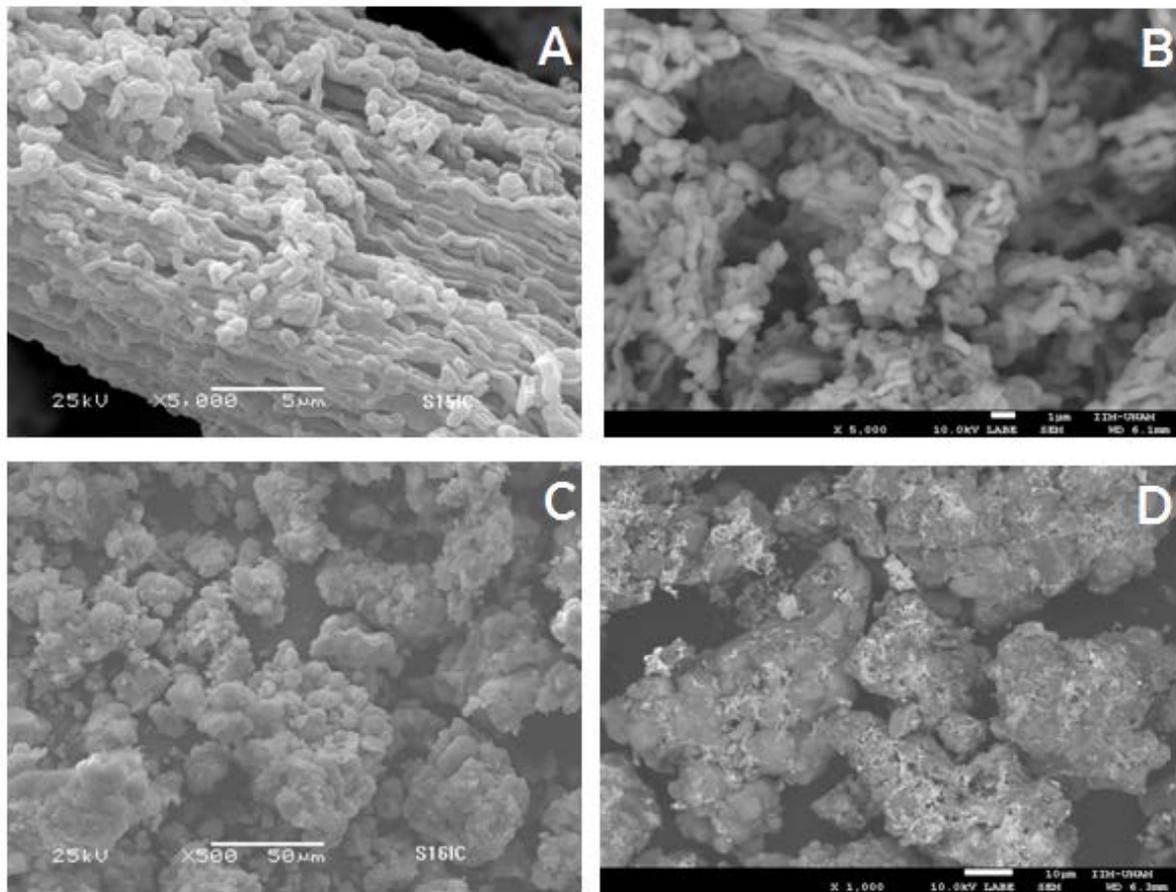


Figura 3.9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores soportados sobre sílice mesoporosas puras (A - S15IC, B - S15ICS, C - S16IC, D - S16ICS).

En lo que corresponde a los catalizadores, la Figura 3.9 presenta las imágenes correspondientes. Para los catalizadores soportados sobre SBA-15 pura se puede observar que el depósito de los metales de transición, a través de impregnación seguida de calcinación, y la posterior sulfuración no generan cambios en la morfología y agregado de las partículas manteniendo su forma y tamaño promedio. Por su parte los catalizadores soportados en SBA-16 pura muestran la formación de partículas de entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ , nuevamente con caras planas, derivadas del sinterizado de las partículas esféricas de soporte durante el proceso de calcinación subsecuente a la impregnación con los metales de transición, esta morfología se mantiene durante el proceso de sulfuración.

Por su parte, las imágenes de los catalizadores soportados sobre las mezclas mecánicas se muestran la Figura 3.10; en lo que respecta a la muestra preparada sobre la mezcla mecánica de sílices previa a la impregnación (MMIC) se puede observar que se conserva la morfología y tamaño de las partículas de ambas por lo que el proceso de síntesis de los catalizadores en estado óxido no afecta dichos parámetros, situación similar se puede observar tras la sulfuración de dicha muestra en la que se conservan las propiedades morfológicas del material, observándose aún dominios de tamaños superiores a 5  $\mu\text{m}$  provenientes del sinterizado de las partículas de SBA-16 durante la calcinación del material. Las imágenes de la muestra preparada por mezcla posterior a la impregnación de los materiales SBA-15 y SBA-16 por separado (IMMC) muestra una mayor dispersión e incorporación de las fases de soporte, lo que deriva en una conservación de las propiedades morfológicas del material tras la calcinación y un menor efecto de sinterizado de las partículas de SBA-16, aunque aún se pueden observar dominios sinterizados en la muestra; tras la sulfuración la dispersión y propiedades morfológicas se conservan. Finalmente, las imágenes de la mezcla preparada tras la calcinación (ICMM) revelan que la presencia de gran número de agregados sinterizados de tamaño entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  procedentes de la calcinación previa de la porción de SBA-16, mientras que la porción de SBA-15 conserva sus propiedades morfológicas; al ser sulfurada la muestra ya no se observan cambios significativos en la morfología y tamaño de las partículas.

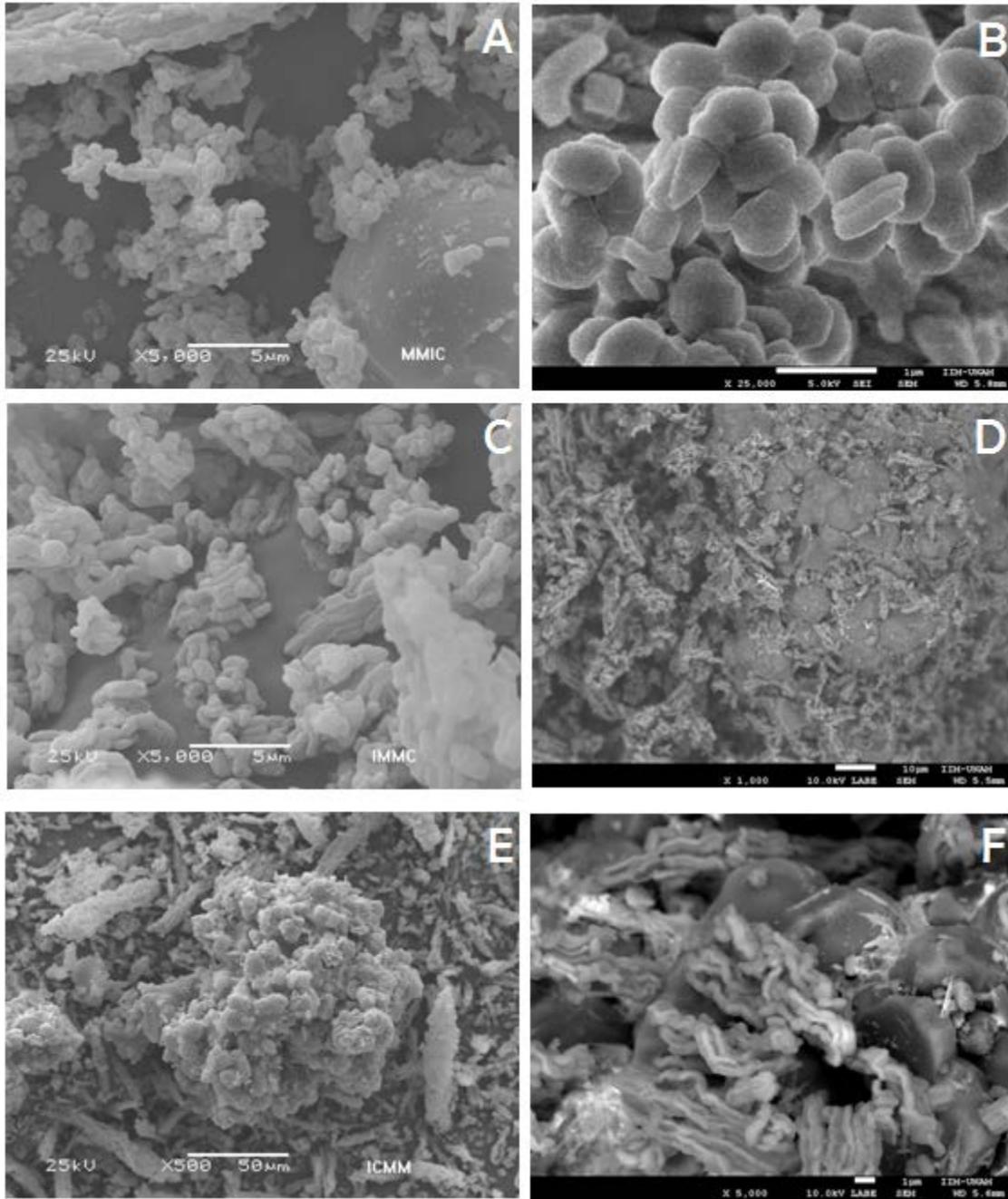


Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores soportados sobre mezclas mecánicas de sílices mesoporosas (A - MMIC, B - MMICS, C - IMMC, D - IMMCS, E - ICMM, F - ICMMS).

En último lugar, la Figura 3.11 muestra las imágenes obtenidas para las muestras en las que la mezcla de fases se obtuvo por mezclado de los surfactantes durante el proceso sol-gel, se presentan únicamente las muestras S156AICS y S156CICS, las cuales fueron sintetizadas a 30 y 35°C, respectivamente.

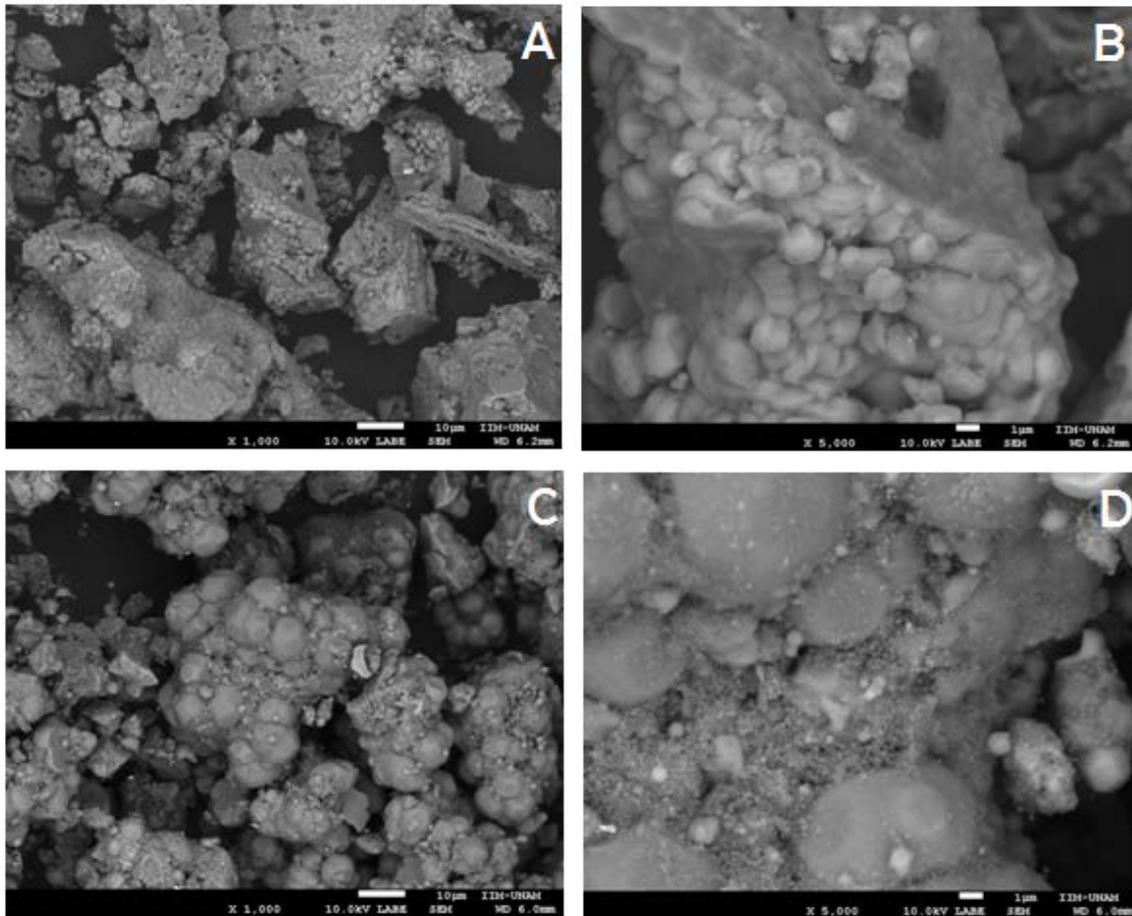


Figura 3.11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de catalizadores sulfurados soportados sobre sílices mesoporosas sintetizados por mezcla de surfactantes (A, B - S156A1CS; C, D - S156C1CS).

En el caso de la primera de ellas las imágenes muestran que la mezcla de los surfactantes generó dominios tubulares (similares a los de la SBA-15) y esféricos (similares a los de la SBA-16), siendo en apariencia mayoritario el número de partículas esféricas, mismas que, bajo las condiciones de madurado y calcinado de las muestras sufrieron sinterizado generando partículas irregulares con tamaño superior a  $10\ \mu\text{m}$ , la relativa poca cantidad de dominios tubulares puede atribuirse a que una parte importante del surfactante P-123® se combinó con el F-127® presente en la solución para formar partículas esféricas de mayor tamaño, a través de un proceso de autoensamble conjunto, de acuerdo a lo reportado en estudios previos por Kim y cols. [59]. Por su parte, la muestra sintetizada por mezcla de los surfactantes a  $35^\circ\text{C}$  muestra únicamente la presencia de partículas de morfología casi esféricas con caras planas similares a las generadas por el sinterizado de las partículas de SBA-16, por lo que es muy probable que el material

obtenido sea SBA-16 y que la mezcla de surfactantes haya generado cambios en las dimensiones de los poros cúbicos más que la generación de dos fases con mesoestructura diferentes, lo que ya ha sido reportado previamente por Kim y cols. [59].

### 3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

La Figura 3.12 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para los soportes de sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16; en ellas es posible apreciar que ambos materiales presentan la morfología típica reportada previamente para dichos materiales [56, 71, 104, 105]; para el caso de la SBA-15 se observa el arreglo hexagonal bidimensional de los poros, así como la formación de canales tubulares. En lo correspondiente a la SBA-16, la imagen 3.12-C claramente muestra el arreglo cúbico de los poros.

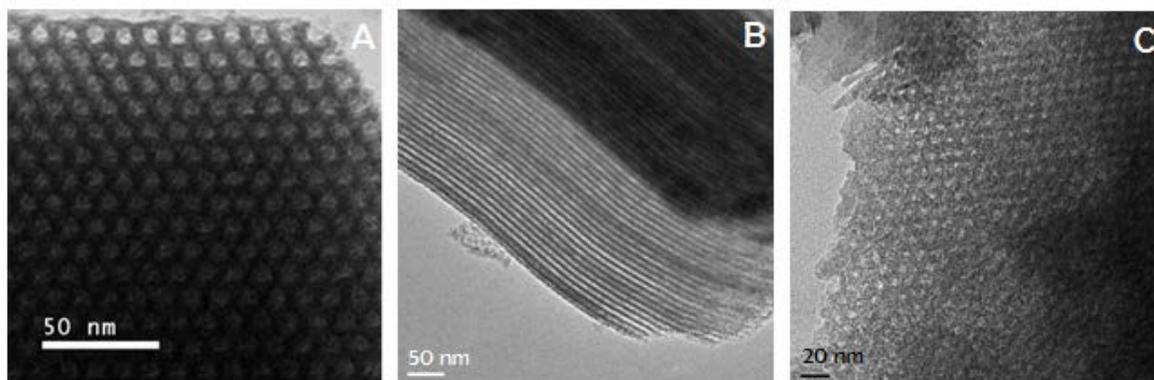


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de soportes de sílice mesoporosa (A, B - SBA-15; C - SBA-16).

En lo que respecta a los catalizadores sulfurados, la Figura 3.13 presenta las imágenes de microscopía electrónica de transmisión correspondientes al catalizador MMICS; es posible apreciar que el material presenta la morfología observada en los soportes por separado, así como la aparición de franjas correspondientes a las capas de sulfuros de molibdeno y tungsteno, ello de acuerdo a estudios previos de catalizadores a base de sulfuros de metales de transición [19, 27, 47]. Al hacer el estudio de una región específica del catalizador y obtener el patrón de difracción de electrones del se aprecia que éste es coincidente con los de los disulfuros de molibdeno y tungsteno, pudiéndose

observar las señales correspondiente a los planos (002) y (101) de dichas estructuras. El estudio de la misma imagen con el software DigitalMicrograph® permite obtener los valores de espaciamiento entre las capas observadas de los sulfuros, obteniéndose un valor de 6.23 Å, valor que es similar al reportado en los archivos PDF de los disulfuros de molibdeno y tungsteno ( $\text{MoS}_2$ , JCPDS-ICDD 75-1539;  $\text{WS}_2$ , JCPDS-ICDD 08-0237) para el plano (002) de dichas especies; estos resultados son compatibles con los obtenidos por la caracterización de los catalizadores por difracción de rayos X; ambos confirmando la formación de capas de sulfuros de metales de transición que actúan como especies para la catálisis de reacción de HDS [47].

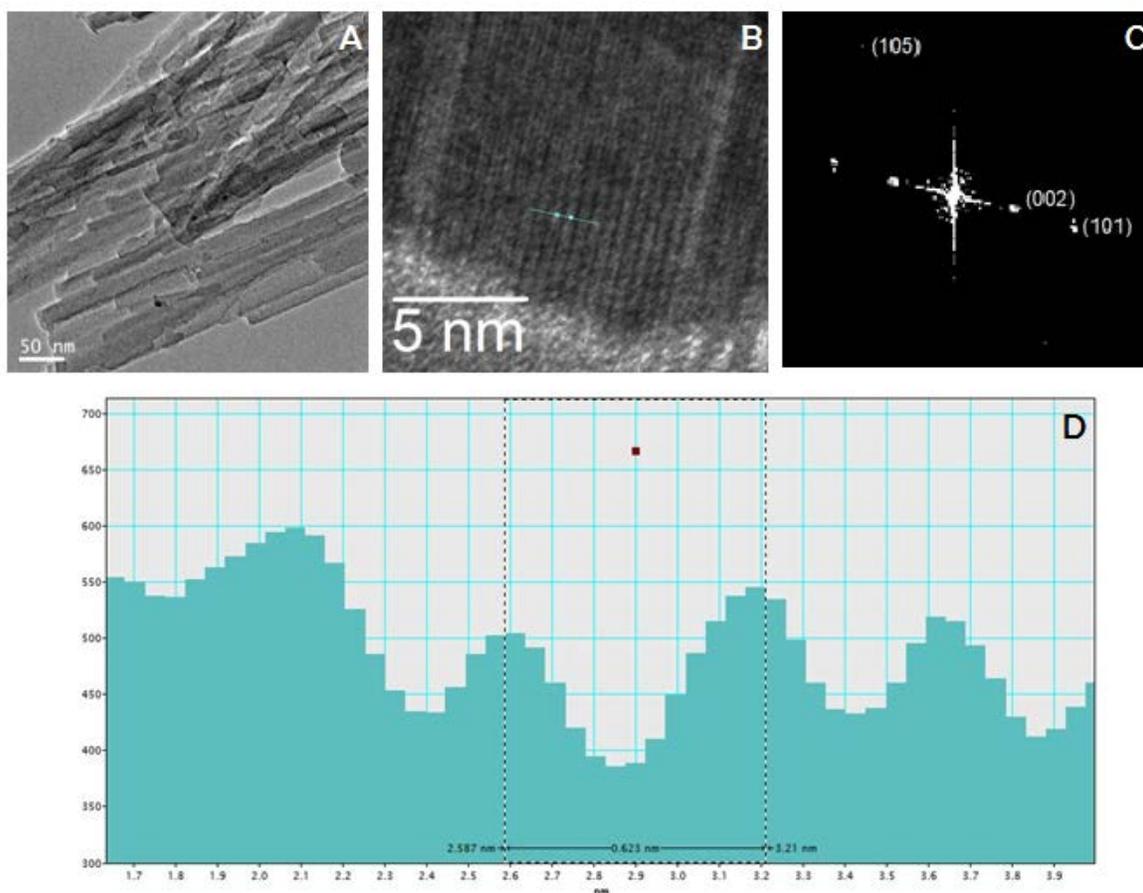


Figura 3.13. Resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para el catalizador MMICS (A, B – imágenes de microscopía del catalizador; C – patrón de difracción de electrones; D – análisis de distancia interplanar con DigitalMicrograph®).

## 3.6 Microanálisis por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS).

La Figura 3.14 muestra los espectros de emisión de energía obtenidos para los catalizadores en estado óxido. En todos ellos podemos notar la presencia de bandas intensas correspondientes a las transiciones del oxígeno y el silicio del soporte de sílice, adicionalmente se presentan con menor intensidad las bandas correspondientes a los metales de transición (cobalto, molibdeno y tungsteno). La ausencia de la banda correspondiente al carbono es indicativo de la remoción total del surfactante polimérico que se utilizó como agente director de la mesoestructura durante la síntesis de los soportes.

A partir de estos espectros es posible determinar, de forma semicuantitativa, la composición elemental de las muestras, tanto en porcentaje en masa como atómico, la cual se reporta en las Tablas 3.2 y 3.3, respectivamente. En las dos tablas es posible ver que todas las muestras presentan valores similares en cuanto a la composición de los elementos determinados experimentalmente; específicamente en cuanto a las concentraciones de metales de transición se puede observar que los valores experimentales son muy cercanos a los teóricos (calculados a partir de las razones atómicas propuestas en la síntesis), lo que es evidencia de la homogeneidad en la distribución de los metales de transición en los soportes, así como de la efectividad del método de impregnación utilizado para la síntesis de catalizadores homogéneos.

Los espectros de emisión de energía de los catalizadores sulfurados se exponen en la Figura 3.15, en todos ellos es posible apreciar las mismas bandas correspondientes a las transiciones energéticas de los metales de transición, el silicio y el oxígeno que en los catalizadores en estado óxido, además de aparecer la banda correspondiente al azufre.

### 3. Resultados.

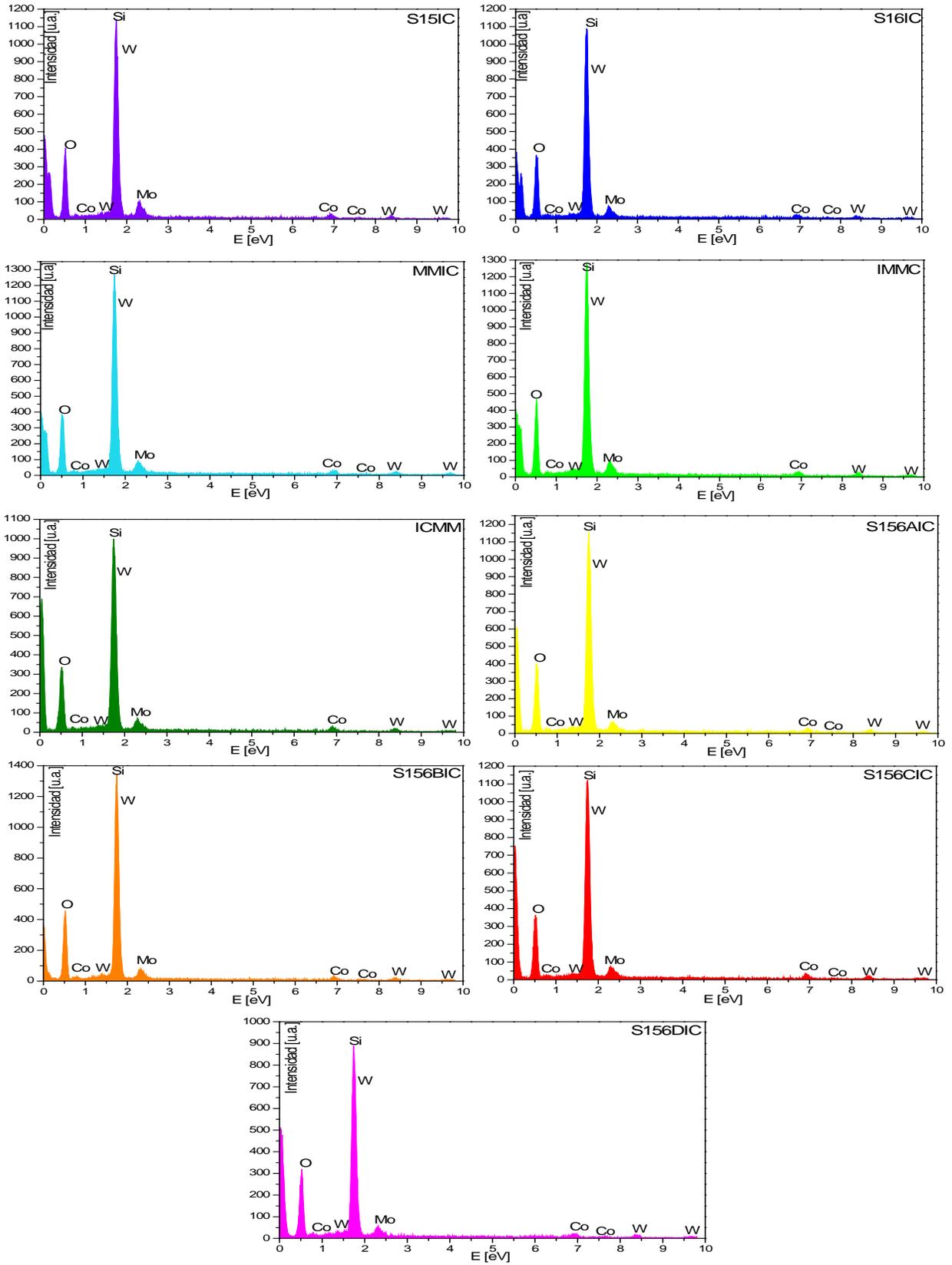


Figura 3.14. Espectros de Emisión de Energía de catalizadores Co-Mo-W en estado óxido.

**Tabla 3.2. Composición porcentual promedio en masa de catalizadores en estado óxido determinada por Espectroscopia de Emisión de Energía.**

	O	Si	Co	Mo	W
<b>% Masa Esperado</b>	<b>45.89</b>	<b>34.53</b>	<b>3.00</b>	<b>5.69</b>	<b>10.90</b>
S15IC	49.41	29.92	2.85	8.63	9.21
S16IC	48.63	32.20	3.15	5.99	10.04
MMIC	46.57	29.43	2.78	6.61	14.63
IMMC	47.84	29.47	2.77	6.39	13.54
ICMM	48.81	30.51	2.84	5.68	12.16
S156AIC	49.49	30.55	2.81	5.34	11.82
S156BIC	49.38	31.45	2.91	5.20	11.07
S156CIC	48.05	31.54	3.41	6.04	10.98
S156DIC	49.78	30.38	2.84	5.29	11.72

**Tabla 3.3. Composición porcentual atómica promedio de catalizadores en estado óxido determinada por Espectroscopia de Emisión de Energía.**

	O	Si	Co	Mo	W	Co/ (Mo+W)	Mo/ (Mo+W)	W/ (Mo+W)
<b>% Atómico Esperado</b>	<b>67.22</b>	<b>28.81</b>	<b>1.19</b>	<b>1.39</b>	<b>1.39</b>	<b>0.43</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>
S15IC	71.13	24.54	1.12	2.07	1.16	0.35	0.64	0.36
S16IC	69.77	26.32	1.23	1.44	1.26	0.46	0.53	0.47
MMIC	70.07	25.22	1.14	1.66	1.92	0.32	0.46	0.54
IMMC	70.76	24.82	1.11	1.58	1.74	0.33	0.48	0.52

**Tabla 3.3. Composición porcentual atómica promedio de catalizadores en estado óxido determinada por Espectroscopia de Emisión de Energía (continuación).**

	O	Si	Co	Mo	W	Co/ (Mo+W)	Mo/ (Mo+W)	W/ (Mo+W)
<b>% Atómico Esperado</b>	<b>67.22</b>	<b>28.81</b>	<b>1.19</b>	<b>1.39</b>	<b>1.39</b>	<b>0.43</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>
<b>ICMM</b>	70.77	25.21	1.12	1.38	1.54	0.38	0.47	0.53
<b>S156AIC</b>	71.13	25.02	1.10	1.28	1.48	0.40	0.46	0.54
<b>S156BIC</b>	70.62	25.63	1.13	1.24	1.38	0.43	0.47	0.53
<b>S156CIC</b>	69.74	26.07	1.34	1.46	1.39	0.47	0.51	0.49
<b>S156DIC</b>	71.36	24.81	1.11	1.27	1.47	0.41	0.46	0.54

Las Figuras 3.16 a 3.22 muestran los resultados obtenidos del mapeo de elementos químicos realizado sobre los catalizadores sulfurados; en todas las muestras se puede observar una distribución homogénea de los metales de transición y del azufre, lo que indica una alta dispersión de las fases activas para la catálisis sobre el soporte de sílice mesoporosa. En dichos mapas también resulta evidente la similitud entre los perfiles del molibdeno y el azufre, lo cual permite asumir que el proceso de sulfuración de los catalizadores permite la transformación total de los óxidos depositados en los soportes; en cuanto al tungsteno, debido a que la principal transición del espectro coincide con la del silicio, en el mapeo no se puede definir de manera concreta la distribución de dicho elemento, pero es de esperarse que sea similar a la del molibdeno debido a que tienen propiedades electrónicas similares.

### 3. Resultados.

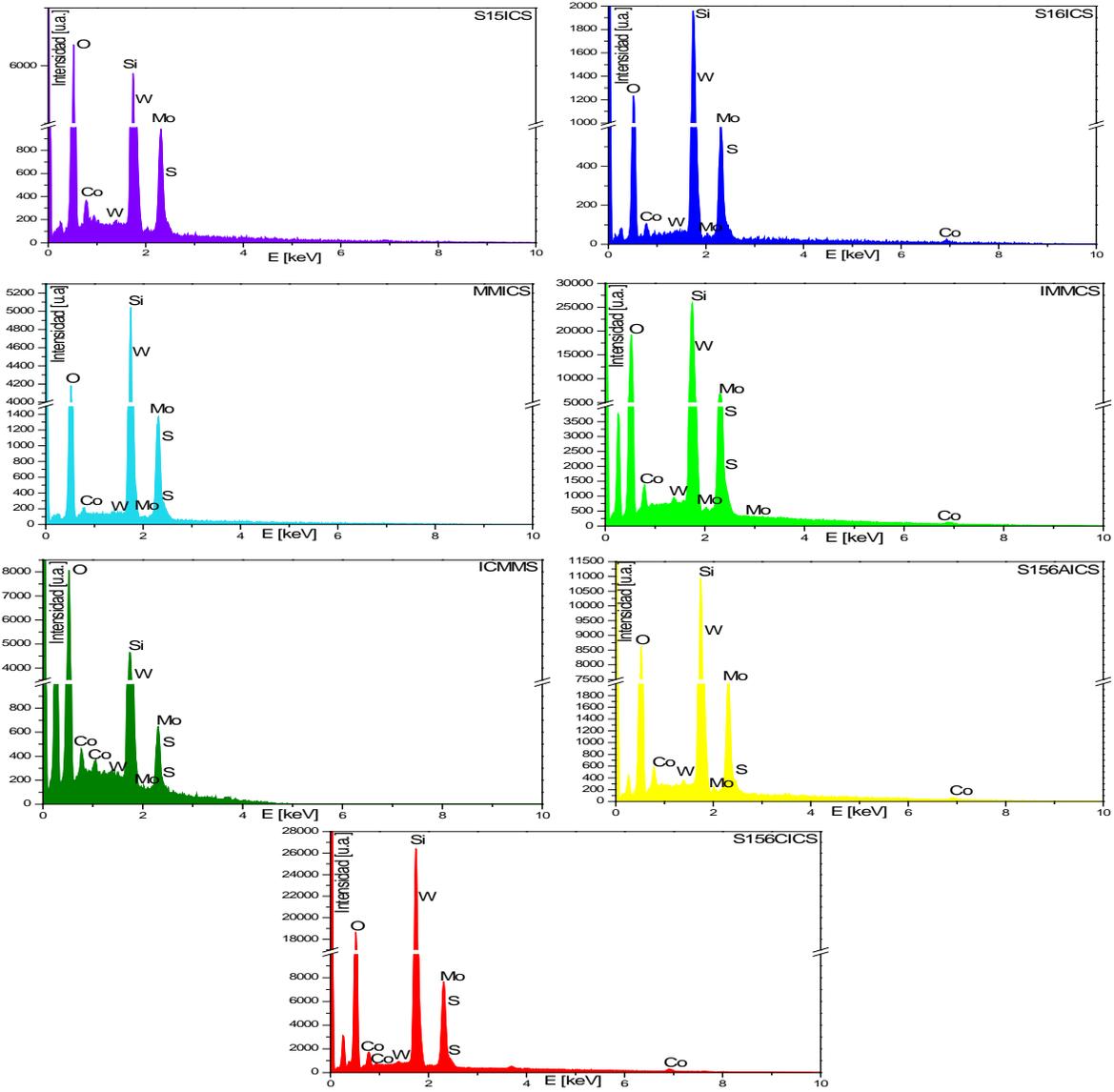


Figura 3.15. Espectros de emisión de energía de catalizadores sulfurados

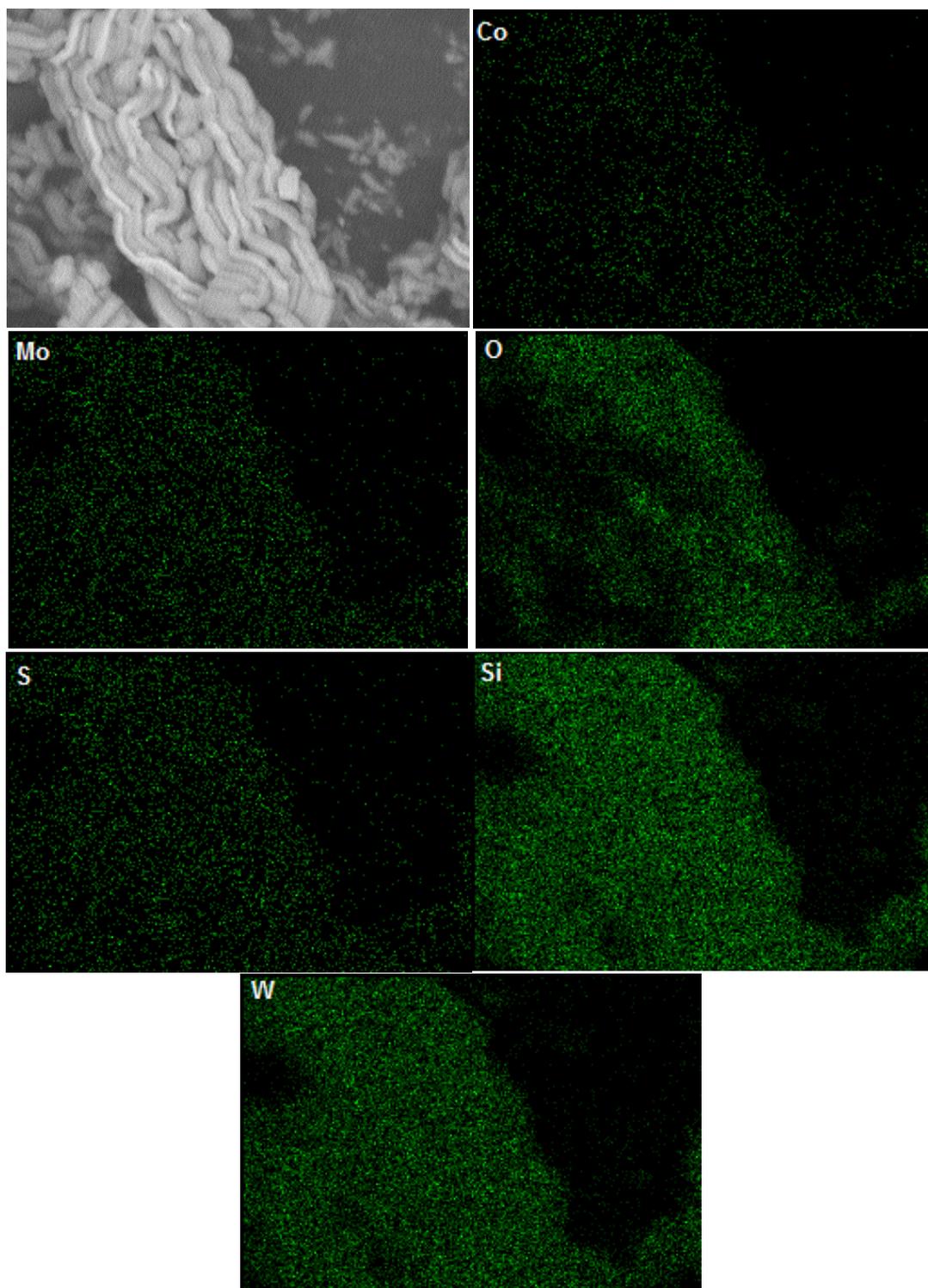


Figura 3.16. Mapas de análisis elemental para el catalizador S15ICS.

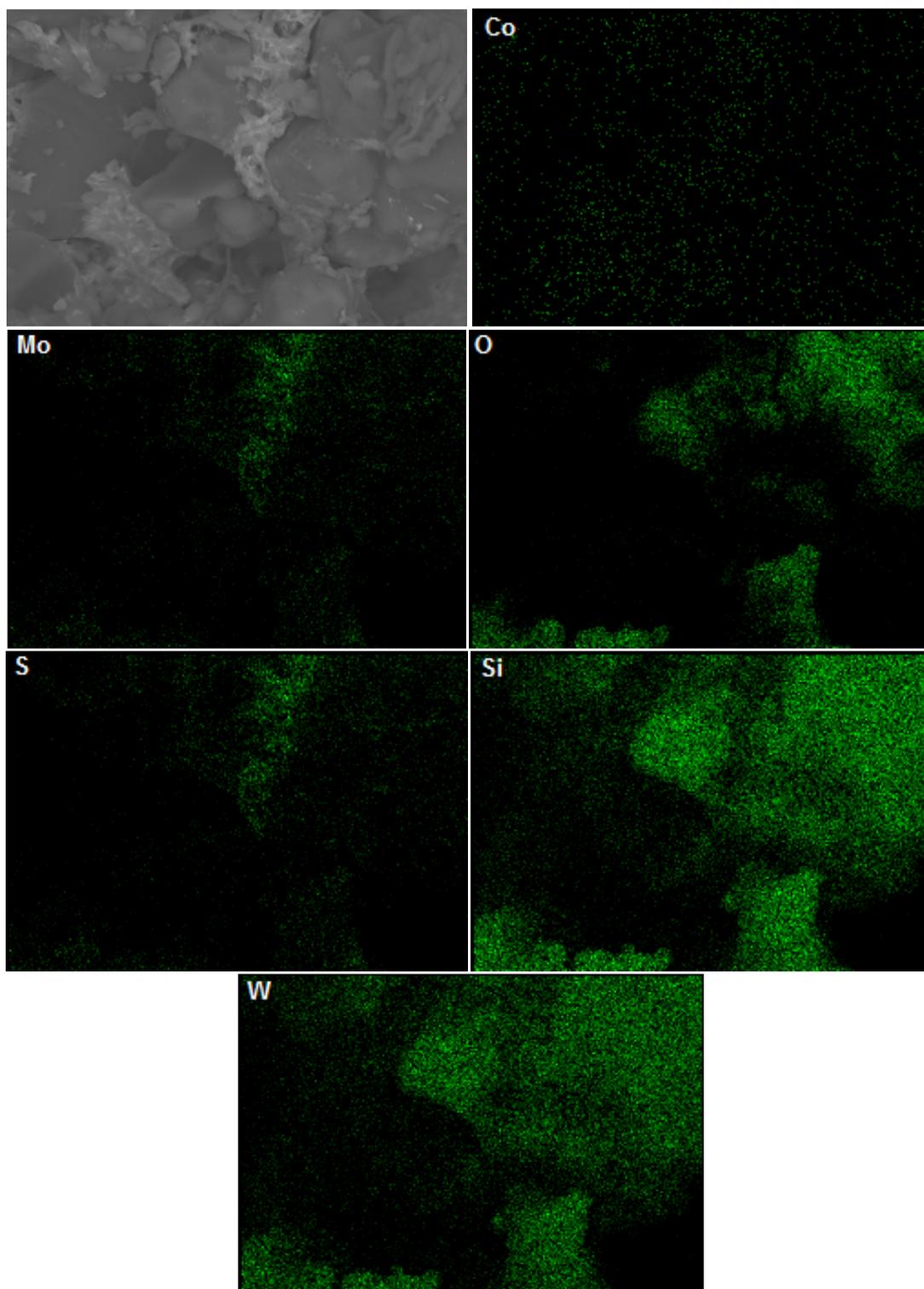


Figura 3.17. Mapas de análisis elemental para el catalizador S16ICS.

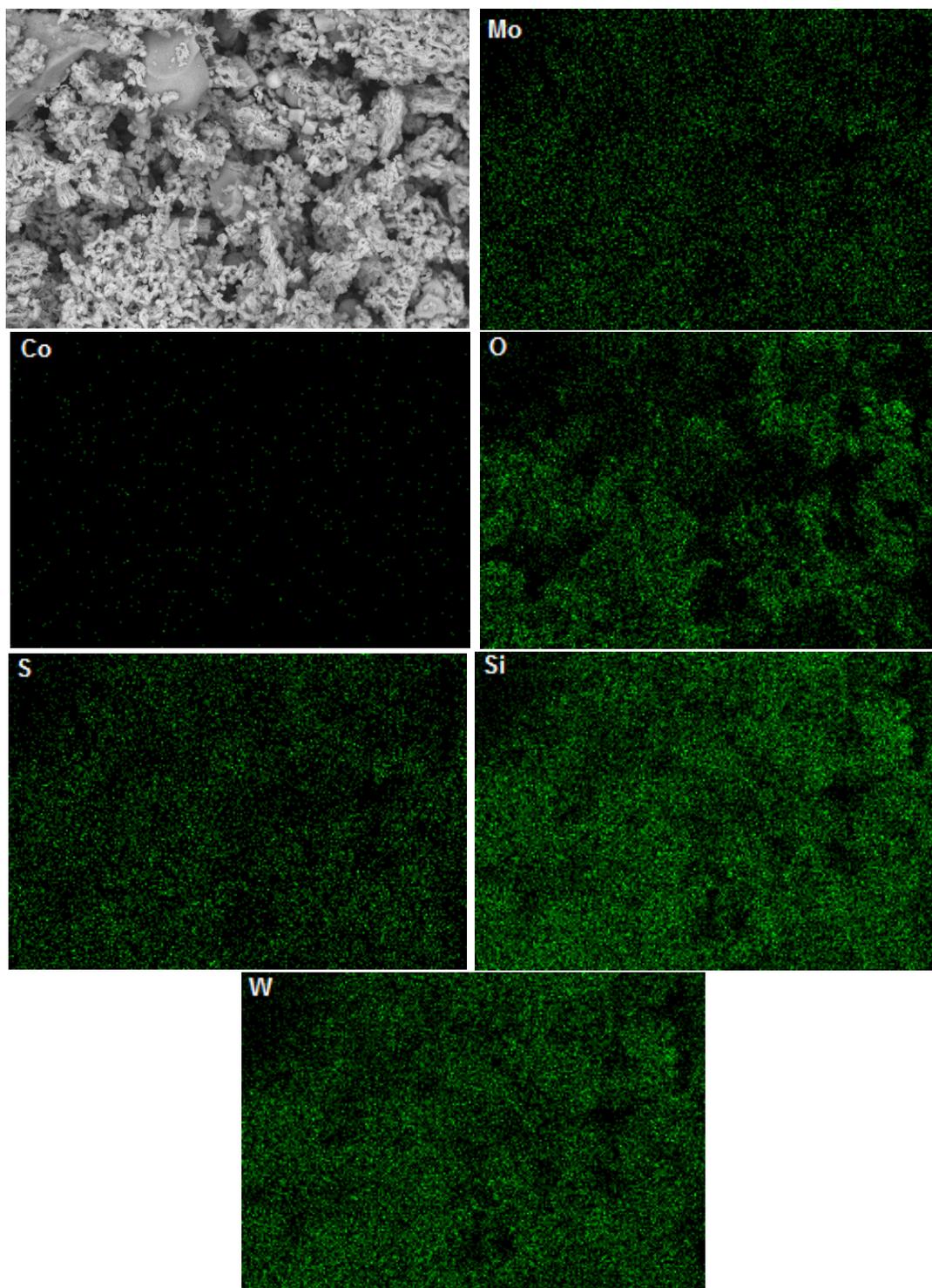


Figura 3.18. Mapas de análisis elemental para el catalizador MMICS.

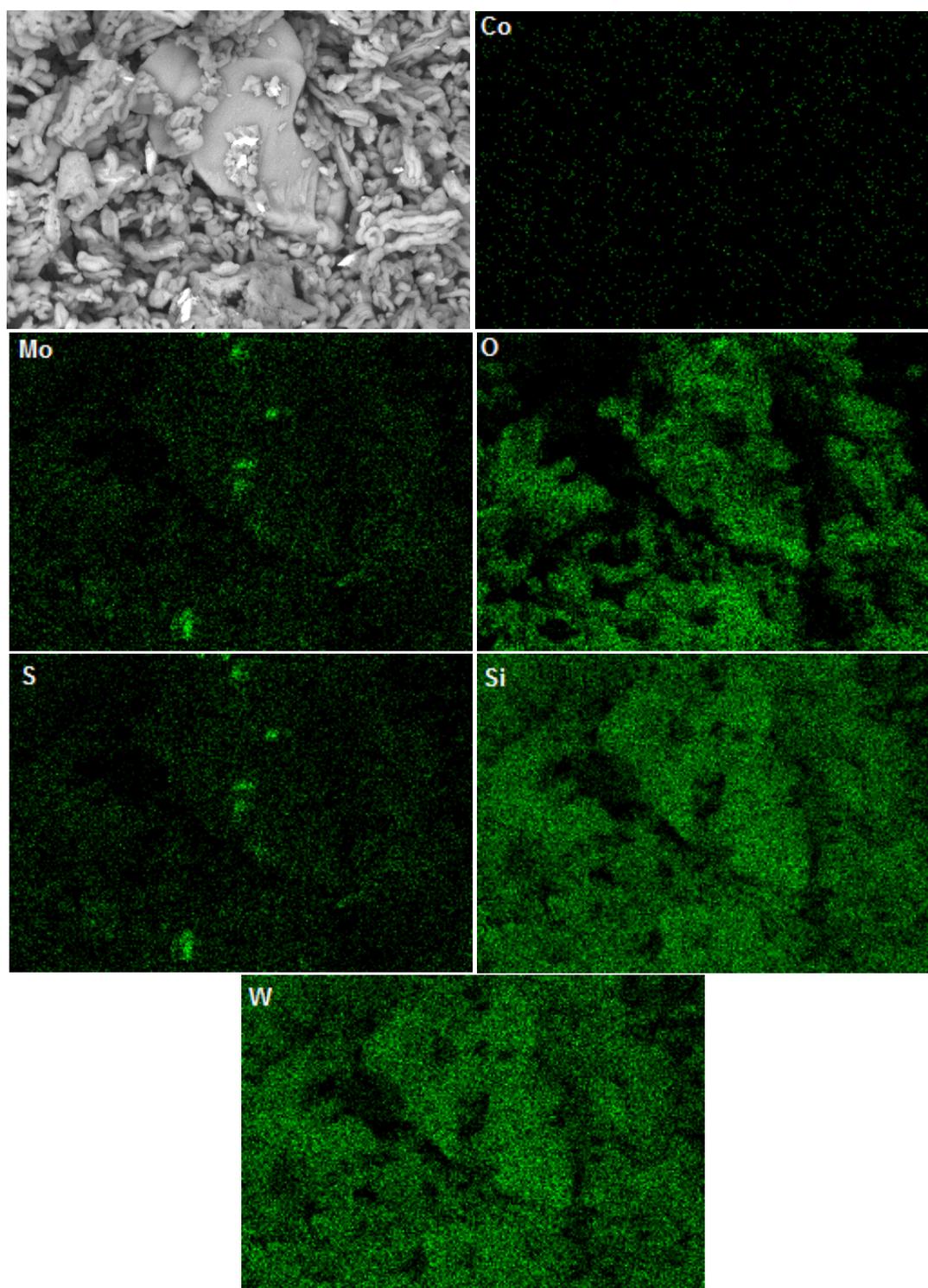


Figura 3.19. Mapas de análisis elemental para el catalizador IMMCS

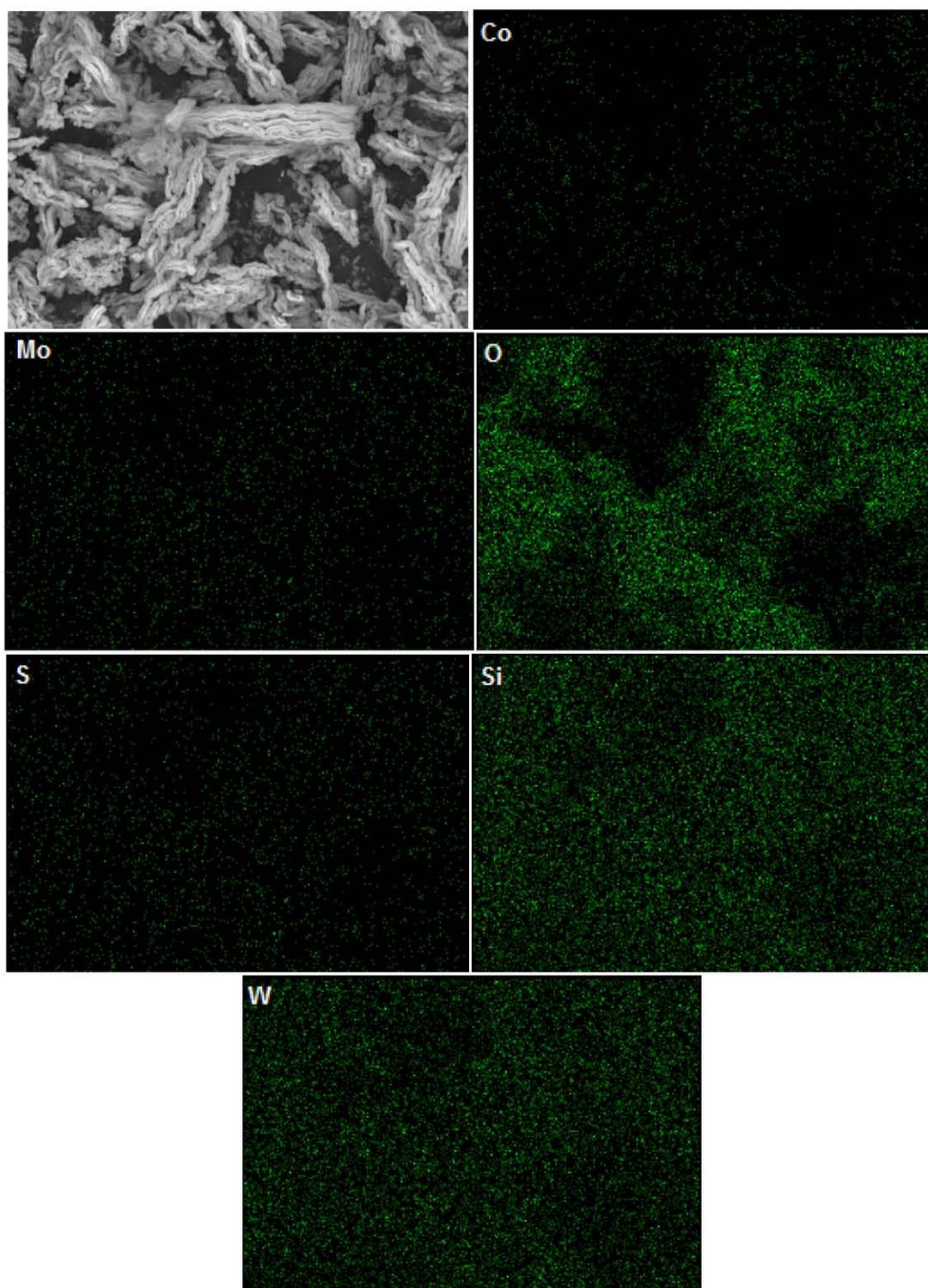


Figura 3.20. Mapas de análisis elemental para el catalizador ICMMS

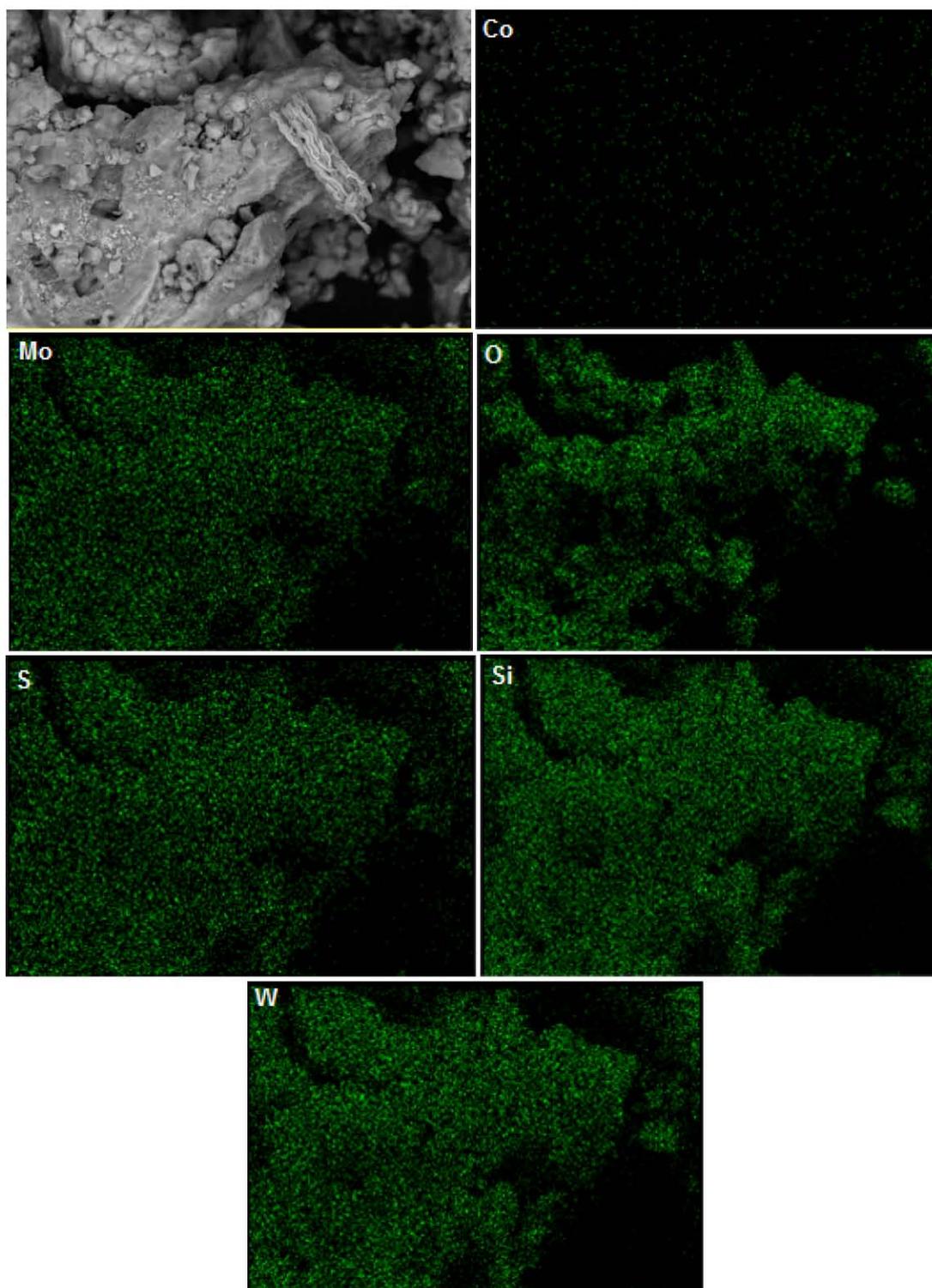


Figura 3.21. Mapas de análisis elemental para el catalizador S156AICS

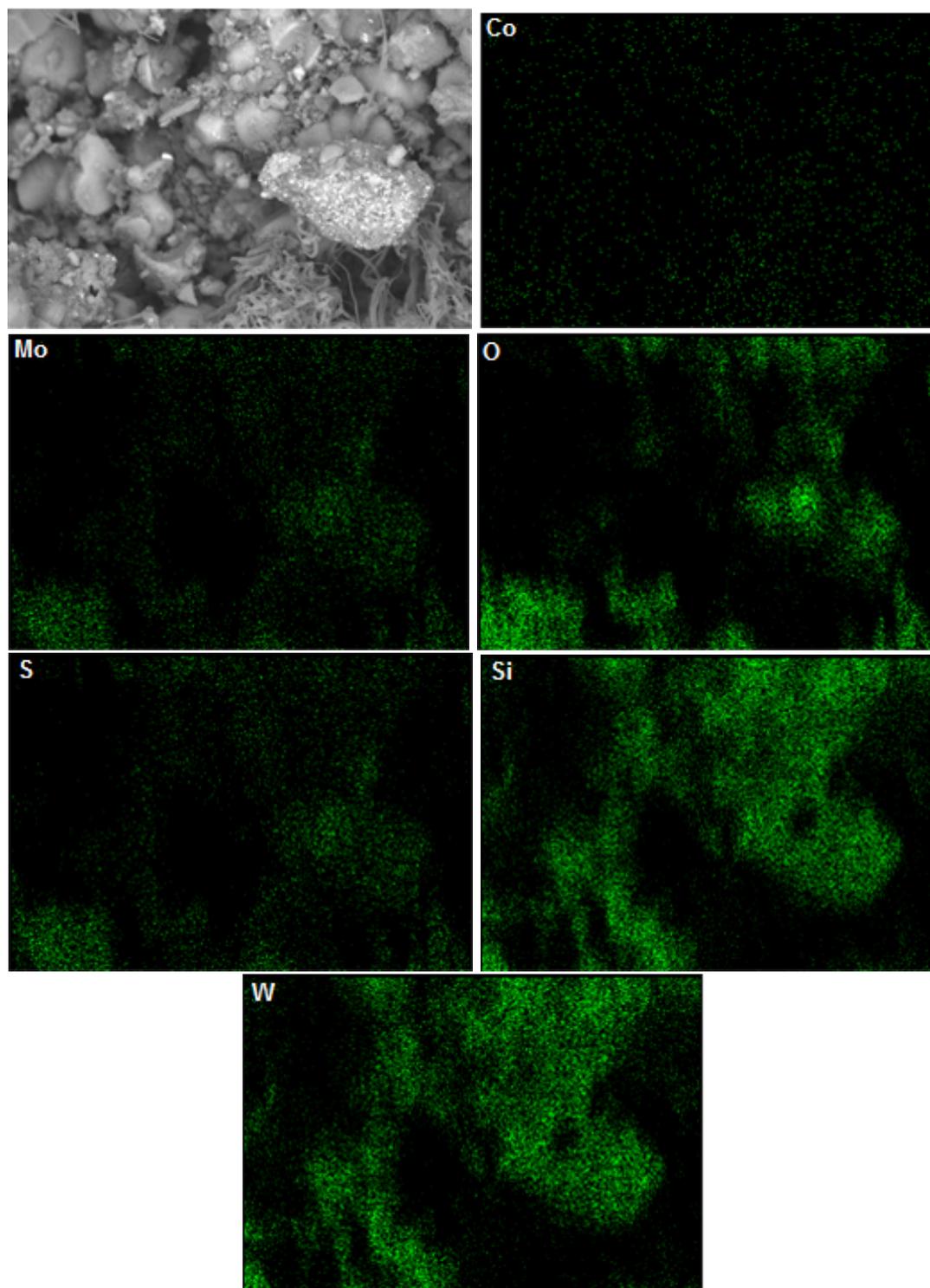


Figura 3.22. Mapas de análisis elemental para el catalizador S156CICS

### 3.7 Espectroscopia por Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS-UV-Vis).

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Visible de los catalizadores en estado óxido se presentan en la Figura 3.23, así como la deconvolución en picos de los mismos. En la Figura podemos apreciar la presencia de una banda muy intensa entre 200 y 350 nm que al ser deconvolucionada en picos denota la presencia de tres bandas diferentes: la banda entre 220 y 240 nm corresponde la transición de transferencia de carga ligante-metal relacionada con la presencia de iones  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{W}^{6+}$  en coordinación tetraédrica, como en las especies aisladas de  $\text{WO}_4^{2-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ , cuya presencia en catalizadores soportados en sílice ya había sido reportada [47, 85, 105]. La banda en 290-300 nm ha sido atribuida por Jeziorowski y cols. [54, 55] a transiciones de transferencia de carga ligante-metal en grupos Mo-O-Mo presentes en polimolibdatos octaédricos, mientras que aquella en 320-340 nm se han reportado como correspondientes a la transición de transferencia de carga ligante-metal del  $\text{O}^{2-}$  al  $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$  en compuestos con coordinación octaédrica del metal de transición, como los polimolibdatos y politungstos [11, 47, 102]; ambos tipos de compuestos se identificaron en los análisis de difracción de rayos X, estos resultados son coherentes con el hecho de que la estructura de las especies soportadas en condiciones ambientales está gobernada por las interacciones ácido-base entre los metales de transición y el soporte, de manera que la sílice al tener una superficie ácida tiende a formar especies estables en medio ácido, como el  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [32, 54, 65, 88, 96].

La presencia de bandas anchas nos indica que los metales se encuentran presentes en agregados de diferentes tamaños. En todos las muestras se observa una cantidad similar de especies octaédricas de molibdeno y tungsteno, a excepción de la muestra IMMC que muestra una banda más intensa correspondiente a estas especies; resultados semejantes se obtuvieron para el contenido de especies en coordinación tetraédrica, lo que muestra que en este último catalizador la interacción metal soporte es más significativa.

### 3. Resultados.

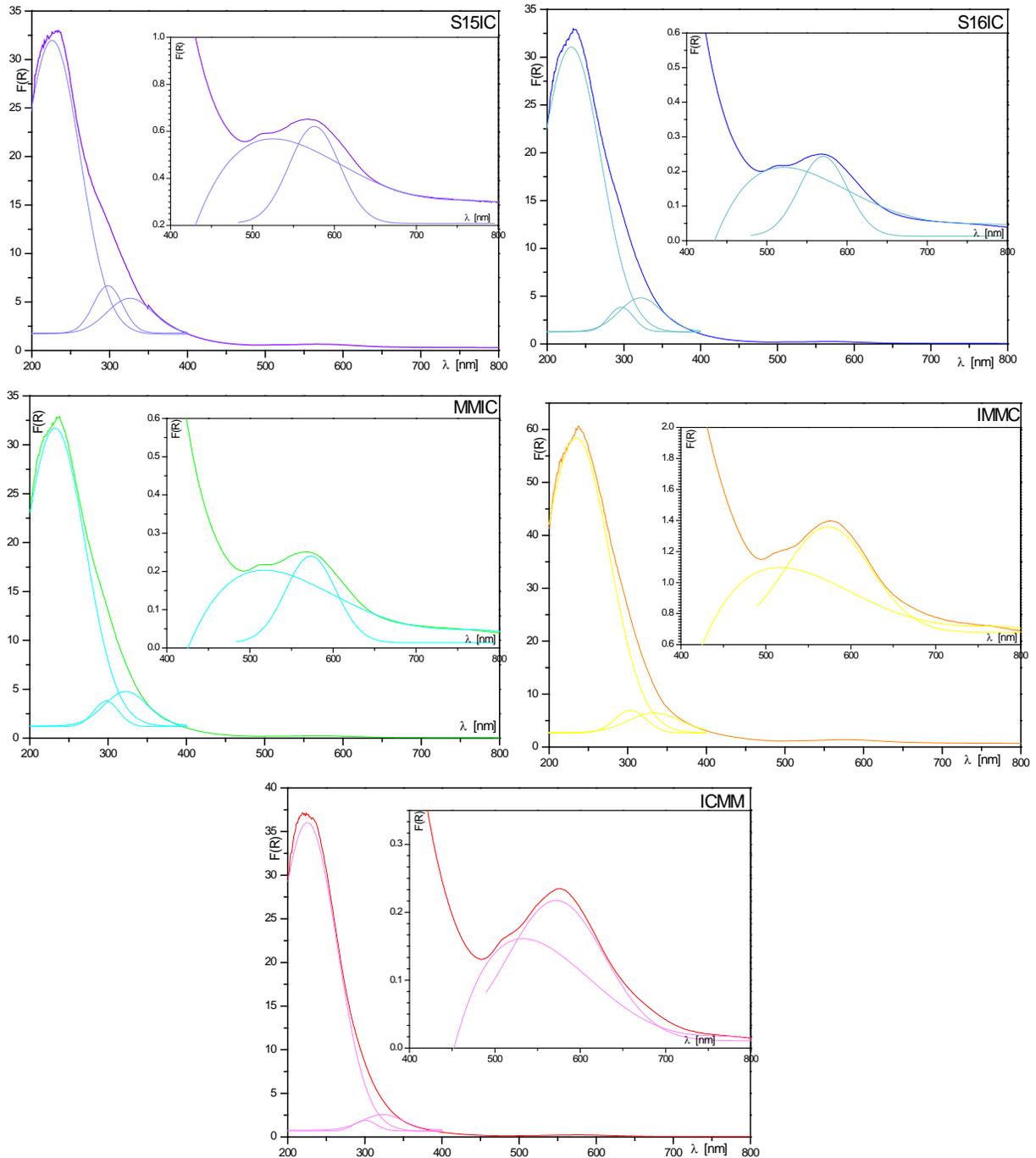


Figura 3.23. Espectros de espectroscopia por reflectancia difusa en el rango UV-Visible (DRS-UV-Vis) para catalizadores en estado óxido.

En lo que corresponde a la bandas en 500-520 nm, ésta ha sido reportada previamente como correspondiente a las transiciones de carga en complejos de  $\text{Co}^{2+}$  con coordinación octaédrica [35], mientras que la aparición de la banda entre 565 y 580 nm en estudios previos ha sido atribuida a las transiciones electrónicas d-d ( ${}^4\text{T}_{2g}$  a  ${}^4\text{A}_{2g}$  y  ${}^4\text{T}_{2g}$  a

$^4T_{1g}$ ) en complejos octaédricos de cobalto de alto espín, presentes en el  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$ , en el cual el cobalto se encuentra interaccionando con el molibdeno y cuya presencia ya ha sido identificada por difracción de rayos X; la importancia de los iones octaédricos radica en que pueden ser sulfurados fácilmente para generar especies activas para la catálisis de las reacciones de hidrodesulfuración [41, 47]; sin embargo, en este rango también ha sido reportada la aparición de transiciones de carga para especies de  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica [93], indicando la presencia de iones de cobalto interaccionando directamente con el soporte en forma de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , por lo que podrían existir pequeñas cantidades de estas especies soportadas sobre el catalizador.

En la Tabla 3.4 se reportan las energías de banda prohibida de los catalizadores en estado óxido, calculadas a partir de los espectros de reflectancia difusa, de acuerdo al método propuesto por Weber [100] y Ross-Medgardeen y Wachs [85], para óxidos de molibdeno y tungsteno soportados sobre sílice, respectivamente. Para todas las muestras se han encontrado energías de band-gap entre 4.1 y 4.5, que de acuerdo a los resultados previos para sistemas soportados sobre sílice, denota la presencia tanto de especies aisladas conteniendo molibdeno y tungsteno en coordinación tetraédrica, así como de polimolibdatos y politungstatos en los que el metal se encuentra en coordinación octaédrica, estando ello de acuerdo a los resultados encontrados previamente en los análisis de difracción de rayos X.

Los catalizadores muestran variaciones en el valor de la energía de banda prohibida, lo que refleja cambios en el tamaño promedio de los agregados de óxidos de metales de transición [85, 100], de manera que un incremento en la energía denota una disminución en el tamaño promedio de los dominios; que para el caso de las muestras estudiadas, sigue el orden siguiente (de menor a mayor tamaño de los dominios): S15IC < ICMC < MMIC < S16IC < IMMC, que es similar al obtenido para la actividad catalítica (discutida en un apartado posterior), indicando que existe relación entre el tamaño medio de los agregados de óxidos de molibdeno-tungsteno y la actividad catalítica obtenida en los catalizadores sulfurados.

Tabla 3.4. Energía de banda prohibida para catalizadores en estado óxido.

Muestra	Energía de banda prohibida [eV]	Número promedio de átomos de metal
S15IC	4.50	1-3
S16IC	4.29	1-3
MMIC	4.33	1-3
IMMC	4.18	1-3
ICMM	4.46	1-3

### 3.8 Espectroscopia Micro Raman.

Los espectros Micro Raman obtenidos para los catalizadores en estado óxido se muestran en la Figura 3.24; en ellos es posible apreciar que todos ellos muestran la banda más intensa en el rango de 900-1000  $\text{cm}^{-1}$ , que debido a su amplitud y posición indica la presencia de diversas especies de tungsteno y molibdeno con diferentes simetrías.

La descomposición de dicha banda exhibe un pico intenso en 940-960  $\text{cm}^{-1}$  que es atribuible a la vibración de estiramiento simétrico del enlace terminal  $\text{Mo(W)=O}$  en diversos tipos de polimolibdatos y politungstos con coordinación octaédrica del metal, como el  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , cuya intensidad se ve enriquecida por la contribución del estiramiento Si-O de los grupos silanol de la sílice; en la Figura 3.24 esta banda aparece como la más intensa del espectro para la muestra S16IC. Adicionalmente, se encuentran presentes un hombro en 980-985  $\text{cm}^{-1}$  y una banda de poca intensidad alrededor de 860  $\text{cm}^{-1}$  que has sido reportadas como correspondientes a los estiramientos de los enlaces Mo-O-Mo en polimolibdatos de forma irregular [36, 45, 46, 102]. La presencia de politungstos en las muestras se corrobora por la aparición de bandas de poca intensidad en 510  $\text{cm}^{-1}$  y de 200-300  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento y la deformación angular de los enlaces W-O-W, respectivamente [11, 17, 37].

Dentro de esta región también se encuentra la contribución de los compuestos dioxo de molibdeno y tungsteno, que se presentan como especies aisladas con coordinación

tetraédrica, las cuales presentan una banda intensa en 970-975  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace  $\text{O}=\text{Mo}(\text{W})=\text{O}$  [11, 17].

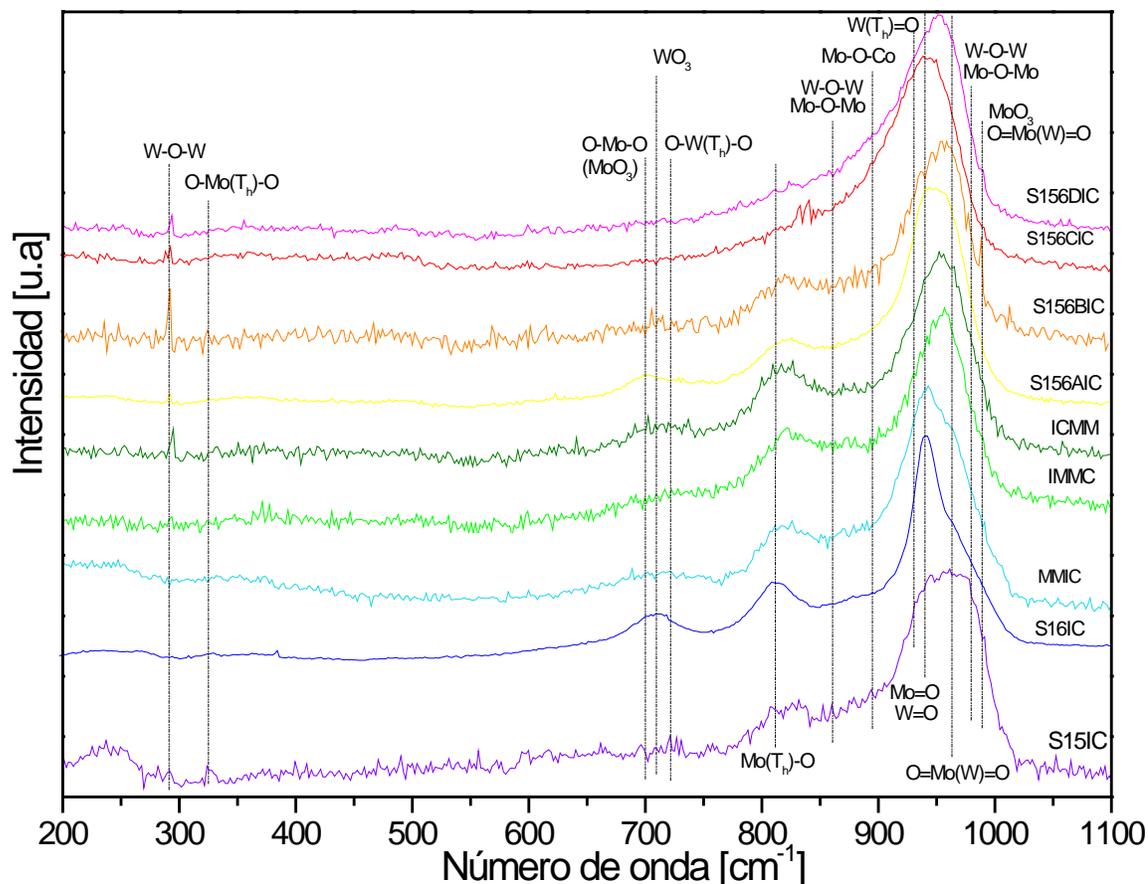


Figura 3.24. Espectros Micro Raman de catalizadores Co-Mo-W soportados sobre sílices mesoporosas en estado óxido (se han identificado los enlaces que vibran de manera más importante).

La presencia de una banda intensa entre 935 y 945  $\text{cm}^{-1}$  puede adjudicarse al estiramiento simétrico del  $\text{W}=\text{O}$  del tungsteno en posición tetraédrica como en el ion  $\text{WO}_4^{2-}$ , que se presenta como especie aislada; en la Figura 3.24, esta banda aparece como un hombro muy discreto para la muestra S16IC, en aproximadamente 938  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de esta especie el soporte se confirma por la aparición de un pico poco intenso en 730-740  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración asimétrica de los enlaces  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$  [11, 85]. El desplazamiento de esta banda es indicativo de distorsión en la estructura tetraédrica del complejo. La presencia de especies aisladas de molibdeno en coordinación tetraédrica, en forma de  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , se asume por la presencia en todas las muestras de la banda en 890-900  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Co}$ ; en 830-840  $\text{cm}^{-1}$ , asociada al

estiramiento asimétrico Mo-O y en  $317\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la deformación angular O-Mo-O [16].

La presencia de bandas en  $990\text{-}995$  y  $815\text{-}820\text{ cm}^{-1}$  que aparecen dentro de las dos regiones de bandas más intensas de los espectros, además de pequeños picos en  $708$ ,  $666$ ,  $417$ ,  $377$ ,  $338$ ,  $290$ ,  $248$ ,  $217$ ,  $198$  y  $160\text{ cm}^{-1}$  es señal de la presencia de  $\text{MoO}_3$  soportado sobre la sílice como ha sido previamente reportado [102]. La banda de  $990\text{-}995$  podría contener además la contribución del estiramiento simétrico del enlace  $\text{O}=\text{Mo}(\text{W})=\text{O}$  de las especies dioxo-molibdatos y dioxo-tungstatos que aparece generalmente en  $989\text{ cm}^{-1}$ . En lo que respecta al tungsteno, en todos los espectros se observan picos de poca intensidad en  $715\text{ cm}^{-1}$  y  $435\text{ cm}^{-1}$  asociados al  $\text{WO}_3$ .

La mayoría de las muestras exhibe bandas en  $990$ ,  $970$  y  $910\text{ cm}^{-1}$ , que aparecen como hombros en la banda principal, además de picos de poca intensidad en  $635$ ,  $252$  y  $220\text{ cm}^{-1}$ , que han sido previamente reportados como correspondientes al anión silico-molibdico  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  [100]. Además alrededor de  $1020\text{ cm}^{-1}$  se observan picos de muy baja intensidad asociados al estiramiento del enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  en especies mono-oxo de molibdeno unidas directamente a la red de sílice ( $\text{SiO}_2\text{-Mo}=\text{O}$ ) [102].

Las bandas correspondientes a las vibraciones de la sílice amorfa que conforma el soporte, que aparecen generalmente como bandas anchas y poco intensas en  $300\text{-}500$ ,  $605$ ,  $800$ ,  $980$  y  $1065\text{ cm}^{-1}$  [102], no son perceptibles puesto que se enmascaran por las bandas correspondientes a los óxidos.

La ausencia de una banda intensa en el rango de  $1040\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del grupo nitrato, es indicativo de la eliminación casi total de los precursores de la impregnación durante el proceso de calcinación, con la consecuente formación de los óxidos de metales de transición.

La Tabla 3.5 muestra los valores calculados para la relación de enlaces terminales,  $\text{Mo}(\text{W})=\text{O}$ , y enlaces de bulto,  $\text{Mo}(\text{W})\text{-O-Mo}(\text{W})$ , obtenida a partir de las áreas de los picos de deconvolución de las bandas encontradas en  $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  y  $980\text{-}985\text{ cm}^{-1}$  asociadas con dichas vibraciones; el valor de esta relación es de gran importancia en la catálisis de las reacciones de hidrodesulfuración puesto que estudios previos han demostrado la

influencia que tiene la presencia de enlaces terminales metal-oxígeno en la formación de sitios catalíticos [6]. En la tabla se puede observar que los valores de la relación entre el número de enlaces terminales y los de bulto es mayor para los catalizadores soportados sobre dos de las mezclas mecánicas, coincidiendo con los resultados obtenidos para la actividad catalítica (discutida en el siguiente apartado), evidenciando que hay una estrecha correlación entre la presencia de enlaces terminales y la actividad catalítica. Adicionalmente, se ha encontrado que un mayor número de enlaces terminales indica un mayor grado de distorsión de los cúmulos de óxidos de molibdeno y tungsteno [6].

**Tabla 3.5. Relación de enlaces metal-oxígeno terminales y de bulto en catalizadores en estado óxido.**

Catalizador	M=O/O-M-O
S15IC	1.13
S16IC	2.77
MMIC	4.37
IMMC	6.66
ICMM	0.79

## 3.9 Desempeño Catalítico.

### 3.9.1 Actividad Catalítica.

En el presente trabajo la actividad de los catalizadores sintetizados para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) se midió a partir de la constante de velocidad aparente, cuyo procedimiento de determinación se muestra en el apartado Metodología Experimental. En la Figura 3.25 se muestran los perfiles de conversión de dibenzotiofeno por gramo de catalizador en función del tiempo de reacción, como fueron determinados experimentalmente; en ella se puede observar que todos los catalizadores siguen un comportamiento exponencial, como es de esperarse para este tipo de reacciones químicas. En la gráfica se aprecia que, hasta aproximadamente transcurridos 120 minutos de reacción, todos los catalizadores muestran el mismo comportamiento, indicando que es la fase en la que la velocidad de reacción está controlada únicamente por el mecanismo

cinético de la misma, tras lo cual empiezan a ser importantes los efectos difusivos y de transferencia de masa en el sistema de reacción, así como las reacciones colaterales y reversibles que se llevan a cabo.

En la misma Figura 3.25 se puede apreciar que dos de los catalizadores soportados sobre las muestras preparadas por mezcla mecánica de SBA-15 y SBA-16, el MMICS y el IMMCS, muestran un mayor grado de conversión de dibenzotiofeno durante todo el tiempo de reacción respecto a aquellos soportados sobre SBA-15 y SBA-16 puras y al catalizador comercial utilizado como referencia, mientras que el catalizador ICMMS tiene un comportamiento catalítico inferior. Por su parte los catalizadores soportados sobre sílices mesoporosas preparadas por mezcla de surfactantes durante el proceso sol-gel mostraron un grado de conversión por debajo de los catalizadores de referencia.

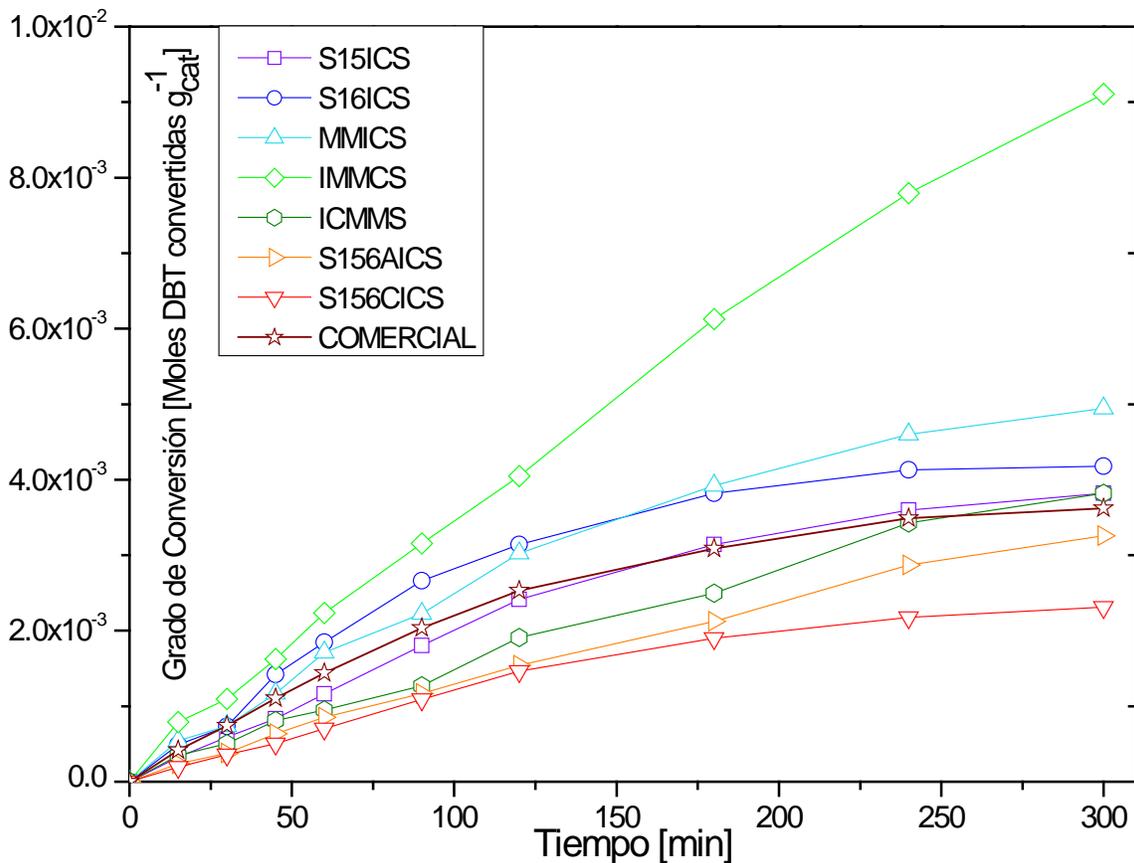


Figura 3.25. Perfiles de conversión de DBT en función del tiempo de reacción.

En la Tabla 3.6 se reportan los valores obtenidos para la constante de velocidad de reacción aparente para los siete catalizadores evaluados. En la tabla se aprecia que dos de

los catalizadores soportados sobre mezclas de sílices mesoporosas (IMMCS y MMICS) presentan la mayor actividad en la serie de catalizadores sintetizados, por encima de aquellos soportados en SBA-15 y SBA-16 y del catalizador comercial, indicando que el uso de mezclas de sílices mesoporosas como material de soporte resulta ventajoso para la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración a base de sulfuros de cobalto, molibdeno y tungsteno, además de que la secuencia de preparación (mezcla-impregnación-calcinación) tiene efecto sobre las propiedades catalíticas del material sintetizado.

**Tabla 3.6. Constantes aparentes de velocidad de reacción.**

<b>Muestra</b>	<b>k (mol/g cat s)</b>
<b>S15ICS</b>	6.7168 X 10 <sup>-07</sup>
<b>S16ICS</b>	8.1191 X 10 <sup>-07</sup>
<b>MMICS</b>	8.2459 X 10 <sup>-07</sup>
<b>IMMCS</b>	9.2327 X 10 <sup>-07</sup>
<b>ICMMS</b>	3.3799 X 10 <sup>-07</sup>
<b>S156AICS</b>	2.6156 X 10 <sup>-07</sup>
<b>S156CICS</b>	3.5561 X 10 <sup>-07</sup>
<b>COMERCIAL</b>	4.6694 X 10 <sup>-07</sup>

En la tabla se puede apreciar que para los catalizadores sintetizados la secuencia de actividad es la siguiente: IMMCS > MMICS > S16ICS > S15ICS > Comercial > S156CICS > ICMMS > S156AICS, este comportamiento puede deberse a una mayor densidad de sulfuros de molibdeno y tungsteno formados en la superficie del catalizador, como se confirma a través de los resultados de difracción de rayos X, en el que los picos correspondientes a dichos sulfuros son más intensos para las muestras con mayor actividad catalítica.

Los resultados de espectroscopia por reflectancia difusa han mostrado que el catalizador IMMCS contiene mayor cantidad de especies tetraédricas y octaédricas de molibdeno y tungsteno (derivado de la mayor intensidad que presentan ambas bandas), siendo sabido que el incremento de especies octaédricas de dichos metales mejora la

actividad catalítica; asimismo se ha encontrado que en las muestras se favorece la formación de especies de cobalto en coordinación octaédrica, hecho que se sabe resulta benéfico en la formación de sitios activos para la catálisis de reacciones de hidrodesulfuración. Adicionalmente los valores de energía de banda prohibida indican que las muestras con mayor actividad tienen los valores más bajos de energía, indicando la presencia de compuestos de molibdeno y tungsteno con mayor grado de agregación, lo que se traduce en una mayor dispersión de los metales sobre el soporte, lo que genera el aumento de la actividad catalítica. En este sentido, los resultados de espectroscopia Micro Raman indican que en todas las muestras hay presencia de especies de molibdeno y tungsteno en coordinación octaédrica, las cuales por la intensidad de las bandas parecen ser mayoritarias en las muestras preparadas por mezcla mecánica de las sílices puras; además de que para las muestras con mayor actividad catalítica se encontró que presentan mayor número de enlaces terminales Mo(W)=O, derivado de la mayor intensidad de la banda en  $950\text{ cm}^{-1}$  en el espectro, que se ha reportado son responsables de la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno [6].

Por otro lado, es sabido que la sulfuración del  $\text{CoMo(W)O}_4$  resulta en la segregación de cristales de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  y estructuras curvadas de  $\text{Mo(W)S}_2$ , por lo que la actividad catalítica es resultado de un “efecto conjunto”, derivado de la presencia de centros metálicos con coordinación octaédrica y tetraédrica, asociado con arreglos particulares de los constituyentes activos, siendo muy importante para la adsorción, descomposición y reacción química del dibenzotiofeno en superficies de catalizadores trimetálicos, de manera que los catalizadores más activos son los que demuestran mayor concentración de ambas fases en los difractogramas de rayos X y en los análisis de espectroscopia.

### 3.9.2 Selectividad.

El otro parámetro relevante para evaluar el desempeño catalítico de los materiales sintetizados es la selectividad; como se presentó en apartados previos, la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno puede ocurrir por dos rutas paralelas: la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HID); la primera conduce a la formación de bifenilo (BP) via hidrogenólisis, mientras que la hidrogenación de uno o dos anillos aromáticos genera ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH), respectivamente. La

capacidad del catalizador para promover alguna de las dos rutas de manera preferente se conoce como selectividad y en el presente trabajo se ha determinado como la relación entre las cantidades generadas de productos de hidrogenación sobre aquella del producto de desulfuración directa a un grado de conversión de dibenzotiofeno del 30%. La Figura 3.26 muestra los perfiles de generación de los tres productos de hidrodesulfuración para los siete catalizadores evaluados a la conversión antes mencionada.

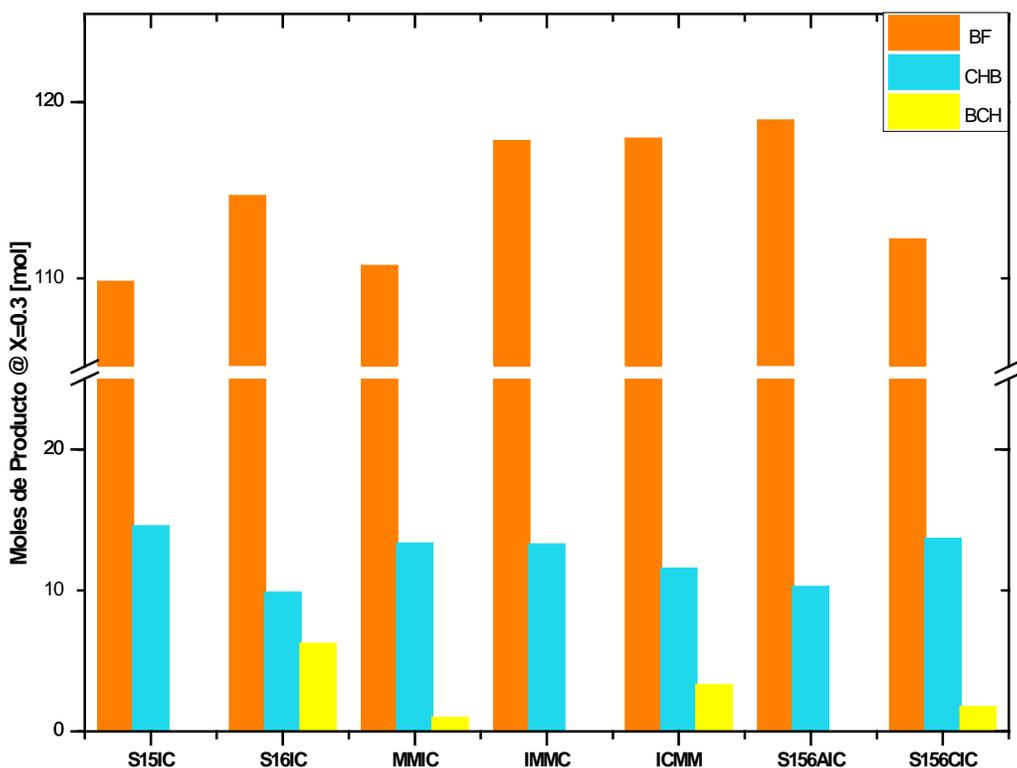


Figura 3.26. Perfiles de generación de productos de hidrodesulfuración de DBT a una conversión de 30% para catalizadores sintetizados.

Los resultados de selectividad para los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura 3.27. En ella se puede apreciar que todos los catalizadores sintetizados dan valores bajos de selectividad, lo que implica que son altamente selectivos a la ruta de desulfuración directa de la molécula de dibenzotiofeno, a diferencia del catalizador comercial utilizado como referencia, el cual promueve de manera casi igual ambas rutas de reacción. Particularmente, los catalizadores soportados sobre mezclas mecánicas de sílices mesoporosas dan valores más bajos respecto a aquellos soportados sobre SBA-15 y SBA-16 puras, lo que indica que el uso de mezclas de sílices con diferente mesoestructura

como soporte para catalizadores de hidrodesulfuración tiende a aumentar la selectividad del catalizador hacia la ruta de desulfuración directa.

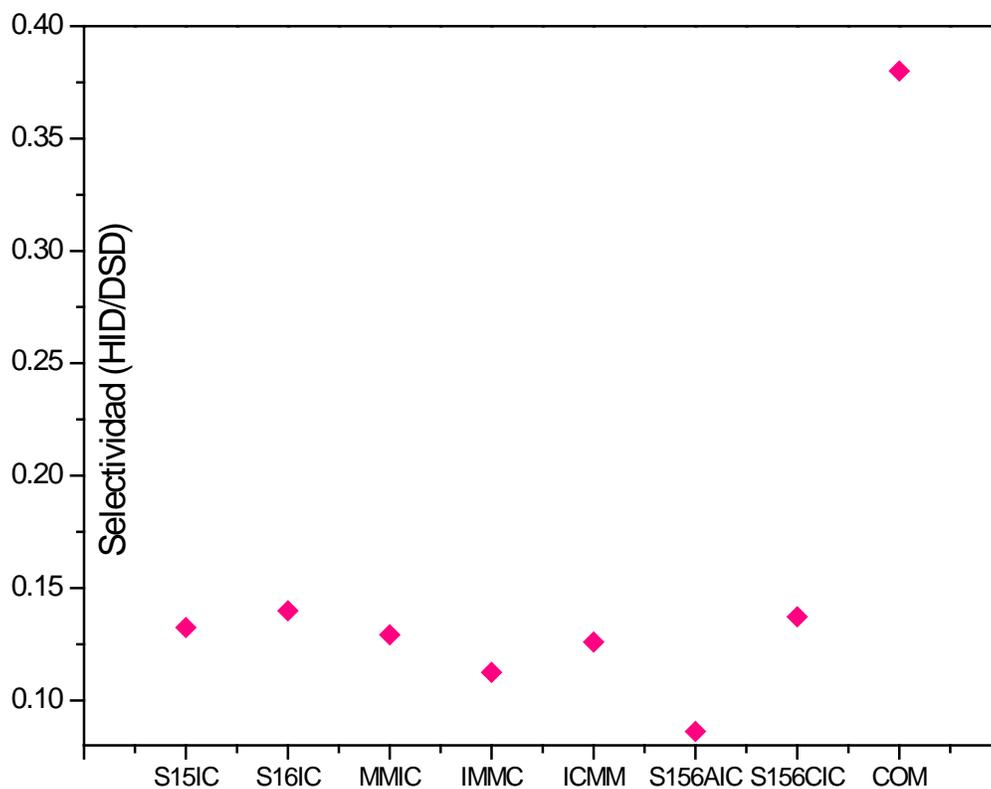


Figura 3.27. Selectividad de catalizadores Co-Mo-W soportados sobre sílices mesoporosas.

## CONCLUSIONES.

El desarrollo del presente proyecto ha permitido la síntesis y caracterización fisicoquímica de un grupo de nanocatalizadores trimetálicos basados en sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) soportados sobre diferentes materiales de sílice mesoporosa que han demostrado ser eficaces para las reacciones de hidrodeshulfuración de compuestos modelo de azufre como el dibenzotiofeno, los cuales han mostrado en la mayoría de los casos una actividad superior a los catalizadores comerciales, soportados en alúmina, utilizados comúnmente en la refinación de petróleo.

Los resultados de fisisorción de nitrógeno a 77 K y difracción de rayos X a ángulos bajos han demostrado que los métodos de síntesis utilizados en el presente trabajo generan materiales mesoporosos de sílice con propiedades texturales (área superficial y dimensiones de poro) y morfológicas (estructura porosa ordenada) adecuados para su utilización como soporte en la preparación de materiales catalíticos para reacciones de hidrodeshulfuración. Dichos estudios, junto con los de microscopía electrónica de barrido, permiten confirmar que los materiales sintetizados presentan la morfología y propiedades características de los materiales tipo SBA reportados en estudios previos.

La preparación de soportes por mezcla mecánica de materiales SBA con diferente mesoestructura no afecta las propiedades texturales y morfológicas de los materiales de origen, como se observó en los análisis de fisisorción de nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X a ángulos bajos y de microscopía electrónica de barrido en los que se puede apreciar que dichas propiedades se conservan tras el proceso de mezclado de las sílices mesoporosas puras, y ello es independiente de la secuencia seguida en la síntesis.

En este sentido el uso de mezclas de sílices mesoporosas con diferente mesoestructura (mezcladas mecánicamente) muestra ventajas sobre el uso de tales materiales por separado en la preparación de catalizadores trimetálicos a base de sulfuros de metales de transición, esto es debido a que la presencia de diferentes estructuras mesoporosas tiene un efecto positivo en los procesos de difusión de los precursores de las fases activas en el catalizador, así como de los reactivos y los productos; todo ello resultando en una mayor actividad catalítica para las reacciones de hidrosulfuración de dibenzotiofeno, incluso superior que la del catalizador comercial utilizado como modelo comparativo.

Como ya se ha mencionado, la mejora en la actividad catalítica resultante del proceso de mezclado de los materiales tipo SBA está relacionada con las diferencias en la difusión de los precursores y de las especies activas sobre la estructura mesoporosa del material, de manera que la mezcla promueve una mayor formación de polimolibdatos y politungstos durante la calcinación de las sales precursoras, con coordinación octaédrica del metal de transición, los cuales es sabido que al tener menor interacción con el soporte se encuentran mejor dispersos y presentan mayor reducibilidad durante el paso de sulfuración y por ende mayor actividad catalítica en las reacciones de hidrosulfuración, ello derivado de los resultados observados en los análisis de difracción de rayos X y espectroscopia por reflectancia difusa. Adicionalmente, la presencia de diferentes mesoestructuras afecta de manera favorable la formación de enlaces terminales Mo(W)=O, los cuales es sabido que tienen un papel fundamental en la catálisis de las reacciones de hidrosulfuración, de manera que las mezclas mecánicas promueven una mayor formación de dichos enlaces.

El mezclado mecánico de materiales SBA también favorece la aparición de especies de cobalto en coordinación octaédrica, que se sabe son de suma importancia en la catálisis de las reacciones de hidrosulfuración, de manera que al incrementarse la cantidad de cobalto octaédrico se incrementa el efecto promotor de éste, lo que se refleja en una mayor actividad.

Igualmente, se ha encontrado que la actividad catalítica obtenida para los catalizadores soportados sobre mezclas mecánicas de sílices mesoporosas también está

relacionada con la secuencia de preparación, específicamente con el paso de la síntesis en la que se mezclan los dos materiales con diferente mesoestructura, ello derivado del hecho de que los diversos precursores de las fases activas se difunden de diferente manera durante los pasos involucrados en la síntesis de los catalizadores. Los resultados de microscopía electrónica de barrido permiten concluir que el paso en que se realiza el mezcla afecta la forma como se incorporan y dispersan ambas fases mesoporosas, observándose mayor actividad en aquellos que muestran partículas mejor dispersas, debido a que permiten una mejor difusión de los precursores, reactivos y productos, un mejor grado de sulfuración, además de mayor área superficial disponible para las reacciones de hidrosulfuración. En este sentido, debe destacarse el hecho de que el catalizador preparado por mezcla mecánica posterior a la impregnación y calcinación da una actividad catalítica inferior a aquellos soportados sobre las sílices puras, ello debido probablemente a la presencia de grandes porciones de SBA-16 sinterizada que genera especies de óxidos de metales de transición que no son fácilmente sulfuradas.

Por lo tanto, se puede concluir que el cambio en la dispersión de las especies soportadas y de las propiedades electrónicas de éstas (estructura y coordinación química), promovidas por la presencia de diferentes estructuras en los soportes de sílice mesoporosa preparados por mezcla mecánica de sílices, son el resultado de diferentes niveles de interacción entre los compuestos soportados y el material de soporte.

En cuanto a la selectividad, se obtuvieron catalizadores altamente selectivos a la ruta de hidrosulfuración directa, siendo ligeramente más selectivos aquellos en los que el soporte son mezclas mecánicas de sílices mesoporosas, lo que sugiere que el uso de sílice mesoporosa como material de soporte favorece la remoción de azufre mediante dicha ruta en comparación con la alúmina que favorece igualmente la desulfuración directa y la hidrogenación, como pudo verse en la selectividad del catalizador comercial.

Por su parte, la mezcla de surfactantes durante el proceso sol-gel no es un método adecuado para generar materiales con diferente mesoestructura, debido a que la presencia de cadenas con diferentes relaciones PEO:PPO ocasiona un efecto de autoensamble conjunto, correspondiente a la presencia de cadenas con un número de unidades hidrofílicas equivalente al promedio de ambos surfactantes, lo que favorece la formación

de micelas esféricas similares aquellas que dan origen a la SBA-16, resultando en un efecto de ensanchamiento de los poros, más que la construcción de micelas esféricas y cilíndricas que den origen a dos mesoestructuras diferentes; ello queda evidenciado por los resultados de fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X a bajos ángulos y microscopía electrónica de barrido, en la que los materiales sintetizados por este métodos muestran características texturales y morfológicas similares a las de la SBA-16 y no a las de la mezcla de sílices mesoporosas. Respecto a este método también se debe destacar que el efecto de las condiciones de síntesis tiene gran influencia sobre las propiedades del material sintetizado, puesto que los resultados muestran que el incremento en la temperatura de reacción sol-gel favorece agregación de los dos surfactantes empleados en micelas esféricas de mayor tamaño, mientras que el aumento del tiempo de tratamiento térmico tiene un efecto de ensanchamiento de los poros independientemente de la agregación micelar.

La baja actividad de los catalizadores soportados sobre los materiales de sílice sintetizados por mezcla de los surfactantes durante el proceso sol-gel se puede atribuir al efecto de sinterizado que sufrieron las partículas del material durante los procesos de tratamiento térmico subsecuentes a la síntesis y la impregnación, los cuales ocasionan obstrucción de la mesoestructura porosa y con ello reducciones en área superficial útil para la catálisis, lo que causa mayor resistencia a la difusión de los reactivos hacia la estructura porosa del material.

Finalmente, se concluye que fueron alcanzados todos los objetivos del presente trabajo; desde el objetivo general hasta los específicos, comprobando la hipótesis planteada al comienzo del trabajo.

## PERSEPECTIVAS.

En principio la continuación del presente trabajo puede contemplar nuevas evaluaciones fisicoquímicas y de cinética química que permitan establecer de manera más concreta el mecanismo catalítico de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en dichos materiales, así como la realización de pruebas en mezclas más complejas de compuestos de azufre presentes en el petróleo o bajo condiciones de reacción más cercanas a las utilizadas en las refinerías, con miras a la formulación de un catalizador de aplicación industrial. Alternativamente, se puede probar el desempeño catalítico de los materiales sintetizados en otras reacciones químicas con mecanismos cinéticos similares al de la hidrodesulfuración como son la hidrodesnitrogenación e hidrodesoxigenación, así como reacciones de síntesis orgánica.

Puesto que se ha visto que el uso de mezclas mecánicas de sílices mesoporosas tipo SBA como material de soporte resulta ventajoso para la preparación de catalizadores trimetálicos de hidrodesulfuración, será de interés el análisis del efecto que tiene la proporción de cada una de las sílices en la mezcla sobre el desempeño catalítico, de manera que se preparen catalizadores con composiciones diferentes de cada una de ellas.

La funcionalización de la superficie de las sílices acompañada de la mezcla de las mismas contempla una línea de ampliación del presente trabajo, puesto que trabajos previos demuestran que la funcionalización de la superficie de las SBA con óxidos de otros

metales como titanio y aluminio, por separado, resulta en un mejor desempeño catalítico en las reacciones de hidrodesulfuración.

Otra línea de continuación del trabajo de interés es la síntesis de catalizadores soportados sobre mezclas mecánicas de sílices mesoporosas utilizando el sistema Ni-Mo-W, puesto que estudios previos han demostrado un mejor efecto promotor del níquel respecto al cobalto en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Finalmente, debido a que se ha visto que la estructura porosa del material de soporte tiene un efecto importante sobre el desempeño catalítico se propone la síntesis de materiales porosos jerárquicos, conteniendo micro, meso y macroporos, como materiales de soporte para nuevos catalizadores de hidrodesulfuración, igualmente basados en el sistema trimetálico Co-Mo-W.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Alonso-Nuñez, G.; Bocarando, J.; Huirache-Acuña, R.; Alvarez-Contreras, L.; Huang, Z.D.; Bensch, W.; Berhault, G.; Cruz, J.; Zepeda, T.A. y Fuentes, S. "Influence of the activation atmosphere on the hydrodesulfurization of Co-Mo/SBA-15 catalysts prepared from sulfur-containing precursors". *Appl. Catal. A-Gen.* **419- 420** (2012): 95-101.
- [2] AlOthman, Z.A. "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials". *Materials.* **5** (2012): 2874-2902.
- [3] Aluja, S.P.; Derrien, M.L. y Le Page, J.F. "Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **9** (1970): 272-281.
- [4] *Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035*. Washington, D.C.: U.S. Energy Information Administration, 2012.
- [5] *Anuario Estadístico 2012*. México: Petróleo Mexicanos, 2012.
- [6] Atanasova, P.; Tabakova, T.; Vladov, Ch.; Halachev, T. y Lopez-Agudo, A. "Effect of Phosphorus Concentration and Method of Preparation on the Structure of the Oxide Form of Phosphorus-Nickel-Tungsten/Alumina Hydrotreating Catalysts". *Appl. Catal. A-Gen.* **161** (1997): 105-119.

- [7] Attard, G.S.; Glyde, J.C. y Goltner, C.G. "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica". *Nature*. **378** (1995): 378 (1995): 366-368.
- [8] Babich, I.V. y Moulijn, J.A. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel*. **82** (2003): 607-631.
- [9] Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants". *Science*. **269** (1995): 1242-1244.
- [10] Ballem, M.A.; Córdoba, J.M. y Odén, M. "Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system". *Microp. Mesop. Mat.* **129** (2010): 106-111.
- [11] Barton, D.G.; Shtein, M.; Wilson, R.D.; Soled, S.L. e Iglesia, E. "Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures". *J. Phys. Chem. B* **103** (1999): 630-640.
- [12] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; Mccullen, S.B.; Higgins, J.B. y Schlenker, J.L. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992): 10834-10843.
- [13] Bouwens, S.M.A.M.; van Zon, F.B.M.; van Dijk, M.P.; van der Kraan, A.M.; de Beer, V.H.J.; van Veen, J.A.R. y Koningsberger, D.C. "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.
- [14] Brinker, C. y Scherer, G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York, N.Y.: Academic Press Inc., 1990.
- [15] Broderick, D.H. y Gates, B.C. "Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction kinetics". *AIChE J.* **27** (1981): 663-673.
- [16] Brown, F.R. y Makovsky, L.E. "Raman Spectra of a Cobalt Oxide-Molybdenum Oxide Supported Catalyst". *Appl. Spectrosc.* **31** (1977): 44-46.

- [17] Busca, G. "Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman Spectroscopy". *J. Raman Spectrosc.* **33** (2002): 348:358.
- [18] Campanati, M.; Fornasari, G. y Vaccari, A. "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts". *Catal. Today.* **77** (2003): 299-314.
- [19] Cesano, F.; Bertarione, S.; Piovano, A.; Agostini, G.; Rahman, M.M.; Groppo, E.; Bonino, F.; Scarano, D.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Montanari, L.; Bonoldi, L.; Millini, R. y Zecchina, A. "Model oxide supported MoS<sub>2</sub> HDS catalysts: structure and surface properties". *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011):123-136.
- [20] Chianelli, R.R. "Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts". *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984): 361-393.
- [21] Chianelli, R.R. "Periodic Trends Transition Metal Sulfide Catalysis: Intuition and Theory". *Oil Gas Sci. Technol.* **61** (2006): 503-513.
- [22] Chianelli, R.R.; Berhault, G y Torres, B. "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application". *Catal. Today.* **147** (2009): 275-286.
- [23] Chiranjeevi, T; Kumar, P; Maity, S.K.; Rana, M.S.; Murali, D.G.; Prasada Rao, T.S.R. "Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS<sub>2</sub> supported on mesoporous Al-HMS material". *Microp. Mesop. Mat.* **44** (2001): 547-556.
- [24] Chiranjeevi, T; Kumar, P; Rana, M.S.; Murali, D.G.; Prasada Rao, T.S.R. "Physico-chemical characterization and catalysis on mesoporous Al-HMS supported molybdenum hydrotreating catalysts". *J. Catal.* **181** (2002): 109-117.
- [25] Czogalla, C. D. y Boberg, F. "Sulfur compounds in fossil fuels I". *Sulfur Reports.* **3** (1983): 121-167.
- [26] *Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y el Consejo.* Estrasburgo: Diario Oficial de la Unión Europea, 2009.
- [27] Eijsbouts, S.; Mayo, S.W. y Fujita, K. "Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application". *Appl. Catal. A-Gen.* **322** (2007): 58-66.

- [28] Ertl, G.; Knözinger, H. y Weitkamp, J. *Preparation of Solid Catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [29] Farag, H. "Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network". *Energ. Fuel.* **20** (2006):1815-1821. (corregir en metodología)
- [30] Flodström, K. y Alfredsson, V. "Influence of block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica". *Microp. Mesop. Mat.* **59** (2003): 167-176.
- [31] Fogler, H.S. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México: Prentice-Hall, 2001.
- [32] Fournier, J.; Luois, C.; Che, M.; Chaquin, P. y Masure, D.J. "Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part II. Theoretical semi-empirical approach to the influence of the inner and outer Mo coordination spheres on the electronic levels of polyoxomolybdates". *J. Catal.* **119** (1989): 415-425.
- [33] Friend, C.M. y Chen, D.A. "Fundamental studies of hydrodesulfurization by metal surfaces". *Polyhedron.* **16** (1997): 3165-3175.
- [34] Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C. y Dath, J.P. "Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase". *Catal. Today.* **130** (2008): 272-282.
- [35] Han, J.D. y Woo, S.I. "UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopic (DRS) Study of Cobalt-Containing Y Zeolites Dehydrated at Elevated Temperatures". *Korean J. of Chem. Eng.* **8** (1991): 235-239.
- [36] Hardcastle, F.D. y Wachs, I.E. "Determination of Molybdenum-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy". *J. Raman Spectrosc.* **21** (1990): 683-691.
- [37] Hardcastle, F.D. y Wachs, I.E. "Determination of the Molecular Structures of Tungstates by Raman Spectroscopy". *J. Raman Spectrosc.* **26** (1995): 397-405.

- [38] Harris, S. y Chianelli, R.R. "Catalysis by Transition Metal Sulfides: The Relation between Calculated Electronic Trends and HDS Activity". *J. Catal.* **86** (1984): 400-412.
- [39] Harris, S. y Chianelli, R.R. "Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides". *J. Catal.* **98** (1986): 17-31.
- [40] Hensen, E.J.M. "*Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*". Tesis de doctorado, Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [41] Herrera, J.E. y Resasco, D.E. "Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co-Mo interaction in the catalyst". *J. Catal.* **221** (2004): 354-364.
- [42] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J. y Fröba, M. "Silica-Based mesoporous organic-inorganic hybrid materials". *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006): 3216-3251.
- [43] Houalla, M.; Broderick, D.H.; Sapre, A.V.; Nag, N.K.; de Beer, V.H.J.; Gates, B.C. y Kwart, H. "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Catal.* **61** (1980): 523-527.
- [44] Houalla, M.; Nag, N.K.; Sapre, A.V.; Broderick, D.H.; y Gates, B.C. y Kwart, H. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network". *AIChE J.* **24** (1978): 1015-1021.
- [45] Hu, H. y Wachs, I.E. "Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L<sub>3</sub>-Edge XANES". *J. Phys. Chem.* **99** (1995): 10897-10910-
- [46] Hüfner, S.; Schmidt, S. y Reinert, F. "Photoelectron spectroscopy - An overview". *Nucl. Instrum. Meth. A.* **547** (2005): 8-23.
- [47] Huirache-Acuña, R.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E.M.; Nava, R.; Espino, J. y Fierro, J.L.G. "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates", *Appl. Catal. B-Environ.* **92** (2009): 168-184.

- [48] Huirache-Acuña, R.; Paraguay-Delgado, F.; Albiter, M.A.; Alvarez-Contreras, L.; Rivera-Muñoz, E.M. y Alonso-Núñez, G. "Synthesis and characterization of  $WO_3$  and  $WS_2$  hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur remotion". *J. Mater. Sci.* **44** (2009): 4360-4369.
- [49] Huirache-Acuña, R.; Sánchez-Bautista, M.G.; Lemus-Ruiz, J.; Ornelas, C.; Paraguay-Delgado, F. y Rivera-Muñoz, E.M. "Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Óxidos de CoMoW Parcialmente Sulfuradas y su Aplicación en la HDS de DBT". *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* **9** (2010): 209-218.
- [50] Huirache-Acuña, R.; Pawelec, B.; Loricera, C.V.; Rivera-Muñoz, E.M.; Nava, R.; Torres, B. y Fierro, J.L.G.. "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates". *Appl. Catal. B- Environ.* **125** (2012): 473- 485.
- [51] Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Peza-Ledesma, C.L.; Lara-Romero, J.; Alonso-Núñez, G.; Pawelec, B. y Rivera-Muñoz, E.M. "SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts - Review". *Materials.* **6** (2013): 4139-4167.
- [52] Huo, Q.S.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng, P.Y.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schüth, F. y Stucky, G.D. "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials". *Nature.* **368** (1994): 317-321.
- [53] Huo, Q.S.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Yeng, P.Y.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F. y Stucky, G.D. "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays", *Chem. Mater.* **6** (1994): 1176-1191.
- [54] Jeziorowski, H. y Knözinger, H. "Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts". *J. Phys. Chem.* **83** (1979): 1166-1173.
- [55] Jeziorowski, H.; Knezinger, H.; Grange, P. y Gajardo, P. "Raman spectra of cobalt molybdenum oxide supported on silica". *J. Phys. Chem.* **14** (1980): 1825-1829.

- [56] Johansson, E.M. "Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica". Tesis de doctorado, Linköping University, 2010.
- [57] Jolanta R.; Grzechowiak, R.; Mrozińska, K.; Masalska, A.; Góralski, J.; Rynkowski, J. y Tylus, W. "Effect of MCM-41 on the physicochemical properties of Mo and NiMo catalysts and their performance in DBT conversion". *Catal. Today*. **114** (2006): 272-280.
- [58] Kim, J.M.; Sakamoto, Y.; Hwang, Y.K.; Kwon, Y.U.; Terasaki, O.; Park, S.E. y Stucky, G.D. "Structural Design of Mesoporous Silica by Micelle-Packing Control Using Blends of Amphiphilic Block Copolymers". *J. Phys. Chem. B*. **106** (2002): 2552-2558.
- [59] Kim, T.W.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Gierszal, K.P.; Jaroniec, M.; Kamiya, S. y Terasaki, O. "Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time". *J. Phys. Chem. B*. **108** (2004): 11480-11489.
- [60] Klimova, T.; Lizama, L.; Amezcua, J.C.; Roquero, P.; Terrés, E.; Navarrete, J. y Domínguez, J.M. "New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization: Effect of the alumination method". *Catal. Today*. **98** (2004): 141-150.
- [61] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli y J.C.; Beck, J.S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism". *Nature*. **359** (1992): 710-712.
- [62] Kropp, K.G. y Fedorak, P.M. "A review of the occurrence, toxicity and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum". *Can. J. Microbiol.* **44** (1998): 605-622.
- [63] Kruk, M.; Ko, C.H.; Ryoo, R. y Jaroniec, M. "Characterization of the Porous Structure of SBA-15". *Chem. Mater.* **12** (2000): 1961-1968.
- [64] Landau, M.V. "Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils". *Catal. Today*. **36** (1997): 393-429.

- [65] La Parola, V.; Deganello, G.; Tewell, C.R. y Venezia, A.M. "Structural characterization of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques". *Appl. Catal. A-Gen.* **235** (2002): 171-180.
- [66] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G. y Venturelli, B. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catal. Today.* **41** (1998): 207-219.
- [67] Madhusudan, K.R.; Wei, B. y Song, C. "Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of petroleum resids". *Catal. Today.* **43** (1998): 261-272.
- [68] Mangnus, P.J.; Riezebos, A.; van Langeveld, D. y Moulijn, J.A. "Temperature-Programmed Reduction and HDS Activity of Sulfided Transition Metal Catalysts: Formation of Nonstoichiometric Sulfur". *J. Catal.* **151** (1995): 178-191.
- [69] Massoth, F.E.; Muralidhar, G. y Shabtai, J. "Catalytic functionalities of supported sulfides: II. Effect of support on Mo dispersion". *J. Catal.* **85** (1984): 53-62
- [70] Mendoza-Nieto, J.A.; Vera-Vallejo, O.; Escobar-Alarcón, L.; Solís-Casados, D. y Klimova, T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization". *Fuel.* **110** (2013): 268-277.
- [71] Meynen, V.; Cool, P. y Vansant, E.F. "Verified syntheses of mesoporous materials". *Microp. Mesop. Mat.* **125** (2009): 170-223.
- [72] *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Petroleum Refineries.* Washington: Environmental Protection Agency, Federal Register, 2011.
- [73] Nava, R.; Morales, J.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B. y Fierro, J.L.G. "Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulfurization". *Appl. Catal. A-Gen.* **321** (2007): 58-70.
- [74] Nava, R.; Ortega, R.A.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B. y Fierro, J.L.G. "CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization". *Catal. Today.* **127** (2007): 70-84.

- [75] Nava, R.; Pawelec, B.; Morales, J.; Ortega, R.A. y Fierro, J.L.G. "Comparison of the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts". *Microp. Mesop.Mat.* **118** (2009): 189-201.
- [76] Nørskov, J.K.; Clausen, B.S. y Topsøe, H. "Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides". *Catal. Lett.* **13** (1992): 1-8.
- [77] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los Combustibles Fósiles para la Protección Ambiental*. México: Diario Oficial de la Federación, 2006.
- [78] Oviedo-Roa, R.; Martínez-Magadán, J.M. y Illas, F. "Correlation between Electronic Properties and Hydrodesulfurization Activity of 4d-Transition-Metal Sulfides". *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006): 7951-7966.
- [79] Prouzet, E. y Pinnavaia, T.J. "Assembly of Mesoporous Molecular Sieves Containing Wormhole Motifs by a Nonionic Surfactant Pathway: Control of Pore Size by Synthesis Temperature". *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997): 516-518.
- [80] Rall, H.T.; Thompson, C.J.; Coleman, H.J. y Hopkins, R.L. *Sulfur compounds in crude oil*. Washington: U.S Bureau of Mines Bulletin 659, 1972.
- [81] Ramírez, J.; Contreras, R.; Castillo, P.; Klimova, T.; Zárate, R. y Luna, R. "Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41". *Appl. Catal. A-Gen.* **197** (2000): 69-78.
- [82] Rivera-Muñoz, E.; Lardizabal, D.; Alonso, G.; Aguilar, A.; Siadati, M.H. y Chianelli, R.R. "Silica gel- and MCM-41-supported MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions". *Catal. Lett.* **85** (2003): 147-151.
- [83] Rivera-Muñoz, E.; Alonso, G.; Siadati, M.H. y Chianelli, R.R. "Silica gel-supported, metal promoted MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions". *Catal. Lett.* **94** (2004): 199-204.
- [84] Rivera-Muñoz, E.M. y Huirache-Acuña, R. "Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material". *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010): 3069-3086.

- [85] Ross-Medgaarden, E.I. y Wachs, I.E. "Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy". *J. Phys. Chem. C.* **111** (2007): 15089-15099.
- [86] Rossini, S. "The impact of catalytic materials on fuel reformulation". *Catal. Today.* **77** (2003): 467-484.
- [87] Ryoo, R.; Ko, D.H.; Kruk, M.; Antochshuk, V. y Jaroniec, M. "Block-Copolymer-Templates Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network?". *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000); 11465-11471.
- [88] Schoonheydt, R.A. "UV-Vis-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts". *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010): 5051-5066.
- [89] Schulz, H.; Boehringer, W.; Ousmanov, F. y Waller, P. "Refractory Sulfur Compounds in Gas Oils". *Fuel Proc. Techn.* **61** (1991): 5-41.
- [90] Sing, K. "The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials". *Colloid Surface A.* **187**
- [91] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J. y Siemieniowska, T. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity". *Pure & Appl. Chem.* **57** (1985): 603-619.
- [92] Soler-Illia, G.J.; Crepaldi, E.L.;Grosso, D. y Sanchez, C. "Block copolymer-templated mesoporous oxides". *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* **8** (2003): 109-126.
- [93] Szegedi, A.; Popova, M. y Minchev, C. "Catalytic activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 materials in toluene oxidation". *J. Mater. Sci.* **44** (2009): 6710-6717.
- [94] Taguchi, A. y Schüth, F. "Ordered mesoporous materials in catalysis". *Microp. Mesop. Mat.* **77** (2005): 1-45.
- [95] Templin, M.; Franck, A.; Du Chesne, A.; Leist, H.; Zhang, Y.; Ulrich, R.; Schadler, V. y Wiesner, U. "Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases". *Science.* **278** (1997): 1795-1798.

- [96] Thielemann, J.P.; Ressler, T.; Walter, A.; Tzolova-Müller, G. y Hess, C. "Structure of molybdenum oxide supported on silica SBA-15 studied by Raman, UV-Vis and X-ray absorption spectroscopy". *Appl. Catal. A-Gen.* **399** (2011): 28-34.
- [97] Tissot, B.P. y Welte, D.H. *Petroleum formation and occurrence. 2nd Edition.* New York: Springer, 1985.
- [98] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysts: Science and Technology.* Berlin: Springer, 1996.
- [99] Wang, Y.; Sun, Z.; Wang, A.; Ruan, L.; Lu, M.; Ren, J.; Li, X.; Li, C.; Hu, Y. y Yao, P. "Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41". *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004): 2324-2329.
- [100] Weber, R.S. "Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides". *J. Catal.* **151** (1995): 470-474.
- [101] Weber, T.; Prins, R. y van Santen, R.A. *Transition Metal Sulphides. Chemistry and Catalysis.* Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [102] Williams, C.C.; Ekerdt, J.G.; Jehng, J.M.; Hardcastle, F.D.; Turek, A.M. y Wachs, I.E. "A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Silica-Supported Molybdenum Oxide". *J. Phys. Chem.* **95** (1991): 8781-8791.
- [103] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K. y Kato, C.. "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemita complexes and their conversion to microporous materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990): 988-992.
- [104] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures". *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998): 6024-6036.

- [105] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". *Science*. **279** (1998): 548-552.
- [106] Zepeda, T.A.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Olivas, A.; Fuentes, S. y T. Halachev. "Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT ". *Microp. Mesop Mat.* **111** (2008): 157-170.